

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ  
им. А. А. БАЙКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

На правах рукописи



**ФЕДОТОВ Михаил Александрович**

**РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ  
ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ХИМИКО-  
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ СПОСОБОМ**

Специальность 05.16.06

«Порошковая металлургия и композиционные материалы»

Диссертация на соискание  
ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Коваленко Л.В.

Москва 2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
Глава 1. СОВРЕМЕННЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА .....	13
1.1. Способы получения оксидов железа.....	14
1.1.1. Механические способы .....	14
1.1.2. Химическое осаждение .....	15
1.1.3. Гидротермические методы .....	17
1.1.4. Электрохимические методы .....	20
1.1.5. Аэрозольный метод .....	21
1.1.6. Метод быстрого термического разложения прекурсоров в растворе .....	23
1.1.7. Химико-металлургический способ .....	24
1.2. Применение оксидов железа в различных отраслях экономики.....	27
1.2.1. Промышленность.....	27
1.2.1.1. Катализаторы.....	27
1.2.1.2. Пигменты и покрытия .....	29
1.2.1.3. Магнитные жидкости .....	30
1.2.1.4. Триботехника .....	31
1.2.1.5. Элементы питания .....	31
1.2.1.6. Очистка воды.....	32
1.2.1.7. Другие области использования .....	32
1.2.2. Медицина.....	33
1.2.3. Военное дело .....	34
1.2.4. Сельское хозяйство.....	35
1.2.5. Ядерная энергетика .....	37
1.3. Выводы и постановка задачи исследований .....	39
Глава 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	42
2.1. Основные материалы, применяемые при исследованиях.....	42

2.2. Получение исходного сырья .....	42
2.3. Дифференциальная термогравиметрия.....	43
2.4. Восстановление гидроксида железа.....	44
2.5. Исследование свойств гидроксида железа .....	46
2.5.1. Рентгенофазовый анализ .....	46
2.5.2. Мессбауэровская спектроскопия.....	47
2.5.3. Определение содержания углерода.....	47
2.5.4. Определение удельной поверхности .....	47
2.5.5. Сканирующая электронная микроскопия.....	48
2.5.6. Распределение частиц по размерам .....	48
2.6. Приготовление цементных растворов жидких радиоактивных отходов .....	48
2.7. Исследование свойств цементных растворов компаундов.....	49
<b>Глава 3. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.....</b>	<b>50</b>
3.1. Приготовление исходного сырья.....	50
3.1.1. Исследование влияния температуры на процесс получения исходного сырья.....	55
3.1.2. Исследование влияния поверхностно-активных веществ.....	57
3.2. Свойства исходного сырья.....	58
3.2.1. Удельная поверхность гидроксида железа.....	58
3.2.2. Дифференциальный термогравиметрический анализ.....	60
3.3. Исследование влияния различных восстановителей на процесс восстановления гидроксида железа .....	63
3.4. Процесс восстановления гидроксида в установке горизонтального типа.....	73
3.4.1. Ступенчатый нагрев исходной смеси.....	73
3.4.2. Определение содержания магнитных фаз конечной смеси оксидов железа при восстановлении сахарозой .....	76
3.4.3. Линейный нагрев гидроксида железа .....	82
3.5. Исследование морфологии оксидов железа .....	85

3.6. Выводы по главе 3.....	89
Глава 4. СРАВНЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА ВОДОРОДОМ И ТВЕРДЫМ УГЛЕРОДОМ.....	91
4.1. Процесс восстановления гидроксида железа газообразным водородом .....	91
4.2. Сравнение процессов восстановления нанодисперсного гидроксида железа водородом и твердым углеродом .....	96
4.3. Техничко-экономические показатели процессов восстановления гидроксида железа .....	99
4.4. Выводы по главе 4.....	106
Глава 5. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ АТОМНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ.....	108
5.1. Влияние порошков оксида железа на свойства растворов жидких радиоактивных отходов при вихревой электромагнитной обработке .....	109
5.2. Влияние состава смеси порошков оксидов железа с углеродом на свойства растворов жидких радиоактивных отходов .....	113
5.3. Влияние дисперсности порошков оксидов железа на свойства цементных компаундов .....	115
5.4. Выводы по главе 5.....	117
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ .....	119
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	122

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность проблемы**

Суммарный объем выработки электроэнергии на АЭС Российской Федерации за 2015 год составил 182,8 ТВт\*ч, что составило 18,6% от общей выработки электроэнергии в РФ и 7,2% от количества произведенной электроэнергии на АЭС в мире [1].

При эксплуатации атомных электростанций (АЭС) образуется большое количество радиоактивных отходов (РАО), которые необходимо утилизировать в форме безопасной для окружающей среды. Производство электроэнергии на основе АЭС в 60–70-е годы не предусматривало технологий по переработке и утилизации ЖРО. Практически применялось временное контролируемое хранение РАО. За время эксплуатации АЭС накопилось огромное количество РАО. Причем объемы ежегодно образующихся РАО превышают объемы утилизируемых почти в 2 раза. Таким образом, ежегодно в России образуется около 2 млн. тонн новых РАО. Переработке подвергают РАО высокой степени активности, такие как отработанное ядерное топливо (ОЯТ) и отходы урановой обогатительной промышленности.

В настоящее время в Российской Федерации накоплено более 550 млн. м<sup>3</sup> радиоактивных остатков, что составляет около 10% от мировых запасов РАО. Жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) составляют около 85% от общего объема накопленных РАО. ЖРО включают в себя различные органические и неорганические жидкости. ЖРО также образуются при переработке ОЯТ. Из 1 тонны ОЯТ получается 2200 м<sup>3</sup> ЖРО различной степени активности. Основная доля приходится на ЖРО низкой и средней активности, которые также необходимо утилизировать. Однако безопасной утилизации подвергается около 10% от общего количества ЖРО такого типа. Без необходимой обработки РАО могут привести к заражению окружающей

среды и распространению радиоактивных элементов через грунтовые воды на огромные расстояния.

Возможными способами иммобилизации ЖРО являются: цементирование, битумирование, глубокое упаривание и остекловывание. Наиболее распространенным способом утилизации ЖРО низкой и средней активности является цементирование, позволяющее получать прочный конечный продукт в виде цементного компаунда с небольшими капитальными и эксплуатационными затратами. Полученные компаунды подготавливаются для длительного захоронения в специально оборудованных местах. Цементирование борсодержащих ЖРО, образующихся при функционировании АЭС с водо-водяным энергетическим реактором (ВВЭР), связано с рядом трудностей по их утилизации. В силу химических особенностей процесса, схватывание цементного раствора с борсодержащими ЖРО происходит лишь на 14-56 сутки, а компаунды имеют низкую прочность.

Последние годы проводились попытки использования порошковых материалов для утилизации ЖРО [2; 3], в том числе материалов на основе оксидов железа [4; 5].

Известны различные способы получения порошков оксидов железа, которые отличаются использованием исходного сырья, производительностью, диапазоном размеров частиц получаемого материала, стоимостью, экологической чистотой. Хорошо изучены процессы получения оксидов железа и чистого железа непосредственно из рудных материалов с использованием твердого углерода, а также низкотемпературным восстановлением газообразным водородом. Различные области применения оксидов железа требуют наличия определенных физико-химических свойств получаемых порошков. Важнейшей задачей является создание технологии, производства материала с необходимыми свойствами для использования в области утилизации ЖРО. Для решения этой задачи наиболее перспективным

оказался способ получения порошковой композиции, содержащей полидисперсные оксиды железа и углерод, методом восстановления наноразмерного сырья при избытке твердого углерода. Данный метод является наиболее экономичным и технически безопасным по сравнению с водородным восстановлением и позволяет получить порошки оксидов железа с необходимым гранулометрическим составом, которые могут использоваться во многих областях взамен нанопорошков чистого железа.

Научно-исследовательские работы выполнены в рамках плановой тематики ИМЕТ РАН «Воздействие высококонцентрированных потоков энергии на материалы», программы Президиума РАН №8, программы ОХНМ РАН №2 и №8, а также при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках действия договоров №1397ГУ1/2014 и №6511ГУ2/2015 по программе «УМНИК».

**Целью данной работы** является разработка физико-химических основ получения порошковой композиции полидисперсных оксидов железа с углеродом химико-металлургическим способом для использования в качестве активаторов процесса отверждения ЖРО АЭС, а также выявление других областей для применения полученных материалов.

**Для достижения цели были поставлены следующие задачи:**

1. исследовать процесс восстановления нанодисперсного гидроксида железа твердым углеродом различных модификаций и определить технологические режимы, обеспечивающие получение полидисперсных порошков оксидов железа, используемых в качестве активатора процесса отверждения ЖРО АЭС;

2. провести сравнительный анализ различных видов восстановителей и установить оптимальные параметры состава исходной смеси компонентов восстановления;

3. исследовать физико-химические свойства получаемых полидисперсных порошков оксидов железа с целью использования их для повышения эффективности процесса утилизации ЖРО АЭС;

4. изучить воздействие полученной порошковой композиции полидисперсных порошков оксидов железа с углеродом на процесс цементации борсодержащих ЖРО АЭС.

### **Научная новизна**

На базе разработанных физико-химических основ получены порошковые композиции полидисперсных магнитных порошков оксидов железа с углеродом с использованием химико-металлургического способа. Эти материалы приготовлены более производительным и технически безопасным способом по сравнению с процессом водородного восстановления. Оксиды железа используются в качестве активаторов процесса цементирования борсодержащих ЖРО низкой и средней активности, являющихся основным видом отходов АЭС с водо-водяным энергетическим реактором (ВВЭР).

Впервые исследован процесс восстановления нанодисперсного гидроксида железа углеродом с разной дисперсностью. Использование в качестве исходного сырья наноразмерного гидроксида железа и различных видов углерода с высокоразвитой поверхностью позволило снизить температуру начала образования магнитных фаз оксидов железа до 400 °С. Проведено сравнение различных видов восстановителей (углей и органических добавок) на процесс получения магнитных фаз оксидов железа. Определены температурные интервалы образования промежуточных фаз оксидов железа в процессе восстановления наноразмерного гидроксида железа высокодисперсными углями различных марок.

Показана возможность использования полнопрофильного метода Ритвельда для количественного фазового анализа содержания в смеси

маггемита и магнетита. Использование методики предварительного расчета параметров кристаллической решетки и данных мессбауэровской спектроскопии о приблизительном содержании маггемита и магнетита позволяет по рентгеноструктурным данным при помощи метода Ритвельда установить количественное содержание маггемита и магнетита в их смесях. Это позволяет применять данную методику для определения состава смеси данных фаз оксидов железа и корректировать условия процесса восстановления.

Впервые показана возможность использования порошковой композиции, состоящей из полидисперсных порошков оксидов железа и углерода вместо ферромагнитных стержней в процессе утилизации ЖРО. Использование полученного материала позволяет сократить сроки твердения цементных компаундов, повысить их прочность, уменьшить объемы утилизируемых отходов, а также избежать образования вторичных ЖРО вследствие дезактивации ферромагнитных стержней.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Разработаны физико-химические основы получения полидисперсных порошков оксидов железа из нанодисперсного гидроксида железа химико-металлургическим способом.

2. Разработана технология получения порошковой композиции полидисперсных порошков оксидов железа с углеродом, предназначенных для иммобилизации борсодержащих ЖРО АЭС.

3. Использование полученного наноразмерного сырья, вместо грубодисперсного рудного, позволяет снизить температуру начала восстановления гидроксида железа до 400 °С, что приводит к экономии затрат на процесс получения порошковой композиции.

4. Оптимальные параметры процесса восстановления наноразмерного гидроксида железа твердым углеродом, установленные в ходе проведения

комплекса исследований с применением в качестве восстановителей различных видов углерода, позволяющие получать порошковую композицию полидисперсных порошков оксидов железа с углеродом.

5. Применение полученной композиции полидисперсных порошков оксидов железа с углеродом в качестве магнитных активаторов при иммобилизации борсодержащих ЖРО АЭС низкой и средней активности.

6. Повышение эффективности процесса утилизации ЖРО за счет оптимизации затрат на производство необходимых функциональных материалов.

### **Практическая значимость**

Создана технология получения порошковой композиции полидисперсных порошков оксидов железа с углеродом с использованием химико-металлургического метода на основе разработанных физико-химических основ с целью применения для увеличения эффективности процесса утилизации борсодержащих ЖРО АЭС.

Порошки оксидов железа используются в качестве магнитных активаторов в процессе вихревой электромагнитной обработки (ВЭО) цементных растворов ЖРО с целью ускорения процесса схватывания растворов и улучшения характеристик отвержденных компаундов с борсодержащими ЖРО. После электромагнитной обработки реакционная способность цементного раствора, характеризуемая электропроводностью (увеличивается в 10-20 раз) и водородным показателем (в 1,6-1,7 раза), возрастает, что способствует сокращению сроков твердения до 28 раз и набору ранней прочности. Отвержденные цементные компаунды обладают прочностью на сжатие в 1,2-1,6 раза превосходящую прочность составов без обработки и обладают свойствами, соответствующими ГОСТ Р 51883-2002.

Использование данной технологии позволяет уменьшить объемы утилизируемых отходов в 3-5 раз, по сравнению с альтернативной методикой

нейтрализации кислой среды растворов щелочными добавками, и получить прочный конечный продукт с меньшими капитальными и эксплуатационными затратами.

Полнопрофильный метод Ритвельда, использованный для количественной оценки содержания фаз маггемита и магнетита в получаемой смеси оксидов железа, позволяет контролировать фазовый состав получаемого продукта и управлять параметрами процесса синтеза в зависимости от полученных результатов.

**Достоверность** научных положений, результатов и выводов подтверждена применением современного оборудования и методов исследования структуры и свойств материалов, согласованностью полученных данных с результатами других исследований, установленных с помощью других методик, и признанием их на Российских конференциях.

#### **Апробация работы**

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: Всероссийской молодежной конференции «Наноматериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы» (Москва, 2012); IX, X, XI, XII, Российских ежегодных конференциях молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2012, 2013, 2014, 2015); научно-техническом семинаре молодых ученых и аспирантов ФГУП «РАДОН» и ИФХЭ РАН «Обращение с радиоактивными отходами» (Сергиев Посад, 2013); V Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2014); VIII Всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия – 2015» (Железногорск, 2015).

### **Публикации**

По теме диссертационной работы опубликовано 14 печатных работ, в том числе 4 статьи из списка научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, статья в иностранном журнале и 9 тезисов докладов.

### **Личный вклад автора**

Автор принимал непосредственное участие в разработке методик проведения экспериментов по получению, исследованию и применению образцов полидисперсных порошков оксидов железа, проведении экспериментов, обсуждении результатов исследований и подготовке научных публикаций. Личное участие соискателя подтверждают работы, опубликованные в рецензируемых журналах, содержащие основные результаты проведенных исследований.

## **Глава 1. СОВРЕМЕННЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ 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 [6]. Наиболее распространенными являются оксиды  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и 4 полиморфные модификации  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; гидроксиды  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ; оксигидроксиды  $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и 5 полиморфных модификаций  $\text{FeOOH}$ . Эти соединения в основном имеют кристаллическую структуру, за исключением ферригидрита ( $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), который является низкокристаллическим. Оксиды обладают низкой растворимостью и яркими цветами. В составе большей части оксидов присутствует трёхвалентное 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.

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

В зависимости от размера частицы принято разделять на мелкодисперсные и ультрадисперсные [7]. 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 [8]. 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 монокристаллы ультрадисперсных частицы называют нанокристаллами.

### **1.1. 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 [9]. Для получения порошков заданной дисперсности, формы и с узким распределением частиц по размеру используют методы, позволяющие контролировать рост частиц на каждом этапе процесса синтеза [10-13].

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

#### **1.1.1. Механические способы**

Для измельчения порошков используются мельницы различной конструкции, как с горизонтальным, так и с вертикальным расположением барабана. Измельчение может происходить как по механизму истирания, так

и за счет удара. Мощности установок и скорости вращения подвижных частей возросли, и современные установки позволяют получить порошки размером до 10 нм. Для истирания обычно используют установки с шаровыми поверхностями, а скорости вращения могут достигать 3000 об/мин.

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.

### **1.1.2. Химическое осаждение**

Химическое осаждение один из самых распространенных способов получения частиц оксидов железа. Оксиды железа  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  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 [14]. Контроль размеров частиц необходимо осуществлять в течение первой стадии, поскольку конечное число частиц определяется по окончании первой стадии и не меняется в процессе роста частиц. Для получения наночастиц заданных размеров и форм необходимо учитывать влияние большого числа факторов, таких как водородный показатель pH, температура, химический состав исходных солей (хлориды, сульфаты, нитраты), соотношение ионов железа (II) и железа (III) [15-20].

Гетит ( $\alpha$ -FeOOH) можно получить смешением 1 М раствора нитрата железа и 10 М раствора гидроксида натрия. Раствор нитрата железа перемешивается при помощи магнитной мешалки при комнатной температуре с постепенным добавлением 10 М раствора гидроксида натрия пока pH раствора не достигнет значений 12-12,5. Для легирования гетита медью, никелем или кобальтом необходимо добавить раствор сульфата соответствующего элемента в раствор нитрата железа. Полученные смеси используются для получения магнетита с более плотным заполнением ячеек тетраэдрической кристаллической решетки атомами железа по сравнению с чистым магнетитом. Коэрцитивная сила таких материалов составляет около 105 кА/м, в отличие от чистого магнетита (170 кА/м) [21, 22].

Процесс получения магнитных оксидов железа методом осаждения из растворов хлорида железа (II) и (III), предложенный в 1981 году [23], позволяет получать наночастицы маггемита  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, покрытые аминокислотами, оксикислотами (лимонная, винная и глюконовая кислота) [24], гидроксамовыми кислотами [25] или фосфорилхолином [26]. Добавление цитрат-ионов в реакционную смесь приводит к уменьшению среднего диаметра наночастиц с 8 нм до 3 нм [27]. В работах [28, 29]

изучалось влияние соотношения ионов железа  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  на состав, размер, морфологию и магнитные свойства наночастиц, полученных методом осаждения. Средний размер частиц увеличивается с ростом соотношения  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , в то время как выход конечного продукта снижается. Полученные результаты согласуются и с другими литературными данными [30-32]. Было показано, что средний размер частиц магнетита зависит от кислотности и ионной силы раствора – среды, в которой происходит процесс осаждения [33-35]. Чем выше pH и ионная сила среды, тем меньше размеры частиц и уже спектр распределения частиц по размерам, так как эти параметры определяют химический состав поверхности кристаллов, а, следовательно, и заряд частиц [14]. В работе [36] исследовалось влияние ионной силы реакционного раствора на формирование магнетита. Магнетит полученный при добавлении 1 М раствора NaCl имел средний размер частиц на 1,5 нм меньше, чем в случае отсутствия добавки.

Помимо перечисленных факторов на размер наночастиц влияет скорость перемешивания растворов во время осаждения. В отдельных работах исследовалось влияние повышенной температуры реакции на процесс кристаллизации наночастиц [37]. Для предотвращения окисления получаемого магнетита, а так же для снижения размера получаемых частиц через раствор пропускают газообразный азот [38, 39].

Недостатком данного метода является необходимость контролировать рост кристаллов, учитывая влияние большого количества параметров процесса синтеза (pH, температура, соотношение ионов  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , состав исходной смеси и т.д.). Значительной проблемой является стабилизация полученных наночастиц.

### **1.1.3. Гидротермические методы**

В основе гидротермических методов лежат гетерогенные реакции кристаллизации веществ из высокотемпературных водных растворов при

повышенных давлениях в присутствии растворителей. Рост кристаллов происходит в специальных сосудах высокого давления – автоклавах, в которых происходит смешение водных растворов реагентов. Определенные условия гидротермической обработки солей железа позволяют получать различные оксиды железа. Гидротермическая реакция получения гетита и гематита из аморфного гидроксида железа (III) протекает в интервале температур 100-200 °С при различных значениях рН раствора. В интервале значений рН 8,0-10,0 образуется гетит и гематит. Более высокие значения рН 10,5-10,8 способствуют синтезу гетита, а при более низких рН продуктом реакции является только гематит [40]. Процесс дегидратации гетита до гематита в нейтральной и слабощелочной среде можно наблюдать при температуре около 150 °С. Впервые исследование скорости кристаллизации аморфного гидроксида железа (III) в реакционной смеси было проведено при помощи порошковой рентгеновской дифракции [41]. В работе [42] был рассмотрен низкотемпературный ультразвуковой способ получения гетита с использованием нанопорошков железа при температуре 85 °С. Гидротермическая обработка раствора хлорида железа в течение 20 часов при температуре 130-150 °С в присутствии порошка железа и мочевины привела к образованию стержневидных частиц магнетита длиной около 80 нм и шириной около 40 нм [43]. За счет варьирования показателя рН в интервале от 3 до 10 и увеличения температуры реакции до 180 °С удалось получить частицы гематита различной формы и размеров [44]. Размер частиц уменьшался с увеличением значений рН. В работе [45] были получены нанодисперсные порошки  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> гидротермической обработкой при 150 °С в присутствии гидразина. В этом случае морфология частиц оксидов железа также сильно зависит от значения рН раствора. Порошки оксидов железа представляли собой отдельные сферические частицы со средним размером около 70 нм. Авторы работы [46] синтезировали частицы оксида железа  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> размером около 40 нм при температуре 420 °С и размером 60

нм при температуре 350 °С. Кристаллы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  получали в восстановительной атмосфере в результате окисления изопропилового спирта с образованием ацетона и молекул водорода. Молекулы ацетона адсорбируются на поверхности частиц магнетита, препятствуя росту кристаллов.

Наночастицы магнетита также могут быть получены гидротермическим восстановлением глюкозой и глюконовой кислотой с использованием хлорида железа в качестве прекурсора [47]. Размер частиц может варьироваться в пределах от 4 до 16 нм.

Получение частиц оксидов железа  $\alpha\text{-FeOOH}$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в виде наностержней возможно при использовании сульфата железа и перекиси водорода в качестве исходных компонентов [48]. Регулируя температуру реакции гидротермального синтеза можно получить либо частицы гетита (150 °С), либо  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (200 °С). В работе [49] рассмотрен одностадийный гидротермический способ получения наночастиц оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с регулируемым диаметром, узким распределением частиц по размеру и заданными магнитными свойствами. Размер частиц, в зависимости от условий проведения синтеза, варьировался от 15 до 31 нм. Полученные наночастицы магнетита обладают высокой намагниченностью насыщения (53,3-97,4  $\text{см}^3/\text{г}$ ) и проявляют либо ферромагнитные, либо суперпарамагнитные свойства в зависимости от размера частиц.

Еще один способ получения наночастиц с высокой степенью дисперсности методом высокотемпературного разложения органических прекурсоров, таких как  $\text{Fe}(\text{Cup})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}(\text{асас})_3$ , с использованием органических растворителей и поверхностно-активных веществ (ПАВ) был рассмотрен в работе [50]. Олеат железа можно получить путем разложения пентакарбонила железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  в присутствии октилового эфира и олеиновой кислоты при температуре 100 °С с последующим охлаждением до комнатной температуры и добавлением триметиламинооксида  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$  [50]. Наночастицы магнетита, полученные двухстадийным гидротермическим

способом имели размеры от 4 до 16 нм. Термическое разложение ПКЖ и олеата железа при различных температурах приводит к образованию монодисперсных наночастиц размером 4-11 нм, диспергируемых в органическом растворителе [51]. Недостатком описанных способов является высокая токсичность используемых исходных компонентов реакции.

Использование в качестве исходного сырья хлорида железа описано в работах [52-57]. 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 [56] в качестве прекурсора использовался шестиводный хлорид железа  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Было отмечено, что размер и форма полученных наночастиц оксида железа зависят от времени выдерживания хлорида железа в 2-пирролидоне ( $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}$ ). 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).

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

#### **1.1.4. Электрохимические методы**

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

К известным способам получения нанодисперсных порошков оксида железа относится синтез в щелочном электролите [58]. 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  $2,5 \text{ А/см}^2$  и частоте 20 Гц. Температура электролита составляла  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Удельная поверхность частиц порошка оксида железа, измеренная методом БЭТ, составляет  $90 \text{ м}^2/\text{г}$ , а частицы имеют плоскую форму. Такой способ получения является более эффективным по сравнению с методом «мокрого» сжигания [59]. 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 [60]. 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.

### **1.1.5. 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 [61]. Аэрозольные методы позволяют достигать высоких скоростей производства конечного продукта [62], поэтому данный способ используется для крупномасштабного получения нанодисперсных порошков. Таким образом получают, в частности, порошки оксида железа  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  для магнитных лент. Данным способом можно получать частицы металлов, оксидов и других соединений металлов в широком диапазоне

размеров, варьируя различными условиями испарения и конденсации (скорость процесса испарения, давление в реакторе, условия конденсации и т.д.) [63].

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 [62, 64]. 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 [65, 66]. В работе [67] 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.

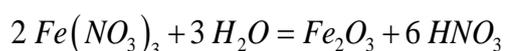
Пиролиз аэрозолей используют для получения высокотемпературных сверхпроводимых (ВТСП) порошков. За счет смешения компонентов в растворе и быстрому процессу разложения данный способ позволяет получать гомогенный продукт. Недостатком такого метода является тщательная очистка газа-носителя. В случае использования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

углекислого газа. Для получения чистого конечного продукта также необходимо исключить загрязнение порошков материалом реактора.

### **1.1.6. 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 350 °С 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 получают наноразмерные частицы продукта реакции.

Таким способом получают оксиды железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Размеры частиц полученных оксидов составляют примерно 25-27 нм. Реакция образования оксидов (реакция гидролиза) имеет следующий вид:



Реакция обратима, т.к. данные оксиды хорошо растворяются в азотной кислоте. Поэтому для кристаллизации наночастиц оксидов необходимо снижение температуры и давления, т.е. резко снизить пересыщенность раствора.

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

### **1.1.7. Химико-металлургический способ**

#### *Низкотемпературное восстановление водородом*

В ИМЕТ РАН был разработан способ низкотемпературного водородного восстановления нанодисперсного гидроксида железа [68]. Двухстадийный химико-металлургический способ с использованием водорода в качестве восстановителя применялся для получения нанодисперсных порошков железа [69-73]. 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  $\alpha$ -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 [74]. Снижение дисперсности восстанавливаемого сырья позволяет сместить температуру восстановления в область ниже 500 °С. Восстановление при более высоких температурах малоэффективно ввиду незначительной пористости из-за спекания твердой фазы во время восстановления при температуре 600 °С и выше.

Химико-металлургический способ используется в основном для получения порошков чистых металлов. Полное протекание реакции восстановления гидроксида железа в потоке водорода позволяет получать порошки чистого железа. В процессе реакции увеличивается степень восстановления оксидов железа и последовательно образуются все фазовые состояния оксидов железа ( $\text{FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), которые дальше

переходят в  $\alpha$ -железо [73]. Таким образом, регулируя время восстановления и снижая полноту протекания реакции, можно получать смесь оксидов железа необходимого состава.

Недостатком низкотемпературного способа получения оксидов железа в потоке водорода является необходимость соблюдения повышенных требований к безопасности при проведении лабораторных и производственных работ. Необходимо проводить комплекс специальных мероприятий для обеспечения безопасности работы с газообразным водородом. Усложнение технологического оборудования, а также наличие необходимой квалификации персонала приводят к существенному удорожанию конечного продукта.

#### *Метод твердофазного восстановления*

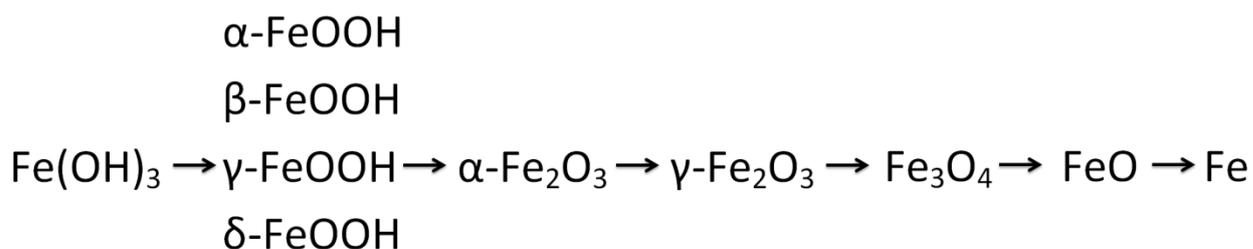
Метод основан на восстановлении оксидов железа веществами, обладающими сродством к кислороду большим, чем у железа. Самыми распространенными восстановителями являются различные формы углерода. Процессы твердофазного восстановления углеродом чаще всего описываются двухстадийной схемой, которую можно представить следующим образом [11]:



На первоначальном этапе реакции протекают за счет процессов диффузии на границе контакта частиц оксида и углерода. Коэффициенты взаимной диффузии относительно малы, поэтому определяющим фактором является поверхность контакта двух фаз, которую можно повысить за счет увеличения дисперсности компонентов смеси. Дальнейшее восстановление оксидов происходит за счет газовой фазы монооксида углерода, которая образуется за счет реакции газификации твердого углерода. Между адсорбированными молекулами монооксида углерода и поверхностными

ионами кислорода оксидной фазы происходит электронный обмен, характерный для хемосорбции [75].

Согласно принципу последовательных превращений, предложенному академиком А.А. Байковым [76], переход высшего оксида в низший, и в конечном счете в металл, происходит через последовательное образование всех устойчивых в данных условиях промежуточных оксидов:



При температурах ниже 580 °С превращения происходят минуя стадию вюстита.

