

На правах рукописи



Конюхов Юрий Владимирович

**РАЗРАБОТКА НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ
НАНОПОРОШКОВ ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ
МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭНЕРГОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**

05.16.09 – Материаловедение (металлургия)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Москва-2018

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Научный консультант:

Рыжонков Дмитрий Иванович, д.т.н.,
профессор ФГАОУ ВО НИТУ «МИСиС»

Официальные оппоненты:

Алымов Михаил Иванович, д.т.н.,
член-корреспондент РАН, профессор,
директор ФГБУН «Институт структурной
макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН» (ИСМАН)

Петрунин Вадим Федорович, д.ф.-м.н.,
профессор, заведующий отраслевой
научно-исследовательской лабораторией
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Люшинский Анатолий Владимирович,
д.т.н., профессор, заведующий научно-
исследовательской лабораторией
АО «Раменское приборостроительное кон-
структорское бюро»

Ведущая организация:

АО «Государственный научно-
исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности
«Гиредмет», 119017 г. Москва,
Б.Толмачёвский пер., дом 5, стр. 1

Защита диссертации состоится 21 июня 2018 года в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.132.12 при ФГАОУ ВО НИТУ «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4 в аудитории Б-607.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО НИТУ «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4 и на сайте <http://misis.ru/science/dissertations/2018/3389/>

Автореферат разослан «__» _____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Гладкова А.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Широкая область применения и выдающиеся функциональные и модифицирующие свойства наноматериалов, обусловленные их уникальными объемными и поверхностными характеристиками, сделали их объектом повышенного интереса. «Индустрия наносистем» уже более пяти лет является одним из приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации. На настоящий момент отечественными научными коллективами выполнено большое количество работ в области исследования, получения и применения наноматериалов в различных отраслях наук, от металлургии до медицины.

Однако, несмотря на большую номенклатуру и обилие способов синтеза нанорошков металлургического назначения, описанных в научной и патентной литературе, получение их в промышленном масштабе до сих пор не реализовано. Эту проблему можно отнести к общемировым – анализ источников показывает, что в России, как и в мире, до сих пор не существует промышленных установок для производства востребованных на рынке нанопорошков (НП) железа, никеля, кобальта, молибдена и вольфрама высокой чистоты, с низким содержанием кислорода и узким распределением частиц по размеру. Дороговизна и малые объемы производства нанопорошков металлов сводят на «нет» все их преимущества и ограничивают не только их промышленное применение, но и проведение пробных крупномасштабных полевых испытаний для оценки возможности такого использования.

Именно поэтому актуальными на настоящий момент являются комплексные исследования, создающие теоретические основы для организации промышленного производства нанопорошков, а также разработка технологий и принципиальных схем высокопроизводительных установок для получения нанопорошков.

Производство нанопорошков для металлургии возможно осуществлять с использованием вторичных сырьевых ресурсов – отходов производства, локализованных, как правило, вблизи промышленных предприятий. Ценные элементы в отвалах присутствуют в количествах, часто превышающих их содержание в добываемых рудных материалах, однако традиционные способы их переработки не позволяют окупить производственные затраты. Решением проблемы может стать внедрение новых технологий с получением дорогостоящих, высокотехнологичных и востребованных продуктов – нанопорошков металлов и их оксидов. Это позволит не только снизить техногенную нагрузку на природу и организм человека, но также создать рабочие места в моногородах и частично или полностью решить проблему занятости населения, существенно снизив нагрузку на бюджет страны. Поэтому актуальность работ в данной области не подлежит сомнению.

Что касается существующих на настоящий момент областей применения нанопорошков металлов и оксидов металлов в промышленности, следует отметить, что в большинстве случаев они используются в качестве модификаторов, например, для моторных масел, смазочных материалов, полимеров, бетонных смесей и т.д. При этом вы-

сокая поверхностная энергия, характерная для наночастиц, приводит к их агломерации и агрегации и, следовательно, к трудностям в достижении их гомогенного распределения в модифицируемой среде. Разработка эффективного метода модифицирования порошков микронных размеров наночастицами металлов и оксидов также представляет собой практически значимую техническую задачу и способна дать толчок к организации промышленного производства нанопорошков металлов в России, внося, таким образом, значительный вклад в развитие страны.

Работа выполнялась в рамках следующих проектов и договоров:

- Межправительственное Российско-Индийское соглашение о научно-техническом сотрудничестве на 2003 – 2005 гг. по контракту с Национальной индийской горно-перерабатывающей компанией.
- Грант РФФИ № 07-08-00278а «Исследование аномальных межфазных взаимодействий, фиксирующихся в ходе получения наноматериалов химическими методами».
- Договор № 272НВ/ТД0177 от 01.02.2010 «Разработка технологии повышения эксплуатационных характеристик монолитных огнеупорных изделий, используемых в ОАО «Северсталь», путем объемного модифицирования наноматериалами».
- Проект ФЦП № 14.575.21.0102 «Разработка метода получения катионоактивных нанопорошков железа с высокими каталитическими и сорбционными свойствами для комплексной очистки сточных вод от тяжелых металлов и стойких органических загрязнителей».
- Грант Министерства образования и науки Республики Казахстан (договор № 45 от 12.02.2015) «Разработка технологии получения нанопорошков железа методом поверхностной оксидации нелегированной стали».
- Договор № 9000067775 от 24.07.2017 «Изготовление опытных партий наномодифицированных огнеупорных бетонов и изделий и проведение их промышленных испытаний на ПАО «Северсталь».

Цель и задачи исследования

В связи с вышеизложенным **целью исследования** являлась разработка новых способов получения нанопорошков металлургического назначения из техногенного сырья сложного состава и технологических условий модифицирования порошковых материалов наночастицами с использованием энергомеханических воздействий.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- 1) Экспериментально определить наиболее значимые параметры процесса получения наноразмерных порошков металлов и их оксидов химико-металлургическим методом с возможностью регулирования их свойств.
- 2) Исследовать влияние добавок ПАВ и комплексообразователей на ход процессов осаждения и металлизации, а также на свойства промежуточных и конечных продуктов.
- 3) Разработать условия, обеспечивающие максимальное выделение целевого компонента из техногенного сырья: вольфрамсодержащих отвалов, пыли от заточки твердосплавного инструмента, отработанных катализаторов нефтехимической промышленно-

сти, железосодержащих отходов переработки никелевых руд и прокатной окалины. Определить последовательность стадий и условия их проведения для получения нанопорошков вольфрама, молибдена и железа заданных состава и морфологии из продуктов переработки вторичного сырья. Охарактеризовать промежуточные и конечные продукты, оценить их выход.

4) Провести исследования кинетики восстановления оксидов NiO , Co_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 в неподвижном слое, в условиях наложения магнитного поля, а также при энергомеханической обработке. Исследовать влияние толщины слоя насыпки и магнитного поля на кинетику восстановления оксидов.

5) Разработать модель процесса восстановления наноразмерных частиц, учитывающую размерный фактор и позволяющую определить время обработки, необходимое для достижений 100 % конверсии.

6) Разработать конструкцию модуля для восстановления в непрерывном режиме нанодисперсных оксидов NiO , Co_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 на поверхности магнитного барабана.

7) Разработать установку на базе аппарата вихревого слоя и предложить эффективные методики модифицирования микронных порошков металлов и оксидов наночастицами.

8) Исследовать влияние модифицирования исходных компонентов в вихревом магнитном поле на свойства спеченных изделий на основе железа и вольфрама, прочность и термостойкость огнеупорных бетонов.

9) Определить перспективные области практического применения полученных нанопорошковых материалов.

Научная новизна

Впервые проведены комплексные исследования от техногенных источников сырья до получения и применения нанопорошков металлов с целью формирования научно-технологических подходов к организации их промышленного производства.

Для этого впервые:

- разработаны технологические схемы получения из техногенного сырья чистых от примесей наноразмерных порошков железа, молибдена и вольфрама химико-металлургическим методом;

- определено влияние природы и концентрации ПАВ на состав и свойства продуктов осаждения и металлизации. Показано, что наибольшее влияние оказывает додецилсульфат натрия (0,1 %). Определены оптимальные температурно-временные режимы процессов, обеспечивающие получение нанопорошка железа с удельной поверхностью в два-три раза большей по сравнению с удельной поверхностью образцов, полученных без применения ПАВ;

- установлены кинетические закономерности восстановления наноразмерных оксидов железа, никеля и кобальта водородом в слоях различной толщины, в магнитном поле и в условиях энергомеханической обработки с учетом дисперсности и морфологии продуктов – нанопорошков металлов;

- определены оптимальные условия (толщина слоя, режим обработки), приводящие к увеличению скорости восстановления нанопорошков оксидов железа, никеля и кобальта с сохранением высокой дисперсности и узкого распределения частиц конечных продуктов по размеру;

- сформулирован новый подход и разработана модель установки с магнитным барабаном, позволяющей существенно сократить длительность процесса восстановления наноразмерных оксидов металлов-ферромагнетиков водородом и создать непрерывный процесс их получения;

- определены расчетным путем параметры достижения однородности вихревого электромагнитного поля в рабочей камере аппарата вихревого слоя при квазистационарном режиме, обеспечивающие гомогенную структуру порошковых материалов при их модифицировании;

- установлены механизмы влияния нанодисперсных добавок на функциональные свойства изделий (плотность, твердость, прочность на изгиб и др.), полученных из модифицированных материалов.

Практическая значимость

Разработаны схемы и определены параметры проведения последовательных стадий процесса, обеспечивающие получение нанопорошков: вольфрама из отвалов Тырныаузского ГОК и пыли от заточки инструментов; молибдена из отработанных алюмо-кобальтмолибденовых катализаторов гидроочистки нефтепродуктов марок АКМ и ГО-70; железа из железорудного концентрата индийского происхождения в рамках контракта с Национальной индийской горно-перерабатывающей компанией NMDC и железной окалины. Получены укрупненные партии нанопорошков в количестве 0,1–0,5 кг с размером частиц менее 100 нм.

Разработана конструкция модуля для восстановления нанопорошков металлов группы железа в тонких слоях на поверхности магнитного барабана, позволяющая при совместном использовании 8 таких модулей в одной установке достичь в непрерывном процессе производительности 1 кг нанопорошка за рабочую смену.

Разработана установка вихревого слоя АВС-80 с увеличенной за счет использования двухконтурной обмотки энергоэффективностью и отработаны технологические режимы модифицирования микронных порошков наночастицами металлов и оксидов для получения изделий методами порошковой металлургии и получения огнеупорных бетонов.

Показано, что добавки модификаторов – нанопорошков никеля и кобальта в количестве 0,5 % (по массе) повышают плотность стали марки Ст45, получаемой спеканием, что приводит к повышению твердости на 21 % и прочности на изгиб до 63 %.

Установлено, что модифицирование микронного порошка вольфрама нанопорошками железа и никеля в количестве 0,5 % (по массе) способствует снижению оптимальной температуры спекания на 100 и 200 °С соответственно за счет зернограницного проскальзывания микронных частиц и увеличивает относительную плотность спеченных изделий до 97,9 %.

Установлено, что полученные из модифицированного цемента огнеупорные блоки в условиях листопрокатного цеха ПАО «Северсталь» имеют на 15–20 % больший срок службы по сравнению с блоками, изготовленными по традиционной технологии из того же материала.

Показана эффективность применения нанопорошков железа для очистки сточных вод системы газоочистки доменного цеха (ГОДЦ) металлургического комбината ПАО «Северсталь».

Установлено, что применение модифицированных порошков в процессах 3D-печати методом селективного лазерного плавления позволило улучшить качество стоматологических эндопротезов, производимых на базе НИУ «МЭИ», и снизить процент брака на 10–15 %.

