



*Conditions and possible mechanism of formation of magnetite from hematite are defined by means of mechano-chemical influence, where the product of regeneration forming on JSC «BMZ» is used as initial raw materials.*

*В. А. ЛОМОНОСОВ, В. В. ПАНЬКОВ, БГУ им. В. И. Ленина,  
А. С. ПАНАСЮГИН, С. В. ГРИГОРЬЕВ, БНТУ*

УДК 541.183

## **ПРОДУКТЫ РЕГЕНЕРАЦИИ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ БЕЛОРУССКОГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ЗАВОДА КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНЕТИТА ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )**

Перспективность создания новых материалов и конкурентоспособных технологий, в первую очередь, определяется многофункциональностью использования такой продукции, доступностью исходного сырья для его получения и меньшей энергоемкостью производства в сравнении с уже действующими технологическими линиями. При этом важная роль отводится развитию производства на базе местных ресурсов, а также вторичного сырья, к которым относятся и отходы. Такой подход, помимо экономических задач – создание более дешевой продукции, позволяет одновременно решать и экологические проблемы, связанные с утилизацией. Так, железосодержащие отходы тоннами образуются на очистных сооружениях машиностроительного и металлообрабатывающего производств и в настоящее время мало используются либо вывозятся на специально отведенные полигоны. В большинстве такие отходы независимо от их типа содержат соединения, которые могут служить основой для получения более востребованных технических материалов. Например, соединения из класса железосодержащих веществ (система Fe–O) нашли применение в производстве пигментов и керамики, при получении компонентов для изготовления электромагнитных элементов, в качестве катализаторов процессов химического синтеза, а также в медицине [1–3].

Наибольший интерес в виду широкого многообразия их технологического использования представляют мелкодисперсные железосодержащие соединения, обладающие магнитными свойствами. К таким соединениям относится и магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), синтез которого чаще всего проходит через ряд окислительно-восстановительных реакций, протекающих при повышенных температурах.

К методам, которые обычно используются для получения порошков  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , относятся механическое измельчение порошков железа, прямое термическое разложение солей железа (в частности,  $\text{FeCO}_3$ ), различные методы соосаждения из растворов, распылительный пиролиз, гидротермальный метод и др. На наш взгляд, более перспективным и в некоторых случаях даже ресурсосберегающим методом является механохимический синтез, суть которого состоит в том, что химические процессы идут в момент механического воздействия и положительным образом влияют на реакционную способность вещества: эффект, в сущности сводящийся к увеличению количества дефектов и появлению термодинамической возможности осуществления топохимических реакций.

Так, в работе [4] мелкодисперсные частицы магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) были получены непосредственно из металлического порошка железа путем его измельчения в водной среде. Авторы наблюдали уменьшение количества железа с 98,2% до нуля при одновременном увеличении содержания  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  практически до 100%.

Предполагают, что при измельчении  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (гематит) в атмосфере аргона или воздуха образуется магнетит, причем независимо от атмосферы, в которой происходит механическая обработка. Однако в работе [5] показано, что при увеличении времени измельчения доминирующей фазой становится FeO (вюстит). Авторами сделаны выводы, что для полного превращения  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в процессе механического воздействия необходима разряженная атмосфера либо помол в аргоне. При проведении синтеза на воздухе обязательным условием является наличие закрытого реактора, в котором осуществляется синтез. При проведе-

нии исследований методом мессбауэровской микроскопии было подтверждено, что трансформация  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$  наиболее легко проходит при жидкостной обработке в среде полярных растворителей на фоне низкого разряжения атмосферы реактора [6].

Влияние воздушной атмосферы на превращение в системе Fe–O также рассмотрено в [7, 8], где отмечается, что в зависимости от величины парциального давления кислорода могут происходить следующие превращения:  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \leftrightarrow \text{Fe}_{1-x}\text{O}$ . Предполагается, что ключевую роль при механохимическом взаимодействии играют процессы адсорбции/десорбции, протекающие на атомарно-чистой поверхности, образующейся при высокоэнергетическом измельчении частиц.