На процесс восстановления оксидов железа оказывает влияние большое количество факторов: температура, скорость нагрева, соотношение CO : CO<sub>2</sub>, а также природа и морфологические особенности компонентов реакции.

Сведения о температурных интервалах протекания каждого этапа процесса восстановления оксидов железа в научно-технической литературе сильно различаются. В основном это связано с использованием различных видов оксидов железа и восстановителей.

Авторы работы [77] исследовали влияние скорости нагрева образцов оксидов железа с углеродом на температуру фазовых превращений оксидов железа. Увеличение скорости нагрева до 9,8 °С/мин позволило снизить температуру начала восстановления гематита до магнетита на 40 °С по сравнению с медленным нагревом 2,9 °С/мин.

Исследование восстановления мелкодисперсного гематита с использованием графита МПГ6 показало, что процесс образования магнетита протекает в интервале температур от 480 до 820 °С, а максимальная скорость восстановления достигается при температуре 780-980 °С [78]. Помимо

дисперсности сырья на скорость диссоциации оксида большое влияние оказывает реакционная способность восстановителя, которая определяется содержанием остаточных углеводов и золы, пористой структурой и удельной поверхностью. Древесный уголь обладает большой пористостью и вступает в реакцию с маложелезистым шлаком уже при 650 °С [79].

Несмотря на большое количество экспериментальных и теоретических работ, термодинамика и механизм процесса твердофазного восстановления оксидов железа углеродом недостаточно изучены. Единой теории, объясняющей весь комплекс процессов твердофазного восстановления оксидов железа углеродом, до сих пор нет.

Использование высокодисперсных компонентов исходной смеси с добавлением углеродсодержащих восстановителей с большой реакционной способностью позволяет существенно снизить температуру восстановления, что в совокупности с невысокой стоимостью реагентов предоставляет целый ряд преимуществ по сравнению с другими способами получения магнитных оксидов железа.

## **1.2. Применение оксидов железа в различных отраслях экономики**

### **1.2.1. Промышленность**

#### **1.2.1.1. 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 [80]. Оксиды железа применяются для восстановления растворимого урана (VI) до урана (IV) [81]. 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 [82, 83] при использовании для катализа реакции окисления углекислого газа и окислительного пиролиза биомассы [83-85]. 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 [86]. 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. Гетерогенный катализ с оксидом железа в качестве одной из составляющих применяется во многих областях науки [87]. Каталитическая активность наночастиц оксида железа с различными добавками ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Au}$ ) в реакции низкотемпературной конверсии углекислого газа исследовалась в работах [88, 89]. Смесь оксида железа, сульфата никеля и оксида циркония применялась для катализа кислот, дегидратации пропанола, деалкилирования изопропилбензола (кумола) [90]. Гетерогенные катализаторы на базе магнитных оксидов железа используются для обесцвечивания различных синтетических красителей [91]. Углеродные многослойные нанотрубки были синтезированы с использованием твердого раствора  $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  в качестве катализатора [92]. Твердые растворы Fe-Se-O являются перспективными

катализаторами реакции разложения  $N_2O$  [93]. Смесь оксидов железа и титана обладает высокой каталитической активностью при различных реакциях окисления, изомеризации и дегидратации [94-97]. Нанодисперсные порошки оксида железа применяются для избирательного каталитического восстановления оксидов азота  $NO$  и  $NO_2$  аммиаком [98, 99]. Данная реакция лежит в основе очистки выхлопных газов дизельных двигателей.

### **1.2.1.2. 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 [100].

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 300 °С, а желтый, черный и коричневый – до 160 °С. Способность поглощать ультрафиолетовое излучение позволяет использовать пленки оксидов железа в автомобильной и строительной краске, при производстве промышленных покрытий, пластика, нейлона и резины [101].

### **1.2.1.3. Магнитные жидкости**

Магнитные порошки оксидов железа нашли широкое применение в составе магнитных жидкостей [102]. Порошки маггемита и магнетита выступают в роли коллоидных частиц, которые являются основой магнитной жидкости. Частицы оксидов стабилизируются добавлением ПАВ в жидком носителе [103].

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 [104]. 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.

#### **1.2.1.4. Триботехника**

Порошки оксида железа применяются для финишного полирования изделий машиностроительной отрасли [105]. Использование смеси нанопорошков оксида железа и оксида алюминия взамен абразивных материалов с высокой твердостью (порошки на основе корунда, наноалмаза и нитрида бора) позволяет получать поверхности с шероховатостью  $R_a$  менее 0,005 мкм с высокой производительностью и меньшим количеством операций полирования. Финишное полирование представляет собой совокупность механических и химических процессов. Химическое воздействие заключается в окислительной способности полирующего материала. Под воздействием давления и трения в присутствии абразивной пасты в начале процесса полирования идет образование оксидной пленки, которая затем разрушается и удаляется с поверхности. Механическое воздействие приводит к активации поверхности обрабатываемого металла в точках контакта с абразивом. Механохимическая активность полировальных паст, содержащих оксиды железа существенно выше по сравнению с абразивами на основе корунда и алмаза, что позволяет повысить производительность процесса финишного полирования в 5-7 раз.

#### **1.2.1.5. Элементы питания**

Исследования показали, что полые наночастицы оксида железа  $Fe_2O_3$  обладают электрохимическими свойствами и могут быть использованы в литий ионных батареях в качестве катода и анода [106]. Такие частицы обладают высокой концентрацией катионных вакансий и способны к обратимому поглощению ионов лития без структурных изменений.

### **1.2.1.6. Очистка воды**

Гидроксид железа применяется как адсорбент мышьяка и многих других веществ из водных растворов [107]. 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 ( $\beta$ -FeOОН) 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.

### **1.2.1.7. Другие области использования**

Оксиды железа также применяются для повышения эксплуатационных свойств ремонтного компаунда, таких как растекаемость, атмосферостойкость и деформационно-прочностные свойства [108]. Максимальные значения растекаемости и механических характеристик наблюдается 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 [109]. 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 [110]. 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 [111]. 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 [112].

### **1.2.2. 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 агрегации 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 [113-121]. Поверхностное покрытие магнитных частиц дает возможность получать однородные суспензии в различных растворителях – магнитные жидкости [116]. 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 [113, 114, 120, 121]. 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.

### **1.2.3. 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 [122]. 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 смесевое 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 [123]. В баллистических твердых ракетных топливах также наиболее эффективными катализаторами являются композиции оксидов железа и сажи с размером частиц до 100 нм.

#### **1.2.4. 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 [70, 124-127]. Использование таких препаратов в растениеводстве [70, 126, 128-133], животноводстве [134-141], птицеводстве [142, 143], рыбоводстве и кормопроизводстве [144-147] 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 [148].

Железо играет существенную роль в жизнедеятельности растений. Оно необходимо для построения ферментных систем и входит в состав многих окислительно-восстановительных ферментов, участвующих в дыхательных и фотосинтетических процессах. Железо участвует в биосинтезе хлорофилла. Способность железа менять степень окисления и переходить из окисленной формы ( $\text{Fe}^{3+}$ ) в закисную ( $\text{Fe}^{2+}$ ) и обратно обуславливает его существенную роль в окислительно-восстановительных процессах в растениях. Железо поступает и транспортируется в растениях в окисленной форме. Дефицит железа является проблемой для многих сельскохозяйственных культур, поскольку большая часть окультуренных почв отличается низким содержанием доступных для растений форм железа [149]. Наиболее эффективным способом повышения всхожести, скорости и интенсивности роста растений, а также урожайности сельскохозяйственных культур является внесение наноразмерных препаратов на основе частиц железа и его оксидов, селена и других элементов в установленных концентрациях в организм растения путем предпосевной обработки семян соответствующих растений [70; 128]. Положительное влияние суспензий наночастиц железа на зерновые, кормовые, технические культуры, а также корнеплоды изучалось во многих работах [129-131]. Использование наночастиц железа позволило не только повысить урожайность сельскохозяйственных культур, но и способствовало повышению качества и экологичности получаемого урожая. Результаты показали, что водные растворы синтезированных наночастиц оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  обладают большим стимулирующим воздействием по сравнению с частицами наножелеза [129, 133].

Препараты на основе наноразмерного железа и его оксидов способствуют повышению темпов роста и естественной резистентности организма животных, улучшают обмен веществ и качество получаемой продукции животноводства, увеличивают содержание гемоглобина в крови и усиливают стрессоустойчивость [134-141]. Введение наночастиц железа и

меди в виде суспензий в организм цыплят-бройлеров приводит к увеличению интенсивности роста особей в течение всего периода роста [142, 143].

Применение нанопрепаратов на основе оксидов железа позволяет скомпенсировать неблагоприятные условия окружающей среды, в которых иногда оказываются все выращиваемые сельскохозяйственные культуры и животные и обеспечить необходимую продуктивность сельскохозяйственного производства.

### **1.2.5. Ядерная энергетика**

Оксиды железа используются в составе ядерного топлива в качестве легирующих добавок при получении таблеток на основе диоксида титана с целью улучшения его механических свойств [150].

Порошки оксидов железа применяются в качестве жертвенного материала при изготовлении систем локализации расплава активной зоны ядерных реакторов. Ловушки расплава устанавливаются под шахтой ядерного реактора и заполняются жертвенным материалом. Результаты исследований показали, что наиболее эффективной композицией является система, включающая в себя порошок оксидов железа и алюминия [151]. Было установлено, что оптимальное содержание оксидных фаз железа в системе составляет 80-85% (по массе) [152].

Чрезвычайно важной задачей является утилизация ЖРО. Главными источниками ЖРО являются атомные электростанции с водо-водяными энергетическими реакторами (ВВЭР). Значительную долю ЖРО составляют воды продувочных систем реакторов и парогенераторов, воды бассейнов, промывочные растворы для дезактивации помещений и одежды.

Цементирование является общепринятым методом утилизации ЖРО низкой и средней активности. Заключение ЖРО в цементную матрицу обеспечивает надежную фиксацию радионуклидов внутри компаунда, предотвращает растекание составов, а также позволяет осуществлять

длительное захоронение затвердевших отходов в специально оборудованных ангарах (рис. 1) и подземных хранилищах (рис. 2).

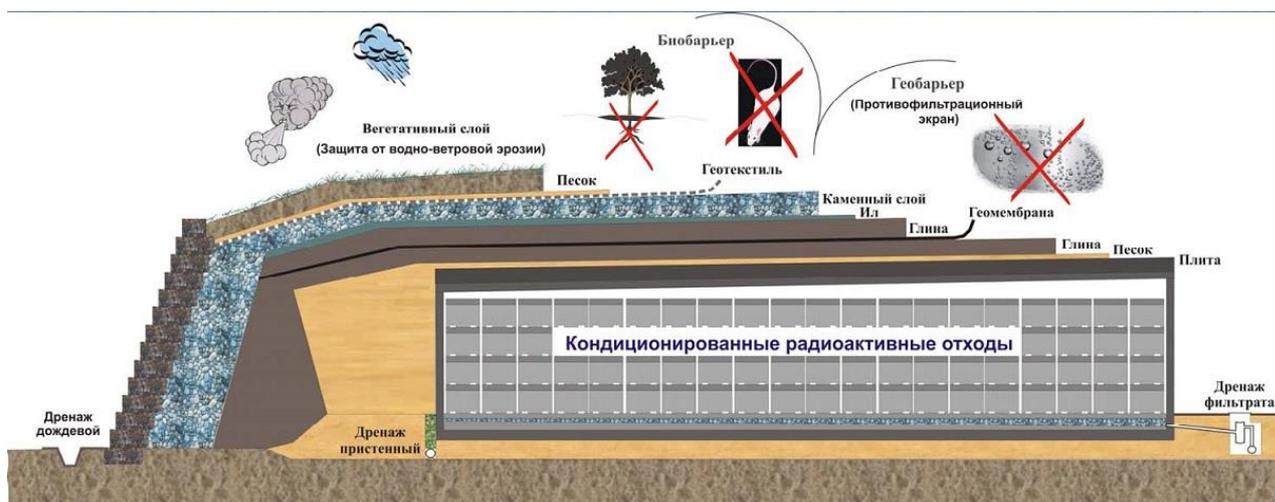


Рис. 1. Концепт резервации подземного хранилища РАО



Рис. 2. Пример размещения цементных компаундов в подземных хранилищах (слева); специально оборудованный ангар для хранения отвержденных РАО (справа)

При работе АЭС с реакторами типа ВВЭР образуется значительное количество борсодержащих ЖРО [2]. Бор присутствует в составе ЖРО в виде ионов борной кислоты, которую добавляют в водяные контуры для регулирования реактивности энергетической установки.

Цементация борсодержащих ЖРО связана с рядом трудностей. Низкие значения рН растворов приводят к существенному увеличению времени

затвердевания цементных компаундов и снижению их прочности. Это приводит к увеличению эксплуатационных затрат процесса утилизации ЖРО.

Нейтрализация кислой среды раствора возможна химическим способом путем добавления щелочных элементов. Однако такой метод приводит к существенному увеличению объема раствора (в 3-5 раз) пригодного для отверждения и длительного хранения. В настоящее время используется способ физического воздействия для регулирования кислотности борсодержащих ЖРО [153]. Смесь ЖРО с цементным раствором подается в специальное устройство, где под воздействием вращающегося электромагнитного поля создается «вихревой слой». Смесь гомогенизируется за счет движения ферромагнитных тел вращения, находящихся в камере смесителя. Тела представляют собой стержни диаметром около 4 мм и длиной 10-15 мм. Ферромагнитные стержни являются многоразовыми. Для их отделения от раствора на выходе из камеры смесителя установлена разделительная сетка. ВЭО цементных растворов ЖРО позволяет сократить время твердения получаемых компаундов в 3-4 раза в зависимости от состава и содержания ЖРО [4]. Извлечение ферромагнитных стержней связано с необходимостью их дезактивации, что приводит к образованию вторичных ЖРО и увеличению общего объема РАО.

### **1.3. Выводы и постановка задачи исследований**

Обзор литературных данных показал, что порошки оксидов железа имеют огромное значение для применения в сфере производства красителей и пигментов, создания катализаторов, медицине, военном деле, сельском хозяйстве и ядерной энергетике.

Важными проблемами утилизации борсодержащих ЖРО АЭС являются длительность твердения цементных компаундов, содержащих ЖРО, их низкие прочностные характеристики, а также существенное увеличение объемов утилизируемых ЖРО из-за образования вторичных отходов при

извлечении и дезактивации ферромагнитных стержней. Всё это приводит к росту эксплуатационных расходов по иммобилизации ЖРО за счет увеличения объема производства и производственной площади, необходимой для хранения незастывшего цементного компаунда, затрат на операции по вторичной дезактивации образовавшихся ЖРО и сроков хранения незастывших компаундов.

Возникает необходимость оптимизации процесса цементации борсодержащих ЖРО АЭС с целью повышения эффективности процесса утилизации РАО. Ставится задача сокращения сроков твердения цементных составов в смеси с растворами борсодержащих ЖРО АЭС, повышения прочности застывших компаундов, а также сокращения объемов утилизируемых РАО.

Исследования, проводимые в этом направлении, показали, что введение порошков оксидов железа в качестве добавки к смеси цемента и борсодержащих ЖРО способствует интенсификации процессов изменения физико-химических свойств растворов [3, 5, 154].

Применяемые в настоящее время технологии иммобилизации борсодержащих ЖРО АЭС недостаточны для утилизации всех объемов накопленных и вновь образующихся ЖРО. Необходимо провести дополнительные исследования, направленные на разработку способа получения порошковых материалов, которые способны увеличить эффективность процесса цементирования борсодержащих ЖРО.

Для оптимизации процесса утилизации борсодержащих ЖРО АЭС методом цементирования необходима обработка исходной смеси вихревым электромагнитным полем с добавлением полидисперсной смеси магнитных фаз оксидов железа в качестве неотделяемых активаторов.

Анализ литературных данных показал, что для решения поставленной задачи наиболее оптимальным методом получения магнитных порошков оксидов железа является двухстадийный химико-металлургический способ.

На первой стадии происходит процесс получения прекурсора – нанодисперсного гидроксида железа. Вторая стадия представляет собой процесс твердофазного углеродного восстановления. Использование в качестве прекурсора искусственно полученного нанодисперсного гидроксида железа позволяет снизить температуру восстановления, что делает процесс менее энергозатратным. Выбор в качестве восстановителя твердого углерода обеспечивает стабилизацию получаемых порошков оксидов железа за счет осаждения на их поверхности частиц углерода. Выбранный способ является более производительным и позволяет за счет регулирования температурного режима получить смесь магнитных фаз оксидов железа необходимой полидисперсности.

## Глава 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1. Основные материалы, применяемые при исследованиях

Хлорид железа (III)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  марки ОСЧ

Аммиак водный (25% раствор) марки ОСЧ

Активированный древесный уголь в гранулах марки БАУ-А

Активированный уголь фирмы «Медисорб»

Сахароза

Кислота уксусная ледяная марки ХЧ

Спирт этиловый марки ХЧ

Дистиллированная и бидистиллированная вода ГОСТ 6709-72

Аргон чистый

### 2.2. Получение исходного сырья

Процесс получения исходного сырья осуществлялся путем осаждения раствора хлорида железа (III) при добавлении водного раствора аммиака. Раствор перемешивался при помощи механической мешалки Daihan HS-30D-Set. В результате получался коллоидный раствор гидроксида железа, который в водном растворе представляет собой гидроокисел  $\text{FeOOH}$ . Процесс осаждения проводили при различных температурных условиях. Полученный осадок отфильтровывался при помощи воронки Бюхнера и мембранного насоса, промывался дистиллированной водой для удаления ионов хлора. Наличие ионов хлора определяли реакцией раствора с нитратом серебра. Промытый осадок сушили при температуре  $120\text{ }^\circ\text{C}$  в вакуумном сушильном шкафу СНВС-4,5.4,5.4/3-И1. С целью подавления агломерации частиц гидроксида железа в образцы добавлялись растворы уксусной кислоты и этилового спирта в качестве ПАВ.

Концентрацию железа в растворах хлорида железа определяли при помощи атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП) на приборе «ULTIMA 2» фирмы «Horiba Jobin-Yvon» (Франция) [155]. Программное обеспечение спектрометра “УЛЬТИМА 2” дает возможность использовать 125000 эмиссионных спектральных линий. Все эти линии достаточно чувствительны 0,1 - 20 ppb. Для определения железа выбрали наиболее чувствительную аналитическую линию 259,940 нм, с пределом обнаружения 0,5 ppb, что теоретически позволяет определять элемент на уровне 4-10%.

### **2.3. Дифференциальная термогравиметрия**

Изучение процессов восстановления образцов проводили термогравиметрическим методом на установке TAG 24 “СЕТАРАМ” в режиме линейного нагрева со скоростью 300 °С/час в среде гелия и водорода. Печь термоанализатора выполнена на основе графитового нагревателя с внутренним диаметром ~20 мм. Образец массой около 140-230 мг помещали в корундовый тигель с внутренним диаметром 6 мм и толщиной стенки ~0,5 мм. Тигель, подвешенный на проволоке к весам чувствительностью 0,02 мг, размещался внутри цилиндрического нагревателя. Установку герметизировали, откачивали воздух, заменяя его рабочим газом до давления 100 кПа (1 атм.). Далее запускали программатор и в линейном режиме нагревали образец до температуры 1000 °С. Измерительная термопара платинородий (90% Pt+10% Rh) – платина располагалась непосредственно под образцом. Показания термопары и изменение веса образца регистрировали на компьютере. Все расчеты скорости дегидратации и газового восстановления выполнены по методике, изложенной в работах [156-158], но с поправкой на экспериментальные условия термогравиметрической установки TAG 24 “Сетарам”.

Для корректной оценки побочных процессов, протекающих в образце гематита, несколько специальных экспериментов выполнены в смеси газов (67% H<sub>2</sub> + 33% CO) на установке GTDT 24 AV “Сетарам”.

#### **2.4. Восстановление гидроксида железа**

В качестве восстановителя использовались различные марки активированного угля и органические восстановители (углеводы). Исходную смесь для процесса восстановления готовили путем смешения высушенного гидроксида железа и измельченного активированного угля в различных соотношениях. Активированный уголь измельчали при помощи планетарной микромельницы Pulverisette 7. Приготовление смесей с органическими восстановителями осуществлялось смешением гидроксида железа и водного раствора углевода. Восстановление полученных исходных смесей проводилось в специальной установке при заданных условиях. Установка представляет собой электропечь горизонтального типа и шлюзовой шкаф ШЗА-Ш (Россия, Зеленоград). Общий вид установки показан на рис. 3, где 1 – система подачи газов, 2 – электропитание и система охлаждения, 3 – реактор, 4 – вытяжная вентиляция, 5 – камера шлюза, 6 – камера перегрузки, 7 – камера накопления и хранения. Установка обеспечивает диапазон температур в рабочей области реактора от 300 до 700 °С и максимальный расход газа 90 л/час. Мощность установки в установившемся режиме при максимальной температуре не превышает 1,5 кВт, а максимальная мощность составляет 2,5 кВт. Установка оснащена съемным реактором, камерой шлюза и камерой перегрузки, что позволяет обеспечить полный цикл процесса получения наноматериалов.



Рис. 3 Общий вид установки горизонтального типа

Конструкционная схема реактора приведена на рисунке 4. Исходное сырье загружается в контейнер 1 реактора 2, и герметизируется при помощи крышки 3 и запорного винта 4. Реактор устанавливается в корпус нагревателя 5. Установка позволяет осуществлять восстановление сырья с использованием как газообразного восстановителя, так и твердого углерода в атмосфере инертного газа. В случае использования газовой магистрали реактор подключается к системе подачи газов. Подвод газа осуществляется через патрубок 6. Отработанные газы и образующиеся водяные пары поступают через патрубок 7 на выхлоп в атмосферу или в систему дожигания отработанных газов. Конденсированные водяные пары скапливаются в сборнике, расположенном в нижней части установки. При использовании в качестве восстановителя газообразного водорода получаемый порошок, содержащий нанодисперсное железо, подлежит пассивации. После окончания процесса восстановления реактор отсоединяется от системы подачи газов, извлекается из корпуса нагревателя и помещается в камеру шлюза 5 (рис. 1), заполненную инертным газом. В камере перегрузки 6 (рис.1) в инертной атмосфере осуществляется процесс пассивации готовой продукции и перегрузка в герметичные емкости для последующего хранения.

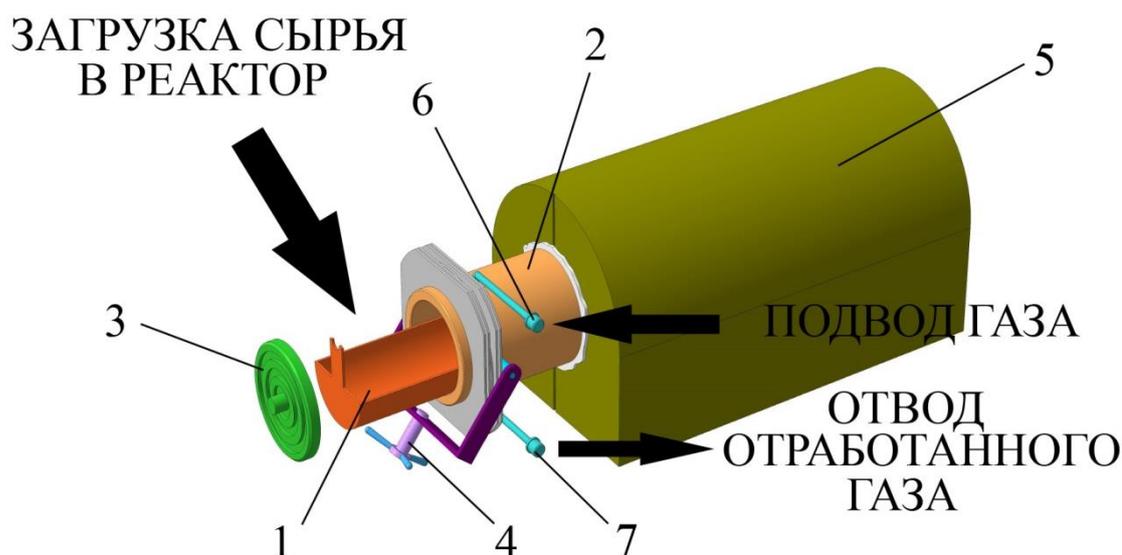


Рис. 4. Конструкционная схема реактора установки горизонтального типа

При исследовании процесса восстановления наноразмерного исходного сырья варьировались следующие условия процесса: температура, среда, время выдержки, скорость нагрева.

## 2.5. Исследование свойств гидроксида железа

### 2.5.1. Рентгенофазовый анализ

Регистрация рентгенодифракционных спектров порошковых образцов, полученных в результате синтеза, была выполнена на рентгеновском дифрактометре “Ultima IV” фирмы “Rigaku” (Япония) с вертикальным гониометром и высокоскоростным полупроводниковым детектором “D/teX” в отфильтрованном  $\text{CuK}\alpha$  - излучении (напряжение на трубке 40 кВ, сила тока на трубке 30мА). Щель, ограничивающая падающий пучок по горизонтали - 10 мм, щель, ограничивающая расходимость падающего пучка по вертикали -  $1/4^\circ$ , угловой диапазон 9 -  $100^\circ$ , шаг отсчета  $0,02^\circ$  по шкале  $2\theta$ . Обработка спектров и фазовый анализ проведены с использованием программного пакета “PDXL” фирмы “Rigaku”. Профильные характеристики отдельных дифракционных пиков определены по программе “WinFit” [159].

Полнопрофильный анализ рентгенодифракционных спектров методом Ритвельда осуществлен с применением программного пакета “MAUD” [160].

### **2.5.2. Мессбауэровская спектроскопия**

Для мессбауэровского фазового анализа образцов использовали мессбауэровский спектрометр Ms-1104Em (РГУ, Ростов-на-Дону). Измерения проводили при комнатной температуре в режиме постоянных ускорений с источником Co-57 в матрице Rh. Энергетические сдвиги в мессбауэровских спектрах градуировали в единицах скоростей относительно  $\alpha$ -Fe. Анализ спектров проведен по программе математического разложения общего спектра на составляющие спектры отдельных железосодержащих фаз UnivemMS (РГУ, Ростов-на-Дону).

### **2.5.3. Определение содержания углерода**

Измерение количества углерода в получаемых образцах проводилось методом окислительного плавления на анализаторе углерода «CS-600» фирмы «Leco» (США). Образцы помещались в специальные керамические тигли и сжигались в индукционной печи. Измерение содержания углерода проводилось в газообразном углекислом газе методом инфракрасной абсорбции.

### **2.5.4. Определение удельной поверхности**

Определение удельной поверхности образцов проводилось по низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера) при помощи анализатора удельной поверхности «TriStar 3000» фирмы «Micromeritics» (США).

### **2.5.5. Сканирующая электронная микроскопия**

Морфологию частиц исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) с полевым катодом «Quanta 650 FEG» фирмы «FEI» (Нидерланды).

### **2.5.6. Распределение частиц по размерам**

Распределение частиц по размерам оценивалось методом динамического рассеяния света (ДРС) с помощью прибора «Zetasizer Nano ZS» фирмы «Malvern» (Великобритания).

Приготовление суспензии для анализа осуществлялось путем разведения порошка оксидов железа в воде, сопровождаемого обработкой ультразвуковыми волнами в ультразвуковой ванне «Сапфир» (Россия).

## **2.6. Приготовление цементных растворов жидких радиоактивных отходов**

Образцы цементных растворов готовили при использовании боратных ЖРО Калининской и Нововоронежской АЭС и вяжущего материала. В качестве вяжущего материала использовался портландцемент марки М500 и ПЦ ЦЕМ I 42,5Н. Соотношение массы раствора ЖРО к массе вяжущего материала составляло 1:1,6. Для обработки цементных растворов в электромагнитном поле использовали вихревой электромагнитный смеситель типа ВА-100 мощностью 3,2 кВт/ч. Пробоподготовку проводили согласно [161]. В качестве активаторов процесса цементирования добавляли полидисперсные порошки оксидов железа, содержащие углерод, в различном количестве. Из активированных растворов готовили образцы цементного компаунда с использованием формы марки 6ФК-20 с размером ячейки 2×2×2 см.

## **2.7. Исследование свойств цементных растворов компаундов**

Электропроводность растворов определяли с помощью кондуктометра АНИОН 4120, а плотность проб ЖРО – с помощью ареометра по [162]. Водородный показатель pH ЖРО и цементных растворов измеряли согласно [163] до и после электромагнитной активации в течение 3 мин на анализаторе Экотест-2000. Солесодержание ЖРО определяли с помощью анализатора влажности Sartorius MA-30 по [164]. Сроки схватывания цементного раствора устанавливали с помощью прибора Вика марки ОГЦ-1 по [165]. Определение механической прочности на сжатие компаундов проводилось на испытательной машине марки ИР-5047-50-03 согласно методике [166]. Также образцы цементного компаунда подвергали рентгенофазовому анализу, ИК-спектрометрическому анализу и определяли фазовый состав образцов с помощью сканирующего электронного микроскопа.

## Глава 3. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

### 3.1. Приготовление исходного сырья

Процесс приготовления исходного сырья в виде наноразмерного гидроксида железа осуществлялся методом осаждения. Водный раствор хлорида железа (III) добавлялся к водному раствору аммиака и перемешивался при помощи мешалки. В результате получался темно-коричневый осадок гидроксида железа, который в водном растворе представляет собой гидроокисел  $FeO(OH)$ .

#### Расчет концентрации $FeCl_3$

Хлорид железа представляет собой шестиводный гидрат  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ . Определим массовую долю хлорида железа в шестиводном гидрате.