Методология и методы диссертационного исследования

В работе использовали термогравиметрический анализатор SDT Q600 (США), анализатор удельной поверхности и пористости NOVA 1200 (США), рентгеновские дифрактометры Rigaku ULTIMA IV (Япония) и «Дифрей-101» (Россия), рентгеновский аналитический микрозонд-микроскоп РАМ 30-μ (Россия), электронные микроскопы SEM-ТЕМ, JEOL (Япония) и Tescan Vega 3 (Чехия), дилатометр «NETZSCH DIL 402 C» (Германия), пикнометр Ultrapycnometer 1000 (США), твердомер Rockwell TR 5006М (Россия), микро-твердомер Tukon TM 1102 (США), универсальную машину для механических испытаний LF 100 kN (Швейцария) и др.

Основные положения, выносимые на защиту

Технологические схемы получения нанопорошков железа, вольфрама и молибдена из техногенного сырья химико-металлургическим методом.

Влияние природы и концентрации сурфактантов на дисперсность и морфологию нанопорошков железа в ходе их получения химико-металлургическим методом.

Кинетические закономерности восстановления нанопорошка оксида железа в токе водорода в зависимости от толщины слоя насыпки; экспериментально определенный размер «тонкого слоя» ($\delta < 1$ мм), в рамках которого скорость процесса восстановления является максимальной и практически не зависящей от толщины слоя.

Эмпирическое уравнение, подтвержденное экспериментально и связывающее скорость восстановления водородом оксидного нанопорошка с величиной его удельной поверхности.

Температурные интервалы и кинетические параметры процессов дегидратации и восстановления кислородсодержащих соединений железа, никеля и кобальта в водороде в тонких слоях в изотермических условиях, а также под воздействием энергомеханической обработки и магнитного поля.

Принцип действия и устройство высокопроизводительной установки с магнитным барабаном для получения нанопорошков ферромагнетиков путем восстановления их оксидов в токе водорода.

Конструкция установки вихревого слоя АВС-80 с двухконтурной обмоткой для смешения порошков различной дисперсности и модифицирования частиц микронных размеров нанопорошками металлов и оксидов.

Закономерности влияния модифицирования частиц микронных размеров нанопорошками на функциональные свойства изделий, полученных на их основе.

Степень достоверности результатов

Достоверность полученных при выполнении работы результатов и выводов обусловлена применением комплекса современного научно-исследовательского оборудования, современных методов обработки экспериментальных данных и использованием научных поисковых систем и баз данных для сопоставления полученных результатов.

Апробация работы

По материалам диссертации опубликовано 50 печатных работ, в том числе 15 в рецензируемых журналах из перечня рекомендованных ВАК РФ, 13 – в журналах, входящих в международные базы данных WoS и Scopus, 5 – в сборниках материалов конференций.

Основные результаты и положения работы докладывались и обсуждались на национальных и 15 международных конференциях, семинарах и симпозиумах: Научной сессии МИФИ (Москва, МИФИ, 2002); Всероссийской конференции «Физико-химия ультрадисперсных (нано-) систем» (Москва, МИФИ, 2002); Межвузовской научно-технической конференции-выставке по разделу «Функциональные порошковые материалы» подпрограммы «Новые материалы» (Пермь, 2003); Международной конференции «Новые перспективные материалы и технологии их получения» (Волгоград, 2004); III международном семинаре «Наноструктурные материалы – 2004» (Минск, 2004); VII Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем» (Ершово, Московская обл., 2005); Всероссийской научно-технической конференции «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы (IV Ставеровские чтения)» (Красноярск, 2006); V Международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий» (Ялта, Жуковка, 2008); Конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (Москва, МГИУ, 2009); XII European Conference of Solid State Chemistry (Germany. Munster, 2009); VII Национальной конференции «Рентгеновское, синхронное излучение, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов» (Москва, 2009); V Международной научно-технической конференции «Современные методы и технологии создания и обработки материалов» (Минск, 2010); International symposium on metastable, amorphous and nanostructured materials «ISMANAM» (Spain, Gijon, 2011); Tenth Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering (Serbia, Belgrade, 2011); 19th International symposium on metastable, amorphous and nanostructured materials «ISMANAM» (Moscow, 2012); III Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии и наноматериалы» (Москва, МГОУ, 2012); III Всероссийской молодежной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»

(Москва, ИМЕТ РАН, 2012); IX Международном симпозиуме «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка». (Минск, 2015); VIII Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур» (Москва, 2016); III Международной научно-практической конференции «Физика и технология наноматериалов и структур». (Курск, 2017).

Личный вклад автора состоял в постановке задач, проведении экспериментов, анализе и обобщении экспериментальных и литературных данных, разработке и модернизации экспериментальных установок, написании инструкций, методик и текстов, обработке графиков и иллюстраций, необходимых для написания диссертационной работы и автореферата, формулировании выводов и выносимых на защиту положений.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 303 стр., состоит из введения, 7 глав, включающих 61 таблицу и 149 рисунков, выводов, библиографического списка из 319 наименований и 3 приложений.

Содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и основные задачи исследования, обозначены их научная и практическая значимость, дан обзор содержания диссертации и сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

1. Анализ текущего состояния научных исследований

Интерес к разработке новых функциональных материалов и технологий различного назначения на основе наноразмерных порошков металлов обусловлен в первую очередь возможностью получения на их основе материалов с улучшенными, а иногда и совершенно новыми свойствами (каталитическими, механическими, магнитными и др.), не характерными для материалов в объемном состоянии. Для применения нанопорошков на практике они должны соответствовать достаточно жестким требованиям: обладать определенной формой и степенью дисперсности частиц, а также иметь воспроизводимый химический и фазовый составы в рамках выбранного метода получения, который, в свою очередь, должен быть экономичным и производительным.

С целью анализа возможности выполнения этих требований в Главе 1 диссертации подробно рассмотрены основные химические, физические, физико-химические и механические методы получения нанопорошков, а также способы регулирования их дисперсности. Установлено, что химико-металлургический метод, обеспечивающий высокую чистоту продуктов, узкий фракционный состав и минимальное присутствие кислорода, выгодно выделяется среди других методов синтеза НП. Однако этот относительно простой по аппаратурному оформлению метод требует длительного времени обработки в условиях высоких температур и сопряжен с необходимостью остановки процесса для загрузки и выгрузки сырья, что обуславливает его низкую производительность. Кроме того, сложные процессы, происходящие при восстановлении наночастиц в потоке газа, до сих пор подробно не изучены.

С целью поиска теоретических подходов к увеличению скорости процесса восстановления в газовом потоке был проведен анализ литературы, позволивший сделать вывод об отсутствии каких-либо данных по моделям восстановления наноразмерных частиц оксидов водородом. Восстановление отдельной частицы может лимитироваться как процессами диффузии ионов внутри частицы через так называемый покровный слой, так и доставкой восстановителя к поверхности частицы через ламинарный слой, состоящий из газа-восстановителя и отходящих продуктов реакции. В границах данного слоя в системе твердая частица – газовая фаза быстро устанавливается равновесие, после чего диффузия водорода к поверхности и обратная диффузия продуктов реакции становится термодинамически невыгодной. Таким образом, ламинарный диффузионный слой может определять скорость всего процесса. Толщину этого слоя можно уменьшить путем увеличения потока газа или за счет увеличения геометрического размера частицы.

Для интенсификации процессов восстановления порошковых материалов возможно использование вихревого магнитного поля, позволяющего значительно повысить скорость восстановления порошков за счет уменьшения влияния внешней диффузии. Однако влияние самого магнитного поля на кинетику процесса восстановления высокодисперсных материалов изучено недостаточно, имеющиеся данные противоречивы, что может объясняться наличием размерной зависимости, в частности изменением механизма влияния магнитного поля на их скорость при уменьшении размера частиц ниже порогового значения.

Проведен анализ рынка нанодисперсных материалов и анализ цен на НП металлов и их оксидов. Несмотря на широкий набор способов синтеза НП и обилие потенциальных сфер их применения, в мире не налажено производство нанопорошков металлов и их оксидов в промышленных масштабах, о чем свидетельствует высокая стоимость НП. Для оценки возможности снижения себестоимости НП металлов и их оксидов проведен обзор сырьевых материалов, применимых для их производства. Показано, что использование техногенного сырья является наиболее предпочтительным с экологической и экономической точек зрения и представляет наибольший интерес при масштабном промышленном производстве ультрадисперсных порошков.

Таким образом, для организации производства НП на территории России необходимо разработать альтернативные высокопроизводительные способы получения НП металлов и их оксидов химико-металлургическим методом, в том числе с использованием недорогого вторичного сырья, а также разработать технологическое оборудование для их реализации. Целесообразно также определить возможность использования аппаратов вихревого слоя для синтеза НП и процессов модификации.

2. Разработка способов регулирования свойств нанопорошков в ходе их получения химическим и химико-металлургическим методом

В работе проведено исследование влияния природы прекурсоров и условий синтеза на свойства полученных химическим и химико-металлургическим методами НП металлов, в том числе для их укрупненных партий. Изменяя природу прекурсоров и их концентрации, величину pH, скорость подачи и перемешивания реагентов, вводя по-

верхностно-активные вещества, можно получать промежуточные и конечные продукты различной дисперсности, фазового состава и морфологии.

Осаждение проводили на автоматизированной лабораторной установке производства NANOCHEM, разработанной в НИТУ «МИСиС» путем дозированной подачи 5–10 % растворов солей металлов при контроле значений pH и температуры. В качестве осадителя использовали гидроксид натрия. После отмывки осадка проводили его сушку на воздухе или в установке распылительной сушки. Получение нанодисперсных оксидов железа, никеля и кобальта проводили путем дегидратации и восстановления соответствующих гидроксидов. Температурный режим дегидратации определяли по данным термогравиметрических (ТГ) исследований в режиме линейного нагрева. Металлизацию НП в неподвижном слое (восстановление металла из оксида в токе водорода) проводили в той же печи, что и процессы дегидратации.

Исследования влияния природы прекурсора на свойства НП проводили с использованием наиболее распространенных и недорогих хлорида и нитрата железа (III). Нанопорошки железа, полученные из хлоридов и нитратов железа, обозначены как Fe_{хл} и Fe_н. Размер частиц α -FeOОН, осажденных из нитрата и хлорида железа, составил 5 и 7 нм соответственно. Частицы находятся в плотном контакте друг с другом, образуя агрегаты. Значения удельной поверхности $S_{уд}$ составили 282 и 216 м²/г для нитратной соли и хлорида, соответственно.

Для выбора оптимальной температуры восстановления и изучения влияния типа иона исходной соли на морфологию и дисперсность восстановленных НП железа была синтезирована и исследована серия образцов, полученных в токе водорода в течение 1 ч при температурах 400, 450 и 500 °С. По данным рентгенофазового анализа (РФА) все восстановленные образцы представляли собой чистое железо; следов других фаз на рентгенограммах обнаружено не было. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) форма частиц НП железа близка к сферической. Во всех образцах частицы собраны в агрегаты. Каждая частица соединена с несколькими соседними контактными перешейками, образуя пространственные пористые структуры. Значение $S_{уд}$, а также средние размеры частиц по данным электронной микроскопии ($D_{ср}$), приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Удельная поверхность и средний размер частиц НП железа, восстановленных при разных температурах

Образец	$T, ^\circ\text{C}$	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	$D_{ср}, \text{нм}$
Fe _{хл}	400	8,7	72
	450	6,9	115
	500	4,3	121
Fe _н	400	9,7	81
	450	7,2	111
	500	4,5	109

Из полученных результатов видно, что размеры частиц НП, восстановленных при 450 и 500 °С, в 1,5 раза больше, чем у полученных при 400 °С, то есть наибольшее влияние на дисперсность и морфологию НП оказывают параметры проведения последней стадии металлизации, а именно, температура и время восстановления. Поэтому, учитывая небольшую разницу в размерах частиц, взрывоопасность и токсичность нитратов, было принято решение в дальнейшем в качестве прекурсора использовать хлорид железа (III).