В связи с этим целью представленной работы являлось определение условий и возможного механизма образования магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) из гематита методом механохимического воздействия, где в качестве исходного сырья использован  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – продукт регенерации травильных растворов, образующийся на Белорусском металлургическом заводе.

Механохимический синтез магнетита осуществлялся с использованием планетарно-шаровой мельницы РМ 400 при максимальных скоростях вращения барабана от 300 до 340 об/мин. Измельчение  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  проводили в жидкой среде, роль которой выполняла дистиллированная вода. Изменение парциального давления кислорода над порошком гематита и жидкой средой достигалось путем прокачки через кювету инертного газа (в частности, азота), остаточное давление в кювете после ее наполнения азотом и герметизации составляло 0,1–0,2 Па. В размольный стакан объемом 500 мл помещали рассчитанное количество гематита (примерно 100–120 мл) вместе с шарами из нержавеющей стали ( $d = 10$  мм – 45 шт.,  $d = 20$  мм – 24 шт.) и заполняли водой (примерное соотношение оксида железа – жидкой фазы составляло 1,0:0,8). Данная засыпка занимала 2/3 объема размольного стакана. Время механохимического воздействия варьировалось от 5 до 30 ч.

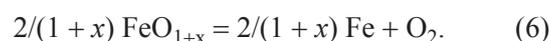
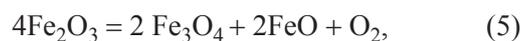
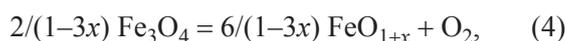
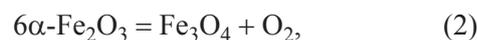
Образование соединения и изменение состава вещества в процессе синтеза контролировали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3 (Co- $K_\alpha$ -излучение). Количественное содержание  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  рассчитывали по формуле:

$$W_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \frac{I_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{I_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + I_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + I_{\text{FeO}} + I_{\text{Fe}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $I_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ ,  $I_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ,  $I_{\text{FeO}}$ ,  $I_{\text{Fe}}$  – соответственно интегральные интенсивности железосодержащих фаз  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}$ .

Микроструктуру порошков определяли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Vega II LMU. Определение качественного и количественного элементного состава соединений осуществляли с использованием микроанализатора Inca Energy 350.

На начальном этапе были рассмотрены термодинамические возможности и условия трансформации соединений в системе Fe–O. В рамках этих исследований рассматривали области гомогенного сосуществования железосодержащих оксидов (железа, вюстит, гематит и магнетит) в различных полиморфных и агрегативных состояниях в зависимости от температуры и парциального давления кислорода  $p_{\text{O}_2}$  (атм). Поскольку в бинарной системе железо-кислород сосуществуют оксиды  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  –  $\text{FeO}_{1+x}$ , их диссоциацию и взаимодействие можно описать следующими химическими реакциями:



Так как интерес представляет образование соединения  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , то в качестве основных рассматривались процессы, соответствующие уравнениям (2), (3) и (5).

Комбинирование равновесий реакций диссоциации железосодержащих оксидов позволяет определить характер фазовых превращений в исследуемой системе в зависимости от равновесного давления кислорода и температуры. Температурная же зависимость равновесного давления кислорода, отвечающая приведенным химическим реакциям, определялась с использованием расчетов свободной энергии Гиббса по программе Ivtan Termo, версия 2.0. При заданной температуре имеется только одно значение кислородного потенциала, обеспечивающее равновесное сосуществование одной или нескольких конденсированных фаз. Полученные термодинамические соотношения (температура 1000–3000 °С, парциальное давление кислорода 0,01–1,0 атм) приведены на рис. 1, 2.