Молярная масса  $FeCl_3$ :

$$M_{FeCl_3} = M_{Fe} + 3 \cdot M_{Cl} = 56 + 3 \cdot 35,5 = 162,5 \text{ г / моль}$$

Молярная масса  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ :

$$M_{FeCl_3 \cdot 6H_2O} = M_{FeCl_3} + 6 \cdot M_{H_2O} = 162,5 + 6 \cdot 18 = 270,5 \text{ г / моль}$$

Массовая доля  $FeCl_3$ :

$$\omega_{FeCl_3} = \frac{M_{FeCl_3}}{M_{FeCl_3 \cdot 6H_2O}} \cdot 100\% = \frac{162,5}{270,5} \cdot 100\% = 60\%$$

Для исследования влияния концентрации исходного раствора хлорида железа и количества аммиака на свойства получаемого гидроксида железа было приготовлено несколько различных партий гидроксида железа.

#### Приготовление раствора $Fe(OH)_3$ (Партии I и II)

100 г шестиводного хлорида железа (III) было растворено в 200 мл дистиллированной воды. Раствор перемешивался до полного растворения. В результате получился раствор коричневого цвета.

Объем раствора:  $V = 230$  мл

Масса раствора:  $m = 290$  г

Плотность:  $\rho = 1,27 \text{ г/см}^3$

Расчетная концентрация  $\text{FeCl}_3$ :

$$C_{\text{FeCl}_3} = \frac{m_{\text{FeCl}_3}}{V \cdot 10^{-3}} = \frac{m_{\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \cdot \omega_{\text{FeCl}_3}}{V \cdot 10^{-3}} = \frac{100 \cdot 0,6}{230 \cdot 10^{-3}} = 260,9 \text{ г/л}$$

$$C_M = \frac{n_{\text{FeCl}_3}}{V \cdot 10^{-3}} = \frac{m_{\text{FeCl}_3}}{M_{\text{FeCl}_3} \cdot V \cdot 10^{-3}} = \frac{m_{\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \cdot \omega_{\text{FeCl}_3}}{M_{\text{FeCl}_3} \cdot V \cdot 10^{-3}} = \frac{100 \cdot 0,6}{162,5 \cdot 230 \cdot 10^{-3}} = 1,61 \text{ моль/л},$$

где  $n$  – число молей  $\text{FeCl}_3$ .

Поскольку хлорид железа в кристаллическом виде сильно гигроскопичен и во время хранения набирает воду, фактическое значение концентрации раствора будет меньше расчетного. Фактическая концентрация раствора определялась с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП) на приборе «ULTIMA 2» фирмы «Horiba Jobin-Yvon» (Франция) и составила:

$$C_{\text{FeCl}_3} = 217,6 \text{ г/л}$$

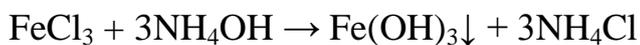
$$C_M = \frac{C_{\text{FeCl}_3}}{M_{\text{FeCl}_3}} = \frac{217,6}{162,5} = 1,34 \text{ моль/л}$$

Раствор был разделен на 2 части:

- $V_I = 120$  мл с концентрацией 217,6 г/л (партия I)
- $V_{II} = 50$  мл с концентрацией 435,3 г/л (партия II)

#### Расчет необходимого количества аммиака

Реакция осаждения коллоидных частиц гидроксида железа имеет следующий вид:



Молярные массы компонентов реакции составляют:

$$M_{\text{FeCl}_3} = 162,5 \text{ г/моль}$$

$$M_{\text{NH}_4\text{OH}} = M_N + M_O + 5 \cdot M_H = 14 + 16 + 5 \cdot 1 = 35 \text{ г/моль}$$

$$M_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = M_{\text{Fe}} + 3 \cdot M_O + 3 \cdot M_H = 56 + 3 \cdot 16 + 3 \cdot 1 = 107 \text{ г/моль}$$

Количество аммиака, необходимое для полного протекания реакции осаждения определяется по соотношению:

$$\begin{cases} 162,5z(FeCl_3) - 105z(NH_4OH) \\ m(FeCl_3) - x(NH_4OH) \end{cases}$$

Аналогично можно определить количество получаемого осадка гидроксида железа  $Fe(OH)_3$ :

$$\begin{cases} 162,5z(FeCl_3) - 107zFe(OH)_3 \\ m(FeCl_3) - xFe(OH)_3 \end{cases}$$

#### *Партия I:*

По соотношению, указанному выше, определяем необходимое количество аммиака:

$$m_{FeCl_3} = C_{FeCl_3} \cdot V_I = 217,6 \cdot 120 \cdot 10^{-3} = 26,1 \text{ г}$$

$$\begin{cases} 162,5z(FeCl_3) - 105z(NH_4OH) \\ 26,1(FeCl_3) - x(NH_4OH) \end{cases}$$

$$x = 16,9 \text{ г}$$

Таким образом, для протекания реакции необходимо 16,9 г аммиака. В процессе осаждения использовался 25% раствор аммиака. Следовательно, необходимое количество аммиака составляет:

$$V_{NH_4OH} = m_{NH_4OH} \cdot 4 \cdot \rho_{NH_4OH} = 16,9 \cdot 4 \cdot 0,908 = 61,4 \text{ мл}$$

Для более полного протекания реакции и образования ультрадисперсных частиц добавляем раствор хлорида железа к избытку раствора аммиака.

120 мл раствора хлорида железа с концентрацией 217,6 г/л (1,34 моль/л) добавлялось к 330 мл 25% раствора аммиака. В результате получался густой темно-коричневый осадок.

#### *Партия II:*

Аналогично определяем необходимое количество аммиака:

$$m_{FeCl_3} = C_{FeCl_3} \cdot V_I = 435,3 \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 21,8 \text{ г}$$

$$\begin{cases} 162,5z(FeCl_3) - 105z(NH_4OH) \\ 21,8(FeCl_3) - x(NH_4OH) \end{cases}$$

$$x = 14,1z$$

$$V_{NH_4OH} = m_{NH_4OH} \cdot 4 \cdot \rho_{NH_4OH} = 14,1 \cdot 4 \cdot 0,908 = 51,2 \text{ мл}$$

Таким образом, 50 мл раствора хлорида железа с концентрацией 435,3 г/л (2,68 моль/л) добавлялось к 52 мл 25% раствора аммиака. Поскольку количество аммиака было равно стехиометрическому количеству, полученный осадок гидроксида железа имел консистенцию вязкой суспензии.

### Приготовление раствора $Fe(OH)_3$ (Партия III)

100 г шестиводного хлорида железа (III) было растворено в 200 мл дистиллированной воды. Раствор перемешивался до полного растворения.

$$\text{Объем раствора: } V = 250 \text{ мл}$$

$$\text{Масса раствора: } m = 310 \text{ г}$$

$$\text{Плотность: } \rho = 1,24 \text{ г/см}^3$$

Расчетная концентрация  $FeCl_3$ :

$$C_{FeCl_3} = \frac{m_{FeCl_3}}{V \cdot 10^{-3}} = \frac{m_{FeCl_3 \cdot 6H_2O} \cdot \omega_{FeCl_3}}{V \cdot 10^{-3}} = \frac{100 \cdot 0,6}{250 \cdot 10^{-3}} = 240 \text{ г/л}$$

$$C_m = \frac{n_{FeCl_3}}{V \cdot 10^{-3}} = \frac{m_{FeCl_3}}{M_{FeCl_3} \cdot V \cdot 10^{-3}} = \frac{m_{FeCl_3 \cdot 6H_2O} \cdot \omega_{FeCl_3}}{M_{FeCl_3} \cdot V \cdot 10^{-3}} = \frac{100 \cdot 0,6}{162,5 \cdot 250 \cdot 10^{-3}} = 1,48 \text{ моль/л,}$$

где n – число молей  $FeCl_3$ .

Фактическая концентрация:

$$C_{FeCl_3} = 205,8 \text{ г/л}$$

$$C_m = \frac{C_{FeCl_3}}{M_{FeCl_3}} = \frac{205,8}{162,5} = 1,27 \text{ моль/л}$$

Определяем необходимое количество аммиака:

$$m_{FeCl_3} = C_{FeCl_3} \cdot V_I = 205,8 \cdot 250 \cdot 10^{-3} = 51,5 \text{ г}$$

$$\begin{cases} 162,5z(FeCl_3) - 105z(NH_4OH) \\ 51,5(FeCl_3) - x(NH_4OH) \end{cases}$$

$$x = 33,3 \text{ г}$$

$$V_{\text{NH}_4\text{OH}} = m_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot 4 \cdot \rho_{\text{NH}_4\text{OH}} = 33,3 \cdot 4 \cdot 0,908 = 120,9 \text{ мл}$$

250 мл раствора хлорида железа с концентрацией 205,8 г/л (1,27 моль/л) добавлялось к 340 мл 25% раствора аммиака.

### Приготовление раствора $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Партия IV)

100 г шестиводного хлорида железа (III) было растворено в 200 мл дистиллированной воды. Раствор перемешивался до полного растворения.

$$\text{Объем раствора: } V = 250 \text{ мл}$$

$$\text{Масса раствора: } m = 310 \text{ г}$$

$$\text{Плотность: } \rho = 1,24 \text{ г/см}^3$$

Расчетная концентрация  $\text{FeCl}_3$ :

$$C_{\text{FeCl}_3} = \frac{m_{\text{FeCl}_3}}{V \cdot 10^{-3}} = \frac{m_{\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \cdot \omega_{\text{FeCl}_3}}{V \cdot 10^{-3}} = \frac{100 \cdot 0,6}{250 \cdot 10^{-3}} = 240 \text{ г/л}$$

Расчетная молярность раствора  $\text{FeCl}_3$ :

$$C_M = \frac{n_{\text{FeCl}_3}}{V \cdot 10^{-3}} = \frac{m_{\text{FeCl}_3}}{M_{\text{FeCl}_3} \cdot V \cdot 10^{-3}} = \frac{m_{\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \cdot \omega_{\text{FeCl}_3}}{M_{\text{FeCl}_3} \cdot V \cdot 10^{-3}} = \frac{100 \cdot 0,6}{162,5 \cdot 250 \cdot 10^{-3}} = 1,48 \text{ моль/л}$$

где  $n$  – число молей  $\text{FeCl}_3$ .

Фактическая концентрация:

$$C_{\text{FeCl}_3} = 207,5 \text{ г/л}$$

$$C_M = \frac{C_{\text{FeCl}_3}}{M_{\text{FeCl}_3}} = \frac{207,5}{162,5} = 1,28 \text{ моль/л}$$

Определяем необходимое количество аммиака:

$$m_{\text{FeCl}_3} = C_{\text{FeCl}_3} \cdot V_I = 207,5 \cdot 250 \cdot 10^{-3} = 51,9 \text{ г}$$

$$\begin{cases} 162,5 \text{ г} (\text{FeCl}_3) - 105 \text{ г} (\text{NH}_4\text{OH}) \\ 51,9 \text{ г} (\text{FeCl}_3) - x (\text{NH}_4\text{OH}) \end{cases}$$

$$x = 33,5 \text{ г}$$

$$V_{\text{NH}_4\text{OH}} = m_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot 4 \cdot \rho_{\text{NH}_4\text{OH}} = 33,5 \cdot 4 \cdot 0,908 = 121,7 \text{ мл}$$

250 мл раствора хлорида железа с концентрацией 207,5 г/л (1,28 моль/л) добавлялось к 240 мл 25% раствора аммиака.

### Приготовление раствора $Fe(OH)_3$ (Партия V)

Гидроксид готовился без предварительного растворения хлорида железа в воде. Исходный хлорид сразу заливался водным раствором аммиака.

Определяем необходимое количество аммиака:

$$\begin{cases} 404z (Fe(OH)_3 \cdot 9H_2O) - 105z (NH_4OH) \\ 200 (Fe(OH)_3 \cdot 9H_2O) - x (NH_4OH) \end{cases}$$

$$x = 53z$$

$$V_{NH_4OH} = m_{NH_4OH} \cdot 4 \cdot \rho_{NH_4OH} = 53 \cdot 4 \cdot 0,908 = 192,5 \text{ мл}$$

200 г хлорида железа  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  залили 385 мл 25% раствора аммиака  $NH_4OH$ .

### Подготовка образцов гидроксида железа для процесса восстановления

Полученный осадок фильтровался при помощи воронки Бюхнера с вакуумным насосом и промывался дистиллированной водой небольшими порциями для удаления ионов хлора. Наличие ионов хлора определяли реакцией раствора с нитратом серебра. Отфильтрованные образцы гидроксида железа сушились в вакуумном сушильном шкафу в течение 3 часов при температуре 120 °С. Высушенные образцы измельчались для приготовления восстановительной смеси.

### **3.1.1. Исследование влияния температуры на процесс получения исходного сырья**

Исследовалось влияние температуры раствора на дисперсную фазу гидроксида железа. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что при сушке сырья, приготовленного при комнатной температуре, образуется гидроксид железа с аморфной структурой, в то время как рентгенограммы сырья, полученного при температуре 90 °С, свидетельствуют о наличии частиц с кристаллической структурой. Рентгенограмма сырья с аморфной структурой имеет относительно размытые пики, а кристаллическая структура

характеризуется ярко выраженными пиками (рис.5). На рис. 6 приведен мессбауэровский спектр сырья, полученного при комнатной температуре, как свежеприготовленного, так и высушенного на воздухе. На представленных спектрах имеются только пики, соответствующие гидроксиду железа. На спектре сырья, полученного при температуре 90 °С, наряду с фазой Fe(OH)<sub>3</sub> присутствуют и фазы β-FeOOH и γ-FeOOH. Такие же пики возникают при длительном хранении сырья, полученного и при комнатной температуре.

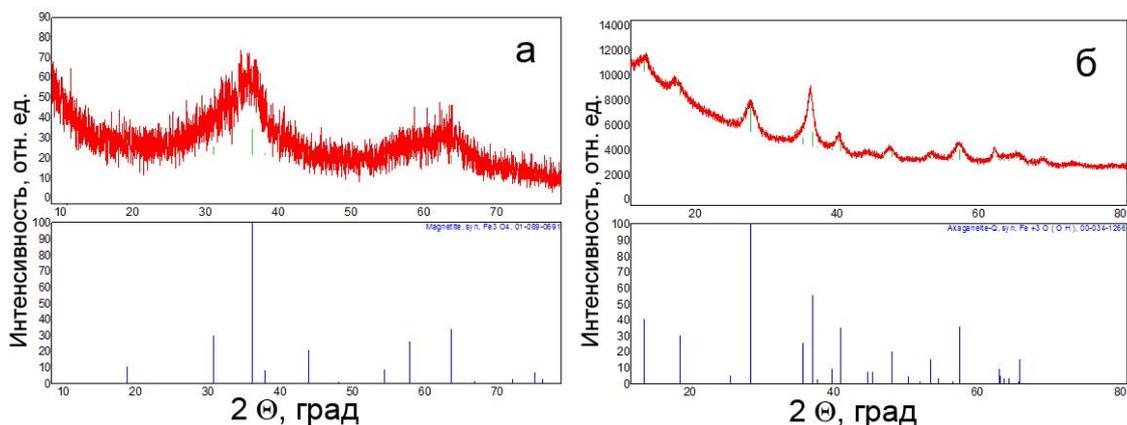


Рис. 5. Рентгенограмма сырья, полученного в разных условиях:

а – при температуре 25 °С; б – при температуре 90 °С.

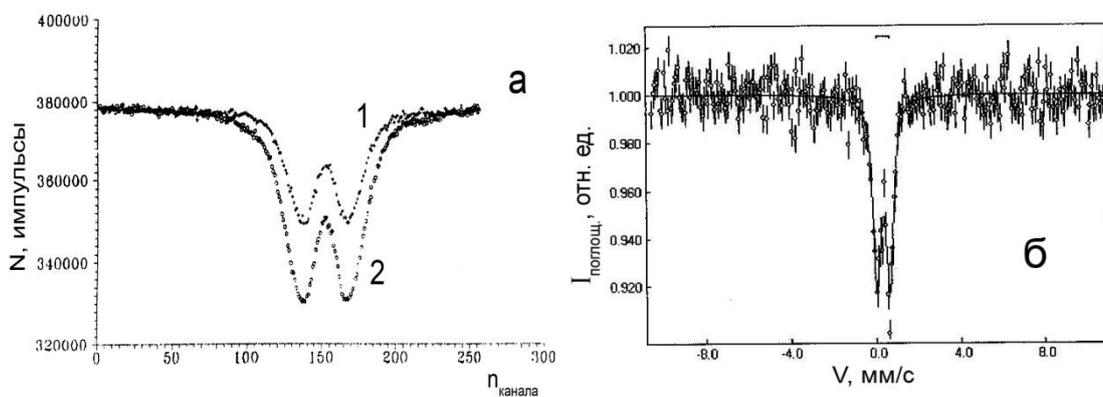


Рис. 6. Мессбауэровский спектр сырья, полученного в разных условиях:

а – при температуре 25 °С (1 – свежеприготовленный, 2 – высушенный на воздухе); б – при температуре 90 °С.

### 3.1.2. Исследование влияния поверхностно-активных веществ

С целью определения влияния ПАВ на удельную поверхность частиц гидроксида железа использовались различные вещества. Наиболее эффективными и доступными являются изопропиловый и этиловый спирты [167, 168]. Спирты используются в качестве основы для получения ПАВ. Также эффективным ПАВ является уксусная кислота за счет наличия карбоксильной группы [168]. В данной работе в качестве ПАВ были выбраны этиловый спирт и уксусная кислота. ПАВ добавлялись к гидроксиду железа на стадии фильтрации и промывки осадка. Результаты измерений удельной поверхности образцов гидроксида железа после высушивания представлены в табл. 1. Исходя из предположения, что все частицы имеют сферическую форму можно оценить значения среднего диаметра частиц по известным значениям удельной поверхности каждого образца. Результаты показывают, что промывка осажденного гидроксида небольшим количеством этилового спирта увеличивает удельную поверхность высушенного образца в 4,8 раза, а добавление уксусной кислоты – в 10,1 раза.

Таблица 1. Зависимость характеристики сырья от вида использованных ПАВ

	Без ПАВ	Этиловый спирт	Уксусная кислота
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	38,93	187,44	394,23
Средний диаметр частиц, нм	38,5	8	3,8

Таким образом, использование в качестве ПАВ уксусной кислоты позволяет получить образцы с наибольшей удельной поверхностью равной 394,23 м<sup>2</sup>/г, что соответствует среднему диаметру частиц 3,8 нм.

## 3.2. Свойства исходного сырья

### 3.2.1. Удельная поверхность гидроксида железа

Для оценки влияния концентрации раствора хлорида железа и количества аммиака, используемого для процесса осаждения, на удельную поверхность получаемых порошков и средний размер частиц гидроксида железа был проведен анализ по методу БЭТ приготовленных партий гидроксида железа. Результаты анализа приведены в таблице 2.

Таблица 2. Свойства различных партий гидроксида железа

Название образца	Концентрация соли железа в растворе, г/л	Фактическое кол-во аммиака	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Средний размер частиц, нм
Гидроксид I	217,6 (1,34 моль/л)	5,38*	239,73	5,8
Гидроксид II	435,3 (2,68 моль/л)	1	226,93	6,2
Гидроксид III	214,8 (1,32 моль/л)	2,70	243,18	5,7
Гидроксид IV	207,5 (1,28 моль/л)	2	248,13	5,6
Гидроксид V	-	2	69,48	20,1

\* стехиометрическое количество аммиака, необходимое для протекания реакции = 1

Средний размер частиц полученного гидроксида железа определялся исходя из предположения, что все частицы имеют сферическую форму.

$$D_{cp} = \frac{6}{S_{уд} \cdot \rho},$$

где  $S_{уд}$  – удельная площадь поверхности;

$\rho$  – плотность материала.

Плотность гидроксида:

$$\rho = 4,3 \text{ г/см}^3$$

Таким образом, для первого образца получаем:

$$D_{cp} = \frac{6}{S_{yd} \cdot \rho} = \frac{6}{239,73 \cdot 4,3 \cdot 10^6} = 5,8 \cdot 10^{-9} = 5,8 \text{ нм}$$

Аналогично рассчитаны средние размеры частиц для остальных образцов.

По результатам анализа удельной поверхности полученных образцов видно, что наиболее развитой удельной поверхностью обладает гидроксид железа из партии IV – 248,13 м<sup>2</sup>/г, и практически не отличается от удельной поверхности образцов гидроксида из партии I и III. Различие по количеству раствора аммиака, используемого для протекания реакции не оказывает сильного влияния на величину удельной поверхности. Гидроксид из партии II обладает меньшей по сравнению с предыдущими образцами удельной поверхностью. Это является следствием того, что количество добавленного аммиака равнялось стехиометрическому. Для полного протекания реакции и образования ультрадисперсных частиц необходим избыток аммиака.

Гидроксид из партии V был приготовлен по методике, используемой ранее при приготовлении сырья для водородного восстановления. В этом случае кристаллогидрат хлорида железа FeCl<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O в сухом виде смешивался с раствором аммиака. Микрофотография частиц гидроксида, приготовленного данным методом, приведена на рис. 7.

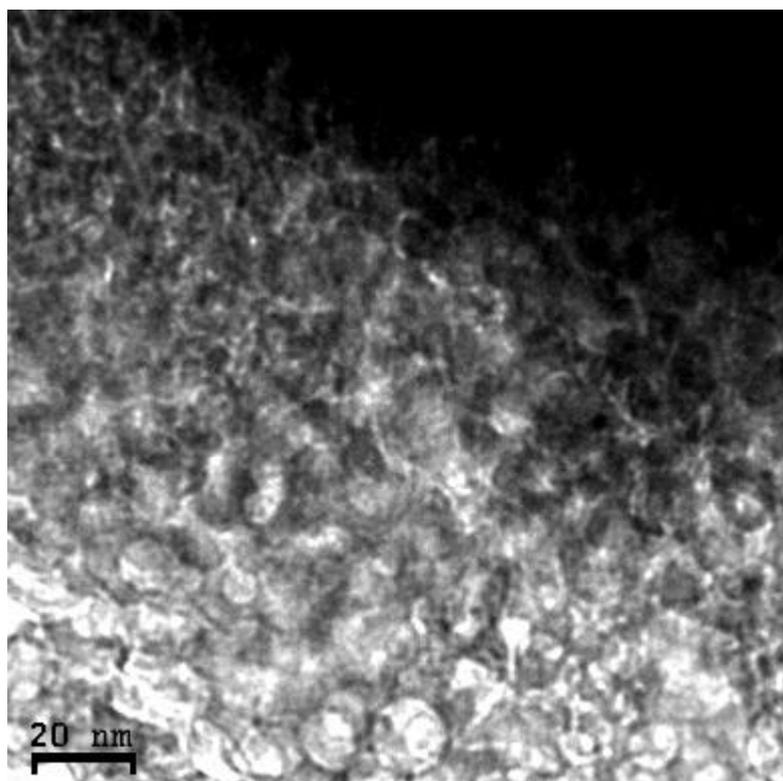


Рис. 7. Микрофотография наноразмерного гидроксида железа

Оптимальным является гидроксид из партии IV, поскольку он обладает наибольшей удельной поверхностью, что способствует повышению реакционной способности, при оптимальном расходе химических реактивов.

Исследование показало, что варьирование условий процесса осаждения позволяет получить гидроксид железа с удельной поверхностью до  $248 \text{ м}^2/\text{г}$  без использования ПАВ, что является достаточным для поставленных задач. Удельная поверхность полученного гидроксида эквивалентна значениям при использовании ПАВ. Отсутствие этапа внесения дополнительных реагентов в исходное сырье упрощает процесс получения конечного продукта, поэтому в дальнейшем использовался гидроксид железа, аналогичный гидроксиду из партии IV.

### **3.2.2. Дифференциальный термогравиметрический анализ**

Изучение процессов, проходящих во время нагрева гидроксида железа, проводилось при помощи дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) на

установке TAG 24 «СЕТАРАМ». Образцы массой 150-240 мг нагревались в линейном режиме до температуры 1000 °С в среде гелия со скоростью 5 °С/мин.

ДТГ кривая нагрева приготовленного и высушенного при 200 °С образца гидроксида железа приведена на рис. 8. На кривой практически не наблюдается никаких процессов вплоть до ~500 °С. Этот факт говорит о том, что сушка гидроксида железа при температуре 200 °С приводит к выходу как свободной, так и связанной воды, и образуется гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . В интервале температур 750 – 1000 °С наблюдаются значительные потери массы, о чем свидетельствует незавершенный пик на ДТГ кривой. Потери массы на этом интервале более 15% и это означает, что в образце развиваются реакции восстановления оксидов железа. Это объясняется конструктивной особенностью установки для проведения анализа. Отсутствие вокруг тигля собственного газового пространства, отделяющего графитовый нагреватель печи от образца, приводит к реакции взаимодействия углерода с исследуемым образцом.

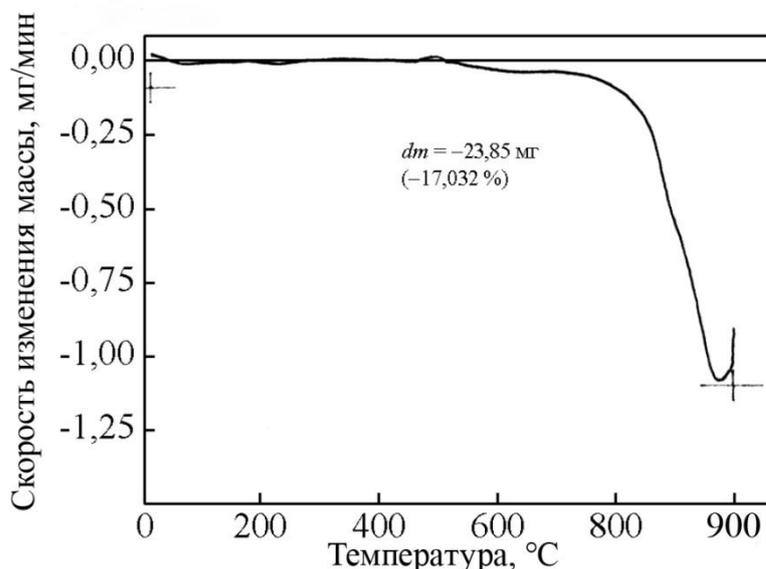
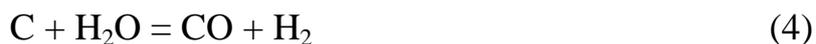


Рис. 8. Экспериментальная кривая скорости изменения массы образца сухого нанодисперсного гематита при линейном подъеме температуры до 1000 °С в гелии

При полном восстановлении оксида железа до металла весовые потери должны быть около 30%, следовательно, процесс восстановления образца до железа не завершен. В этом температурном интервале ни что не препятствует развитию газовых транспортных реакций (1) – (3) восстановления оксидов железа окисью углерода (CO) в изначально нейтральной гелиевой среде:



На первой стадии развиваются реакции (4) и (5) газификации углерода нагревателя за счет паров воды, которые всегда присутствуют в изначально холодной установке в конденсированном и сорбированном состояниях:



Пары воды начинают реагировать с углеродом нагревателя по реакции (4) при температурах выше 600 °С, порождая водород и молекулы CO в газовой фазе.

При восстановлении оксидов железа окисью углерода CO по реакциям (1) – (3) образуется двуокись углерода CO<sub>2</sub>, которая затем диффундирует от образца к нагревателю и образует новые молекулы CO по реакции (5), возобновляя и увеличивая количество восстановителя (CO) в газе.

Реакция (5) зависит от давления  $P_{\Sigma} = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}$  и при 100 кПа (1 атм) и температуре ~ 750 °С в газе примерно равное давление  $P_{\text{CO}}$  и  $P_{\text{CO}_2}$ . Однако, как показывают расчеты, в условиях эксперимента из-за ограниченного количества оксида железа давление  $P_{\Sigma}$  не может превышать 6 кПа и при температурах выше 600 °С парциальное давление CO становится больше CO<sub>2</sub>. По этим причинам заметная скорость восстановления образца также достигается при температурах 550 – 600 °С (рис. 8). Начиная с этих температур вплоть до ~ 850 °С, происходит превращение гематита в магнетит

по реакции (1) с общей массовой потерей около 3%. Свыше 850 °С развивается реакция (2) с образованием FeO из магнетита, общие массовые потери на этой стадии восстановления составляют ~ 7%. Как видно на термограмме, суммарные потери массы при нагреве до 1000 °С составляют 17%. Следовательно, оставшиеся 7% потерь относятся на реакцию (3). Это означает, что в условиях эксперимента при конечной температуре нагрева 1000 °С в образце содержится около трети железа в металлическом состоянии, остальное – вюстит (FeO).

### 3.3. Исследование влияния различных восстановителей на процесс восстановления гидроксида железа

В качестве восстановителя использовались различные виды углерода: древесный уголь, активированный уголь марки БАУ-А, активированный уголь «Медисорб» и углерод в составе сахарозы. Состав используемых восстановителей приведен в табл. 3.

Таблица 3. Состав образцов и присадок

Наименование	Состав, масс. %				
	Основное вещество, формула	С	H <sub>2</sub> O	сахароза, крахмал	зола
Древесный уголь	углерод	60	6	-	34
Активированный уголь марки БАУ-А	углерод	84	10	-	6
Активированный уголь марки «Медисорб»	углерод	78	5	17	-
Сахароза	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	42	58	-	-

Уголь марки «Медисорб» обладает удельной поверхностью около 400 м<sup>2</sup>/г и имеет в своем составе около 17% органических добавок (сахароза, крахмал), выступающих в роли связующих веществ. Удельная поверхность активированного угля марки БАУ-А составляет свыше 600 м<sup>2</sup>/г.