Влияние добавок поверхностно-активных веществ и комплексообразователя на свойства нанопорошков железа, полученных химико-металлургическим методом

Одной из проблем при получении НП химико-металлургическим методом является агрегация коллоидных частиц, образовавшихся в процессе осаждения. Движущей силой этого процесса является избыточная энергия, обусловленная повышенной для наночастиц величиной межфазной поверхности. Имеет место также процесс переконденсации, приводящий к росту уже сформированных частиц гидроксидов. Для предотвращения этих явлений поверхность частиц дисперсной фазы покрывают слоем ПАВ или координирующихся на ней комплексных соединений. Поверхностно-активные вещества, присутствующие в растворе, могут также оказывать сильное влияние и на процесс кристаллизации: изменять скорость образования и роста зародышей новой фазы, а также форму кристаллитов. Последний эффект связан с избирательной адсорбцией молекул или ионов ПАВ на различных гранях образующихся кристаллов и, как следствие, с замедлением роста одних граней по сравнению с другими. В связи с этим актуальной задачей является изучение влияния различных ПАВ на свойства НП с целью уменьшения агрегации и достижения высокой дисперсности.

Для исследования влияния неионогенных, катионных, анионных ПАВ и комплексообразователей на степень агрегирования и дисперсность НП были выбраны соединения разных классов: додецилсульфат натрия – $C_{12}H_{25}NaO_4S$ (ДСН), цетилпиридиния хлорид – $C_{21}H_{38}ClN$ (ЦПХ), этиловый спирт (C_2H_5OH) и динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты – $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2$ (Na-ЭДТА). Важным фактором для выбора было то, что эти вещества удаляются с поверхности частиц гидроксидов при температуре до 300 °С, не загрязняя конечный продукт. Поверхностно-активные вещества добавляли как в исходные растворы реагентов, так и в реакционный сосуд, в который подавались растворы.

По данным РФА установлено, что все образцы представляют собой гетит ($\alpha-FeOOH$). Частицы, сформировавшиеся в присутствии ДСН, имеют ограниченную форму и характеризуются широким распределением по размерам. Часть частиц, осажденных в присутствии ЦПХ, имеют пластинчатую форму, с примесью сферических размером порядка 10 нм. Частицы, осажденные в присутствии Na-ЭДТА, близки к сферическим, их размер составляет около 10 нм. В таблице 2 приведены величины удельной поверхности, рассчитанные размеры частиц $\alpha-FeOOH$ и восстановленных НП железа.

Вид добавки (по данным ТГ) влияет на реакционную способность исходного $\alpha-FeOOH$. Установлено, что оптимальная температура восстановления составляет

400 °С. Результаты РФА показывают, что все восстановленные образцы представляют собой ОЦК-Fe.

Анализ рентгеновских данных показывает, что частицы НП железа независимо от условий получения состоят в среднем из двух областей когерентного рассеяния, рассчитанных по формуле Шеррера ($D_{ш}$ в таблице 2). Наименьшим размером 16 нм характеризуется образец, осажденный с использованием цетилпиридиния хлорида.

Таблица 2 – Удельная поверхность и средний размер частиц α -FeOОН и металлизированных нанопорошков железа в токе водорода при температуре 400 °С в течение 1 ч

Концентрация и вид добавки	α -FeOОН		Fe		
	$S_{уд}$, м ² /г	$D_{ср}$, нм	$S_{уд}$, м ² /г	$D_{ср}$, нм	$D_{ш}$, нм
без ПАВ	78	20	12,6	60	31
25 % C ₂ H ₅ ОН	121	13	12,6	60	28
0,1 % ДСН	182	8	25,6	30	19
0,3 % ДСН	157	10	12,3	62	32
0,3 % ЦПХ	48	32	24,7	31	17
0,3 % Na-ЭДТА	230	7	22,9	33	19

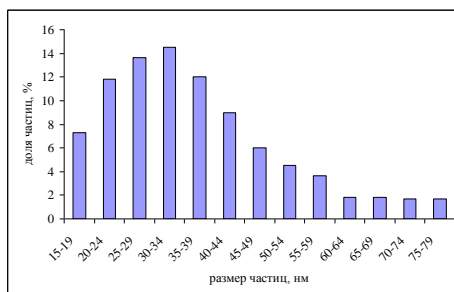
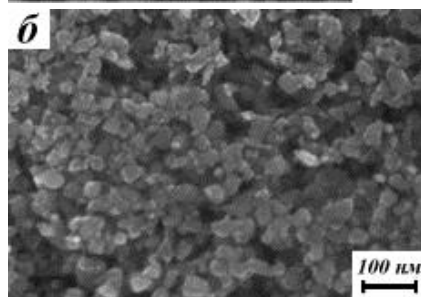
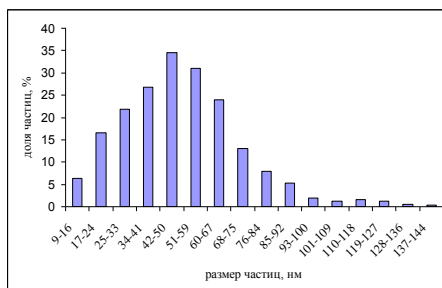
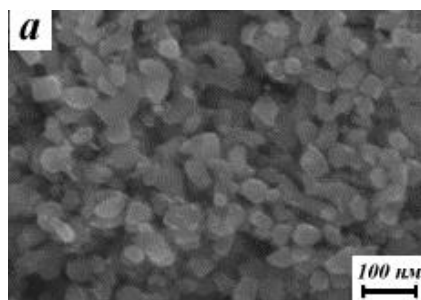


Рисунок 1 – Микрофотографии и гистограммы НП железа, полученного при $T = 400$ °С в токе водорода в течение 1 ч без ПАВ (а) и в присутствии 0,1 % ДСН (б)

Согласно данным СЭМ и РФА добавление 25 % раствора этилового спирта и 0,3 % ДСН на стадии осаждения не влияет также и на размер частиц НП железа. Использование 0,1 % ДСН приводит к уменьшению среднего размера агрегатов и к увеличению дисперсности (рисунок 1). Наиболее эффективно на размер частиц нанопорошка железа влияют ЦПХ и Na-ЭДТА. Они повышают дисперсность порошка примерно в два раза по сравнению с образцом, полученным без ПАВ и комплексообразователей. Сравнение размера частиц, рассчитанного по величине $S_{уд}$, с данными рентгеновской дифракции показывает, что частицы НП железа независимо от условий получения состоят из двух зерен, то есть имеют две области когерентного рассеяния.

Получение НП железа химическим методом в присутствии стабилизирующих добавок

Для исследования воздействия ПАВ и комплексообразователей на морфологию частиц на стадии восстановления были получены НП железа боргидридным методом. Для этого в 3 % раствор $FeSO_4$ в воде путем дозированной подачи добавляли 2 % раствор восстановителя – $NaBH_4$. Процесс проводили при непрерывном перемешивании в присутствии поверхностно-активных веществ: 0,01 % ДСН и 50 % этанола. Также добавляли 0,01 % этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), образующей комплексные соединения на поверхности наночастиц железа и препятствующей их окислению кислородом, находящимся в растворе. Полученный осадок отмывали на фильтре 10 % раствором этилового спирта с целью предотвращения окисления. Затем высококонцентрированную суспензию помещали в кварцевый реактор и проводили сушку при комнатной температуре в атмосфере технического азота в течение 12 ч.

По результатам РФА установлено, что образцы железа, полученные боргидридным методом в присутствии ДСН, состоят из 94,6 % железа и 5,4 % сульфата натрия. Наличие примеси в образце является результатом неполной отмывки. Удельная поверхность частиц железа, полученных без добавления ПАВ, составила 10,9 м²/г, в присутствии этанола – 6,3 м²/г, ДСН – 21,6 м²/г, ЭДТА – 7,5 м²/г, что несколько меньше поверхности частиц, полученных в присутствии аналогичных ПАВ химико-металлургическим методом. Использование сильного ионогенного ПАВ – ДСН позволило увеличить удельную поверхность нанопорошка железа в два раза, так же, как и при использовании химико-металлургического метода.

На рисунке 2 показаны микрофотографии нанопорошков, полученных боргидридным методом. Во всех образцах наночастицы железа собраны в разветвленные цепочки в отличие от образцов, получаемых химико-металлургическим методом, для которых характерно образование плотных агрегатов. Образец, полученный без использования добавок, состоит из округлых частиц размером 50–60 нм. Распределение частиц по размеру находится в узком интервале, не превышающем 20 нм. Частицы порошка, сформировавшиеся в растворе, содержащем этанол, имеют размер 70–150 нм и образуют более плотные агрегаты. Частицы, сформировавшиеся в присутствии ЭДТА, примерно в два раза больше, чем в образце, полученном без добавок. Форма частиц близка к сфериче-

ской, их размер – 50–150 нм, они собраны в цепочки и плотные агрегаты. Присутствуют и отдельные частицы сферической формы размером от 20 до 100 нм.

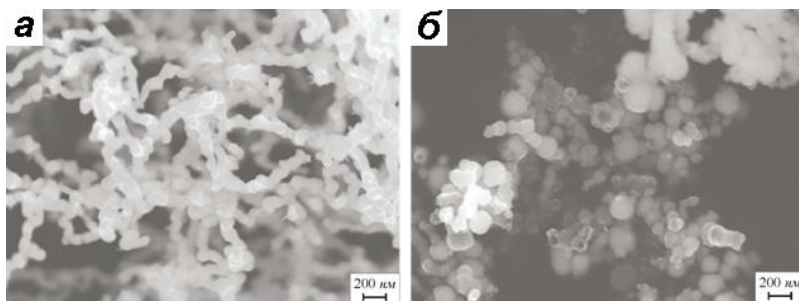


Рисунок 2 – Микрофотографии НП железа, полученного боргидридным синтезом без ПАВ (а) и в присутствии ДСН (б)

3. Разработка теоретических основ восстановления нанодисперсных оксидов в тонких слоях

С целью поиска путей интенсификации процесса газофазного восстановления наночастиц водородом в Главе 3 на примере оксидов металлов группы железа были исследованы закономерности реакций металлизации в тонких слоях, в магнитном поле и при энергомеханической обработке (ЭМО), а также создана эмпирическая модель данного процесса.

Кинетика и механизм восстановления нанопорошков оксидов металлов группы железа в тонких слоях

Процессы восстановления наночастиц оксидов никеля, кобальта и железа в неподвижном слое отличаются низкой скоростью. Увеличить ее возможно путем проведения реакции в тонких слоях. При таком подходе закономерно возрастает величина реакционной поверхности при взаимодействии наночастиц с газом-восстановителем. В работе были рассчитаны технические характеристики вертикальной печи для получения нанопорошков железа, кобальта и никеля в тонком слое, и сконструирована такая печь. Восстановление нанопорошков металлов в печи осуществляется на поверхности металлических тарелок.

С целью определения оптимальных параметров получения нанопорошков железа, кобальта и никеля по предложенной схеме была проведена серия экспериментов по исследованию кинетики восстановления нанопорошка железа в зависимости от толщины слоя насыпки исходного оксида железа ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). На рисунке 3 представлена зависимость времени восстановления оксида железа от толщины слоя порошка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на тарелке, расположенной в центре печи.