Анализ полученных результатов показывает принципиальную возможность осуществления реакций перехода гематита в магнетит, при этом прослеживается тенденция заметного снижения величины свободной энергии Гиббса с уменьшением парциального давления кислорода. Согласно изменению  $\Delta G$  (см. рис. 1), разложение  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  начинается при температурах  $>1500$  °С при парциальном

давлении кислорода не более 0,01 атм. Кроме того, низкие значения  $p_{O_2}$  (атм) способствуют и уменьшению температуры активации процесса трансформации  $Fe_2O_3$  в  $Fe_3O_4$ , что видно из рис. 2, где образование магнетита фиксируется при температуре 1700 °С. Однако замедленное протекание твердофазных процессов, трудность, а зачастую и практическая невозможность достижения истинных равновесий заставляют, в первую очередь, обратить внимание на кинетическую характеристику наблюдаемых окислительно-восстановительных процессов при их реализации.

В связи с полученными данными измельчение исходного сырья проводили в атмосфере с низким содержанием кислорода и при высоких механических нагрузках. Исходное сырье Белорусского металлургического завода представляет собой порошок с размерами частиц от 0,5 до 2,0 мм, полученный в ходе очистки травильных растворов и возвращении соляной кислоты в производственный процесс. Результаты исследования состава показали, что основным компонентом является соединение  $\alpha-Fe_2O_3$  (гематит), содержание которого находится в пределах 98% (см. таблицу).

**Химический состав исходного порошка, продукта Белорусского металлургического завода (по результатам РФА)**

Химический элемент	Содержание, вес. %	Основной оксид	В пересчете на оксиды, %
Fe	68,71–68,946	$Fe_2O_3$	98,12–98,36
Mn	0,30–0,42	MnO	0,35–0,52
Zn	0,28–0,455	ZnO	0,2–0,41
Si	0,45–1,02	$SiO_2$	0,72–1,41
Al	0,28–0,61	$Al_2O_3$	0,32–0,48
Mg	0,12–0,54	MgO	0,51–0,09
Ni	0,0–0,04	NiO	0–0,03
Ca	0,0–0,036	CaO	0–0,04

Образцы взяты из различных партий сырья.

В соответствии с данными рентгенофазового анализа (рис. 3) механохимическое воздействие на гематит в условиях пониженного парциального давления кислорода (прокачка азотом в кювете с дистиллированной водой) привело уже в течение 20 ч измельчения к образованию практически однофазного продукта – магнетита, так как параметры кристаллических решеток магнитных фаз  $Fe_3O_4$  и  $\gamma-Fe_2O_3$  (магнетита) достаточно близки (соответственно  $a = 0,83967$  и  $0,83515$ ).

Зависимость содержания  $\alpha-Fe_2O_3/Fe_3O_4$  от времени измельчения в мельнице, рассчитанная по изменениям интегрированных интенсивностей железосодержащих фаз, приведена на рис. 4.

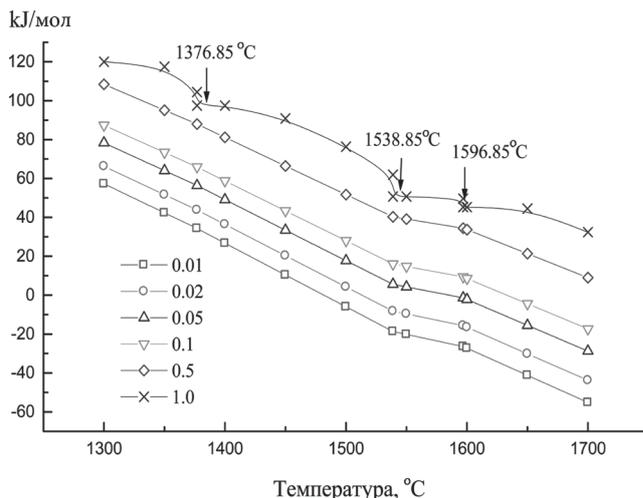


Рис. 1. Зависимость изменения  $\Delta G$  от температуры для различных парциальных давлений кислорода