Активированные угли измельчались в планетарной микромельнице и смешивались с гидроксидом железа в различных соотношениях. Смешение гидроксида железа с сахарозой осуществлялось через жидкую фазу. Сахароза растворялась в воде в различных соотношениях. Полученный раствор смешивался с гидроксидом железа и обрабатывался ультразвуком в течение 10 минут.

Анализ эффективности выбранных веществ в качестве восстановителей проводился по результатам ДТГ в гелии.

Для сравнения были приготовлены следующие образцы:

- 1) 90 масс.%  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  + 10 масс.% древесного угля;
- 2) 90 масс.%  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  + 10 масс.% активированного угля марки БАУ-А;
- 3) 90 масс.%  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  + 10 масс.% активированного угля марки «Медисорб»;
- 4) 95 масс.%  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  + 5 масс.% сахарозы.

На рисунке 9 приведены результаты ДТГ, полученные для образца 1, содержащего 10% древесного угля.

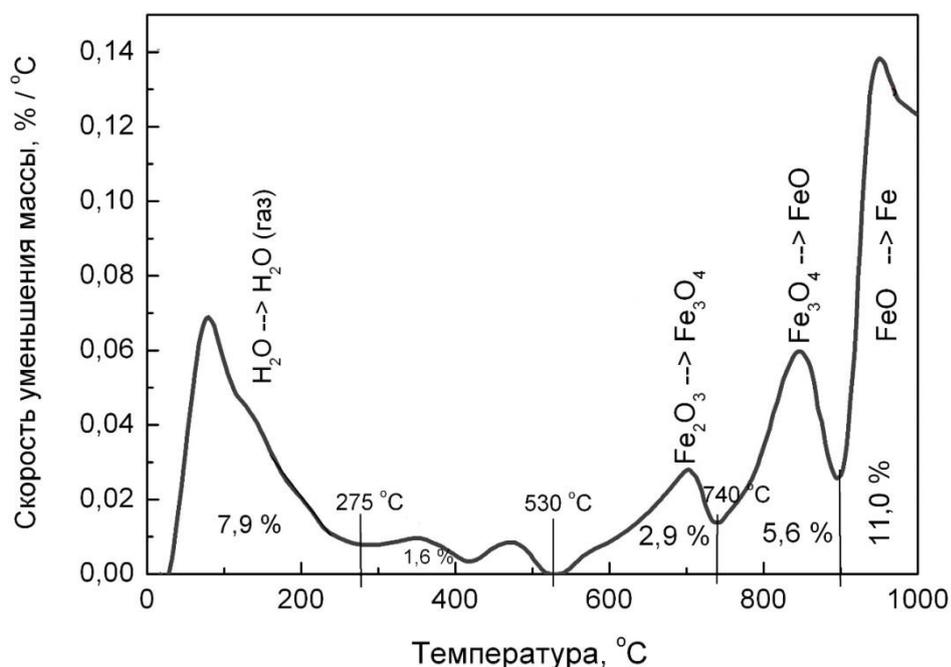


Рис. 9. Зависимость скорости изменения массы гидроксида железа с древесным углем от температуры

Как видно из графика, на первом этапе происходит удаление влаги: гигроскопической – до температуры 110 °С и кристаллогидратной – до температуры 275 °С. Суммарные потери влаги составляют 7,9%. На втором этапе в интервале температур от 275 °С и до 530 °С потери массы образца составляют 1,6%. Такое незначительное изменение массы скорее всего связано с выходом примесей из угля. При температуре 530 °С начинается процесс восстановления гематита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) до магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) по реакции (1), сопровождающийся потерей массы равной 2,9%, что согласуется с теоретическим значением – 2,7%. Начиная с 740 °С происходит процесс восстановления полученного магнетита до железа. Дальнейшее превращение магнетита в железо происходит через метастабильную фазу вюстита ( $\text{FeO}$ ) [169]. До температуры 900 °С реакция (2) образования вюстита из магнетита сопровождается потерей массы равной 5,6% (расчетное значение 5,5%), а после 900 °С происходит восстановление до железа. На интервале температур от 900 °С до 1000 °С потери массы составляют 11,0%. Расчетное значение, соответствующее полному превращению вюстита в железо, составляет 16,4%. Однако мы видим из графика, что процесс еще продолжается.

Интервалы температур, в которых происходят процессы восстановления, существенно ниже по сравнению с результатами работы [170]. При восстановлении крупнодисперсного порошка гематита измельченным древесным углем в среде инертного газа температурный интервал превращения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в магнетит составлял 700-800 °С, что на 170 °С выше по сравнению с данными, полученными для нанодисперсного гематита.

Таким образом, использование нанодисперсного исходного сырья в случае твердофазного восстановления древесным углем позволяет снизить температуру начала восстановления гематита на 170 °С, а магнетита – на 110 °С.

На рисунке 10 приведены совмещенные результаты ДТГ, полученные для трех образцов, содержащих 10% дисперсного угля различных марок: древесный уголь; активированный уголь марки БАУ-А; активированный уголь марки «Медисорб».

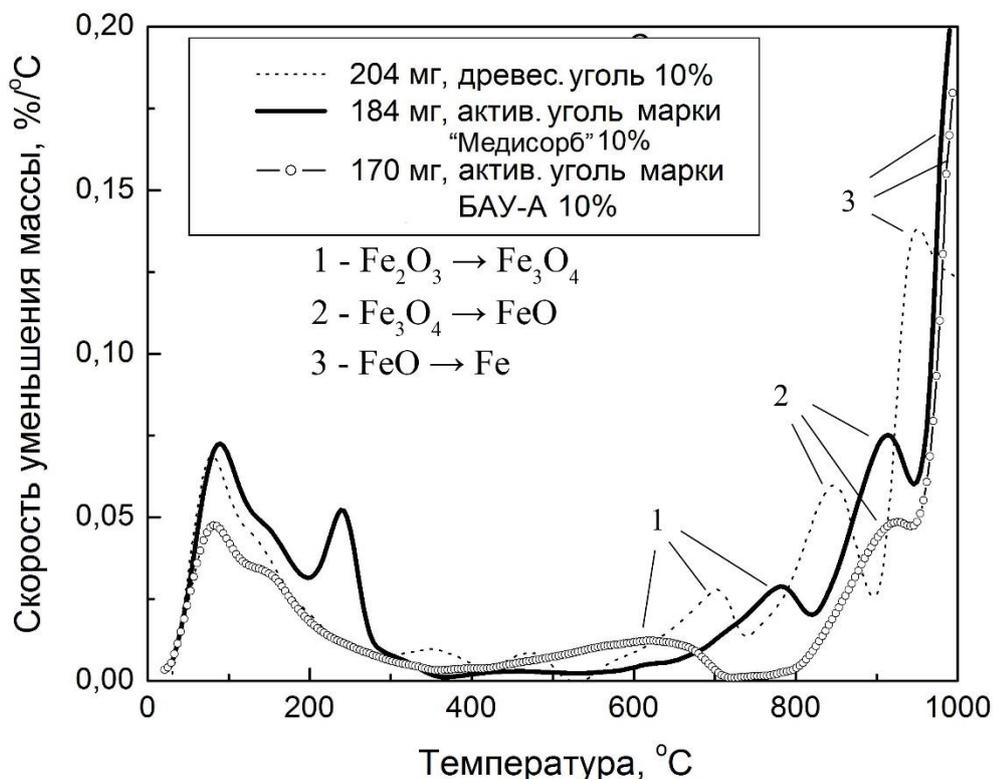


Рис. 10. Температурные зависимости скорости уменьшения массы образцов гидроксида железа с добавками: 10% древесного угля – пунктирная линия; 10% активированного угля марки «Медисорб» – толстая линия; 10% активированного угля марки БАУ-А – кружки

Термограммы похожи друг на друга в отношении главных процессов на соответствующих температурных интервалах. Процессы дегидратации образцов проходят во всех трех случаях одинаково и заканчиваются при температуре около 200 °С. На каждой термограмме выше 400 °С присутствует характерный набор из последовательных превращений  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ , соответствующий реакциям (1)-(3). Реакция (1), т. е. образование магнетита, начинается при различных температурах. Во всех

образцах процесс магнитизации заканчивается до температуры 800 °С и определяется типом угля.

На ДТГ кривой с углем марки «Медисорб» (рис. 10, 11) на температурном интервале 200 – 300 °С наблюдается пик, аналогичный пику на кривой ДТГ гидроксида железа с добавкой 5% сахарозы при температуре около 200 °С (рис. 11), поэтому его можно уверенно связать с процессами в самом угле.

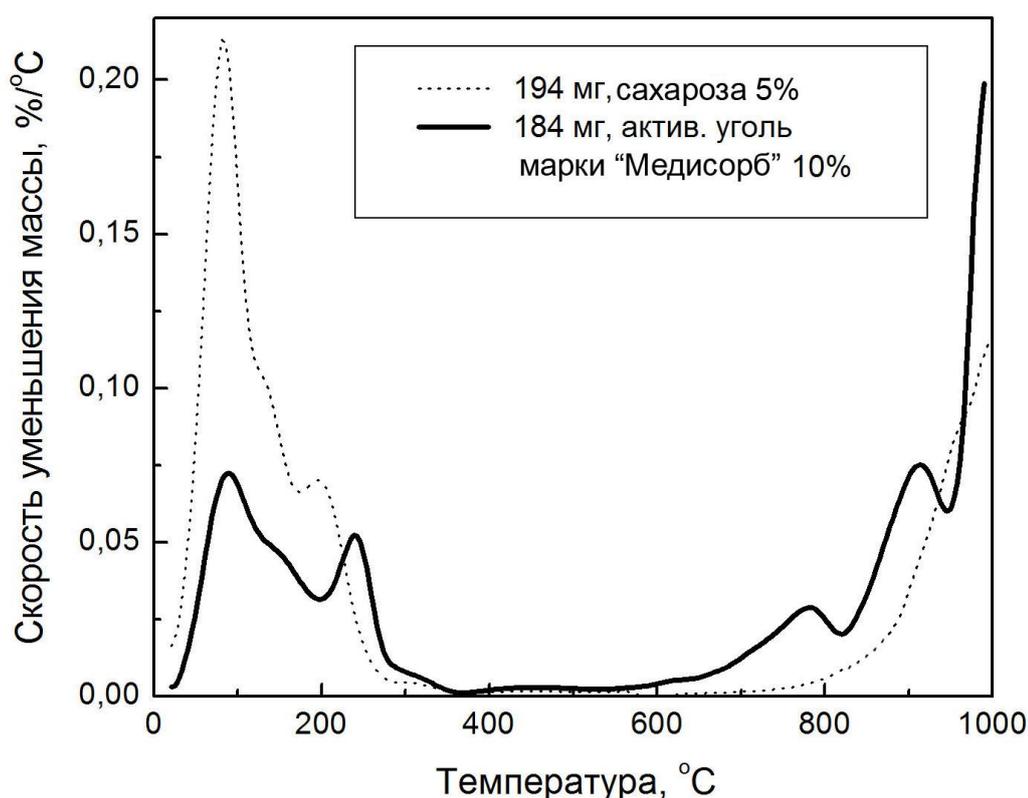


Рис. 11. Температурные зависимости скорости уменьшения массы образцов гидроксида железа с добавками активированного угля «Медисорб» и сахарозы

ДТГ кривая с сахарозой имеет значительно больший пик дегидратации, обязанный способу ввода сахарозы в образец в виде водного раствора, и небольшой боковой пик в интервале 170 – 270 °С. Химическая формула сахарозы –  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . При нагревании сахароза начинает разлагаться при температуре ~170 °С и далее плавится при температуре 186 – 188 °С.

Сахароза является дисахаридом из группы олигосахаридов. Главными компонентами распада сахарозы, как и других углеводов, при длительном нагревании без доступа воздуха являются молекулы воды и сажистый углерод. Таким образом, дополнительный пик на ДТГ кривой образца с сахарозой связан с распадом последней как раз в области ее плавления. Дополнительный пик на второй ДТГ кривой образца с углем «Медисорб» обязан аналогичному процессу распада смеси крахмала и сахарозы, которые содержатся в активированном угле в количестве ~17% в качестве связующих веществ. Формула крахмала -  $(C_6H_{10}O_5)_n$  или  $(C_6*5H_2O)_n$ . При нагревании сухого крахмала до 200 – 250 °С и выше происходит его разложение. В результате распада сахарозы (и крахмала) мы как бы вводим в образец некоторое количество дисперсного восстановителя в виде сажистого углерода.

На рис. 12 приводятся данные об интегральных массовых потерях, показывающих общий уровень содержания влаги в образцах. Три образца с углем имеют сравнительно низкий и примерно равный уровень влажности в отличие от двух других, свежеприготовленных и содержащих больше гигроскопической влаги.

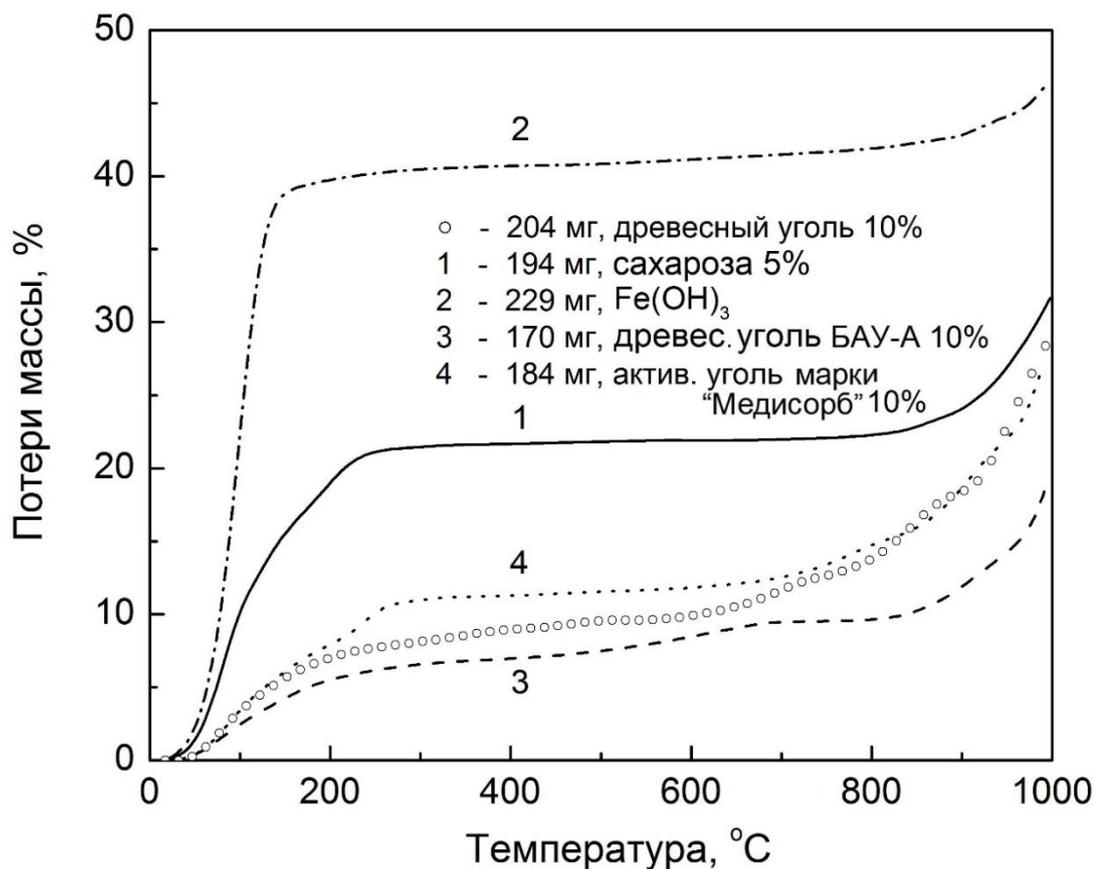


Рис. 12. Температурная зависимость выноса массы из исследованных образцов при их линейном нагреве со скоростью 5 °С/мин

Выполнены детальные расчеты термогравитограмм на предмет определения температур начала и конца отдельных реакций, уровня весовых потерь в характерных температурных интервалах, степени превращения и др. В таблицах 4 и 5 сведены результаты анализа термограмм, представленных на рисунках 9 – 12.

Таблица 4. Экспериментальные и расчетные величины уменьшения массы (%) образцов гидроксида железа по отдельным основным реакциям восстановления и процессам дегидратации

Образец	Процесс, реакция				
	Дегидратация	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$	$\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$	Итого
	Потеря массы (расчет), %				
Сухой гематит – расчет	-	3,3	6,7	20	30
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ – расчет	22,4	2,6	5,2	15,6	45,8
	Потеря массы (эксперимент/расчет), %				
свежеприготовленный $\text{Fe}(\text{OH})_3$	41,8	0,8/1,9	1,4/3,9	3,1/11,6	47,1/59,2
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ + 10% угля БАУ-А	8,4	2,5/2,8	4,8/5,5	3,5/16,5	19,2/33,2
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ + 10% древесного угля	9	2,9/2,75	5,6/5,5	11/16,4	28,5/33,65
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ + 10% угля «Медисорб»	12,1	3,9/2,62	7,3/5,25	3,4/15,8	26,7/35,7
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ + 5% сахарозы	20,7	Потери 7,8% на интервале 700-1000 °С			28,5/44,9

Таблица 5. Температурные интервалы реакций восстановления оксидов железа в исследованных образцах и значения их степени превращения

Образец	Общая* степень восстановления (%) оксидов Fe при		Температурный интервал процесса		Начальная температура процесса
	800 °C	1000 °C	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> → FeO	FeO → Fe
Fe(OH) <sub>3</sub>	7	30	>700 °C	>880 °C	~950 °C
Fe(OH) <sub>3</sub> + 10% угля БАУ-А	11	44	360 - 705 °C	750 - 955 °C	955 °C
Fe(OH) <sub>3</sub> + 10% древесного угля	21	79	530 - 740 °C	740 - 900 °C	900 °C
Fe(OH) <sub>3</sub> + 10% угля «Медисорб»	13	62	550 - 825 °C	825 - 965 °C	965 °C
Fe(OH) <sub>3</sub> + 5% сахарозы	2,4	32	Нет разделения на стадии		

\* Общая степень восстановления оксидов Fe определяется процентом потери кислорода, начиная с высшего оксида Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На стадии Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – 11%; до FeO – 33%; до Fe – 100%.

Все образцы с углем, демонстрируют большую степень превращения как при 800 °C, так и при 1000 °C. К 800 °C степень восстановления гематита достигает уровня превращения в магнетит (11%) для всех трех образцов с углем.

Вся динамика этих процессов хорошо видна на рисунке 13, где отсечены процессы дегидратации образцов, а наблюдаемые выше 300 °C весовые потери отнесены к массам образцов при 300 °C, т.е. к сухим остаткам.

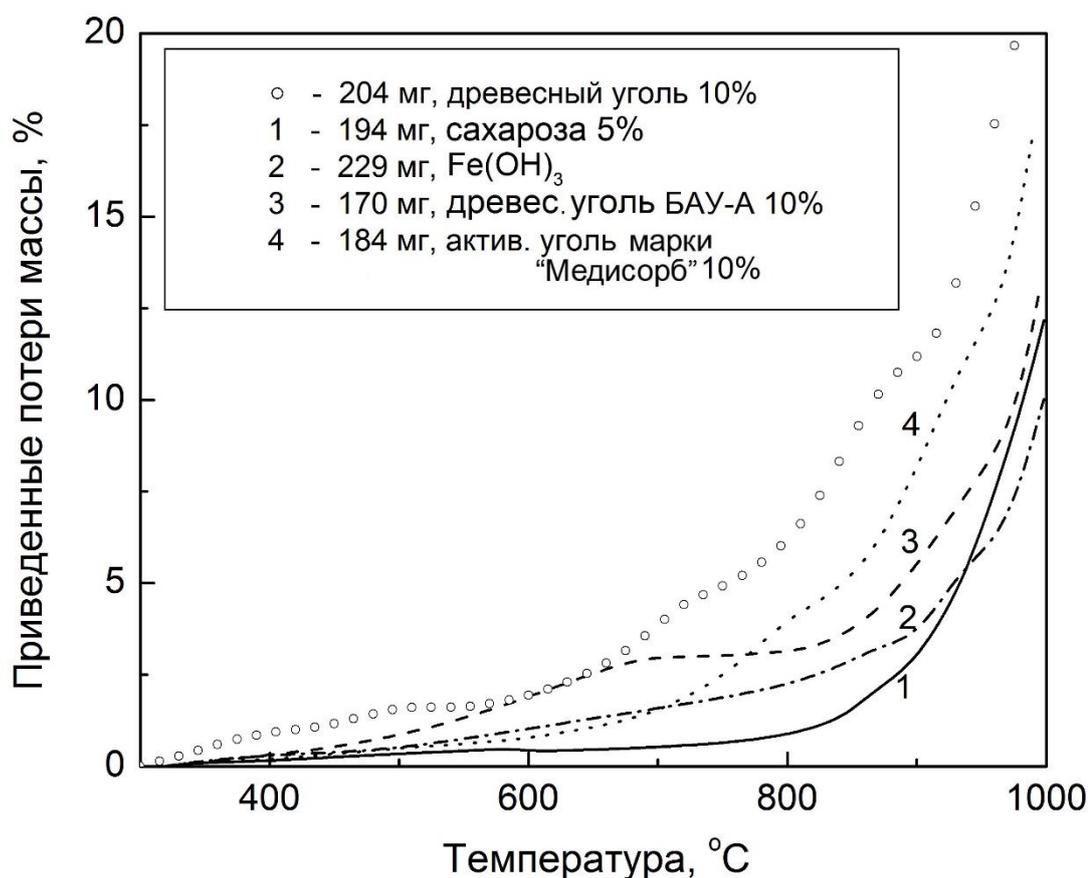


Рис. 13. Приведенная температурная зависимость выноса массы из обезвоженных исследованных образцов выше 300 °C

Результаты исследования воздействия активированных углей на скорость восстановления нанодисперсного гидроксида железа показали, что наиболее эффективным восстановителем является древесный уголь, обеспечивающий высокую скорость восстановления. Однако древесный уголь содержит в своем составе большое количество примесей (кварц, оксиды кальция и т.д.), в то время как количество углерода составляет около 60% от общей массы [170]. Большое количество неконтролируемых примесей отрицательно сказывается на качестве конечного продукта, предназначенного для регулирования процесса цементирования ЖРО.

Наиболее близким по скорости восстановления по сравнению с древесным углем является активированный уголь марки БАУ-А. В интервале

температур от 570 до 660 °С два вида угля показывают одинаковую скорость восстановления оксида железа. Свыше 700 °С восстановительная активность угля БАУ-А снижается, однако к этому моменту уже завершается реакция образования магнетита. Возможной причиной более высокой активности угля БАУ-А является бóльшая величина удельной поверхности. Активированный уголь БАУ-А, как и уголь марки «Медисорб», активируется при температуре в интервале 800-900 °С, имеет регламентированный состав и практически не содержит неконтролируемых примесей.

Результаты дифференциальной термогравиметрии показали, что в условиях массового производства и для обеспечения постоянства состава магнитных порошков оксидов железа, выступающих в качестве регуляторов процесса цементирования ЖРО, оптимальным восстановителем является активированный уголь марки БАУ-А. Для оценки эффективности восстановителей в условиях восстановления в установке горизонтального типа необходимо исследовать фазовый состав образцов на промежуточных стадиях восстановления.

### **3.4. Процесс восстановления гидроксида в установке горизонтального типа**

#### **3.4.1. Ступенчатый нагрев исходной смеси**

Для анализа количественного состава фаз на промежуточных этапах процесса восстановления были приготовлены и изучены образцы с восстановителями БАУ-А и «Медисорб». Исходя из задачи получения полидисперсной смеси частиц оксидов железа, предназначенных для оптимизации процесса цементации ЖРО АЭС, был выбран режим нагрева, обеспечивающий восстановление нанодисперсного гидроксида железа до образования магнитных фаз оксидов железа и получение нескольких групп частиц: наноразмерных и субмикронных частиц (рис. 14). Образцы помещались в установку горизонтального типа (далее – установка),

нагревались до 400 °С и выдерживались в течение 1 часа. Затем температура увеличивалась до 600 °С с последующей выдержкой в течение 1 часа. При таком режиме возможно частичное спекание порошка.

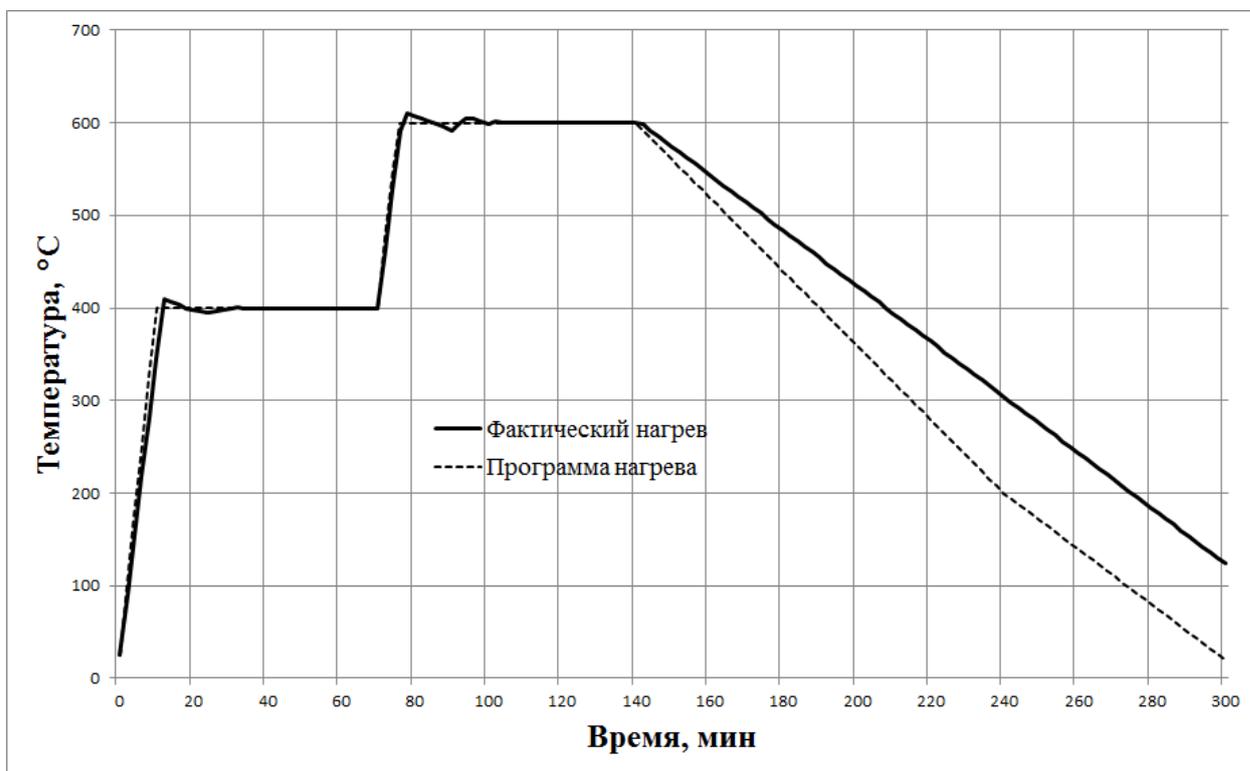


Рис. 14. Ступенчатый режим нагрева

Процесс восстановления гидроксида до магнетита протекает при большом избытке углерода [170]. Для наиболее полного протекания процесса получения магнетита были приготовлены образцы исходной смеси с активированными углями «Медисорб» и БАУ-А в различных соотношениях, превышающих стехиометрическое:

1. 50 масс.%  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  + 50 масс.% активированного угля «Медисорб»;
2. 66 масс.%  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  + 33 масс.% активированного угля «Медисорб»;
3. 50 масс.%  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  + 50 масс.% активированного угля БАУ-А;
4. 66 масс.%  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  + 33 масс.% активированного угля БАУ-А.

Увеличение содержания углерода в получаемом порошке позволяет повысить эффективность процесса кондиционирования борсодержащих ЖРО АЭС, как это показано в главе 5.

Полученные смеси нагревались в печи до 600 °С в режиме ступенчатого нагрева (рис. 14) на воздухе.

Восстановленные образцы исследовались с помощью рентгеноструктурного анализа, мессбауэровской спектроскопии, углеродного анализа и анализа удельной поверхности по методу БЭТ (табл. 6).

Таблица 6. Свойства полученных порошков оксидов железа

№	Название образца	Содержание фаз оксидов железа, масс. %			Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
		РСА / МС			
		$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
1	50% «Медисорб»	1,8 / 3,4	- / 96,6	98,2 / -	395,4±14,63
2	33% «Медисорб»	- / -	100 / 85,0	- / 15,0	218,76±7,16
3	50% БАУ-А	60,3 / 62,8	39,7 / 37,2	- / -	290,26±10,83
4	33% БАУ-А	62,6 / 61,7	37,4 / 38,3	- / -	196,07±6,74

Различие результатов вызвано несовершенством методики РФА для определения количественного содержания магнетита и маггемита в их смесях. Использование метода рентгенофазового анализа затрудняется тем, что дифракционные пики фаз маггемита и магнетита в их смесях, вследствие близких параметров кубических элементарных ячеек и структуры (обе фазы относятся к структурному типу шпинели), накладываются друг на друга.