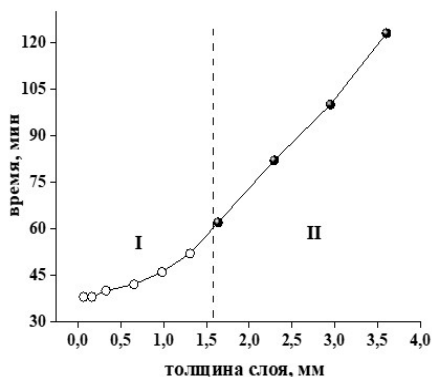


Рисунок 3 – Зависимость времени восстановления НП железа от толщины слоя

При больших толщинах слоя порошка (область II) зависимость времени восстановления от толщины описывается линейным уравнением. Увеличение толщины слоя свыше 1 мм приводит к укрупнению наночастиц металла, а при проведении процесса восстановления в слое с толщиной 3 мм становится шире распределение частиц по размеру. Это происходит вследствие замедленного доступа газа-восстановителя к нижележащим слоям.

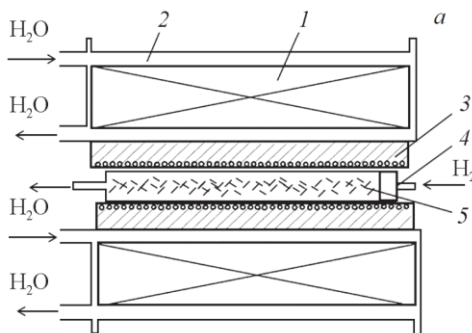
В области I при толщине слоя от 0,07 до 1 мм время восстановления минимально и практически не меняется. Здесь процесс проходит в тонком слое, толщина которого столь мала, что фактически не препятствует проникновению (диффузии) молекул водорода в слой порошка и ее влиянием на кинетику восстановления наночастиц фактически можно пренебречь. Таким образом, размерные границы тонкого слоя были определены экспериментально.

Далее были исследованы продукты восстановления оксида железа в тонком слое на тарелках с различным местоположением в печи. Показано, что при времени обработки от 20 до 60 мин степень восстановления снижается сверху вниз вследствие понижения парциального давления водорода в нижней части реактора. При проведении процесса в течение 180 мин наблюдается полное восстановление оксида железа во всех тарелках.

В результате проведенных исследований были получены исчерпывающие данные для оптимизации процесса восстановления НП внутри вертикальной печи с металлическими тарелками. Производительность печи при этом составила 14 г нанопорошка железа в час, средний размер наночастиц железа – 112 нм. Недостатками метода являются необходимость прерывания процесса для загрузки и выгрузки, неравномерное восстановление порошка на тарелках, широкое распределение наночастиц металла по размерам.

Использование магнитного поля и энергомеханической обработки в вихревом слое в процессе восстановления наночастиц металлов группы железа водородом

Эффекта, аналогичного восстановлению порошка в тонких слоях, можно достигнуть другими способами, например, проводя процесс восстановления в вихревом слое, то есть при энергомеханическом воздействии. Для исследования закономерностей процессов ЭМО порошковых материалов был использован аппарат вихревого слоя УАП-3 (ООО «Передовые технологии XXI века», Россия), в котором был смонтирован нагревательный модуль с проточным реактором (рисунок 4) специально разработанной конструкции.



1 – электромагнитные индукторы; 2 – контур водяного охлаждения; 3 – трубчатая печь;
4 – проточный реактор из нержавеющей стали; 5 – ферромагнитные иглы

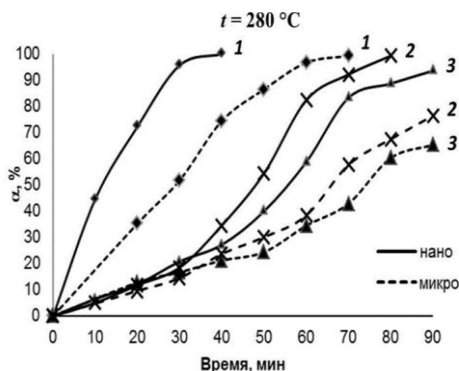
Рисунок 4 – Принципиальная схема модифицированной установки ABC УАП-3

Исследование характеристик продуктов и кинетики процесса восстановления предварительно просушенных нанопорошков оксидов никеля, кобальта и железа проводили в различных условиях: а) в неподвижном слое без наложения электромагнитного поля; б) в неподвижном слое с электромагнитным полем; в) в вихревом слое.

Наночастицы никеля, полученные в неподвижном слое без наложения поля, имели сферическую форму, их средний размер составляет 83 нм. Частицы собраны в агрегаты размером менее 10 мкм. Наночастицы, сформировавшиеся в магнитном поле, имеют средний размер 58 нм и менее агрегированы. При воздействии водорода в вихревом слое размер частиц незначительно увеличивается, из них формируются крупные гранулы размером от 100 до 500 мкм. Удельная поверхность для всех восстановленных образцов закономерно меньше таковой для исходного оксида никеля. Это происходит вследствие агрегации восстановленных металлических частиц при повышенной температуре. Воздействие магнитного поля в неподвижном слое приводит к уменьшению размера частиц, так как увеличивается скорость образования зародышей новой фазы по сравнению со скоростью их роста.

На рисунке 5 приведены кинетические кривые восстановления нанодисперсного и микронного порошка оксида никеля NiO. Установлено, что для неподвижного слоя порошка (рисунок 5, кривая 2) имеется инкубационный период, в котором происходит

зарождение новой фазы. Затем процесс ускоряется, то есть идет в автокаталитическом режиме, на кривых при этом наблюдается характерный перегиб. На заключительном этапе процесс переходит в диффузионную зону, на кривых $\alpha = f(\tau)$ наблюдается второй перегиб. При проведении процесса в вихревом слое (рисунок 5, кривая 1) инкубационный период отсутствует или сокращается. Отмечено, что в магнитном поле инкубационный период также присутствует (рисунок 5, кривая 3), но наблюдается еще и заметное снижение скорости реакции: для наноразмерного никеля на 18 %, а для микронного порошка – на 13 %. Данный эффект может объясняться тем, что частично восстановленные частицы оксида начинают под воздействием переменного поля перемещаться в горизонтальной плоскости. Так как система является полидисперсной, частицы малого размера проваливаются внутрь пор, слой порошка уплотняется, его газовая проницаемость несколько снижается.



1 – вихревой слой; 2 – неподвижный слой без поля; 3 – неподвижный слой с полем

Рисунок 5 – Зависимость степени восстановления нанодисперсного и микронного образцов оксида никеля от времени

Рассчитанные по модели Мак Кевана константы скорости реакции восстановления наночастиц оксида никеля водородом ($k \cdot 10^{13}$) при $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ составили для неподвижного слоя без поля 26,4 м/с, для неподвижного слоя с полем – 21,6 м/с, для вихревого слоя – 109,6 м/с. Аналогичные значения для микрочастиц составили 14,7, 12,8, 49,7 м/с соответственно. Увеличение скорости процесса восстановления в вихревом слое объясняется несколькими факторами. Во-первых, при ЭМО имеет место механоактивация, в результате чего повышается химическая активность поверхности. Во-вторых, ЭМО в вихревом слое приводит к локальному перегреву обрабатываемого материала, стимулирующему химические процессы. В-третьих, благодаря интенсивному перемешиванию и истирающему действию ферромагнитных рабочих тел снижается влияние диффузионного ламинарного слоя.

Поскольку восстановление nano- и микродисперсных порошков оксида никеля в вихревом слое идет со скоростью в 3–5 раз большей, чем в неподвижных слоях, данный режим можно считать оптимальным для увеличения производительности установок получения НП. Однако следует учитывать, что размер полученных частиц и степень их агрегирования при этом несколько возрастают.

Процессы восстановления НП Co_3O_4 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ также замедляются при проведении в неподвижном слое с наложением магнитного поля и ускоряются в вихревом слое. Согласно РФА после 45 мин обработки в вихревом слое восстановление оксида кобальта завершается, в то время как в неподвижных слоях для такого результата требуется 2 ч.

Анализ данных рентгеновской дифракции и электронной микроскопии показал, что размер и степень агрегации частиц кобальта зависят от условий синтеза таким же образом, как и для частиц никеля. Для железа отличие заключалось лишь в выборе (по данным ТГ-анализа) температурного диапазона реакции: восстановление проводилось при 450 °С. Анализ данных рентгеновской дифракции показал, что промежуточный продукт восстановления $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – оксидная фаза магнетита Fe_3O_4 при обработке в вихревом слое полностью исчезает за 45 мин, в то время как в неподвижном слое без магнитного поля это происходит только после 3 ч обработки, а при наложении поля 3 % ее остается и после 120 мин воздействия.

Зависимость размера частиц и степени их агрегации от условий синтеза здесь аналогичны результатам, полученным для никеля и кобальта. Рассчитанные по модели Мак Кевана константы скорости соответствующих реакций ($k \cdot 10^{13}$) для Co_3O_4 при 265 °С составили: для неподвижного слоя 16,8 м/с; для неподвижного слоя с полем 15,6 м/с; для вихревого слоя 59,5 м/с. Для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при 450 °С данные величины были равны 18,4, 16,9, 63,9 м/с соответственно.

Таким образом, энергомеханическая обработка в вихревом слое значительно увеличивает скорость процесса восстановления оксидов металлов в газовой среде, но параллельно приводит к росту размера наночастиц и увеличению степени их агрегации, в то время как воздействие магнитного поля приводит к уменьшению скорости восстановления оксидов, но обеспечивает высокую дисперсность наночастиц и их низкую степень агрегации. То есть оба вида воздействий могут быть использованы для получения НП металлов, но для совмещения высокой производительности установки с высокой дисперсностью и низкой степенью агрегации продукта реакции требуются дополнительные исследования.

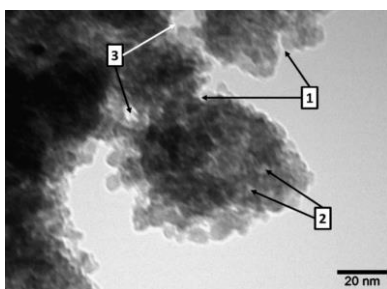
Моделирование процессов восстановления наноразмерных частиц оксидов металлов

Применение для расчетов кинетики восстановления наночастиц оксидов уравнений, которые используются для описания процессов в массивных материалах, не представляется возможным. Время, требующееся для восстановления металлов из оксидов, определенное по этим уравнениям, составляет доли секунды, что не соответствует реальным экспериментальным данным, отличающимся от теоретических значений на несколько порядков. На основании полученных экспериментальных данных была пред-

принята попытка построения модели для процессов восстановления наноразмерных оксидов металлов водородом.

При построении модели учитывали ряд структурных и морфологических характеристик твердого вещества, находящегося в наноразмерном состоянии, отличающих его от массивного материала: большая удельная поверхность и, как следствие, количество поверхностных атомов, находящихся в энергетически более выгодных для взаимодействия позициях; а также образование агломератов и/или агрегатов, которые представляют собой совокупность наночастиц, не связанных между собой межмолекулярными связями, и обуславливают возникновение пор разного диаметра и морфологии.

На рисунке 6 представлено ПЭМ-изображение агрегированных частиц оксида железа. Видно, что в структуре наночастиц присутствуют различные нанопоры, размер которых составляет от нескольких единиц до десятков нм. Также очевидно присутствие межчастичных и межагрегатных пор. Скорость реакции восстановления наночастиц оксидов металлов определяется скоростью химической реакции и скоростью переноса атомов водорода из газовой фазы к поверхности оксида. При этом диаметр пор в наноматериалах сопоставим с длиной свободного пробега молекул водорода H_2 , что обуславливает изменение характера диффузии водорода: на поверхности наночастиц образуется пограничный ламинарный слой. Кроме того, следует учитывать образование трещин из-за разницы удельных плотностей образованного металла и исходного оксида. Учет в кинетических уравнениях всех упомянутых процессов невозможен, при этом надо отметить, что это далеко не полный перечень. Например, необходимо было бы учитывать влияние извилистости пор, а также роль непроточных каналов.