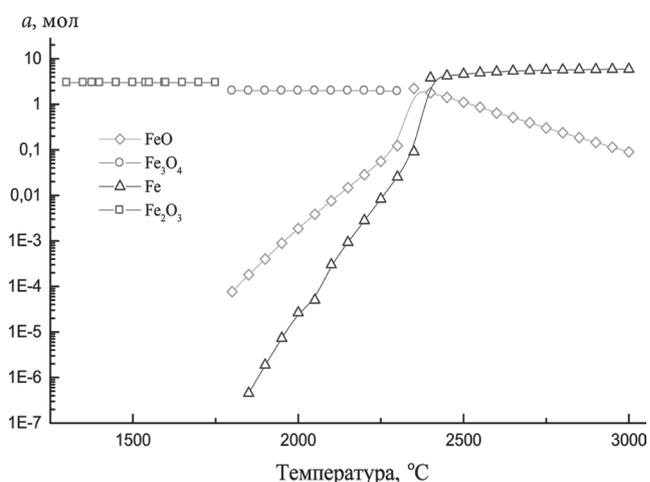


Рис. 2. Зависимость соотношения фаз от температуры при остаточном давлении кислорода 0,01 атм

В то же время при реализации процесса механохимического синтеза на воздухе полный переход  $\alpha-Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$  не происходил даже при высокоэнергетической обработке более 45 ч. Продукт представлял собой смесь веществ, состоящую из исходного гематита, железа (намол) и небольшого количества магнетита (менее 30%).

В работе [9] по моделированию процессов механохимических нагрузок определили, что локальная температура при соударении может достигать 1500К. Согласно термодинамическим расчетам, система  $Fe_2O_3 - Fe_3O_4$  в этих условиях находится в равновесии при низком парциальном давлении кислорода  $\sim 77$  Па. При уменьшении значения парциального давления кислорода фаза  $\alpha-Fe_2O_3$  становится нестабильной. Исходя из полученных результатов, можно сделать предположение, что причиной перехода  $\alpha-Fe_2O_3$  в  $Fe_3O_4$  является достаточно низкое значение  $P_{O_2}$  (создание разряженной атмосферы путем закачки азота в размольный ста-