Образцы, восстановленные с активированным углем марки БАУ-А, содержат в своем составе 38% магнитной фазы  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в то время как использование активированного угля марки «Медисорб» позволяет получить до 15% магнетита и 85% маггемита. Нагрев образцов на воздухе с использованием активированных углей показал малую эффективность процесса получения магнетита. При длительной выдержке на воздухе при температуре 600 °С преобладают процессы окисления полученного магнетита. Содержание углерода в полученных образцах варьировалось от 26-29% для образцов 2 и 4 до 47-49% для образцов 1 и 3 соответственно.

Образцы 1 и 3 имеют большую удельную поверхность, чем образцы 2 и 4, вследствие меньшего времени на спекание в первом случае. При содержании угля 50% частицы гидроксида распределены в смеси на большем расстоянии друг от друга. В таком случае спекание отдельных частиц и образование агломератов будет менее интенсивно.

Результаты показали, что при условии ступенчатого нагрева до температуры 600 °С на воздухе в установке горизонтального типа оптимальным восстановителем является активированный уголь марки «Медисорб».

#### **3.4.2. Определение содержания магнитных фаз в конечной смеси оксидов железа при восстановлении сахарозой**

Использование сахарозы в качестве восстановителя при нагревании в установке до температуры 600 °С по режиму ступенчатого нагрева в среде аргона приводит к образованию магнитных фаз оксидов железа.

Были приготовлены образцы с различным массовым содержанием сахарозы в исходной смеси: 3%, 5%, 10%, 15% и 20% (далее по тексту образцы №1, 2, 3, 4 и 5 соответственно).

Предварительно проведенный рентгенофазовый анализ образцов показал, что все образцы в той или иной мере содержали магнетит и маггемит. Наличие первой фазы подтверждало присутствие сверхструктурных отражений слабой интенсивности, которые характерны только для маггемита. Вторая фаза, магнетит, обнаруживалась по расщепленным дифракционным пикам на дальних углах. Для моделирования рентгенодифракционного спектра, содержащего две вышеупомянутые фазы, были взяты исходные значения структурных параметров из [171] и [172]. Общепринятая последовательность действий при использовании метода Ритвельда на первых этапах не подходила, т.к. в данном случае полный

рентгенодифракционный спектр описывался одной фазой — маггемитом, что не соответствовало действительности.

Поставленная цель была достигнута за счет использования следующего алгоритма. Сначала по программе WinFit по дифракционным пикам (317) были рассчитаны параметры кубических элементарных ячеек маггемита и магнетита. Выбор пика (317) обусловлен тем, что он имеет достаточную интенсивность и хорошее расщепление. По соотношению интегральных интенсивностей пиков маггемита и магнетита было оценено ориентировочное содержание обеих фаз. Далее при уточнении модельного спектра были зафиксированы рассчитанные ранее параметры элементарных ячеек обеих фаз и нулевая точка шкалы. После достижения значений взвешенных профильных факторов расходимости ( $R_{wp}$ ) около 3% поочередно уточняли параметры элементарных ячеек, а также содержание фаз, изменяемые координатные параметры атомов, тепловые факторы (в изотропном приближении) и заселенность кристаллографических позиций. Достигнутые значения  $R_{wp}$  для образцов 1 - 5 составили, соответственно, 1,94%; 2,06%; 1,99%, 1,95% и 1,90%, что свидетельствует о достоверности выбранных моделей. Графическое представление соответствия модели экспериментальным данным представлено на примере образца 1 на рис. 15.

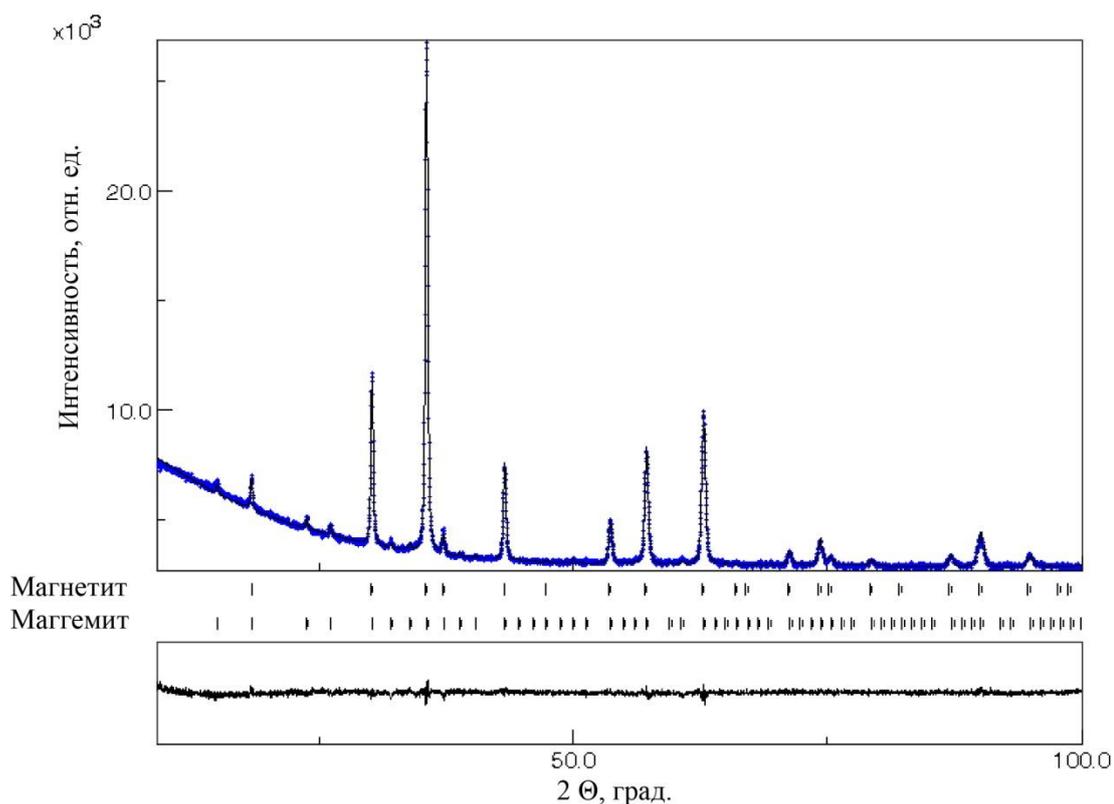


Рис. 15. Графическое представление результатов исследования для образца 1. Вертикальные линии соответствуют угловым положениям дифракционных пиков магнетита и маггемита. В нижней части рисунка показан разностный спектр

Мессбауэровские спектры образцов 1 и 5 приведены на рис. 16 с обозначением на них систем линий (секстетов) маггемита (1) и магнетита (2 и 3). Фаза магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) является ферритом со структурой обращенной шпинели с атомами трехвалентного железа расположенными в тетраэдрических и октаэдрических узлах решетки и атомами двухвалентного железа в октаэдрических узлах решетки. В магнетите стехиометрического состава, трехвалентные ионы железа находятся в тетраэдрической (А) и октаэдрической позициях (В), в то время как двухвалентные – только в октаэдрической позиции (В). Между двух- и трехвалентными атомами железа в октаэдрической позиции происходит электронный обмен, в результате которого вместо двух величин эффективных магнитных полей

характерных для двух- и трехвалентных атомов железа возникает одно усредненное магнитное поле от условной валентности  $\text{Fe}^{2.5+}$  [173, 174].

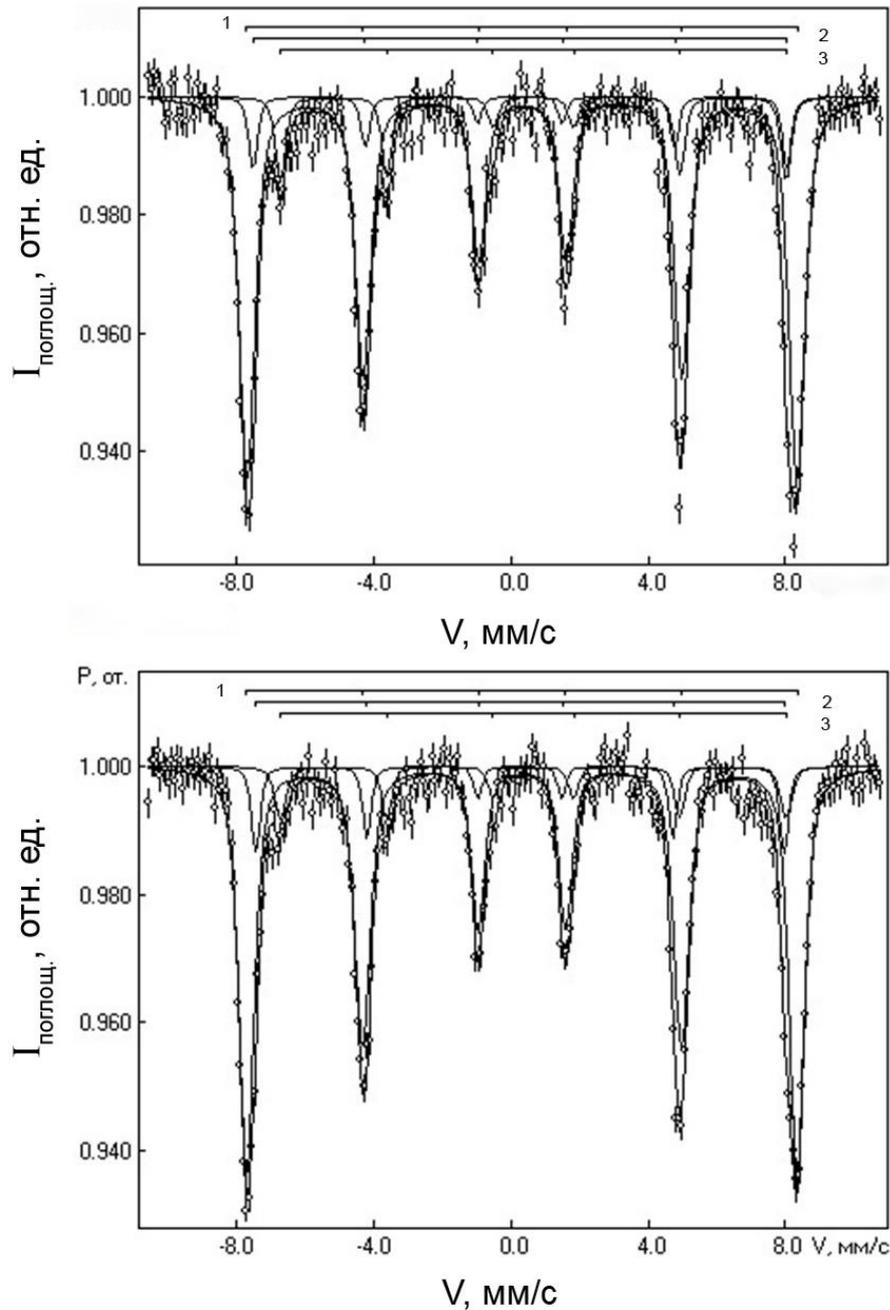


Рис. 16. Мессбауэровские спектры образцов 1 (вверху) и 5 (внизу)

В мессбауэровском спектре магнетита трехвалентным ионам железа в тетраэдрической (А) позиции соответствуют линии сверхтонкой структуры (СТС) – секстет 2 на рис. 16. Атомам железа в октаэдрической (В) позиции соответствует СТС – секстет 2 на рис.16. Низкотемпературные исследования

магнетита выявили более сложную магнитную структуру, обусловленную неэквивалентными окружениями ионов железа в тетраэдрической и октаэдрической позициях [175-178].

Маггемит относится к тому же структурному типу шпинели, в которой часть катионных позиций в октаэдрической позиции вакантна. В мессбауэровском спектре маггемита трехвалентным ионам железа в тетраэдрической (А) и октаэдрической (В) позициях соответствуют две системы линий СТС, практически неразделимые при комнатной температуре [175, 178].

Трудность мессбауэровского фазового анализа системы магнетит – маггемит заключается в том, что магнетит в ней по структуре отличается от стехиометрического, из-за наличия вакансий в октаэдрической позиции, приводящих к нарушению электронного обмена между двух- и трехвалентными атомами железа и, как следствие, к появлению, кроме одной структуры СТС с усредненным магнитным полем от условной валентности  $Fe^{2,5+}$ , еще и отдельной СТС от неспаренных трехвалентных атомов железа практически совпадающей при комнатной температуре с СТС маггемита [178-181].

Как видно из рис. 16 в спектрах образцов четко разделяются линии подспектра, относящихся к атомам железа в октаэдрической позиции магнетита (секстет 3 на рис. 16) от трудно разделимых между собой подспектров, относящихся к атомам железа в тетраэдрической позиции магнетита (секстет 2 на рис. 16) и атомам железа маггемита (секстет 1 на рис. 16). Поэтому для программной обработки была выбрана модель, основанная на параметрах спектра магнетита близкого к стехиометрии с фиксированием магнитных полей для магнетита и маггемита и ширин их линий в спектрах. Результат расчетов в указанных предположениях, приведен в таблице 7, а основанный на нем количественный анализ приведен в таблице 8.

Таблица 7. Расчет долей площадей подспектров маггемита и магнетита в полном мессбаэровском спектре образцов, в %

№№ образца и содержание сахарозы	Доли площадей подспектров: маггемита ( $S_1$ ), магнетита ( $S_{2A}$ , $S_{2B}$ и $S_{2(A+B)}$ ) в полном мессбаэровском спектре, %				Соотношение площадей $S_{2A}:S_{2B}$
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$			
	$S_1$	$S_{2(A+B)}$	$S_{2A}$	$S_{2B}$	
1 (3%)	67,72	35,28	15,72	19,56	1,00:1,24
2 (5%)	70,23	29,77	12,46	17,31	1,00:1,39
3 (10%)	68,44	31,56	13,47	18,09	1,00:1,32
4 (15%)	66,20	33,80	15,90	17,90	1,00:1,13
5 (20%)	73,54	26,46	13,58	12,88	1,00:0,95

Таблица 8. Содержание фаз маггемита и магнетита в образцах, в масс.%

№№ образца	Количества фаз, масс.%	
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
1	62,94	37,06
2	68,58	31,42
3	66,73	33,27
4	64,48	35,52
5	71,99	28,01

Анализируя результаты рентгенодифракционного исследования и мессбаэровской спектроскопии видно, что с увеличением содержания сахарозы в исходной смеси соотношение содержания маггемита и магнетита в конечных продуктах возрастает в пользу маггемита. При этом расхождения между значениями количественного содержания фаз в образцах, рассчитанные по двум методам для образцов 2-5, не превышают 3-4%, а для образца №1 составляет ~ 9%. Такие результаты, с учетом погрешностей

каждого из методов, можно считать практически одинаковыми для всех пяти экспериментальных точек. Возникающее расхождение, может быть связано, как с погрешностями каждого из выбранных методов, так и с отклонением от стехиометрии для обеих фаз.

Полученные методом мессбауэровской спектроскопии отношения площадей спектров А и В магнетита (табл. 7), существенно отличаются от практически стехиометрического, равного примерно 1,0 : 1,9 (теоретически 1,0 : 2,0). В частности, изменение соотношения валентностей атомов железа в октаэдрической позиции магнетита, приводит к появлению, не учтенного в наших расчетах, дополнительного спектра от непарных трехвалентных атомов железа. Эта позиция магнетита практически совпадает со спектром маггемита. И учет этого факта, скорее всего, уменьшит количество маггемита полученного при расчете, поскольку все эти непарные атомы трехвалентного железа в данном расчете причислены к маггемиту.

Содержание углерода в полученных образцах по данным количественного анализа составляло от 0,06% до 1,5% по массе.

Таким образом, при увеличении количества сахарозы содержание магнетита в конечной смеси снижается. Возможной причиной ингибиторного влияния сахарозы является ее способ ввода в образец в виде раствора. При сушке образца сахароза покрывает пленкой частицы гематита и их поры, что с учетом ее плавления и разложения затрудняет процесс восстановления гематита. Однако полученные результаты свидетельствуют о том, что сахароза в составе активированного угля «Медисорб» также участвует в процессе восстановления.

### **3.4.3. Линейный нагрев гидроксида железа**

Для увеличения количественного содержания магнетита в конечном продукте, а также для снижения времени на спекание частиц был использован линейный режим нагрева исходной смеси в установке со

скоростью 5 °С/мин, соответствующий режиму ДТГ. Образцы с содержанием 10 масс.% углей БАУ-А и «Медисорб» нагревались до температуры 700 °С в среде аргона с последующим охлаждением со скоростью около 3 °С/мин.

Результаты количественного анализа фазового состава образцов по методу мессбауэровской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа показали схожие результаты (табл. 9).

Таблица 9. Количественное содержание оксидных фаз железа по РСА и МС

№	Название	Количественное содержание оксидных фаз, масс. %			
		РСА		МС	
		$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
1	10% «Медисорб»	3,2	96,8	8,8	91,2
2	10% БАУ-А	48,0	52,0	47,5	52,5

Отклонение результатов по различным методам для образца №2 находится в пределах ошибки измерений и составляет не более 1,5%. Отклонение по образцу №1 составляет 5,6%, причем в сторону большего количества гематита в случае мессбауэровской спектроскопии. Это различие может быть объяснено различными принципами проведения анализа. Можно предположить, что часть гематита приобретает кристаллическую решетку магнетита, но не переходит в магнетит полностью, находясь в промежуточном состоянии маггемита. Таким образом, атом железа находится в окружении кислорода близком к соответствующему окружению в магнетите. Подобное явление носит точечный характер. В этом случае получается, что рентгеноструктурный анализ определяет данную фазу как магнетит, а мессбауэровская спектроскопия, регистрируя меньший параметр кристаллической решетки, чем рентген, определяет такую фазу как маггемит.

Результаты количественного анализа показали, что использование в качестве восстановителя активированного угля марки «Медисорб» позволяет получить до 96,8% магнетита в смеси оксидов железа, а добавка активированного угля марки БАУ-А дает лишь 52% магнетита. Содержание углерода в полученных образцах составляло 7,7% по массе.

При проведении термогравиметрического анализа процесс восстановления гематита до магнетита в случае использования угля БАУ-А завершался при 700 °С (рис. 10), в то время как в случае с углем «Медисорб» данный процесс прошел лишь наполовину.

Отличие условий процесса восстановления в установке от условий ДТГ анализа состояло в массе навесок и характере среды в реакторе печи. Масса образцов, загружаемых в реактор установки, составляла 2-10 г, что соответствует толщине слоя навески 10-30 мм, в то время как при ДТГ анализе масса навесок не превышала 240 мг, а толщина слоя образцов – не более 3 мм. ДТГ проводили в изолированном объеме таким образом, что все продукты реакции находились в реакторе в течение всего процесса восстановления, в то время как установка снабжена системой непрерывного подвода и отвода газа, что создает внутри реактора динамическую атмосферу движущегося газа. При максимальном расходе газа 90 л/ч данный режим обеспечивает вытеснение из реактора продуктов восстановления. Данные технологические особенности объясняют различие полноты протекания процессов восстановления в установке и в случае ДТГ анализа.

Результаты ДТГ в совокупности с результатами рентгеноструктурного и мессбауэровского анализов позволяют подтвердить вывод о том, что значительную роль в процессе восстановления играют органические добавки, используемые в качестве связующих компонентов в активированном угле.

### 3.5. Исследование морфологии оксидов железа

Исследование образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии показало, что порошки оксидов железа представляют собой агломераты, состоящие из плотно агрегированных наноразмерных частиц (рис. 17). Агломераты частиц имеют форму остроугольных «сколов» размерами от 1 до 6 мкм, в то время как агрегаты имеют округлую форму и размеры от 60 до 120 нм.

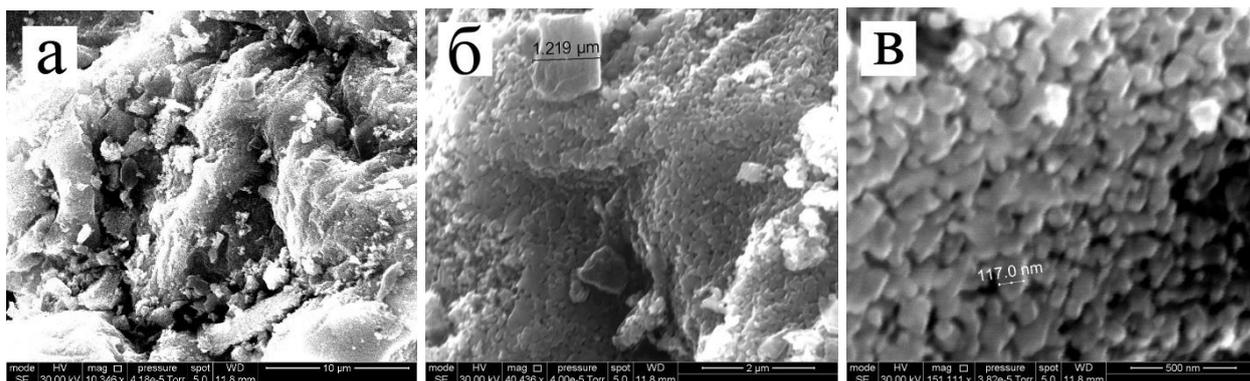


Рис. 17. Иерархическая структура порошков оксидов железа

Морфология частиц, полученных при температуре 600 – 700 °С с различным соотношением компонентов исходной смеси и с использованием различных марок активированного угля, имеет схожий характер (рис. 18)

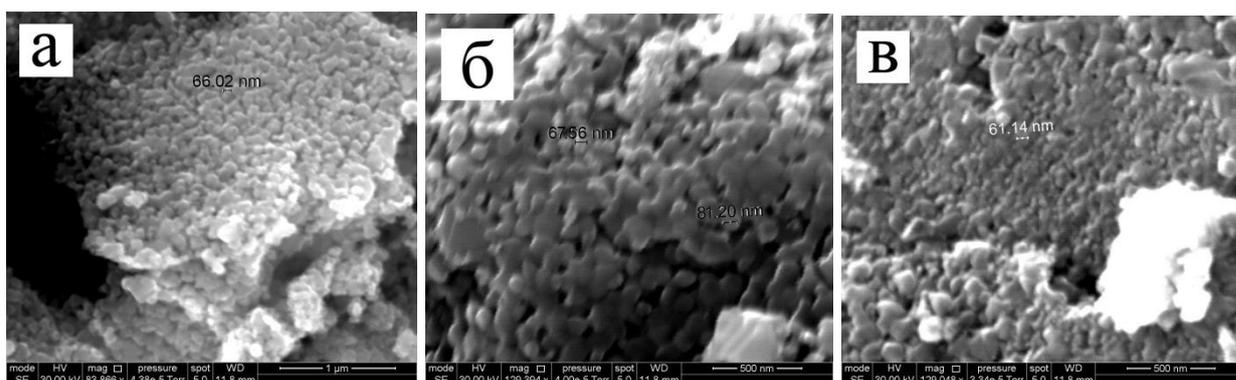


Рис. 18. Структура поверхности порошков оксидов железа: а – образец «10% Медисорб» (700 °С; аргон); б – образец «10% БАУ-А» (700 °С; аргон); в – образец «33% Медисорб» (400 °С, 600 °С; воздух)

Образцы имеют губчатую структуру поверхности агломератов. Высокие значения удельной поверхности образцов говорят о высокой пористости агломератов и агрегатов. Размер пор составляет около 10 нм (рис. 18б). Спекание частиц происходит как за счет температурного воздействия, так и за счет влияния большой поверхностной энергии частиц.

Подобная иерархическая структура наблюдается по всей поверхности образцов оксидов железа (рис. 19).

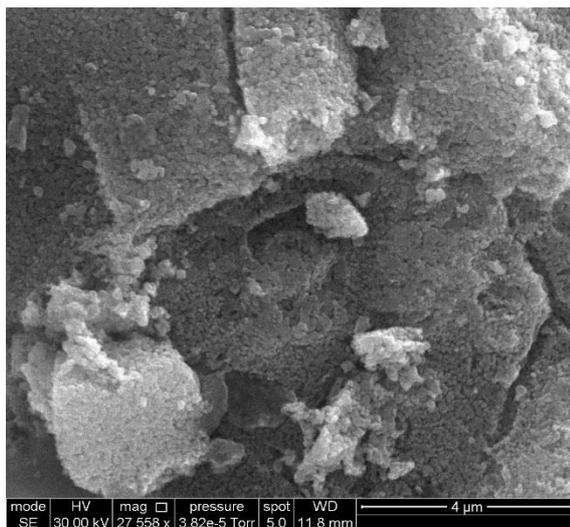


Рис. 19. Поверхность порошка оксида железа

Навески полученных порошков оксидов железа помещались в дистиллированную воду и обрабатывались ультразвуком в течение 20 мин. После обработки на дне оставалось около 80% частиц оксида. Надосадочная жидкость методом декантации была перенесена в отдельную колбу для последующего анализа. Полученная суспензия исследовалась при помощи метода динамического рассеяния света (ДРС). Для анализа морфологии частиц оксида железа суспензия высушивалась на подложке и помещалась в сканирующий электронный микроскоп.

Результаты динамического светорассеяния приведены на рис. 20-22.

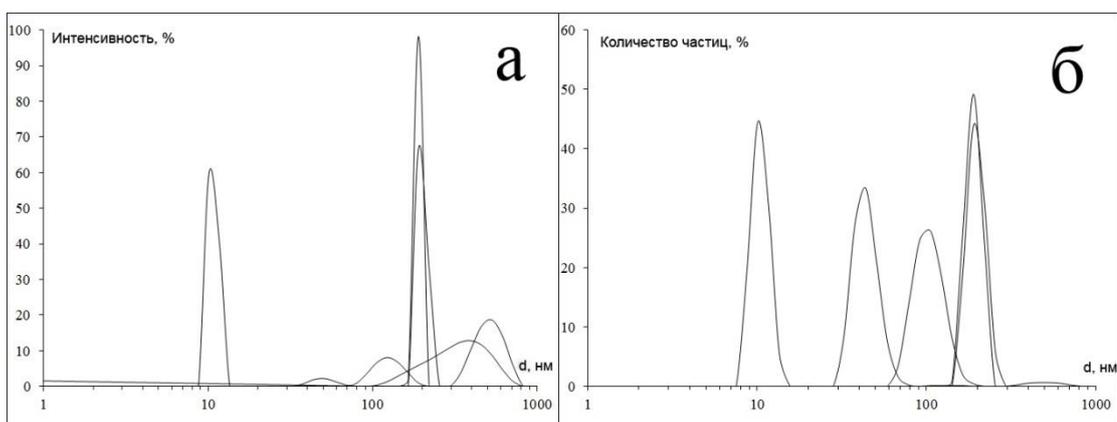


Рис. 20. Распределение частиц оксида железа образца «10% Медисорб» (700 °С; аргон) по размерам: а – с учетом интенсивности сигнала, б – с учетом количества частиц

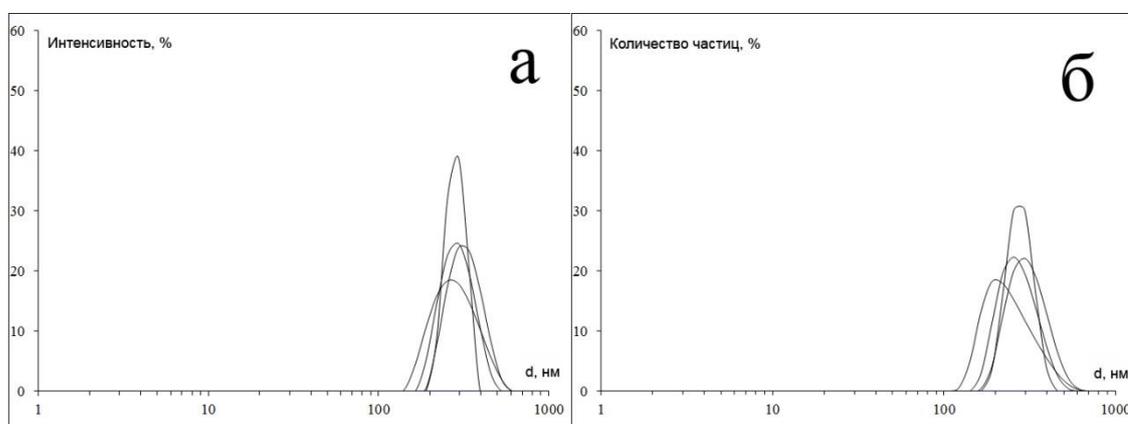


Рис. 21. Распределение частиц оксида железа образца «10% БАУ-А» (700 °С; аргон) по размерам: а – с учетом интенсивности сигнала, б – с учетом количества частиц

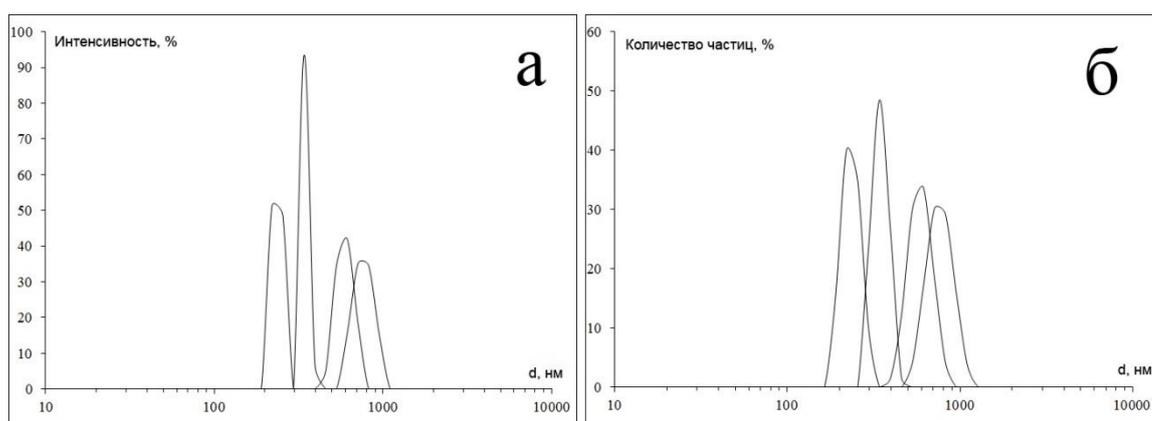


Рис. 22. Распределение частиц оксида железа образца «33% Медисорб» (400 °С, 600 °С; воздух) по размерам: а – с учетом интенсивности сигнала, б – с учетом количества частиц

На графике относящимся к образцу с углем марки «Медисорб» (рис. 20) видны пики, соответствующие частицам размером 10, 40, 100, 200 нм, а также небольшое количество частиц размером около 500 нм. Образец, полученный с углем марки БАУ-А (рис. 21) содержит частицы размером от 150 до 400 нм. Третий образец (уголь марки «Медисорб») имеет в своем составе группы частиц размером 230, 350, 600 и 800 нм (рис. 22). Наличие частиц 10 и 40 нм (рис. 20) подтверждает предположение о том, что в составе порошков оксидов железа присутствуют неустойчивые агрегаты наночастиц.