1 – открытые поры; 2 – межчастичные поры;
3 – межагрегатные поры

Рисунок 6 – ПЭМ-изображения наночастиц Fe_3O_4

Для изучаемых реакций такой показатель, как радиус наночастицы, перестает играть важную роль как для микронных частиц. Основным фактором, который необходимо учитывать при описании кинетики процесса, становится удельная поверхность.

Возможным подходом при описании механизмов восстановления металлов из наноразмерных оксидов в тонких слоях является расчет усредненных констант скорости и коэффициентов диффузии из экспериментальных данных:

$$V = K \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) S_{\text{уд}} (P_{H_2}^0 - P_{H_2}^*), \quad (1)$$

где K – эффективная константа скорости, $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{ат.})$; E_a – кажущаяся энергии активации, $\text{Дж}/\text{моль}$; $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность оксида, $\text{см}^2/\text{г}$.

На основе уравнения (1) с учетом поправочного коэффициента k^* можно построить эмпирическое выражение для определения степени восстановления при заданном времени процесса:

$$\alpha(1 + k^* \alpha)^2 = \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) K S_{\text{уд}} (P_{H_2}^0 - P_{H_2}^*) \tau, \quad (2)$$

Величина K определяется по результатам установочного эксперимента. Из полученных данных можно рассчитывать значения лабиринтного фактора и пористости.

На рисунке 7 приведено сравнение экспериментальных (точки) и рассчитанных (линии) по уравнению (2) кинетических кривых для реакций восстановления металлов из наноразмерных оксидов кобальта, никеля и железа в тонких слоях на поверхности магнитного барабана. Очевидно, что наблюдается удовлетворительная сходимость между экспериментальными и теоретическими данными.

Таким образом, уравнение (2) дает возможность рассчитать время восстановления металлов из наноразмерных оксидов водородом в тонких слоях, где влияние молекулярной диффузии газа по межагломератным макропорам практически отсутствует.

Для увеличения скорости восстановления металлов из наноразмерных оксидов необходимо конструирование реакторов, принципиально отличающихся от тех, которые применяют для частиц микронного размера, так как требуется уменьшить влияние пограничного ламинарного слоя и обеспечить размер реакционной зоны, наиболее близкий к размерам частиц.

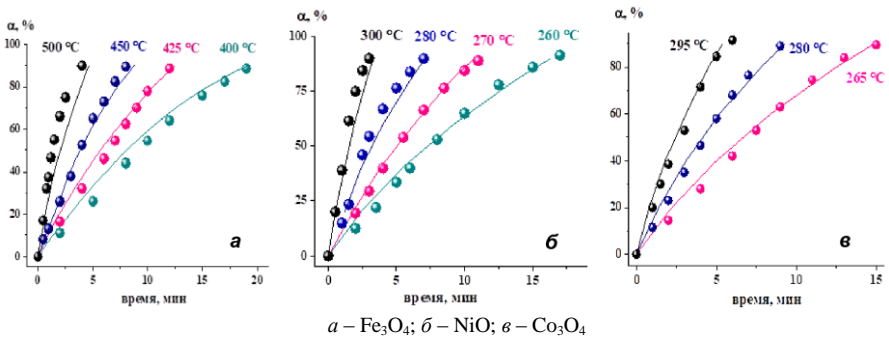


Рисунок 7 – Расчетные и экспериментальные степени превращения металлов из оксидов

Использование ЭМО позволяет частично удалить ламинарный пограничный слой с поверхности, благодаря чему скорость восстановления увеличивается. При этом ЭМО не устраняет сопротивление кнудсеновской диффузии. В связи с этим целесообразно проведение процесса металлизации с использованием слоя наноразмерного оксида металла минимально возможной толщины, чтобы можно было пренебречь величиной молекулярной диффузии в порах малого диаметра.

4. Процессы получения нанопорошков вольфрама, молибдена и железа из сырья сложного состава

Переработка отходов, отвалов и сырья сложного состава с целью получения нанопорошков металлов является нетривиальной задачей, так как требуется максимально эффективным способом удалить нецелевые химические соединения и наиболее полно выделить целевой компонент, причем в нанодисперсном состоянии. При этом набор примесей в исходных материалах и их количество варьируются в широких пределах, что вызывает необходимость разработки отдельной методики для каждого объекта.

В 4 главе для получения нанопорошков металлов использовали вольфрамсодержащие отходы от заточки твердого инструмента и отвалы автоклавного процесса ТГОК, молибденсодержащие отработанные алюмокобальтмолибденовые катализаторы гидроочистки нефтепродуктов и железную окалину. Также были использованы железосодержащие отходы переработки никелевых руд индийского месторождения, в составе которых присутствуют компоненты, затрудняющие их переработку традиционным способом.

Разработка технологии получения нанопорошков вольфрама из отходов от заточки твердосплавных инструментов

Согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа и РФА содержание вольфрама в пыли, образовавшийся при заточке твердого инструмента и взятой из отвалов г. Скопин, Рязанская область, составляло ~ 12 %. Обнаружены железо и кобальт в сопоставимых концентрациях, кальций, титан, никель, хром в виде примесей. Присутствуют и неметаллы – кислород, кремний, углерод. Входящие в состав пыли элементы образуют карбиды и оксиды. Анализ этапов и исследование продуктов окислительной (воздух) и восстановительной (водород) обработок исходного сырья на состав продуктов показало, что в последнем случае в их составе присутствуют нереакционноспособные соединения – $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ и $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$. Поэтому было принято решение о нецелесообразности предварительного восстановления сырья.

На основании термодинамических расчетов для реакций окисления и спекания компонентов сырья с содой, анализа продуктов спекания, данных ТГ экспериментов, исследования продуктов выщелачивания спека, продуктов осаждения ионов вольфрама, с переводением его в вольфрамовую кислоту, исследования дисперсности продуктов сушки и восстановления H_2WO_4 была разработана технологическая схема получения нанопорошка вольфрама W из пыли твердосплавных инструментов, представленная на рисунке 8.

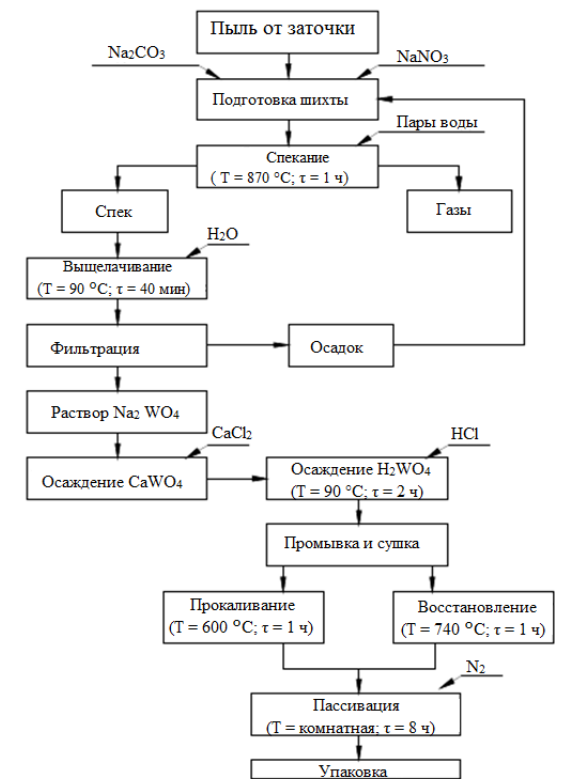


Рисунок 8 – Принципиальная схема получения нанопорошка вольфрама

Согласно схеме на первой стадии проводят подготовку шихты из вольфрамсодержащей пыли, Na_2CO_3 и NaNO_3 в соотношении 1:0,3:0,4. Далее следует спекание в токе паров воды при температуре 870 °C в течение 1 ч. После выщелачивания при температуре 90 °C раствор фильтруют и проводят осаждение искусственного шеелита CaWO_4 40 % раствором CaCl_2 при pH = 9,5. Нерастворившийся осадок сушат и делают возврат на участок подготовки шихты. Полученную пульпу нагревают до 90 °C и обрабатывают 10 % раствором HCl в двукратном избытке в течение 2 ч. Далее осадок обрабатывают

дистиллированной водой в центрифуге до полной отмывки от ионов. Сушку проводят при температуре 60 °С. Оксид вольфрама получают прокаливанием H_2WO_4 при температуре 600 °С, а металлический вольфрам – путем прокалики оксида в токе водорода при 740 °С.

При реализации этой схемы степень выделения вольфрама из сырья достигает 87 %. Размер частиц порошка оксида составляет 100 нм, а металла после его восстановления – 70–80 нм. Форма частиц металла близка к сферической, они собраны в агрегаты. Фазовый состав порошков согласно данным РД – WO_3 и W соответственно.

Получение и характеристика нанопорошков вольфрама из отвалов Тырныаузского горно-обогатительного комбината

Отвалы Тырныаузского горно-обогатительного комбината состоят из объемных ограниченных частиц неправильной формы с характерным размером 40–60 мкм. Содержание вольфрама (в виде шеелита, CaWO_4 и карбида WC) в них не превышает 3,8 %, т. е. меньше по сравнению с пылью от заточки инструмента. Однако суммарный объем этих отвалов, составляющий несколько миллионов тонн, делает их более перспективным источником сырья. Основными соединениями отвалов являются оксид кремния, а также железо (в виде пирротина, пирита, магнетита и гематита) и кальцит (CaCO_3). Обнаружены магний и молибден (в виде молибденита MoS_2) в небольшом количестве.

В связи с исходно низкой дисперсностью для увеличения химической активности порошок отвала предварительно обрабатывали в аппарате вихревого слоя в течение 2 мин на воздухе. Выделение вольфрамовой кислоты из обработанного таким образом материала проводили по схеме, разработанной для отходов от заточки инструмента без обработки водяным паром. Образцы вольфрамовой кислоты после прокалики при 600 °С содержат плотные агрегаты, состоящие из частиц размером около десятка нанометров, и скопления отдельных частиц размером от 50 до 100 нм.

Образцы металлического вольфрама, полученного восстановлением при температуре 740 °С, представляют собой крупные агрегаты с частицами неоднородной формы размером 90–100 нм (рисунок 9). Для разделения агрегатов на отдельные наночастицы предложено применять ультразвуковое диспергирование, возможно в присутствии ПАВ.

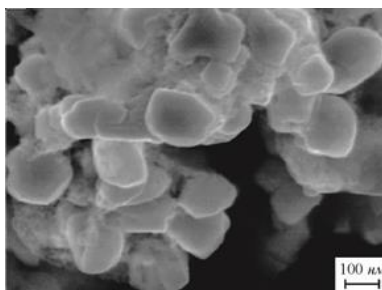


Рисунок 9 – Микрофотография нанопорошка вольфрама

Восстановленные в токе водорода порошки содержат 96,6 % W, 2,9 % Cu и 0,5 % Са, который можно удалить на стадии промывки шеелита, увеличив объем промывных вод.

Разработка схемы получения и свойства нанопорошков молибдена при использовании в качестве сырья отработанных катализаторов нефтехимической промышленности

В качестве исходных материалов для получения порошков молибдена использовали отработанные алюмокобальтмолибденовые катализаторы марок АКМ и ГО-70.