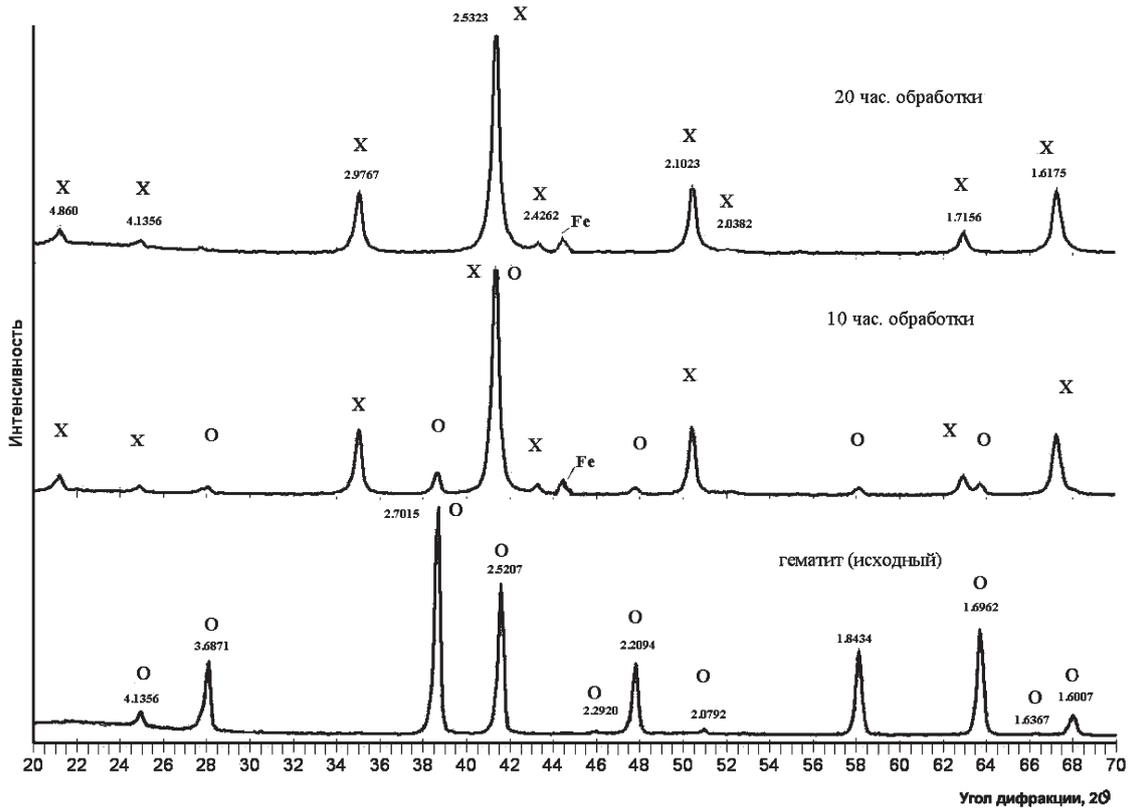


Рис. 3. Рентгеновский спектр порошка гематита после механохимической обработки: x – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; o – α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; v – Fe

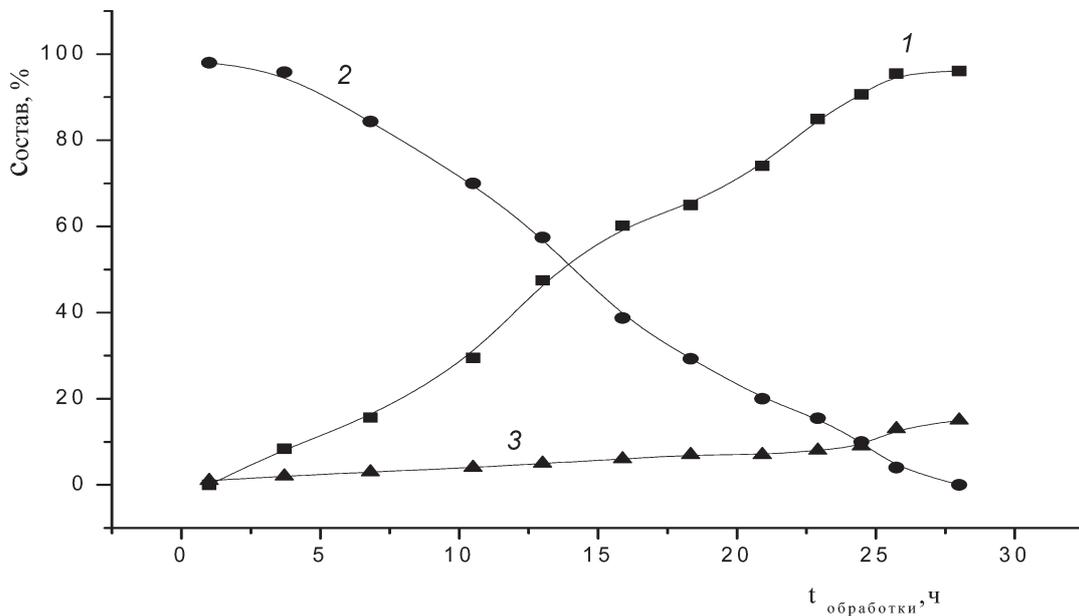
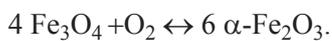


Рис. 4. Зависимость изменения соотношения α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> от времени измельчения: 1 – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 2 – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 – Fe

кан) и, как следствие, смещение равновесия реакции в сторону образования магнетита. Примерный механизм синтеза Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> может быть представлен следующей химической реакцией:



На рентгенограммах присутствуют рефлексы железа ( $2\theta = 44,5^\circ$ ), появившегося в результате истирания мелющих тел. Тот факт, что данный пик

присутствует на всех снятых спектрах и изменения его интенсивности при различных условиях механохимического синтеза практически не отличаются, можно предположить, что реакция  $4\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe} \rightarrow 3\text{Fe}_3\text{O}_4$ , если и имеет место, то не является основной причиной образования Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, т. е. является сопутствующей.