Частицы трех образцов, полученные высушиванием надосадочной жидкости представлены на рис. 23.

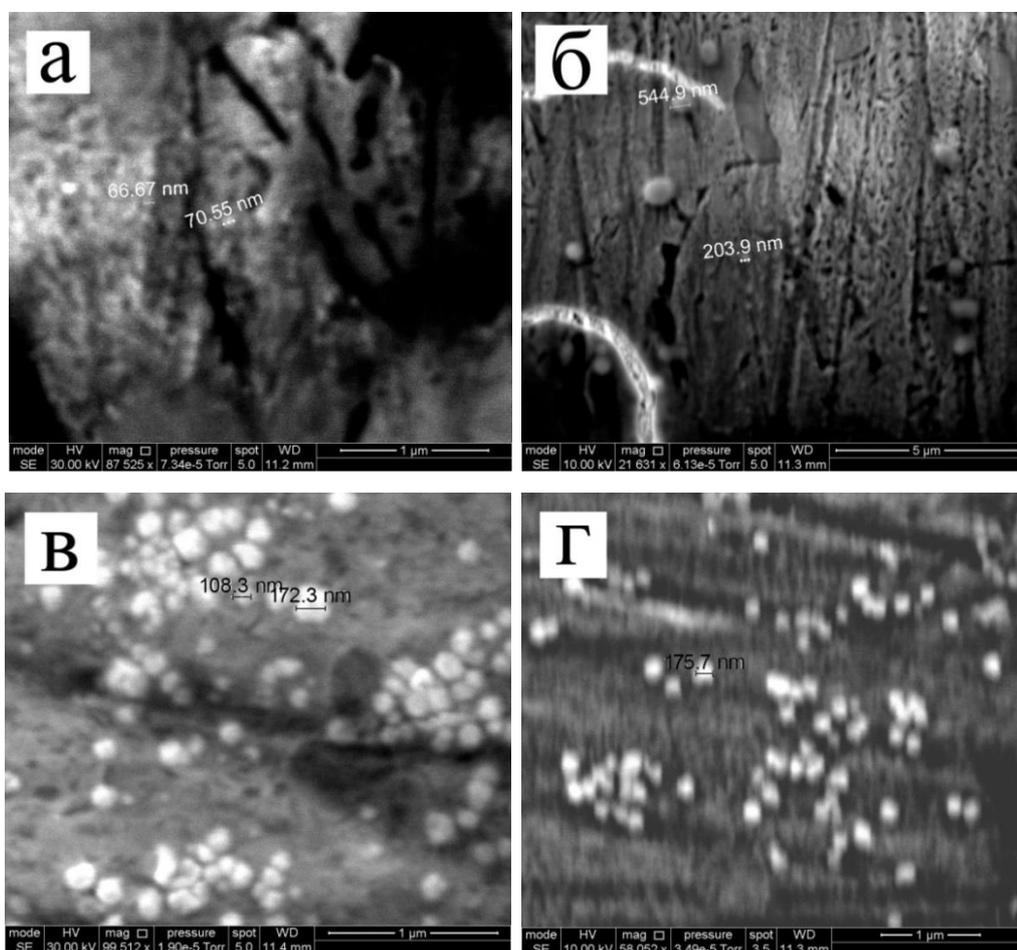
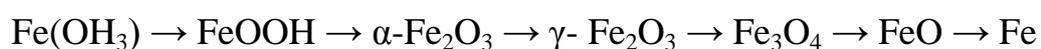


Рис. 23. Частицы оксидов железа, полученные высушиванием надосадочной жидкости: а, б – образец «10% Медисорб» (700 °С; аргон); в – образец «10% БАУ-А» (700 °С; аргон); г – образец «33% Медисорб» (400 °С, 600 °С; воздух)

На снимках видны отдельные агрегаты частиц размерами от 65 до 550 нм, что подтверждает данные ДРС.

### 3.6. Выводы по главе 3

Исследование процесса восстановления нанодисперсного гидроксида железа углеродом и количественный анализ промежуточных продуктов реакции подтвердили принцип последовательных превращений, предложенный академиком А.А. Байковым для рудного сырья, и в случае восстановления наноразмерного сырья углеродом:



Установлено, что увеличение дисперсности исходных компонентов позволяет снизить температуру начала процесса восстановления по сравнению с восстановлением грубодисперсного рудного сырья, которое начинается при 700 °С. Использование в качестве исходного сырья нанодисперсного гидроксида железа и активированного угля с высокоразвитой поверхностью позволило снизить температуру начала образования магнитных фаз оксидов железа до 400 °С.

Исследование воздействия различных композиций углерода на процесс восстановления наноразмерного гидроксида железа показало преимущество активированного угля «Медисорб», представляющего собой смесь высокодисперсного угля и органических добавок (таких как сахароза и крахмал), оказывающих существенное влияние на процесс получения магнитных фаз оксидов железа.

Применение метода Ритвельда в сочетании с расчетом параметров элементарных ячеек кристаллической решетки и предварительной оценкой массовых долей магнетита и маггемита позволяет установить количественное содержание компонентов в смеси магнетит-маггемит по данным рентгеноструктурного анализа. Данная методика применялась для контроля фазового состава получаемого продукта и корректировки условия синтеза.

Восстановлением наноразмерного гидроксида железа получены смеси магнитных фаз оксидов железа, содержащие магнетит с осажденным на поверхности частиц углеродом. Удельная поверхность полученных порошков достигает 395 м<sup>2</sup>/г. Образцы оксидов железа содержат группы частиц размерами 10-80 нм, собранные в неустойчивые, частично спеченные агломераты размером от 1 до 6 мкм и более крупные частицы: 200 – 500 нм. Линейный нагрев позволяет получить порошки необходимой полидисперсности, требуемые для цементных компаундов борсодержащих ЖРО АЭС.

## Глава 4. СРАВНЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА ВОДОРОДОМ И ТВЕРДЫМ УГЛЕРОДОМ

### 4.1. Процесс восстановления гидроксида железа газообразным водородом

Исследование процесса фазовых превращений нанодисперсного гидроксида железа, восстанавливаемого в водороде, проводилось методом дифференциальной термогравиметрии искусственно полученного и высушенного гидроксида железа. Измерения проводились на установке TAG 24 «СЕТАРАМ» в режиме линейного нагрева со скоростью 5 °С/мин в статической атмосфере водорода. Масса навески составляла 140-200 мг.

На рисунке 24 приведена температурная зависимость скорости уменьшения массы образца нанодисперсного гематита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , полученная при линейном нагреве до 1000 °С в водороде. Суммарное уменьшение массы образца при конечной температуре нагрева 1000 °С составляет 28,6%.

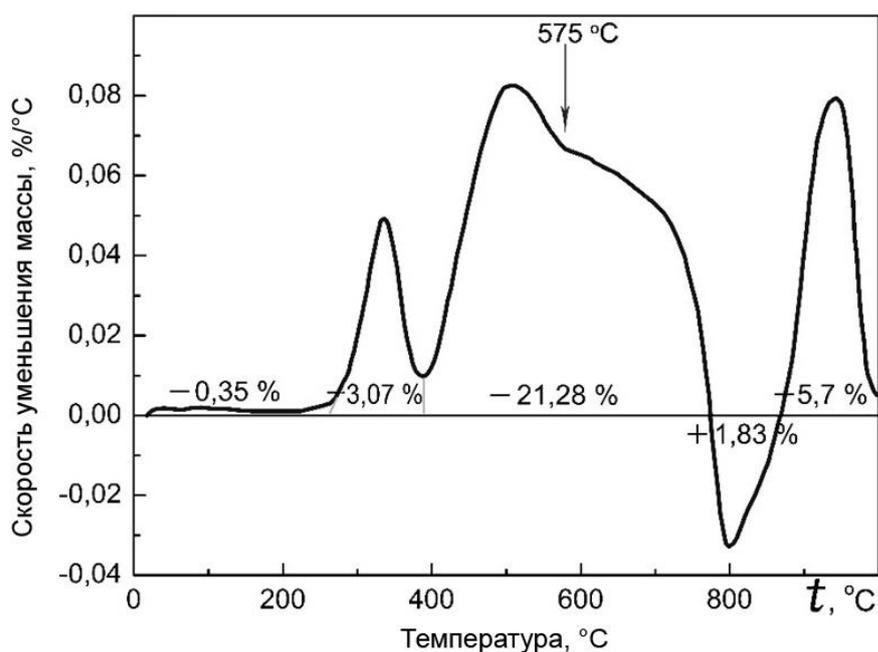


Рис. 24. Температурная зависимость скорости уменьшения массы образца сухого нанодисперсного гематита при линейном нагреве до 1000 °С в водороде. Цифры на интервалах соответствуют убыли или приросту массы в % от ее исходного значения

Взаимодействие водорода с оксидами железа выше 570 °С происходит последовательно по реакциям (1) – (3):



Однако ниже температуры 570 °С фаза вюстит (FeO) термодинамически неустойчива и отсутствует на диаграмме равновесия фаз в системе  $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$  (рис. 25). Именно поэтому в этой области протекает реакция (4):

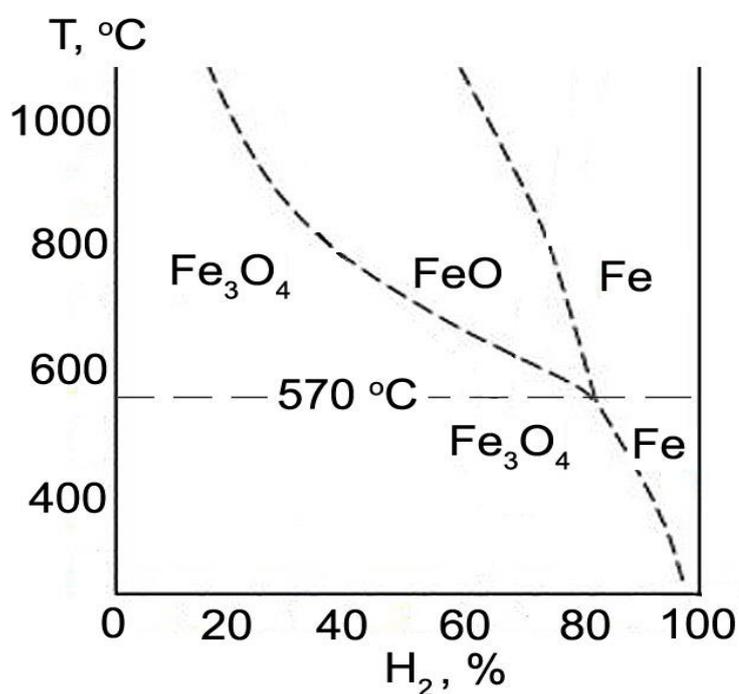


Рис. 25. Диаграмма равновесия железосодержащих фаз с паро-водородной смесью газов при суммарном давлении 100 кПа

На рис. 24 первый пик термограммы наблюдается в интервале температур 250 – 390 °С. Массовые потери на первом этапе (соответствующие площади пика) составляют 3,07%, что хорошо согласуется с расчетным значением потерь в 3,3% по реакции (1). Таким образом, в водороде до 390 °С весь гематит переходит в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Выше 390 °С на рис. 24 наблюдается пик, который при дальнейшем нагреве образца заканчивается изломом ДТГ кривой при температуре ~575 °С. На этом этапе оксид Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в полном соответствии с термодинамикой (рис. 25) восстанавливается до металлического железа по реакции (4). К моменту излома, т.е. при температуре ~575 °С, образец содержит 41% Fe и 59% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

После излома оставшийся (еще не восстановленный) магнетит переходит в устойчивую новую фазу (FeO) по реакции (2). Расчеты показали, что к ~640 °С весь оставшийся магнетит будет восстановлен до FeO. Выше этой температуры восстановление вюститита должно идти по реакции (3), что должно сопровождаться пиком на ДТГ кривой подобным последнему пику на рис. 24. Однако тигель с образцом находится непосредственно внутри графитового нагревателя установки, который оказывает влияние на процессы восстановления образца при температуре свыше 650 °С. Главным образом влияние побочных реакций проявляется в интервале температур 700 – 900 °С несвойственным данному процессу приростом веса образца, в отличие от весовых потерь на всех стадиях восстановления. Причина увеличения веса образца состоит в том, что углерод в составе нагревателя при реакции с парами воды образует молекулы СО в газовой фазе, которые согласно следующей реакции:



могут образовывать молекулы углерода и углекислого газа.

Нанодисперсное металлическое железо выступает в роли катализатора реакции (5), способствуя осаждению сажистого углерода на поверхности частиц, что объясняет рост массы образца свыше 700 °С.

В ИМЕТ РАН был разработан способ низкотемпературного водородного восстановления нанодисперсного гидроксида железа [74]. Двухстадийный химико-металлургический способ с использованием водорода в качестве восстановителя применялся для получения нанодисперсных порошков

железа [75-79]. В качестве исходного сырья использовался искусственно полученный гидроксид железа с удельной поверхностью  $50 \text{ м}^2/\text{г}$  и средним размером частиц 15 нм. Процесс низкотемпературного водородного восстановления проводился на установке с вертикальным расположением реактора (Патент РФ №2058223 от 20.04.1996). Схема установки приведена на рисунке 26. Свежеприготовленный гидроксид железа загружается в сыром виде в реактор 1, снабженный газопроницаемой рубашкой 2. Реактор помещается в печь 3. В нижней конусной части реактора расположен патрубок 4, который осуществляет подачу восстановительного газа через рубашку в реактор. Печь обеспечивает нагрев реактора и восстановительного газа до температуры  $350 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$ . В процессе восстановления осуществляется сбор выделяющейся воды в сборнике 5. Нижняя часть реактора также оснащена патрубком 6 для вывода отработанных восстановительных газов. В верхней части реактора крепится теплоизолированный контейнер 7, который заполняется гидроксидом железа. Контейнер снабжен патрубком 8 для вывода отработанных восстановительных газов и регулятором 9 величины газового потока через контейнер. В реакторе располагается объемная сетка 10 и термопара 11. Отработанные восстановительные газы поступают через патрубки в систему регенерации газов. Конечный уровень готовой продукции отмечен линией 12.

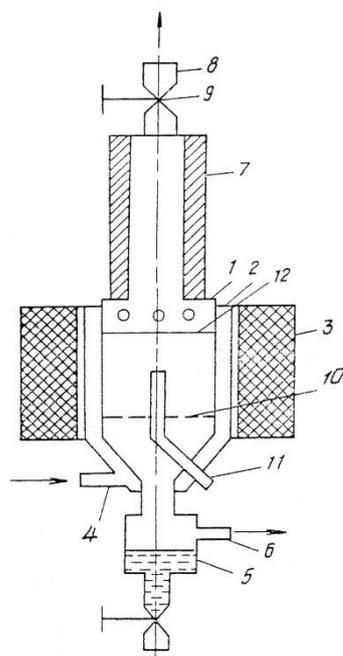
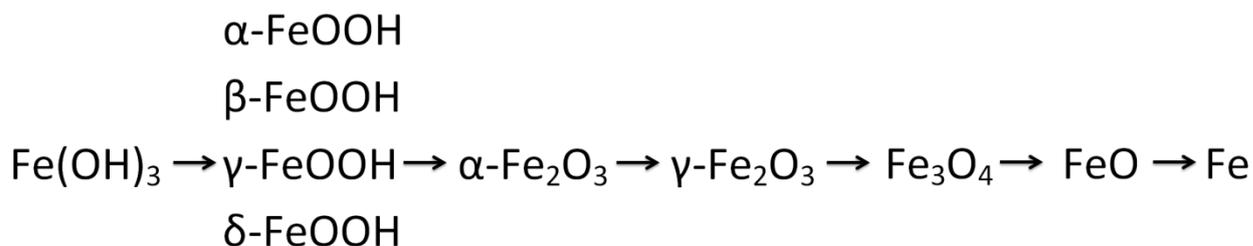


Рис. 26. Схема установки для низкотемпературного водородного восстановления гидроксидов металлов

Данный способ позволяет получать порошки железа с удельной поверхностью  $95 \text{ м}^2/\text{г}$  и средним размером частиц  $20 \text{ нм}$ . Выдержка в течение 10 часов обеспечивает получение нанопорошков с содержанием  $\alpha$ -железа до 98% с адсорбированным на поверхности частиц водородом. Получаемые порошки пиррофорны и требуют пассивации.

Исследование процесса восстановления наноразмерного гидроксида железа в установке вертикального типа проводилось с помощью мессбауэровского анализа промежуточных продуктов реакции. Результаты исследований показали, что во время восстановления оксидов железа химические превращения совершаются последовательно, проходя все химические соединения, которые могут существовать в данной системе, что подтверждает принцип последовательных превращений, предложенный академиком А.А. Байковым и в случае восстановления наноразмерного сырья [82]:



В процессе исследования структур, образующихся при водородном восстановлении наноразмерного гидроксида железа [79] были выявлены количественные составы промежуточных продуктов реакции восстановления. При выдержке исходного сырья в потоке водорода при температуре 400 °С в течение 2 часов смесь имела следующий состав: 80% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 10% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 10% α-Fe. Таким образом, для получения смеси оксидов железа с высоким содержанием магнетита методом низкотемпературного водородного восстановления достаточно выдерживать гидроксид железа в течение 2 часов.

#### **4.2. Сравнение процессов восстановления нанодисперсного гидроксида железа водородом и твердым углеродом**

Загрузка гидроксида в реактор печи в сыром виде сокращает время этапа подготовки исходного сырья для процесса восстановления водородом вследствие отсутствия сушки и измельчения гидроксида железа в отличие от процесса подготовки сырья при углеродном восстановлении (табл. 10). Таким образом, процесс приготовления исходного сырья при водородном восстановлении занимает 1 час, а в случае восстановления твердым углеродом – 5 часов. Процесс водородного восстановления включает в себя выдержку исходного сырья при температуре 400 °С в течение 2 часов, с последующим охлаждением полученного порошка и процессом пассивации. Остывание оксида железа, полученного методом углеродного восстановления, длится 3 часа, что объясняется более высокой температурой восстановления (700 °С).

Длительность полного производственного цикла при восстановлении углеродом составляет 10 часов, а при восстановлении водородом – 5 часов.

Таблица 10. Сравнение длительности этапов процесса восстановления

Наименование этапа		Восстановление углеродом	Восстановление водородом
Подготовка исходного сырья	Приготовление $\text{Fe}(\text{OH})_3$	1 ч	1 ч
	Сушка $\text{Fe}(\text{OH})_3$	3 ч	-
	Измельчение и смешение компонентов	1 ч	-
Восстановление	Нагрев	2 ч	2 ч
	Остывание	3 ч	2 ч
Длительность производственного цикла:		10 ч	5 ч

Организация процесса производства порошков оксидов железа в лабораторных условиях позволяет спланировать операции по получению конечного продукта таким образом, что во время процесса восстановления, который занимает 5 часов в случае восстановления углеродом, будет проходить параллельно с процессом подготовки исходного сырья, который также длится 5 часов. Таким образом, технологический цикл получения порошка оксидов железа углеродным восстановлением составляет 5 часов, а в случае восстановления водородом – 4 часа.

Реакторы печей позволяют загрузить одинаковое количество навески исходного сырья – 400 г. При водородном восстановлении выход конечного продукта составляет 72,5%, а процесс восстановления твердым углеродом позволяет получать конечный продукт в количестве 91% от массы исходной смеси.

Процесс восстановления гидроксида железа углеродом в печи горизонтального типа протекает при температурах 400–700 °С в токе аргона или на воздухе. Регулирование условий протекания процесса восстановления позволяет получать порошки оксидов железа с содержанием магнетита до 91% по массе с удельной поверхностью от 150 до 390 м<sup>2</sup>/г. Углерод, осажденный на поверхности частиц оксидов железа выступает в роли стабилизатора и препятствует окислению полученного магнетита до гематита и маггемита. В главе 5 будет показано положительное влияние наличия углерода в конечной смеси на такие показатели растворов ЖРО как рН и электропроводность, которые в свою очередь характеризуют реакционную способность растворов.

Процесс восстановления твердым углеродом позволяет, варьируя параметрами процесса, получать полидисперсные порошки оксидов железа, содержащие наночастицы, субмикронные и микронные фракции, что необходимо для наиболее эффективного протекания процесса цементации борсодержащих ЖРО. Методом низкотемпературного водородного восстановления получают нанодисперсный порошок оксидов железа. Таким образом, в рамках поставленной задачи для получения полидисперсного порошка оксидов железа необходимо либо увеличение температуры восстановления, что приведет к повышению затрат на производство, либо последующее добавление крупнодисперсной фракции материала в состав конечной смеси, пригодной для использования в процессе цементации борсодержащих ЖРО.

Работа с водородом в лабораторных условиях требует особых мер безопасности. Установка для получения порошка оксидов железа методом низкотемпературного водородного восстановления должна находиться в отдельном боксе с принудительной вентиляцией. На выходе системы отвода отработанного газа необходимо наличие дожигающего устройства. Лабораторное помещение должно быть оборудовано системой вентиляции с

вытяжкой из верхней зоны, а также датчиками газа и системой оповещения об утечках газов. Баллоны с водородом должны находиться в местах с естественной вентиляцией. Электрооборудование, находящееся в помещении с установкой по восстановлению должно быть смонтировано во взрывобезопасном исполнении. Работа с оборудованием, использующим водород, требует наличия необходимой квалификации персонала.

### **4.3. Техничко-экономические показатели процессов восстановления гидроксида железа**

#### Расчет себестоимости получения порошка оксида железа в лабораторных условиях восстановлением твердым углеродом

За один технологический цикл получают 364 г порошка. Масса загрузки исходной смеси в реакторе составляет 400 г. Для расчета принято, что установка работает 250 дней в году. За одну смену производится 2 цикла получения порошка оксида железа.

1. Для получения 360 г гидроксида железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  требуется 540 г хлорного железа  $\text{FeCl}_3$  и 2,52 л гидроксида аммиака.

Стоимость 1 кг  $\text{FeCl}_3$  – 100 руб.

Стоимость 1 л  $\text{NH}_4\text{OH}$  – 55 руб.

Следовательно, стоимость 360 г  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  составляет:

$$C_r = 100 \cdot 0,54 + 55 \cdot 2,52 = 193 \text{ руб.}$$

Для производства 364 г порошка требуется 360 г  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  стоимостью 193 руб. и 40 г активированного угля.

Стоимость активированного угля составляет 1000 руб. за 1 кг.

Стоимость аргона: 124 руб./м<sup>3</sup>.

Стоимость пустого баллона: 1200 руб.

Количество аргона в баллоне объемом 40 л.:  $6,3 \text{ м}^3 = 6300 \text{ л.}$

Стоимость 6,3 м<sup>3</sup> аргона составляет 780 руб. А стоимость 1 л аргона: 0,124 руб.

Количество циклов, производимое на одном баллоне:  $\frac{6300 \text{ л}}{90 \frac{\text{л}}{\text{ч}} \cdot 2 \text{ ч}} = 35$

Стоимость аргона, используемого на 1 цикл, без учета стоимости самого баллона, составляет: 180 л · 0,124 руб./л = 22 руб.

Следовательно, стоимость материалов для производства 364 г порошка оксида железа составляет:

$$C_M = 193 + 1000 \cdot 0,04 + 22 = 255 \text{ руб.}$$

2. Мощность пилотной установки по паспорту – 2,5 кВт.

Мощность сушильного шкафа – 2,5 кВт.

Мощность мельницы – 1,1 кВт.

Стоимость 1 кВт/ч – 3,9 руб.

Стоимость электроэнергии, затраченной на один цикл, составит:

$$C_э = (2,5 \cdot 5 + 1,1 \cdot 1) \cdot 3,9 = 53 \text{ руб.}$$

3. Амортизация рассчитана по следующей формуле:

$$A = \frac{K - N}{K \cdot H} \cdot 100\% ,$$

где К – первоначальная стоимость установки, N – ликвидационная стоимость, H – срок службы установки.

$$A = \frac{750\,000 - 100\,000}{750\,000 \cdot 10} \cdot 100\% = 8,7\%$$

от первоначальной стоимости в год, или 65 250 руб.

При расчёте на один цикл:

$$\frac{65\,250}{250 \cdot 2} = 130 \text{ руб.}$$

4. На установке работает 2 оператора с окладом по 30 000 руб./мес.

Заработная плата за год составит 60 000 · 12 = 720 000 руб.

На один цикл:

$$З = \frac{720\,000}{250 \cdot 2} = 1\,440 \text{ руб.}$$

Общие затраты на один цикл составляют:

$$P_{\text{общ}} = 255 + 53 + 130 + 1\,440 = 1\,878 \text{ руб.}$$

При расчете на 1 г порошка оксида железа:

$$C = \frac{1\,878}{364} = 5,16 \text{ руб./г.}$$

В таблицах 11, 12 приведены стоимость исходных материалов и ежегодные расходы на получение полидисперсного порошка оксидов железа методом твердофазного углеродного восстановления.

Таблица 11. Расчет стоимости исходных материалов для производства порошка оксида железа

№	Наименование загружаемого компонента	Кол-во	Цена	Масса конечного продукта, г
1	Хлорид железа FeCl <sub>3</sub>	0,54 кг	100 руб./кг	364
2	Водный раствор аммиака NH <sub>4</sub> OH (25%)	2,52 л	55 руб./л	
3	Активированный уголь	0,04 кг	1000 руб./кг	
4	Аргон	270 л	0,124 руб./л + баллон 1200 руб.	

Таблица 12. Ежегодный расход и стоимость основных видов сырья, материалов, энергоресурсов, затрат на амортизацию, з/п сотрудников

№	Наименование сырья и энергоресурсов	Ед. изм. (в год)	Норма расхода (в год)	Цена, руб.
1	Хлорид железа FeCl <sub>3</sub>	кг	270	27 000
2	Водный раствор аммиака NH <sub>4</sub> OH (25%)	л	1260	69 300

3	Активированный уголь	кг	20	20 000
4	Аргон	л	135 000	16 740
5	Электрoэнергия	кВт/час	6 800	26 520
6	Амортизация оборудования	руб.	8,7%	65 250
7	Заработная плата сотрудников	руб.		720 000

Расчет себестоимости получения порошка оксида железа в лабораторных условиях восстановлением водородом

За один технологический цикл получают 290 г порошка. Масса загрузки исходной смеси в реакторе составляет 400 г. Для расчета принято, что установка работает 250 дней в году. За одну смену производится 2 цикла получения порошка оксида железа.

1. Для получения 400 г гидроксида железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  требуется 600 г хлорного железа  $\text{FeCl}_3$  и 2,8 л раствора аммиака.

Стоимость 1 кг  $\text{FeCl}_3$  – 100 руб.

Стоимость 1 л  $\text{NH}_4\text{OH}$  – 55 руб.

Следовательно, стоимость 400 г  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  составляет:

$$C_r = 100 \cdot 0,6 + 55 \cdot 2,8 = 214 \text{ руб.}$$

Максимальный расход водорода на установке 90 л/час. Для процесса восстановления в течение 2 часов потребуется 180 л.

Стоимость водорода: 113 руб./м<sup>3</sup>.

Стоимость пустого баллона: 1200 руб.

Количество водорода в баллоне объемом 50 л.: 7,88 м<sup>3</sup>.

Стоимость 7,88 м<sup>3</sup> водорода составляет 900 руб., а стоимость 1 л водорода: 0,11 руб.

Количество циклов, производимое на одном баллоне:  $\frac{7880}{180} = 43,78$

Стоимость водорода, используемого на 1 цикл, без учета стоимости самого баллона, составляет:  $180 \text{ л} \cdot 0,11 \frac{\text{руб.}}{\text{л}} = 19,8 \text{ руб.}$

Стоимость аргона:  $124 \text{ руб./м}^3$ .

Стоимость пустого баллона:  $1200 \text{ руб.}$

Количество аргона в баллоне объемом  $40 \text{ л.}$ :  $6,3 \text{ м}^3 = 6300 \text{ л.}$

Стоимость  $6,3 \text{ м}^3$  аргона составляет  $780 \text{ руб.}$ , а стоимость  $1 \text{ л}$  аргона –  $0,124 \text{ руб.}$

Количество циклов, производимое на одном баллоне:  $\frac{6300 \text{ л}}{90 \frac{\text{л}}{\text{ч}} \cdot 2 \text{ ч}} = 35$ .