В этих материалах содержится большое количество серы, которая присутствует не только в элементарном виде, но и в составе сложных соединений. С целью определения оптимальных параметров удаления серы были проведены ТГ исследования, показавшие, что для этого требуется обработка водородом при температуре 600–650 °С. При дальнейшем росте температуры происходит восстановление оксида молибдена и возгонка. Определены температурные диапазоны и скорости соответствующих процессов. Однако для предотвращения потерь молибдена в процессе возгонки принято решение удалять серу путем окислительного обжига в муфельной печи при температуре 500 °С.

Далее была проведена экспериментальная апробация нескольких методик извлечения молибдена, в частности, выщелачивание в аммиаке и обработка концентрированной азотной и соляной кислотами. Полученные результаты показали неприменимость данных методик ввиду процессов комплексообразования, в которые активно вступали ионы кобальта и молибдена в растворах. В результате степень извлечения молибдена не превышала 60 %. В итоге была выбрана методика перевода молибдена в растворимое соединение посредством спекания с карбонатом натрия (Na_2CO_3). В работе приведены реакции, протекающие в ходе данного процесса, выявлены оптимальные температуры и соотношения масс прокаленного катализатора и Na_2CO_3 , равные 1:1. Продукты спекания выдерживали в дистиллированной воде в течение 4–6 ч при постоянном перемешивании магнитной мешалкой и поддержании температуры 80 °С, после чего проводили фильтрацию полученного раствора.

Осаждение проводили в два этапа. Сначала осаждали гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ при значении pH = 9. Осадок отделяли и промывали на центрифуге дистиллированной водой, а затем отправляли на сушку в сушильный шкаф при температуре 45 °С в течение 24 ч. Вторым этапом было осаждение полимолибдата аммония, которое осуществляли следующим образом: 10 % азотной кислотой pH раствора доводили до 2, затем аммиаком поднимали pH раствора до 11. При этом проходила реакция образования полимолибдата, который затем осаждали концентрированной (38 %) азотной кислотой при pH = 2 при 95 °С в течение 6 ч. Осадок промывали, прокаливали при 500 °С и восстанавливали в токе водорода при 700, 750, 800 и 850 °С.

Согласно данным ТГ восстановление осадка проходит в пять этапов. На первом и втором удаляется свободная и кристаллогидратная вода. В ходе третьего этапа протекает разложение полимолибдата аммония с образованием аммиака, кислорода и триоксида молибдена.

Следует отметить, что стоимость промежуточного продукта – НП MoO_3 (рисунок 10) на рынке выше в три раза, чем стоимость металлического молибдена.

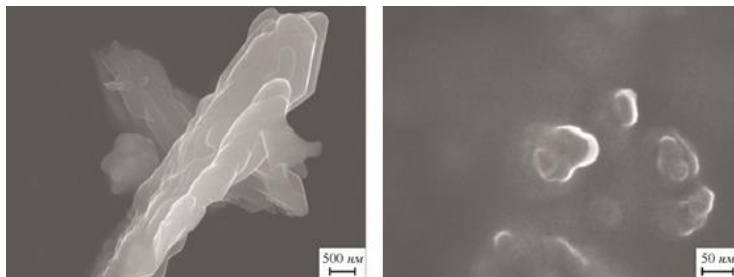


Рисунок 10 – Микрофотографии порошка MoO_3 после прокали

Четвертый этап – восстановление триоксида молибдена до диоксида, а пятый этап – восстановление диоксида молибдена до молибдена.

Проведен РФА и микроскопический анализ промежуточных и конечных продуктов восстановления, измерены их удельные поверхности. Самое высокое значение удельной поверхности – $8,4 \text{ м}^2/\text{г}$ и наименьший размер частиц зафиксированы для образца, полученного при температуре 700°C . Однако скорость восстановления при этой температуре невелика. При ступенчатом повышении температуры до 850°C размер частиц молибдена меняется немонотонно: сначала он резко возрастает до 175 нм , а потом снова уменьшается до 110 нм , что связано с переходом MoO_3 в парогазовую фазу при температурах свыше 750°C и формированием нанопорошка молибдена уже из нее. Частицы металла собраны в агрегаты, уплотняющиеся по мере роста температуры восстановления. При ее повышении до 800°C наряду с плотными наблюдаются более рыхлые образования. Вероятно, это связано с заметным процессом перехода триоксида молибдена в парогазовую фазу при температурах выше 750°C . Таким образом, разработан эффективный процесс получения нанопорошка молибдена, схема которого представлена на рисунке 11.

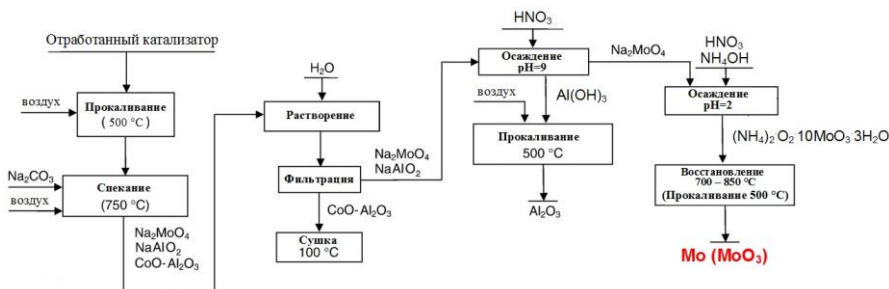


Рисунок 11 – Схема процесса получения нанопорошков молибдена

Получение нанопорошков железа из железорудного сырья

Исходными материалами для получения нанопорошков железа служили руда и железорудный концентрат (ЖК) индийского месторождения и железная окалина (ОК), Казахстан. Железосодержащей составляющей руды и ЖК является $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а основной примесью – SiO_2 , ОК полностью состоит из гематита – Fe_2O_3 .

При разработке процессов получения нанопорошка железа из данных материалов важной стадией является отделение железосодержащей составляющей концентрата от примесей. Растворение материала соляной и азотной кислотами концентрацией от 5 до 45 % (по массе), а также их смесями происходит очень медленно. Это связано с образованием оксидно-солевой пассивирующей пленки, а также с присутствием на поверхности SiO_2 . Поэтому было принято решение использовать восстановительную активацию в токе водорода. Анализ данных ТГ позволил выявить стадии процесса и подобрать условия обработки. Для ЖК оптимальной температурой является 800 °С. В этих условиях размер исходных гранул сохраняется, но они приобретают пористость с размером морфологических элементов менее 1 мкм. Опыты по активации ОК проводили в аппарате вихревого слоя в течение 5 мин при 500 °С, что позволило снизить температуру и длительность обработки.

Для растворения продуктов активации использовали соляную кислоту, для предотвращения побочных реакций ионов Fe^{2+} на последующих стадиях осаждения в раствор вводили азотную кислоту. В результате вся железная фракция переходила в раствор.

Осаждение нанодисперсных гидроксидов железа осуществлялось с использованием гидроксида натрия. Осадок фильтровали, отмывали до полного удаления ионов Na^+ , Cl^- и NO_3^- и сушили при комнатной температуре, а затем восстанавливали в токе водорода. Были проведены исследования влияния концентрации исходных реагентов, pH среды, температуры и объема раствора на дисперсность гидроксидов железа, выбраны оптимальные условия проведения процесса осаждения.

Размеры наночастиц железа, полученных после восстановления в токе водорода при температуре 400 °С, составляют 70–80 нм, форма частиц железа близка к сферической. Каждая частица соединена с несколькими соседями контактными перешейками.

По описанной выше схеме получена укрупненная партия нанопорошка железа массой 0,5 кг, свойства ее приведены в таблице 3, а микрофотография представлена на рисунке 12.

Таблица 3 – Свойства укрупненной партии нанопорошка железа

Удельная поверхность	8,1 м ² /г
Размер агрегатов	94 нм
Средний размер частиц ($D_{\text{шгп}}$)	42 нм
Форма частиц	Сферическая
Пикнометрическая плотность	6,1 г/см ³
Насыпная плотность	1,27 г/см ³
Выход продукта	93 %

По данным атомно-адсорбционного метода укрупненная партия нанопорошка железа содержала: $< 2,8 \text{ \% O}_2$; $< 0,0012 \text{ \% Co}$; $< 0,07 \text{ \% Na}$; $< 0,03 \text{ \% Si}$ (по массе).



Рисунок 12 – Микрофотография нанопорошка железа из укрупненной партии

Технология, описанная в работе, применима для использования в качестве исходного сырья и других железорудных материалов. На ее основе разработана и представлена в диссертации схема основных узлов участка по производству укрупненных партий нанодispersного железа, что дает возможность перейти к созданию участка для производства нанопорошка железа в полупромышленных масштабах.

5. Разработка конструкции и определение рабочих режимов модуля для восстановления железа в тонких слоях на поверхности магнитного барабана

Исследование кинетики и процессов восстановления наночастиц Fe_3O_4 на поверхности магнитного барабана

Для установления кинетических зависимостей процесса восстановления Fe_3O_4 (магнетита) в атмосфере водорода на поверхности магнитного барабана был использован НП оксида железа, синтезированный путем обработки $\alpha\text{-FeOOH}$ в токе водорода при температуре $325 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч; измеренная удельная поверхность составила $21,7 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует среднему размеру частиц 53 нм. При нанесении порошка на барабан распределение частиц на его поверхности составило $0,014 \text{ г}/\text{см}^2$, что соответствует толщине поверхностного слоя 0,2 мкм, то есть слой можно считать тонким, а полученные кинетические кривые не зависящими от его толщины.

Из анализа соответствующих кинетических зависимостей, полученных по данным РФА, определено, что скорость восстановления Fe_3O_4 высока даже при $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Повышение температуры до $450 \text{ }^\circ\text{C}$ позволяет достичь 100 % конверсии в течение 10 мин. На основе кинетических данных в рамках модели Мак Кевана были рассчитаны константы скорости процесса k (таблица 4) и с помощью уравнения Аррениуса определено значение кажущейся энергии активации E_a в изотермических условиях, составившей $81 \text{ кДж}/\text{моль}$. Полученные данные показывают, что восстановление нанопорошка магнетита в тонком слое на поверхности магнитного барабана позволяет на порядок увеличить

скорость процесса в сравнении с восстановлением в вихревых и неподвижных слоях с наложением и без наложения магнитного поля.

Продукты восстановления представляют собой сферические частицы, склонные к агрегации. Температура и продолжительность процесса восстановления оказывают существенное влияние на степень агрегации и размер частиц. Так, образцы, полученные при 450 °С за 10 мин обработки и при 425 °С за 15 мин обработки, демонстрируют более высокую дисперсность по сравнению с образцами, синтезированными при 400 °С за 20 мин и при 500 °С за 6 мин. Таким образом, выбор режима процесса позволяет регулировать не только скорость восстановления, но и эффективно влиять на дисперсность полученного продукта.

Далее была исследована кинетика восстановления водородом оксидно-металлических смесей на примере никеля и кобальта (таблица 4). Гомогенизированные нанопорошки смешанного оксидно-металлического состава, представляющие собой смеси $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}$ с соотношением компонентов по массе 1:1 и NiO/Ni с соотношением масс 2:1 наносили на поверхность магнитного барабана слоем толщиной ~0,25 мм.