Порошок, полученный в результате механохимического синтеза, представляет собой наноди-

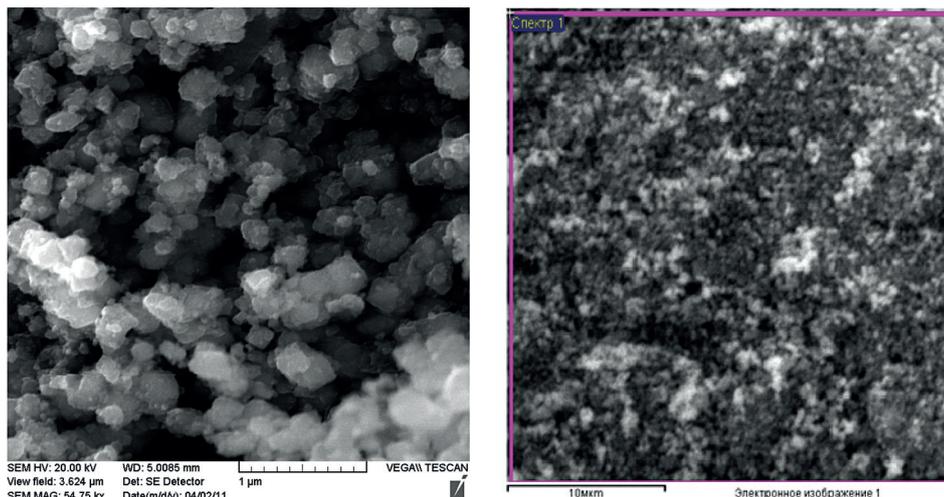


Рис. 5. Микроструктура порошка  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  после измельчения 20 ч при различной степени увеличения

сперсные частицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , средний размер которых находится в пределах 100 нм (рис. 5). Значение удельной поверхности  $S_{\text{уд}}$ , определенное по методу БЭТ, составляет 20–28 м<sup>2</sup>/г.

Таким образом, при использовании механического процесса измельчения в планетарно-шаровой мельнице в условиях пониженного давления

кислорода осуществлен синтез магнетита из гематита, образующегося на ОАО «БМЗ». Основной реакцией образования магнетита в данном процессе является диссоциация  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  под действием высокоэнергетических нагрузок, что приводит к потере кислорода с поверхностных слоев частиц  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

### Литература

1. Hai N. H., Chau N., Luong N. H., Anh N. T. V., Nghia P. T. Applications of magnetite nanoparticles for water treatment and for DNA and sell separation // J. Korean Phys. Soc. 2008. Vol. 53. P. 1601–1606.
2. Wan J., Cai W., Meng X., Liu E. Monodisperse water-soluble magnetite nanoparticles prepared by polyol process for high-performance magnetic resonance imaging // Chem. Commun. 2007. Vol. 47. P. 5004–5006.
3. Murakami S., Hosono T., Leyadevan B., Kamitakahara M., Ioku K. // Hydrothermal synthesis of magnetite/hydroxyapatite composite material for hyperthermia therapy for bone cancer // J. Ceram. Soc. Jpn. 2008. Vol. 116, P. 950–954.
4. Effect of milling time on the synthesis of magnetite nanoparticles by wet milling // Materials Science and Engineering. 2010. B 172. P. 72–75.
5. Kosmac T., Courtney T. H. // J. Mater. 1992. Vol. 7. P. 1519.
6. Preparation and characterization of micro-sized  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  with ellipsoidal morphology // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2008. Vol. 320. P. 164–170.
7. The ball milling induced transformation of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  powder in air and oxygen atmosphere / M. Hofmann, S. J. Campbell, W. A. Kaczmarek, S. Welzel // Journal of Alloys and Compounds. 2003. Vol. 348. P. 278–284.
8. Mechanochemical treatment of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  powder in air atmosphere / M. Zdujic, C. Jovalekic, Lj. Karanovic, M. Mitric // Materials Science and Engineering. 1999. Vol. A 262. P. 204–213.
9. Zdujic M., Jovalekic C., Karanovic Lj., Mitric M. // Materials Science and Engineering. 1999. Vol. A 262. P. 204–213.