Стоимость аргона, используемого на 1 цикл, без учета стоимости самого баллона, составляет:  $180 \text{ л} \cdot 0,124 \frac{\text{руб.}}{\text{л}} = 22,2 \text{ руб.}$

Следовательно, стоимость материалов для производства  $290 \text{ г}$  порошка оксида железа составляет:

$$C_m = 214 + 19,8 + 22,2 = 256 \text{ руб.}$$

2. Мощность пилотной установки по паспорту –  $2,5 \text{ кВт.}$

Стоимость  $1 \text{ кВт/ч}$  –  $3,9 \text{ руб.}$

Стоимость электроэнергии, затраченной на один цикл, составит:

$$C_э = 2,5 \cdot 2 \cdot 3,9 = 19,5 \text{ руб.}$$

3. Амортизация основных средств рассчитана по следующей формуле:

$$A = \frac{K - N}{K \cdot H} \cdot 100\%,$$

где  $K$  – первоначальная стоимость установки,  $N$  – ликвидационная стоимость,  $H$  – срок службы установки.

$$A = \frac{750\,000 - 100\,000}{750\,000 \cdot 10} \cdot 100\% = 8,7\%$$

от первоначальной стоимости в год, или  $65\,250 \text{ руб.}$

При расчёте на один цикл:

$$A_{\text{ц}} = \frac{65\,250}{250 \cdot 2} = 130,5 \text{ руб.}$$

4. На установке работает  $2$  оператора с окладом по  $30\,000 \text{ руб./мес.}$

Заработная плата за год составит  $60\,000 \cdot 12 = 720\,000$  руб.

На один цикл:

$$Z_{\text{ц}} = \frac{720\,000}{250 \cdot 2} = 1\,440 \text{ руб.}$$

Общие затраты на один цикл составляют:

$$P_{\text{общ}} = 256 + 19,5 + 130,5 + 1\,440 = 1\,846 \text{ руб.}$$

При расчете на 1 г порошка оксида железа:

$$C = \frac{1\,846}{290} = 6,37 \text{ руб./г.}$$

В таблице 13 и 14 приведены стоимость исходных материалов и ежегодные расходы на получение наноразмерного порошка оксидов железа методом низкотемпературного водородного восстановления.

Таблица 13. Расчет стоимости исходных материалов для производства порошка оксида железа

№	Наименование загружаемого компонента	Кол-во	Цена	Масса конечного продукта, г
1	Хлорид железа FeCl <sub>3</sub>	0,54 кг	100 руб./кг	290
2	Водный раствор аммиака NH <sub>4</sub> OH (25%)	2,52 л	55 руб./л	
3	Аргон	270 л	0,124 руб./л + баллон 1200 руб.	
4	Водород	180 л	0,11 руб./л + баллон 1200 руб.	

Таблица 14. Ежегодный расход и стоимость основных видов сырья, материалов, энергоресурсов, затрат на амортизацию, з/п сотрудников

№	Наименование сырья и энергоресурсов	Ед. изм. (в год)	Норма расхода (в год)	Цена, руб.
1	Хлорид железа FeCl <sub>3</sub>	кг	300	30 000

2	Водный раствор аммиака NH <sub>4</sub> OH (25%)	л	1 400	77 000
3	Аргон	л	90 000	12 260
4	Водород	л	90 000	11 100
7	Электрoэнергия	кВт/час	2 500	9 750
6	Амортизация оборудования	руб.	8,7%	65 250
5	Заработная плата сотрудников	руб.		720 000

Сравнение производительности процессов получения порошка оксидов железа методом восстановления водородом и твердым углеродом

За одну смену каждый из методов получения позволяет провести по 2 цикла. Количество порошка, получаемого за 1 смену, составляет 728 г в случае использования процесса восстановления твердым углеродом и 580 г в случае водородного восстановления.

При условии работы операторов в одну смену на установке в течение 250 дней в году возможно получать 182 кг полидисперсного порошка оксида железа в год методом твердофазного углеродного восстановления. Метод низкотемпературного водородного восстановления при тех же условиях обеспечивает получение 145 кг наноразмерного порошка оксида железа в год.

Сравнительная характеристика показателей работы двух процессов представлена в таблице 15.

Таблица 15. Показатели работы двух процессов

Показатель	Восстановление твердым углеродом	Водородное восстановление
Производственный цикл, ч	10	5
в том числе, длительность процесса восстановления, ч	5	4
Выход конечного продукта за один цикл, г	364	290
Количество продукта, получаемого в год, кг	182	145
Себестоимость продукта, получаемого в лабораторных условиях, руб./г	5,2	6,4

#### 4.4. Выводы по главе 4

Расчеты показали, что себестоимость порошка, полученного в лабораторных условиях водородным восстановлением, составляет 6,4 руб./г, в то время как себестоимость продукта при углеродном восстановлении – 5,2 руб./г.

Работа с водородом в лабораторных условиях требует особых мер безопасности, включающих в себя использование отдельного бокса под установку для получения нанодисперсного порошка с принудительной вентиляцией, наличие системы дожигания отработанного газа, установку датчиков газа и системы оповещения об утечках газов. Работа с оборудованием, использующим водород, требует наличия необходимой квалификации персонала. Данные факторы существенно усложняют процесс получения конечного продукта и увеличивают затраты на производство.

Процесс углеродного восстановления гидроксида железа производительнее способа водородного восстановления в 1,3 раза, что объясняется выходом большего количества материала за один цикл. Разработанным методом восстановления гидроксида железа твердым

углеродом на лабораторной установке можно получать до 182 кг готового продукта в год.

Углерод, выступающий в качестве восстановителя, осаждается на поверхности частиц оксидов железа и выступает в роли стабилизатора, препятствуя окислению полученного магнетита до гематита и маггемита. Наличие углерода в получаемом продукте также положительно сказывается на характеристиках растворов ЖРО, пригодных для цементации и последующего длительного захоронения отходов.

Процесс восстановления твердым углеродом позволяет получать порошки оксидов железа с необходимой полидисперсностью. Конечный продукт содержит как наночастицы, так и субмикронные и микронные фракции, что необходимо для наиболее эффективного протекания процесса цементации борсодержащих ЖРО.

Разработанная технология получения оксидных фаз железа восстановлением твердым углеродом является более эффективным по сравнению с низкотемпературным восстановлением водородом и позволяет получать конечный продукт при меньших затратах на производство при аналогичном качестве.

## Глава 5. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ АТОМНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

Постоянное увеличение РАО требует их длительного контролируемого хранения и консервации в форме, препятствующей вступлению во взаимодействие с окружающей средой. Вместе с тем, важно резко снизить объемы кондиционированных РАО. Общепринятым методом отверждения ЖРО является цементация [182]. Это наиболее экономически выгодное решение. Конечный продукт представляет собой затвердевший цементный раствор, содержащий ЖРО, помещенный внутрь специального контейнера (рис. 27). В таком виде цементный компаунд пригоден для безопасного хранения в течение длительного времени.



Рис. 27. Железобетонные (слева) и металлические (справа) контейнеры для хранения отвержденных ЖРО

В настоящее время цементирование борсодержащих ЖРО АЭС производится с применением ВЭО, где в качестве активаторов процесса выступают ферромагнитные стержни размером от 5 до 15 мм [2]. Использование данной технологии связано с образованием вторичных ЖРО

после отделения, промывки и дезактивации стержней для дальнейшего использования.

Технология по патенту РФ № 2516235 предполагает использование порошков оксидов железа при ВЭО, являющихся регуляторами процесса цементирования борсодержащих ЖРО [4]. Использование порошков оксидов железа взамен ферромагнитных стержней не приводит к увеличению объемов утилизируемых ЖРО и позволяет ускорить схватывание цементных компаундов, повысить их механические свойства и предотвратить образование вторичных ЖРО.

В отличие от описанной технологии, в предложенном способе в качестве активаторов процесса цементирования борсодержащих ЖРО используются магнитные полидисперсные порошки оксидов железа в смеси с углеродом.

В составе затвердевшего цементного компаунда с борсодержащими ЖРО магнитные частицы могут выступать в качестве армирующих материалов [183]. Полидисперсные порошки оксидов железа, полученные разработанным способом, содержат в своем составе до 90% магнитной фазы, что обеспечивает равномерное распределение частиц порошка по объему цементных растворов ЖРО во время проведения ВЭО. Углерод в смеси порошков оксидов железа выступает в роли каталитической добавки, увеличивая реакционную способность растворов борсодержащих ЖРО.

### **5.1. Влияние порошков оксида железа на свойства растворов жидких радиоактивных отходов при вихревой электромагнитной обработке**

Свойства борсодержащих ЖРО регулируются при помощи порошковой композиции полидисперсных магнитных оксидов железа с углеродом в ВЭО. Обработка проводится на опытно-промышленной установке, схема которой представлена на рис. 28. Оптимальное время ВЭО, при котором наблюдается

максимальный эффект от обработки при минимальном расходе электроэнергии – 3 минуты.

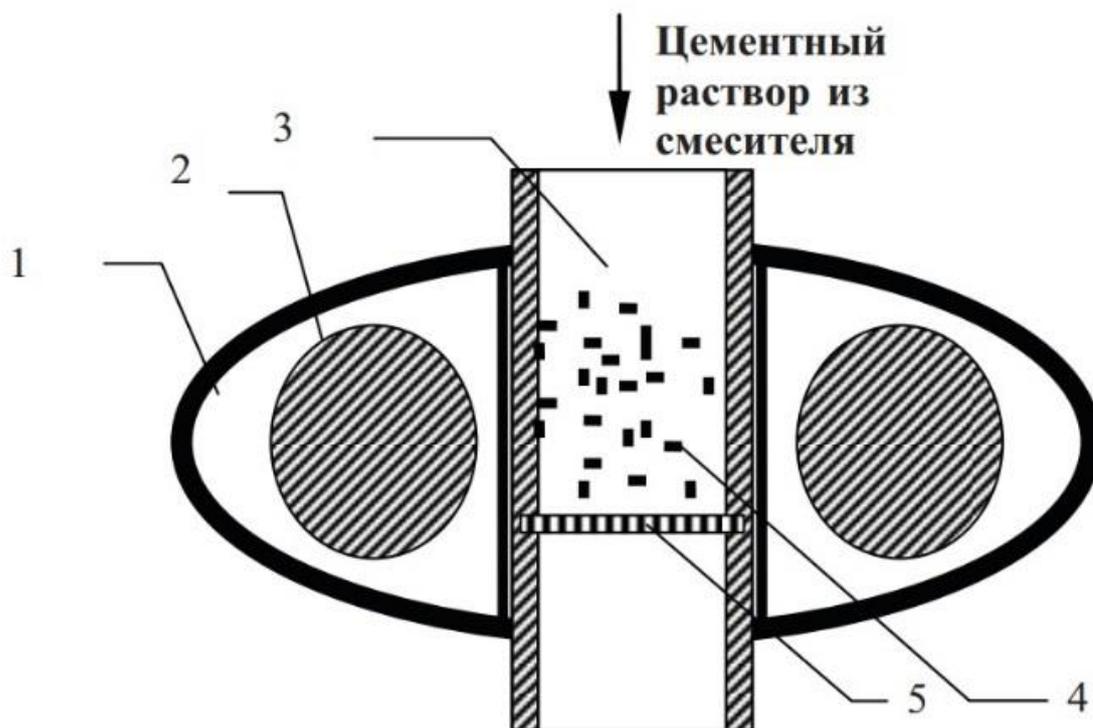


Рис. 28. Схема установки вихревой электромагнитной обработки (ВЭО): 1 – индуктор вихревого аппарата; 2 – обмотки индуктора; 3 – смесительная камера; 4 – ферромагнитные частицы; 5 – разделительная решетка

На рис. 29 приведены ИК-спектры борсодержащих ЖРО до и после обработки.

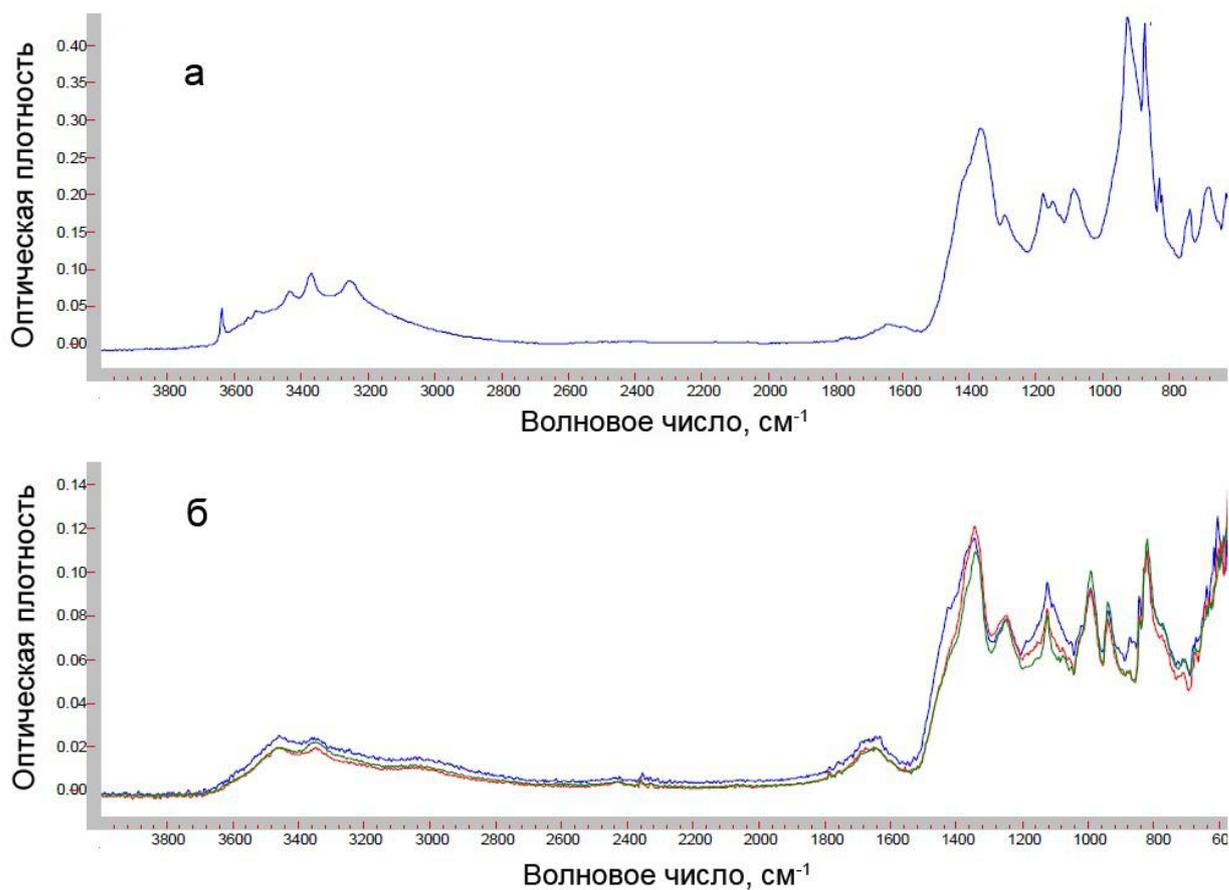


Рис. 29. Инфракрасные спектры проб борсодержащих ЖРО: а - до обработки; б - наложение ИК-спектров после 30, 60, 180-секундной электромагнитной обработки с магнитными порошками  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Спектры подтверждают изменения форм гидратных соединений бора во время обработки. За счет электромагнитного воздействия и диссоциации водородных связей кристаллогидратов и характерных для бора связей (В-О-В), магнитной и электрохимической активации воды происходят изменения кристаллических фаз и значений рН растворов. Так, в ИК-спектрах исчезли пики  $3640\text{ см}^{-1}$  и  $920\text{ см}^{-1}$ . Колебания  $3640\text{ см}^{-1}$  соответствуют валентному колебанию свободной одиночной (концевой) связи -О-Н, а колебания  $920\text{ см}^{-1}$  соответствуют деформационному колебанию -В-О-Н. Кроме того, изменились пики в диапазоне от  $1450\text{ см}^{-1}$  до  $750\text{ см}^{-1}$ , отражающие состояние связей атомов бора. В ходе электромагнитной обработки ЖРО исчезла свободная (концевая) -О-Н связь,

произошло частичное разрушение кристаллогидратов, что способствует повышению рН.

Изменение химических связей, влияющее на рН среды, под действием магнитных фаз нанопорошков оксидов железа во время электромагнитной обработки в вихревом слое подтверждается достоверным изменением у раствора ортобората натрия значений рН и удельной электропроводности. Изменяются также свойства цементных компаундов на основе борсоудрежающих ЖРО (табл. 16).

Таблица 16. Влияние электромагнитной обработки на рН и удельную электропроводность

Состав имитатора ЖРО	Наличие ВЭО с порошками оксида железа	рН растворов боратов	Удельная электропроводность растворов боратов, мСм/м	Прочность на сжатие на 7 сутки цементных компаундов на основе растворов боратов, МПа
Метаборат-ион	-	11,2	5480	3,2
	+		5430	3,6
Тетраборат-ион	-	9,7	2610	2,1
	+		2595	2,8
Ортоборат-ион	-	3,7	10,6	не затвердели
	+	5,1	120,9	2,5

В случае наличия в растворе ионов ортоборной кислоты, водородный показатель возрастает в 1,38 раза, а электропроводность раствора – более, чем в 11 раз. Это приводит к тому, что на 7 сутки растворы, обработанные ВЭО в присутствии порошков оксидов железа, имеют прочность на сжатие равную 2,5 МПа, в то время как растворы без обработки к этому моменту еще не затвердели.

## 5.2. Влияние состава смеси порошков оксидов железа с углеродом на свойства растворов жидких радиоактивных отходов

Для определения влияния магнитных оксидов железа в смеси с углеродом, полученных из исходной смеси различного состава, на изменения показателя pH раствора ортоборной кислоты (концентрация 50 г/л) были взяты образцы, приготовленные с использованием активированного угля «Медисорб» (33% и 50% в исходной смеси) при ступенчатом нагреве на воздухе (состав образцов «33% Медисорб» и «50% Медисорб» приведен в таблице 17). В качестве вяжущего вещества использовался портландцемент М500. Соотношение вяжущего вещества и раствора составляло 0,6. Обработка проводилась в течение 3 минут. Изменения значений pH и электропроводности растворов приведены в табл. 18.

Таблица 17. Фазовый состав образцов порошков оксидов железа

Наименование	Содержание фаз оксидов железа, масс. %			Содержание углерода, масс. %
	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
«50% Медисорб»	1,8	50,7	-	47,5
«33% Медисорб»	-	62,8	11,1	26,1

Таблица 18. Изменение водородного показателя и электропроводности водных растворов ортоборной кислоты после ВЭО в зависимости от вида активатора

Вид активатора	pH	Электропроводность $\gamma$ , мкСм/см <sup>3</sup>
Без обработки ВЭО	3,35	119
Ферромагнитные частицы	5,09	732
«50% Медисорб»	5,73	2410
«33% Медисорб»	5,43	1260

При использовании наночастиц оксидов железа в качестве активаторов электромагнитной обработки растворов ортоборной кислоты водородный показатель pH повышается в 1,6 – 1,7 раза, а электропроводность в 10-20 раз в зависимости от состава исходной смеси. Использование большего

количества углерода в исходной смеси положительно сказывается на увеличении водородного показателя. Таким образом, использование порошков оксидов железа в качестве активаторов при электромагнитной обработке улучшает реакцию способность цементных минералов в присутствии растворов ортоборной кислоты.

На фотографиях сканирующей электронной микроскопии (рис. 30) цементных компаундов, выполненных через полгода после твердения видны фазовые изменения структуры твердых растворов.

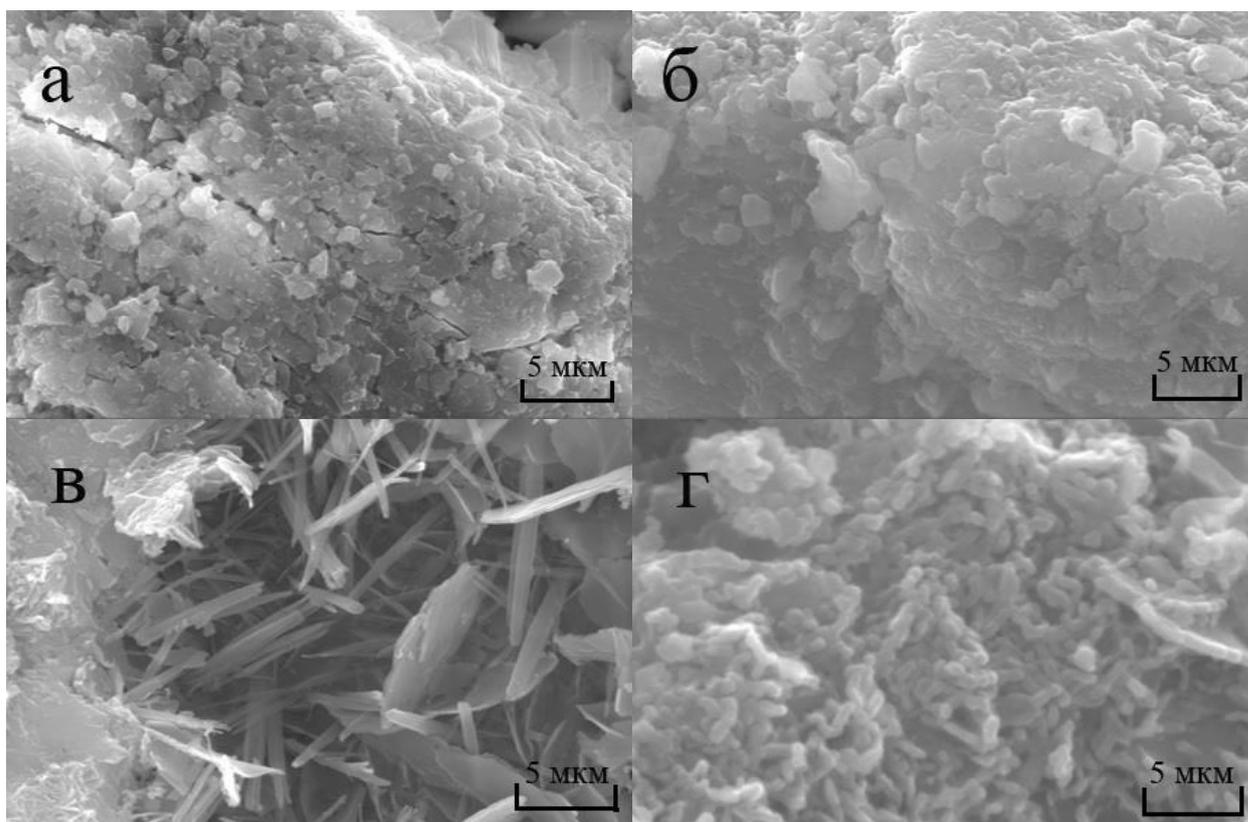


Рис. 30. Сканирующая электронная микроскопия образцов цементных компаундов: а – без ВЭО; б – после ВЭО с ферромагнитными частицами; в – после ВЭО с образцом «50% Медисорб»; г – после ВЭО с образцом «33% Медисорб»

При использовании порошков оксидов железа видно срастание соединений кальция в виде образования игольчатых и стержневидных фаз.

### 5.3. Влияние дисперсности порошков оксидов железа на свойства цементных компаундов

Для исследования влияния дисперсности порошков оксидов железа на механические свойства цементных компаундов были приготовлены растворы боратных ЖРО с добавлением образца «50% Медисорб» и магнитного порошка оксидов железа, содержащего фазы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , с размером частиц около 80 мкм. В качестве боратных ЖРО использовали реальный раствор ЖРО Нововоронежской АЭС с солесодержанием 50 г/л, полученный растворением плава солесодержанием 1000-1200 г/л. Были приготовлены следующие образцы:

1. образец без добавок и активации;
2. образец с 1 % магнитного порошка микронных размеров при магнитной активации в течение 3 минут;
3. образец с 0,5 % порошка «50% Медисорб» и 0,5 % магнитного порошка микронных размеров при магнитной активации в течение 3 минут.

Проводилось исследование электропроводности полученных цементных образцов, водородного показателя рН и прочности на сжатие. Результаты представлены в таблице 19.

Таблица 19. Параметры цементных растворов ЖРО с солесодержанием 50 г/л

Параметры	Без добавок и ВЭО	1% частицы 80 мкм ВЭО в течение 3 мин	0,5% «50% Медисорб» + 0,5% частицы 80 мкм ВЭО в течение 3 мин
Электропроводность, мкСм/см <sup>3</sup>	40,0	42,7	43,2
рН	10,63	10,70	10,70
Прочность на сжатие, МПа:			
На 7 сутки	9,93	10,98	15,96
На 14 сутки	10,47	11,11	17,44

Применение смесей порошков оксидов железа различной дисперсности при предварительной обработке борсодержащих ЖРО повышает прочность конечных компаундов в 1,6 раза. Это подтверждают и данные сканирующей электронной микроскопии цементных компаундов на основе обработанных ВЭО борсодержащих ЖРО (рис. 31), свидетельствующие о более плотной и упорядоченной структуре цементной матрицы уже в ранние сроки твердения (10-14 сутки). Частицы мелкодисперсного порошка участвуют в процессе ВЭО способствуя перемешиванию растворов за счет размера частиц близкого к дисперсности используемого цементного состава. Смеси нанодисперсных и субмикронных порошков выступают в качестве дисперсионно-упрочняющих элементов.

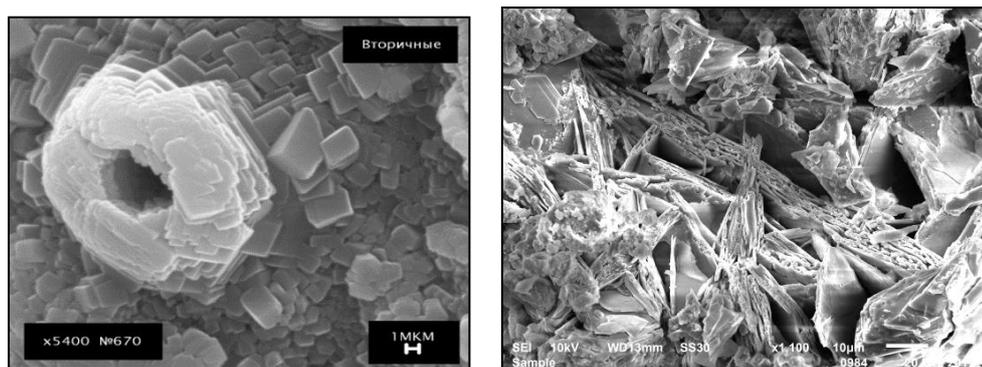


Рис. 31. Упорядоченные структуры цементных новообразований с использованием магнитных оксидов железа и обработанных ВЭО борсодержащих ЖРО

При увеличении солесодержания растворов ЖРО Нововоронежской АЭС до 100 г/л реакционная способность растворов существенно ухудшается. Образцы без обработки порошками оксидов железа не затвердевают даже на 56 сутки, а добавка образца «10% БАУ-А» (состав приведен в табл. 20) в количестве 0,1% от массы цементного раствора ЖРО способствует быстрому схватыванию цементного состава (2 сутки), и на 28 сутки компаунды имеют прочность на сжатие 9,84 МПа (табл. 21).

Таблица 20. Фазовый состав образца порошка оксидов железа

Наименование	Содержание фаз оксидов железа, масс. %		Содержание углерода, масс. %
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	
«10% БАУ-А»	43,9	48,4	7,7

Таблица 21. Параметры цементных растворов ЖРО  
с солесодержанием 100 г/л

Параметр	Без добавок и ВЭО	0,1% добавки «10% БАУ-А»; ВЭО в течение 3 мин
Сроки схватывания, сутки	>56	2
Прочность при сжатии, МПа: На 28 суток	-	9,84

Проведенные испытания показали эффективность применения порошков оксидов железа в смеси с углеродом при утилизации ЖРО АЭС за счет сокращения сроков схватывания цементных растворов с 56 до 2 суток и набора ранней прочности затвердевшими компаундами. Полученная порошковая композиция полидисперсных оксидов железа с углеродом используется взамен применяемого ранее порошка, содержащего наноразмерное железо [4], что делает процесс получения материала более экономичным.

#### 5.4. Выводы по главе 5

Предложенная технология с использованием полидисперсных порошков оксидов железа и ВЭО даёт существенные преимущества по сравнению с технологией, используемой в настоящее время. Использование полученных порошков оксидов железа в смеси с углеродом для иммобилизации

борсодержащих ЖРО АЭС низкой и средней активности позволяет сократить технологический цикл процесса утилизации отходов, уменьшить объемы кондиционируемых ЖРО и улучшить прочностные характеристики отвержденных цементных компаундов.

ВЭО борсодержащих ЖРО с добавкой порошковой композиции оксидов железа различных фракций и углерода позволяет увеличить реакционную способность растворов за счет изменения их химического состава. Частичное разрушение кристаллогидратов приводит к увеличению значений рН растворов. Добавка углерода позволяет увеличить электропроводность составов, что также приводит к сокращению сроков схватываемости цементных растворов.