Таблица 4 – Кинетические параметры восстановления наноразмерных оксидов на поверхности магнитного барабана и дисперсность продуктов восстановления

Материал	Температура, °С	Константа скорости $k \cdot 10^{13}$, м/с	Время восстановления, мин	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$D_{\text{ср}}$, нм
Fe_3O_4	400	108,1	20	9,3	85
	425	185,4	15	9,1	84
	450	271,6	10	9,6	79
	500	716,7	6	8,1	94
NiO/Ni	260	133,4	19	9,5	72
	270	187,3	–	–	–
	280	301,5	9	9,8	69
	300	560,8	5	9,0	75
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}$	265	140,7	19	8,9	77
	280	229,6	13	8,5	79
	295	353,7	8	7,6	89

Кинетические кривые показывают, что с ростом температуры происходит значительное увеличение скорости реакции, а время достижения полной конверсии не превышает 10 мин. Были рассчитаны константы скорости восстановления k и вычислены кажущиеся энергии активации, составившие 93 кДж/моль для NiO и 78 кДж/моль для Co_3O_4 .

Константы скорости, определенные для образцов на основе никеля, позволяют сделать вывод, что процесс восстановления нанопорошков на магнитном барабане спо-

собен снизить затраты времени в 3–10 раз. Полная конверсия оксидно-металлической смеси $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Co}$ при 265 °С занимает 20 мин, с увеличением температуры до 280 °С требуемое время уменьшается до 13 мин, а при достижении 295 °С составляет всего 8 мин. Полученные данные позволяют утверждать, что для металл-оксидных смесей проведение восстановления в тонком слое на магнитном барабане в токе водорода существенно ускоряет данный процесс по сравнению с методами неподвижного и вихревого слоя.

Разработка технологии и установки для производства нанопорошков металлов подгруппы железа

Данные, полученные в ходе выполнения кинетических исследований, позволили обозначить основные этапы непрерывного технологического процесса получения НП металлов подгруппы железа. На начальном этапе осуществляется подача порошка оксида в тигель, помещенный в печь, в которую подается водород. Частично восстановленные в тигле частицы приобретают магнитные свойства и при достижении некоей критической степени превращения становятся способными перейти на поверхность вращающегося магнитного барабана, также помещенного в печь, сформировав на ней тонкий слой, в котором процесс восстановления продолжается. Изменяя скорость вращения барабана и обеспечивая возможность удаления слоя восстановленных частиц с его поверхности, можно добиться условий, при которых полученный продукт будет представлять собой полностью восстановленный оксид. Сконструированная установка (рисунок 13) состоит из двух основных зон. В первой зоне (А) происходит восстановление оксидного материала, во второй конечный продукт подвергается пассивации. Подача оксидного порошка в тигель производится посредством шнекового конвейера, равномерность распределения на вращающемся магнитном барабане достигается за счет использования лезвия (Л). Конечный продукт собирается посредством плотно прилегающего к поверхности барабана коллектора (К) и направляется в камеру пассивации (Б). Скорость вращения барабана выбирается таким образом, чтобы к моменту прохождения коллектора конверсия оксидной фазы была полной.

Преимуществами данного метода являются отсутствие критического влияния диффузионного слоя, существенное увеличение скорости восстановления и вариативность, т. е. возможность регулирования скорости вращения и изменения толщины слоя, что позволяет оптимизировать режим работы установки, а также проводить процесс в непрерывном режиме.

Для оценки производительности непрерывного процесса получения нанопорошков металлов с применением вращающегося магнитного барабана проведены расчеты (на примере НП железа), показавшие, что с использованием модуля размером 40х300 мм при 400 °С в непрерывном процессе производительность может достигать 16,1 г/ч. При совмещении в одной установке 100 рабочих модулей производительность увеличивается до 1,6 кг/ч. Техничко-экономические расчеты показали, что затраты на создание участка, производительностью 1 кг НП железа в сутки окупятся в течение 1–2 лет.

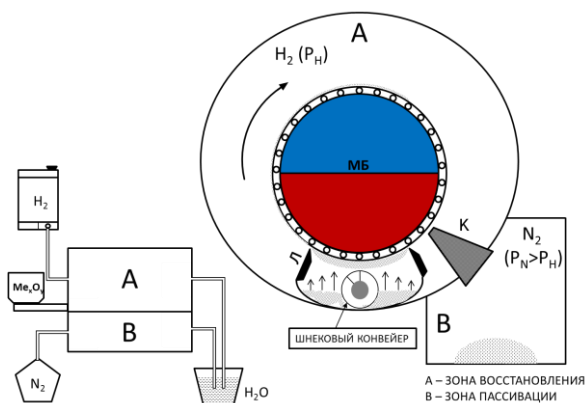


Рисунок 13 – Принципиальная схема установки с вращающим магнитным барабаном

6. Модифицирование порошков наночастицами в аппарате вихревого слоя в процессе энергомеханической обработки

Разработка аппарата с вихревым слоем и методики модифицирования

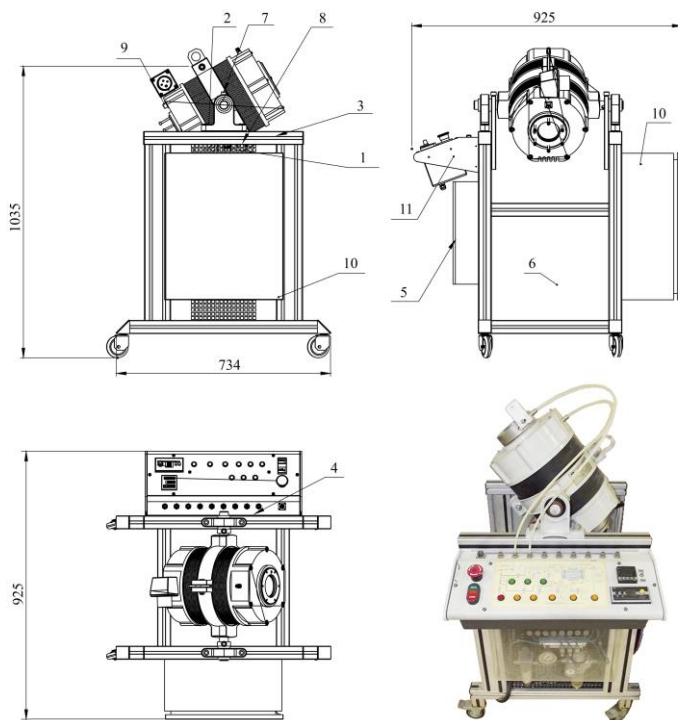
При финансовой поддержке ПАО «Северсталь» были проведены расчетно-конструкторские работы по разработке модернизированного аппарата вихревого слоя для модифицирования порошковых материалов наночастицами. Работы были проведены с привлечением ООО Научно-производственное предприятие «Интор» г. Новочеркасск и ООО Научно-производственное предприятие «Крона-СМ» г. Новосибирск.

Целью являлась разработка аппарата с вихревым слоем с возможностью варьирования температуры и состава газовой среды в рабочей зоне аппарата, работающего в полунепрерывном режиме. Помимо этого устройство должно позволять проводить высокоскоростное смешение любых сухих компонентов, в том числе с отличающейся друг от друга дисперсностью.

В результате была разработана принципиально новая установка АВС-80 (рисунок 14), содержащая многоконтурную обмотку, повышающую эффективность использования электрического тока, что исключает перегрев обмотки и необходимость принудительного водяного охлаждения.

Принцип работы АВС-80 аналогичен УАП-3. Под действием бегущего электромагнитного поля ферромагнитные агитаторы приводятся в интенсивное движение. В результате в рабочем пространстве протекает ряд процессов, связанных с взаимодействием движущихся тел с частицами обрабатываемого материала, друг с другом и со стенками рабочей зоны. Суммарное воздействие всех явлений приводит к высокой сте-

пени активации порошковых материалов, а высокие скорости перемешивания обеспечивают достижение максимальной степени гомогенности обрабатываемой смеси.



1 – стойка; 2 – подшипниковый узел; 3 – пульт управления; 4 – пневмомодуль; 5 – крышка из оргстекла; 6 – вакуум-насос; 7 – укос; 8 – подвес ABC; 9 – ABC с редуктором; 10 – электроцит; 11 – кронштейн с пневмоэлементами

Рисунок 14 – Схема и фотография установки ABC-80

Конструкция аппарата позволяет проводить гомогенизацию материалов объемом от 50 до 500 мл при нагреве до 750 °С. Все процессы, за исключением загрузки, автоматизированы. На основании полностью разработанной конструкторской документации был изготовлен опытный образец установки, который использовался в дальнейших исследованиях для модифицирования металлических и оксидных смесей наночастицами по специально разработанному для этих целей методикам.

Влияние эффекта модифицирования и энергомеханической обработки на свойства спеченных изделий из железа и вольфрама

Модификаторы – нанодисперсные порошки железа, кобальта, никеля и вольфрама с размером частиц 90–100 нм были получены химико-металлургическим методом. В

качестве материала для модифицирования были выбраны порошки микронных размеров марок: ПЖР 3.100.30, ПВН ТУ48-19-72-92, ПНЭ-1 и др.

Модифицирование наночастицами проводили двумя способами: в аппарате вихревого слоя по разработанной методике и в турбулентном смесителе «TURBULA». Энергомеханическая обработка в АВС в течение 5 мин приводит к равномерному распределению компонентов в смеси (рисунок 15, в). Иная картина наблюдается при турбулентном смешивании, когда наночастицы модификатора располагаются в зазорах между микронными частицами (рисунок 15, г).

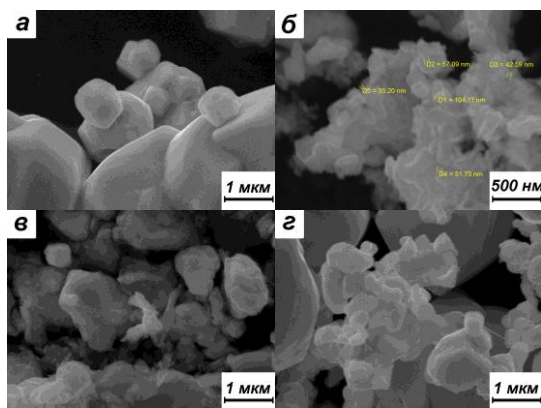


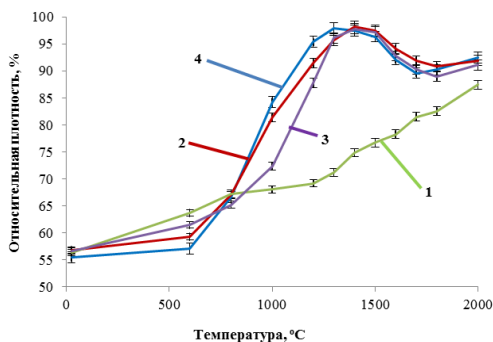
Рисунок 15 – Исходный микронный вольфрам (а), исходный наноразмерный вольфрам (б), микронный вольфрам с 0,5 % добавкой НП вольфрама, (АВС, 5 мин) (в); микронный вольфрам с 0,5 % НП вольфрама (Turbula, 1 ч) (г)

Получение образцов проводили методом искрово-плазменного спекания (ИПС) при скорости нагрева 50 °С/мин и давлении 50 МПа. Высокое значение удельной поверхности наночастиц оказывает положительное влияние на процесс спекания, интенсифицируя его за счет появления большого числа контактов между отдельными микронными частицами, тем самым ускоряя массоперенос. Кроме этого, процесс ЭМО увеличивает степень деформации, что подтверждается данными рентгеновского анализа порошковых смесей, и увеличивает внутреннюю энергию системы, которая высвобождается в процессе спекания при достижении материалом определенной температуры.

На основании обработки дилатометрических кривых, полученных на дилатометре DIL 402C, было установлено, что ЭМО в аппарате вихревого слоя микронного порошка железа в сочетании с введением добавки НП железа в количестве 0,5 % (по массе) в значительной степени повышает скорость фазового перехода, снижает температуру начала эффективной линейной усадки на 54 °С и обеспечивает на 42 % более высокие значения скорости линейной усадки по сравнению с образцами, полученными без обработки и применения модификаторов. Дилатометрические зависимости модифицированных с использованием ЭМО образцов вольфрама имеют схожий вид и позволяют сделать вывод об уменьшении температуры начала интенсивной усадки на 100 °С. Влияние

на процесс спекания при модификации с использованием турбулентного смесителя менее выражено, что доказывает большую эффективность аппарата вихревого слоя.