Полидисперсные порошки оксидов железа с добавкой углерода, выступающие в роли неотделяемых активаторов процесса цементирования ЖРО взамен используемых ранее ферромагнитных стержней, позволяют сократить сроки твердения компаундов с 56 до 2 суток и способствуют увеличению прочности в 1,2-1,6 раза, а также обеспечивают исключение процесса вторичной дезактивации ферромагнитных стержней.

Использование полученных нами порошков оксидов железа позволяет сократить эксплуатационные расходы по иммобилизации ЖРО за счет уменьшения производственной площади, необходимой для хранения незастывшего цементного компаунда, сокращения времени затвердевания, уменьшения объема обрабатываемого состава, сокращения затрат на операции по вторичной дезактивации образовавшихся ЖРО, что делает предлагаемый процесс утилизации экономически более эффективным.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Разработаны физико-химические основы получения полидисперсных порошков оксидов железа на базе химико-металлургического способа с использованием в качестве восстановителя твердого углерода. Получены порошковые композиции полидисперсных магнитных фаз оксидов железа с осажденными на поверхности частицами углерода. Удельная поверхность полученных порошков достигает значений от 196 до 395 м<sup>2</sup>/г. Образцы оксидов железа содержат группы частиц размерами 10-80 нм, собранные в неустойчивые, частично спеченные агломераты размером от 1 до 6 мкм и более крупные частицы размером 200 – 500 нм.

2. Разработана ресурсосберегающая технология получения порошковых композиций полидисперсных оксидов железа с углеродом восстановлением наноразмерного исходного сырья твердым углеродом. По сравнению с низкотемпературным водородным восстановлением разработанная технология является экономичной, безопасной и более производительной. Отсутствие водорода делает процесс практически безопасным.

3. Разработанная технология позволяет получать на лабораторной установке горизонтального типа до 182 кг готового продукта в год, что в 1,3 раза выше, чем при восстановлении водородом. Это достигается за счет выхода большего количества материала за один цикл. Себестоимость получаемого продукта в лабораторных условиях на установке горизонтального типа при использовании данного процесса составляет 5,2 руб./г, а при водородном восстановлении – 6,4 руб./г.

4. Применение метода Ритвельда в сочетании с расчетом параметров элементарных ячеек кристаллической решетки и предварительной оценкой массовых долей магнетита и маггемита позволяет установить количественное содержание компонентов в смеси магнетит-маггемит по данным рентгеноструктурного анализа. Применение данной методики позволяет

контролировать фазовый состав получаемого продукта и корректировать условия синтеза.

5. Проведенное сравнение процесса восстановления с применением в качестве восстановителей различных видов угля и органических соединений показало, что более эффективным является использование активированного угля марки «Медисорб», представляющего собой смеси высокодисперсного активированного угля с органическими соединениями, что позволяет повысить выход целевого продукта с 56%, в случае применения чистого активированного угля, до 92%.

6. Увеличение дисперсности исходных компонентов позволило разработать ресурсосберегающую технологию, снизить температуру начала процесса восстановления по сравнению с восстановлением грубодисперсного рудного сырья. Использование в качестве исходного сырья нанодисперсного гидроксида железа и активированного угля с высокоразвитой поверхностью позволило снизить температуру начала образования магнитных фаз оксидов железа до 400 °С, в отличие от крупнодисперсного сырья, которое восстанавливается при температуре от 700 °С.

7. Использование полученной порошковой композиции для иммобилизации борсодержащих ЖРО АЭС низкой и средней активности позволяет сократить технологический цикл процесса утилизации отходов, уменьшить объемы кондиционируемых ЖРО и повысить прочностные характеристики отвержденных цементных компаундов. Порошковая композиция полидисперсных оксидов железа с углеродом, выступающая в роли неотделяемых активаторов процесса цементирования ЖРО, подобно порошкам, содержащим наноразмерное железо, позволяет сократить сроки твердения компаундов с 56 до 2 суток.

8. Порошковая композиция способствует увеличению прочности получаемых цементных составов, а также способствует набору ранней прочности компаундов. Отвержденные цементные компаунды обладают

прочностью на сжатие в 1,2-1,6 раза превосходящую прочность составов без обработки, составляющую 9,93 МПа.

9. Использование полученной порошковой композиции полидисперсных оксидов железа с углеродом позволяет сократить эксплуатационные расходы по иммобилизации ЖРО за счет уменьшения производственной площади, необходимой для хранения незастывшего цементного компаунда, сокращения времени затвердевания, уменьшения объема обрабатываемого состава, сокращения затрат на операции по вторичной дезактивации образовавшихся ЖРО, что делает процесс утилизации экономически более эффективным.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <https://www.iaea.org/PRIS/WorldStatistics/NuclearShareofElectricityGeneration.aspx>
2. Горбунова О.А., Камаева Т.С. Физические и химические способы регулирования свойств цементных компаундов с борсодержащими жидкими радиоактивными отходами // Физика и химия обработки материалов, 2013, № 1, с. 69-76.
3. Камаева Т.С. Цементирование борсодержащих ЖРО с использованием вихревой электромагнитной обработки с наноактиваторами // Сборник трудов молодых ученых ГЕОХИ РАН, 2011, с. 24.
4. Горбунова О.А., Камаева Т.С., Васильев Е.В. Использование наночастиц оксидов железа при цементировании жидких радиоактивных отходов с вихревой электромагнитной обработкой // Вестник МГСУ, 2011, № 5, с. 208-213.
5. Горбунова О.А., Камаева Т.С., Тананаев И.Г., Фолманис Г.Э., Мясоедов Б.Ф., Куляко Ю.М. Способ кондиционирования жидких радиоактивных отходов. Патент РФ № 2516235 С2, МПК G 21 F 9/16. ГЕОХИ РАН, Оpubл. 20.05.2014. Бюл. № 14. С. 9.
6. 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.
7. 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.
8. 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.

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

10. 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.

11. Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов. М.: Metallurgizdat, 1956, с. 515.

12. 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.

13. 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.

14. 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.

15. 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.

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

17. 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.

18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. Mohapatra M., Anand S., Das R. P., Upadhyay C., Verma H. C. Effect of addition of Cu(II), Ni(II) and Co(II) ions on conversion of crystalline goethite to magnetite in  $\text{NH}_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  medium // *Int. J. Miner. Process.*, 2003, V. 69, pp. 75-86.
22. Mohapatra M., Upadhyay C., Anand S., Verma H.C., Das R.P. Effect of Ni doping on the properties of fine magnetite particles // *J. Magn. Mater.*, 2005, V. 295, pp. 44-50.
23. Massart R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media // *IEEE Trans. Magn.*, 1981, V.17, 1247-1248.
24. Fauconnier N., Bee A., Roger J., Pons, J. N. Adsorption of gluconic and citric acids on maghemite particles in aqueous medium // *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 1996, V. 100, pp. 212-216.
25. Fauconnier N., Bee A., Roger J., Pons, J. N. Synthesis of aqueous magnetic liquids by surface complexation of maghemite nanoparticles // *J. Mol. Liq.*, 1999, V. 83, pp. 233-242.
26. Denizot B., Tanguy G., Hindre F., Rump E., Le Jeune, J. J., Jallet P. Phosphorylcholine coating of iron oxide nanoparticles // *J. Colloid Interf. Sci.*, 1999, V. 209, № 1, pp. 66-71.
27. Bee A., Massart R., Neveu S. Synthesis of very fine maghemite particles // *J. Magn. Mater.*, 1995, V. 149, № 1-2, pp. 6-9.

28. Jolivet, J P. De la Solution a` l'Oxyde; Inter Editions et CNRS Editions: Paris, France, 1994.
29. Babes L., Denizot B., Tanguy G., Le Jeune, J. J., Jallet P. Synthesis of iron oxide nanoparticles used as MRI contrast agents: A parametric study // J. Colloid Interf. Sci., 1999, V. 212, № 2, pp.474-482.
30. Massart R., Cabuil V. Synthèse en milieu alcalin de magnétite colloïdale: contrôle du rendement et de la taille des particules // J. Chim. Phys., 1987, V. 84, pp. 961-973.
31. Jolivet J. P., Belleville P., Tronc E., Livage J. Influence of Fe (II) on the formation of the spinel iron oxide in alkaline medium // Clays Clay Miner., 1992, V. 40, pp. 531-539.
32. Tronc E., Belleville P., Jolivet J.-P., Livage J. Transformation of ferric hydroxide into spinel by Fe(II) adsorption // Langmuir, 1992, V. 8, pp. 313-319.
33. Vayssie`res L., Chane´ac C., Tronc E., Jolivet, J.-P.. Size tailoring of magnetite particles formed by aqueous precipitation: An example of thermodynamic stability of nanometric oxide particles // J. Colloid Interf. Sci., 1998, V.205, № 2, pp. 205-212.
34. Jiang W., Yang H.-C., Yang S.Y., Horng H.E., Hung J.C., Chen Y.C., Hong C-Y. Preparation and properties of superparamagnetic nanoparticles with narrow size distribution and biocompatible // J. Magn. Mater., 2004, V. 283, pp. 210-214.
35. Jolivet, J. P. Metal Oxide Chemistry and Synthesis. From Solution to Solid State // Wiley: Chichester, U.K., 2000.
36. Qiu X. P. Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles // Chinese Journal of Chemistry, 2000, V. 18, № 6, pp. 834-837.
37. Sun S., Zeng H. Size-controlled synthesis of magnetite nano- particles // J. Am. Chem. Soc., 2002, V.124, pp. 8204-8205.

38. Gupta A.K., Wells S. Surface-modified superparamagnetic nanoparticles for drug delivery: Preparation, characterization, and cytotoxicity studies // *IEEE Trans. Nanobiosci.*, 2004, V. 3, pp. 66-73.
39. Kim D.K., Zhang Y., Voit W., Rao K.V., Muhammed M. Characterization and MRI study of surfactant-coated superparamagnetic nanoparticles administered into the rat brain // *J. Magn. Magn. Mater.*, 2001, V. 225, pp. 30-36.
40. Christensen A.N. Hydrothermal preparation of goethite and hematite from amorphous iron (III) hydroxide // *Acta Chem. Scand.*, 1968, V. 22, pp. 1487–1490.
41. Christensena A.N., Jensenb T.R., Christian R.H., DiMasi B.E. Nano size crystals of goethite,  $\alpha$ -FeOOH: Synthesis and thermal transformation // *J. Solid State Chem.*, 2007, V. 180, pp. 1431–1435.
42. Chen D., Xu R. Iron oxide synthesis using a continuous hydrothermal and solvothermal system // *Mater. Res. Bull.*, 1998, V. 33, pp. 1015-1021.
43. 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.
44. 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.
45. Li Y., Liao H., Y. Qian. Hydrothermal synthesis of ultrafine  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> powders // *Mat. Res. Bull.*, 1998, V. 33, pp. 841-844.
46. Liang M-T., Wang S-H., Chang Y-L., Hsiang H-I., Huang H-J., Tsai M-H., Juan W-C., Lu S-F. Iron oxide synthesis using a continuous hydrothermal and solvothermal system // *Ceram. Int.*, 2010, V. 36, № 3, pp. 1131-1135.
47. Sun X., Zheng C., Zhang F., Yang Y., Wu G., Yu A., Guan N. Size-controlled synthesis of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles coated with glucose and

gluconic acid from a single Fe(III) precursor by a sucrose bifunctional hydrothermal method // *J. Phys. Chem.*, 2009, V. 113, pp. 16002-16008.

48. Dong Y., Yang H., Rao R., Zhang A. Selective synthesis of  $\alpha$ -FeOOH and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods via a temperature controlled process // *J. Nanoscience and Technology*, 2009, V. 9, № 8, pp. 4774-4779.

49. Ge S., Shi X., Sun K., Li C., Uher C., Baker Jr. J. R., Mark M. B. H., Bradford G. O. Facile hydrothermal synthesis of iron oxide nanoparticles with tunable magnetic properties // *J. Phys. Chem. C*, 2009, V. 113, pp. 13593–13599.

50. Hyeon T., Seong Lee S., Park J., Chung Y., Na H.B. Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process // *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, V. 123, pp. 12798-12801.

51. Park J., Lee E., Hwang N.M., Kang M., Kim S.C., Hwang J.G., Park G., Noh H.J., Kim J.H., Park J.H., Hyeron T. One-nanometer-scale size-controlled synthesis of monodisperse magnetic iron oxide nanoparticles // *Angew.Chem. Int. Ed.*, 2005, V. 44, pp. 2872-2877.

52. 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.

53. 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.

54. Li Z., Choi C.J., You J.H., Kim B., and Zhang Z.D. Nanocrystalline  $\alpha$ -Fe and  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N particles prepared by chemical vapor condensation process // *J. Magn. Mater.*, 2004a, V. 283, pp. 8-15.

55. 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.

56. Li Z., Sun Q., and Gao M. Preparation of water-soluble magnetite nanocrystals from hydrated ferric salts in 2-Pyrrolidone: Mechanism leading to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005a, V. 44, No.1, pp. 123-126.

57. 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.

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

59. 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.

60. Zhang Z., Zhang Q., Xu L., Xia Y. Preparation of nanometer  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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.

61. 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.

62. Veintemillas-Verdaguer S., Bomati-Miguel O., Morales M.P. Effect of the process conditions on the structural and magnetic properties of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles produced by laser pyrolysis // *Scr. Mater.*, 2002, V.47, pp. 589-593.

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

64. 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.

65. Morales M.P., Bomati-Miguel O., Perez de Alejo R., Ruiz-Cabello J., Veintemillas-Verdaguer 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.

66. 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.

67. Bomati-Miguel O., Mazeina L., Navrotsky A., Veintemillas-Verdaguer S. Calorimetric study of maghemite nanoparticles synthesized by laser-induced pyrolysis // Chem. Mater., 2008, V. 20, pp. 591–598.

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

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

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

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

72. Балдохин Ю.В., Корнеев В.П., Коваленко Л.В., Суздаев 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.

73. Балдохин Ю.В., Суздаев И.П., Прусаков В.Е., Бурназян Д.А., Корнеев В.П., Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э. Исследование наноструктур, образующихся при водородном восстановлении  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  // Химическая физика, 2012, Т. 31, № 1. С. 88-96.

74. Чуфаров Г.И., Лохвицкая А.П. Восстановление оксидов железа газообразными восстановителями // Ж.Ф.Х., 1934, Т. 5, № 8, с. 1103-1113.
75. Агеев Н.Г., Жуков В.П., Худяков И.Ф. Диффузия, сорбция и фазовые превращения в процессах восстановления металлов. – М.: Наука, 1981. – 226 с.
76. Байков А.А. Избранные труды. – М.: Metallurgizdat, 1961. – 329 с.
77. Ван Хиен Нгуен, Колчанов В.А., Рыжонков Д.И., Филиппов С.И. Исследование восстановления окислов железа углеродом термогравиметрическим методом // Изв. вузов. Черная металлургия, 1971, № 8, с. 8-13.
78. Утуйяхья Л., Рыжонков Д.И., Дроздов Н.Н. Углетермическое восстановление смесей  $MnO_2$  и  $Fe_2O_3$  // Изв. вузов. Черная металлургия, 1984, № 11, с. 4-8.
79. Зайцев А.К., Криволюпатов Н.В., Валавин В.С., Вандарьев С.В. Особенности восстановления железа каменноугольными и углеграфитовыми материалами из маложелезистого шлака // Изв. вузов Черная металлургия, 1987, № 5, с. 12-16.
80. 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.
81. 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.
82. 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.
83. 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.

84. Li P., Shin E.J., Miser D., Hajaligol M.R., Rasouli F. In: Nanotechnology in Catalysis Kluwer Academic/Plenu, 2004, New York, pp.515.
85. 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.
86. Wang C., Diamon H., Sun S. Dumbbell-like Pt-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and their enhanced catalysis for oxygen reduction reaction // Nano Letters, 2009, V. 9, № 4, pp. 1493-1496.
87. Ильин А.П. Научные основы приготовления катализаторов. Творческое наследие и дальнейшее развитие работ профессора И.П. Кириллова: монография // под ред. А.П. Ильина; ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т., Иваново, 2008, 156 с.
88. Hutchings G.J., Hall M.S., Carley A.F., Landon P., Solsona B.E., Kiely C.J., Herzing A., Makkee M., Moulijn J.A., Overweg A. Role of gold cations in the oxidation of carbon monoxide catalyzed by iron oxide-supported gold // J. Catalysis, 2006, V. 242, №.1, pp. 71-81.
89. Кунин А.В., Андрианасулу Н.Т., Ильин А.А. Исследование и разработка высокоэффективных катализаторов на основе  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Материалы II Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». Томск: Изд-во ТПУ, 2002, Т. 1, с. 87-90.
90. Sohn J.R., Lim J.S. Catalytic properties of NiSO<sub>4</sub>ZrO<sub>2</sub> promoted with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for acid catalysis // Mater. Res. Bulletin, 2006, V.41, №.7, pp.1225-124.
91. Baldrian P., Merhautová V., Gabriel J., Nerud F., Stopka P., Hrubý M., Beneš M. J. Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides // Appl. Catal. B: Environ, 2006, V.66, №.3-4, pp. 258-264.
92. Lima M.D., Bonadiman R., Andrade M.J.de, Toniolo J., Bergmann C.P. Synthesis of multi-walled carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition

using  $\text{Cr}_2 - x\text{Fe}_x\text{O}_3$  as catalyst // *Diamond and Related Material*, 2006, V.15, pp.1708-1713.

93. Perez-Alonso F.J., Melián-Cabrera I., López Granados M., Kapteijn F Fierro J.L.G. Synergy of  $\text{Fe}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$  mixed oxides for  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition // *J. Catalysis*, 2006, V. 239, pp. 340-346.

94. Perkas N., Kolytyn Y., Palchik O., Gedanken A., Chandrasekaran S. Oxidation of cyclohexane with nanostructured amorphous catalysts under mild conditions // *Applied Catalysis A*, 2001, V. 209, №1-2, pp.125-130.

95. Neri G., Rizzo G., Galvagno S., Loiacono G., Donato A., Musolino M.G., Pietropaolo R. Rombi E. Sol-gel synthesis, characterization and catalytic properties of Fe-Ti mixed oxides // *Appl. Catal. A: General*, 2004, V. 274, №. 1-2, pp. 243-251.

96. Pal B., Hata T., Goto K., Nogami G. Photocatalytic degradation of o-cresol sensitized by iron-titania binary photocatalysts // *J. Molecular Catal. A: Chem.*, 2001, V.169, № 1-2, pp. 147-155.

97. Wang C.-T., Ro S.-H. Surface nature of nanoparticle gold/iron oxide aerogel catalysts // *J. Non-Cryst. Solids*, 2006, V.352, №1, pp. 35-43.

98. Apostolescu N., Geiger B., Hizbullah K., Jan M.T., Kureti S., Reichert D., Schott F., Weisweiler W. Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia on iron oxide catalysts // *Appl. Catal. B: Environ*, 2001, V. 62, № 1-2, pp. 104-114.

99. Mou X., Zhang B., Li Y., Yao L., Wei X., Su D. S., Shen W. Rod-shaped  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  as an efficient catalyst for the selective reduction of nitrogen oxide by ammonia // *Angew. Chem. Ed.*, 2012, V. 51, pp. 2989-2993.

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

101. 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.

102. 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  $Fe_3O_4$  // *Поверхность*, 2011, Т. 3, № 18, с. 245-257.

103. 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.

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

105. Королева Л.Ф. Абразивные свойства нанодисперсного оксида алюминия-железа // *Неорганические материалы*, 2009, Т. 45, № 10, с. 1235-1242.

106. Коо В., Xiong H., Slater M.D., Prakapenka V.B., Balasubramanian M., Podsiadlo P., Johnson C.S., Rajh T., Shevchenko E.V. Hollow iron oxides nanoparticles for application in lithium ion batteries // *Nano Lett.*, 2012, 12(5), pp. 2429-2435.

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

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

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

110. 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.

111. 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.

112. Куцель В.В. Аэрозольобразующий состав (АОС) и средство объемного пожаротушения. Патент РФ №2477162. Оpubл. 10.03.2013 Бюл. № 7.

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

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

115. 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.

116. 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.

117. 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.

118. 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.

119. 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.

120. 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.

121. 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.

122. 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.

123. 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.

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

125. 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.

126. Назарова А.А., Полищук С.Д., Ивановичева 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.

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

128. 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.

129. 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.

130. 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 // Агрoхимия, 2012, №1, с. 74-77.

131. Потапов Л.В., Виноградов Д.В. Практические рекомендации по использованию ультрадисперсного железа при возделывании масличных крестоцветных культур. – Рязань: РГАТУ, 2008. – 8 с.

132. Дерябина Т.Д. Оценка безопасности ионов, нано- и микрочастиц железа и меди в тесте прорастания семян *Triticum aestivum* // Вестник ОГУ, 2011, №12, с. 386-389.

133. Sheykhbaglou Roghayyeh, Sedghi Mohaammad, Tajbakhsh Shishevan Mehdi, Seyedsharifi Rauf. Effects of nano-iron oxide particles on agronomic traits of soybean // Notulae sci. boil., 2010, № 2, pp. 112–113.

134. Сизова Е.А., Холодилина Т.Н., Мирошников С.А., Полякова В.С., Глущенко Н.Н. К разработке критериев безопасности наночастиц металлов при введении их в организм животных // Вестник Российской академии сельскохозяйственных наук, 2011, №1, с. 40-42.

135. Сизова Е.А. Минеральный состав и морфофункциональные аспекты реорганизации печени при энтеральном способе введения наночастиц меди типа Cu<sub>10</sub>x // Вестник ОГУ, 2010, №6, с. 92-95.

136. 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.

137. Каширина Л.Г., Деникин С.А. Влияние кобальта в наноразмерной форме на физиологические и биохимические процессы в организме кроликов // Вестник КрасГАУ, 2014, №4, с. 203-207.

138. Сайтханов Э.О., Каширина Л.Г. Влияние ультрадисперсного порошка железа на перевариваемость питательных веществ рациона поросят // Вестник Воронежского государственного аграрного университета, 2011, №2, с. 78-80.

139. Тезиев Т.К., Кокоева А.Т., Кокоева Ал.Т., Дзанагов А.Х. Минеральный и аминокислотный состав мяса бычков при использовании наножелеза // Известия горского аграрного университета, 2012, Т. 49, ч.4, с. 126-130.

140. Тезиев Т.К., Кокоева Аг.Т., Кокоева Ал.Т. Влияние нанопорошка железа на качество кожевенного сырья бычков // Известия горского аграрного университета, 2012, № 49, с. 141-143.

141. Зенова Н.Ю. Состав молока и молочная продуктивность первотелокчерно-пестрой породы при введении в их рацион ультрадисперсного железа // Вестник РГАТУ, 2011, № 1, с. 37-38.

142. 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.

143. 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.

144. 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.

145. 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.

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

147. 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.

148. 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, наноматериалы, нанотехнологии, 2010, Т. 8, № 4, с. 787-798.

149. Aaby B., Jacobsen J. Changes in biotic conditions and metal deposition in the last millennium as reflected in ombrotrophic peat in Draved Moses. – Denmark, Geol. Serv. Denmark, Yearbook, 1978, 5.

150. Божко Ю. В., Малыгин В. Б. Влияние структуры и состава на сопротивление деформированию диоксида урана // Современные проблемы науки и образования, 2014, № 3.

151. Гусаров В.В., Альмяшев В.И., Хабенский В.Б., Бешта С.В., Грановский В.С. Физико-химическое моделирование и анализ процессов

взаимодействия расплава активной зоны ядерного реактора с жертвенным материалом // Физика и химия стекла, 2005, Т. 31, №1, с. 71-90.

152. Гусаров В.В., Хабенский В.Б., Бешта С.В., Удалов Ю.П., Грановский В.С., Альмяшев В.И. Жертвенный материал устройства локализации расплава активной зоны при запроектных авариях АЭС с ВВЭР-1000: концепция разработки, обоснование и реализация // Отраслевая конференция «Вопросы безопасности АЭС с ВВЭР». Исследование процессов при запроектных авариях с разрушением активной зоны. Труды научно-практического семинара, СПб., 12-14 сентября 2000, Т. 1, с.105-140.

153. Флит В.Ю., Волков А.С., Дмитриев С.А., Варлаков А.П. Способ отверждения жидких радиоактивных отходов и устройство для его осуществления. Авт. Свид. СССР № 1690488, МКИ G21F9/16, опубл. 23.06.1993 г.

154. Горбунова О.А., Баринов А.С., Соболев И.Г., Тананаев И.Г. Использование наночастиц оксидов железа для активации борсодержащих ЖРО при цементировании с вихревой магнитной обработкой // «Радиохимия-2009», доклад 5.87.

155. Томпсон М., Уолш Д. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. – М.: Недра, 1988. – с.103-104.

156. Теплов О.А., Лайнер Ю.А. Скорость восстановления оксидов железа красного шлама водородом и конвертированным газом // Металлы, 2013, № 1, с. 32-40.

157. Теплов О.А. Кинетика низкотемпературного восстановления магнетитовых концентратов водородом // Металлы, 2012, № 1, с. 14–30.

158. Теплов, О.А. Кинетика низкотемпературного восстановления монокристаллического магнетита водородом / О.А. Теплов // Металлы, 2010, № 6, с. 3–14.

159. Krumm S. Winfit Beta release 1.2.1. [www.geol.uni-erlangen.de](http://www.geol.uni-erlangen.de)

160. L. Lutterotti, Maud version 2.26, <http://www.ing.unitn.it>

161. МП-39-13. Методика пробоотбора и приготовления проб. Обработка цементных растворов в вихревом электромагнитном смесителе ВА-100.

162. ГОСТ 18995.1-73. Методы определения плотности.

163. ФР.1.31.2007.03500. Методика выполнения измерений активности ионов водорода (рН) в воде и водных растворах потенциометрическим методом с помощью «ЭКОМ-рН» и «ЭКОМ-рН-ком».

164. МИ-106-2014. Методика измерений. Технологические пробы. Определение влажности в твердых пробах и содержания фильтра с помощью электронного анализатора влажности.

165. МВИ-56-05. Методика выполнения измерений. Определение нормальной густоты и сроков схватывания цементного раствора с помощью прибора Вика.

166. МИ-18-13. Методика измерений. Цементные компаунды на основе РАО. Определение предела прочности на разрывной машине марки ИР-5047-50С.

167. Смирнова А.С., Конюхов Ю.В., Лёвина В.В., Комаров С.В. Влияние поверхностно-активных веществ на дисперсность и морфологию кислородсодержащих порошков на основе железа // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы. (IV Ставеровские чтения): Материалы Всероссийской науч.-тех. Конф.- Красноярск, 28-29 сентября 2006, с. 31-32.

168. Костарев К. Г., Писаревская Н. Н. Экспериментальное изучение массообмена между каплей и раствором ПАВ // Конвективные течения, 2005, № 2, с. 216-232.

169. Филлипов, С.И. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1967. – 279 с.

170. Крутилин А.Н., Кухарчук М.Н., Сычева О.А. Твердофазное восстановление оксидов железа углеродом // Литье и металлургия, 2012, № 2, с. 11-16.

171. Pecharroman C., Gonzales-Carreno T., Iglesias J. E. The infrared dielectric properties of maghemite,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , from reflectance measurement on pressed powders // *Phys. Chem. Miner.* 1995, 22, 21–29.

172. O'Neill H St C, Dollase, W. A., Crystal structures and cation distributions in simple spinels from powder XRD structural refinements:  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and the temperature dependence of the cation distribution in  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  // *Physics and Chemistry of Minerals*, 1994, 20, P.541- 555.

173. Третьяков Ю.Д. Термодинамика ферритов // изд-во “Химия”, 1967 г., 302 с.

174. Kundig W. Elektron hopping in magnetit // *Solid State Commun.*, 1969, V.7, №1, p.223.

175. Bauminger R., Cohen S.G., Marinov A., Ofer S., Segal E. Study of the low-temperature transition in magnetite and the internal fields action on iron nuclei some spinel ferrites using Mössbauer absorption // *Phys. Rev.*, 1961, V.122, 35, p.1447.

176. Evans B.J., Westrum E.F. Multiple ordering and the low-temperature phase transition in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , // *Phys. Rev.B.*, 1972, v.5, 39, p.901.

177. Crivastava C.M., Shringi S.N., Babu M.V. Mössbauer study of the low-temperature phase of magnetite // *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1981, v.65, pp. 731-735.

178. Vandenberghe R.E., Barrero C.A., G.M. da Costa, Evan San, E. De Grave. Mössbauer characterization of iron oxides and (oxy)hydroxides: the present state of the art // *Hyperfine Interactions*, 2000, v. 126, pp. 247-259.

179. Daniels J.M., Rosencwaig A. Mössbauer spectroscopy of stoichiometric and nonstoichiometric magnetite // *J. Phys. Chem. Solids*, 1969, V.3, №6, p. 1561.

180. Volenik K., Soberini M., Neid J. A Mössbauer and x-ray diffraction study on nonstoichiometry in magnetite // *Szechosl. J. Phis.*, 1975, V. B25, № 9, p.1063.

181. Topsoe H., Dumesic J.A., Boudart M. Mössbauer spectra of stoichiometric and nonstoichiometric Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microcrystals // Journ. de Physique 1974, V.12, №35, pp. 6-411.

182. Fedotov M.A., Gorbunova O.A., Fedorova O.V., Folmanis G.E., Kovalenko L.V. Magnetic iron oxides in the cementation technology of the boron-containing radioactive waste // Materials Science and Engineering, 2015, V. 81, № 012063.

183. Федотов М.А., Дзидзигури Э.Л., Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э. Получение наноразмерных оксидов железа для кондиционирования жидких радиоактивных отходов // Наноинженерия, 2015, №8, с. 3-8.