Равномерно распределенные посредством ЭМО наночастицы железа и никеля на поверхности частиц вольфрама позволили получить прослойки из твердых растворов вольфрама в железе и никеле при температурах выше 1200 °С, что способствовало улучшению скольжения зерен, активации спекания и повышению относительной плотности образцов. Относительные плотности образцов, полученных при 2000 °С без модификатора и с модификатором – НП вольфрама в количестве 0,5 % (по массе), составили 87,4 и 89,5 % соответственно. При введении нанопорошков никеля и железа (0,5 % (по массе)) была показана возможность достижения максимума уплотнения; для железа он был достигнут при 1400 °С, относительная плотность составила 97,7 %, а для никеля – 1600 °С и 98,3 % соответственно (рисунок 16).



1 – микронный вольфрам; 2 – микронный вольфрам с добавкой 0,5 % НП вольфрам в АВС, 5 мин; 3 – микронный вольфрам с добавкой 0,5 % НП железа в АВС, 5 мин; 4 – микронный вольфрам с добавкой 0,5 % НП никеля в АВС, 5 мин

Рисунок 16 – Зависимость относительной плотности микронных порошков вольфрама от температуры

Введение модификаторов способствует формированию мелкозернистой структуры, низкой пористости, что приводит к увеличению прочностных характеристик. С другой стороны, частицы модификатора могут выступать в роли барьеров для дислокаций, что приводит к росту усилия, требуемого для протекания пластической деформации.

Влияние модифицирования в аппарате вихревого слоя на свойства огнеупорных бетонов

Наиболее значимым свойством цементных растворов является способность максимально полно заполнять форму, в которую осуществляется заливка. Поэтому важной задачей является повышение тиксотропности цементного раствора – растекаемости под действием вибрации. Достижение высокой тиксотропности позволяет снизить количество дефектов в конечном изделии.

В качестве образца для исследования влияния модифицирования на данный и другие параметры выбран низкоцементный огнеупорный муллитокорундовый бетон металлургического назначения, используемый для изготовления опорных блоков в методической нагревательной печи листопрокатного цеха. В качестве модифицирующей добавки использовали наночастицы оксида кремния, полученные химическим методом путем разложения тетрахлорида кремния в присутствии паров воды. Линейные размеры одиночных частиц составляют 10–20 нм, наночастицы находятся в агрегированном состоянии. Величина удельной поверхности полученного нанопорошка оксида кремния составила 180 м²/г.

Процесс модифицирования цементной смеси наночастицами оксида кремния осуществляли посредством энергомеханической обработки компонентов в рабочей зоне аппарата с вихревым слоем АВС-80, после чего смесь затворяли водой и производили замер размера цементного пятна на поверхности стеклянной подложки. Установлено, что размер пятна по сравнению с немодифицированным цементным образцом увеличивается на 12 % при содержании модификатора 0,08 % (по массе).

Исследования фазового состава полученных материалов показали, что в процессе отверждения в образцах из модифицированных смесей протекает образование гидроалюмината кальция состава – $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, а не $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, как это происходит в образце сравнения. Следует отметить, что форма $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ имеет более плотную структуру и высокие прочностные характеристики.

Проведены исследования влияния модифицирования наночастицами в аппарате вихревого слоя на свойства огнеупорных бетонов. Показано, что модифицирование в условиях ЭМО приводит к увеличению термостойкости на 18 %, снижению пористости на 22 %, увеличению прочности на 35–40 % и уменьшению усадки до значений, близких к нулевому.

7. Практическое применение результатов исследования

Полевые испытания модифицированных огнеупорных бетонных смесей

Оценка эффективности модифицирования огнеупорного муллитокорундового бетона с использованием энергомеханических воздействий проведена на производственном участке листопрокатного цеха ПАО «Северсталь». По разработанной в работе методике из модифицированных смесей была изготовлена партия огнеупорных блоков, общей массой 1 т, с содержанием наноразмерного оксида кремния – 0,04 %. Сравнивали сроки эксплуатации огнеупорных блоков, изготовленных из модифицированных смесей и изготовленных по традиционной технологии. Блоки использовались в качестве опор для стальной заготовки выкатной телеги методической нагревательной печи листопрокатного цеха, осуществляющей нагрев заготовок. Два из пяти огнеупорных блоков, полученных по традиционной технологии, вышли из строя из-за образования сквозных трещин еще до вывода телеги на техническое обслуживание, в то время как все блоки, изготовленные из модифицированных смесей, сохранили физическую целостность, и срок их эксплуатации был продлен после технического обслуживания до

момента полного разрушения. В результате было экспериментально установлено, что средний срок эксплуатации огнеупорных изделий, изготовленных из модифицированных материалов, на 20 % выше, чем у образцов, полученных по традиционной технологии. Повышение срока службы огнеупорных изделий позволило рекомендовать разработанную технологию для внедрения в промышленную цепочку производства огнеупоров.

По результатам работы получен патент РФ № 2530137 «Огнеупорная бетонная смесь и способ изготовления из нее бетона» и свидетельство ноу-хау № 18-025-2010 «Способ введения модифицирующих добавок керамических нанопорошков в огнеупорные массы».

Использование наномодифицированных порошков в 3D-печати

Металлические порошки имеют широкие перспективы использования для создания объемных изделий посредством 3D-печати по аддитивным технологиям селективного лазерного плавления SLM (Selective laser melting) и селективного лазерного спекания SLS (Selective laser sintering). Наиболее качественные порошки для аддитивных технологий производятся в Германии и США. Недостатком является их высокая стоимость. Порошки российского производства по качеству ниже китайских аналогов.

Наибольших успехов в разработке технологий и оборудования для 3D-печати металлических изделий в России добились Институт лазерных и сварочных технологий (ИЛИСТ), г. Санкт-Петербург, и Национальный исследовательский университет «МЭИ». На базе НИУ «МЭИ» с целью коммерциализации научных разработок организовано ООО Малое инновационное предприятие «Аддитивные технологии МЭИ», на котором налажено опытно-промышленное производство изделий, в том числе, медицинского назначения, а именно, зубных коронок. На предприятии используется собственная технология быстрого селективного лазерного плавления (RSLM). В ходе эксплуатации установки для производства изделий методом RSLM выявлено, что основными проблемами, приводящими к возникновению брака, являются недостаточная сферичность применяемых частиц и проблемы теплопередачи от верхней части частицы к подложке. В ходе процесса верхняя часть частицы расплавляется, в то время как нижняя еще находится в твердом состоянии, и требуется дополнительное время на ее полное расплавление и приплавление к поверхности изделия. Увеличение времени контакта лазера с частицей, в свою очередь, ведет к испарению материала, что приводит к осаждению части испарившегося вещества на стекле. Таким образом, возникает необходимость периодически останавливать процесс печати для проведения чистки.

Применение модифицирования в аппаратах вихревого слоя по методике, описанной в работе, позволяет равномерно распределить наночастицы по поверхности частиц микронных порошков. Сделано предположение, что при взаимодействии частицы с лучом лазера наночастицы могут выступать в роли центров плавления. При этом частица микронного размера начинает плавиться не только сверху, но и снизу, что обеспечивает более хорошую теплопередачу, лучшее сцепление слоев и более высокую плотность получаемых изделий. Кроме того, энергомеханическая обработка способствует сферо-

дизации частиц, а нанодисперсная составляющая склонна заполнять неровности поверхности.

С целью подтверждения теоретических предположений по разработанной в главе 6 методике была получена модифицированная наночастицами кобальта партия порошка марки LPW CoCr-AAHT CoCr. После модифицирования с помощью газового классификатора Гольф-2 была отсеея фракция 30–40 мкм, необходимая для 3D печати.

Из модифицированного порошка с использованием установки для производства изделий методом RSLM была изготовлена опытная партия зубных коронок, которые имели более высокую плотность по сравнению с изделиями, изготовленными из того же материала без модифицирования. По результатам испытаний был составлен акт.

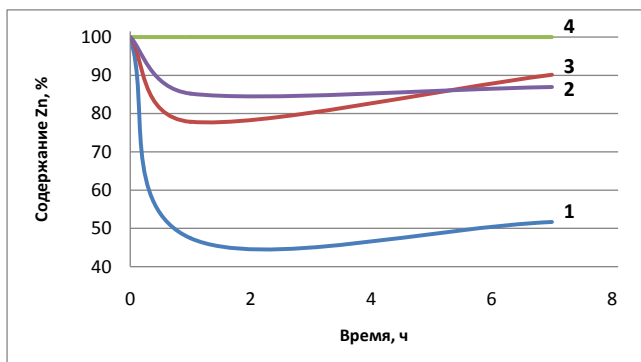
Применение нанопорошков железа для очистки сточных вод от ионов свинца, меди и цинка

Оценка эффективности использования нанопорошков железа для очистки промышленных стоков от тяжелых металлов (свинца, меди и цинка) проводили на модельных системах и воде, вышедшей из системы газоочистки доменного цеха (ГОДЦ) металлургического комбината ПАО «Северсталь», состав которой представлен в таблице 5.

Таблица 5 – Состав сточной воды ГОДЦ

Элемент	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Si	Zn
Концентрация, мг/л	223	<0,01	0,023	384	32,1	0,67	213	0,028	12,2	1,18

Нанопорошки железа были синтезированы химико-металлургическим методом и химическим методом в присутствии ДСН по методике, описанной в Главе 2. На начальном этапе с целью определения оптимальных соотношений нанопорошков железа с примесным ионом были проведены эксперименты по очистке модельных систем, представлявших собой водные растворы $Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $ZnCl_2$ с концентрацией ионов свинца, меди и цинка 100 мг/л. В ходе экспериментов по очистке реальных систем для сравнения эффективности очистки посредством НП по отношению к традиционным материалам использовали природные сорбенты (шунгит, глауконит), а также активированный кокосовый уголь (рисунок 17). Результаты показали, что применение наночастиц железа для очистки сточных вод ГОДЦ в несколько раз эффективнее самых распространенных на настоящий момент сорбентов.



1 – нанопорошок железа; 2 – глауконит; 3 – шунгит; 4 – активированный кокосовый уголь

Рисунок 17 – Зависимость концентрации ионов цинка от времени при использовании различных сорбентов

Производство нанопорошков и модифицированных смесей

Крупные производители металлической продукции не заинтересованы в проведении каких-либо экспериментов с исходным сырьем без лишней необходимости, так как использование нового, даже более качественного сырья в условиях производства требует достаточно больших усилий и затрат ввиду необходимости заново подбирать режимы и перестраивать технологическую цепочку. Кроме того, есть риски получить на выходе бракованную партию или простои оборудования, что может привести к значительным убыткам. В случае применения нанопорошков дополнительным ограничивающим фактором для внедрения на крупных предприятиях являются их высокая стоимость и низкие объемы производства. Поэтому потенциальными потребителями нанопорошков и модифицированных ими смесей могут быть в первую очередь научно-производственные фирмы и малые инновационные предприятия, нацеленные на разработку и внедрение новых технологий.

С целью изучения спроса и поиска постоянных потребителей осуществляется производство и продажа небольших партий НП железа, никеля, кобальта, молибдена и вольфрама, полученных по описанной в работе технологии, а также их оксидов фирмой ООО «Функциональные наноматериалы», созданной в соответствии с ФЗ № 217 на базе НИТУ «МИСиС» г. Москва. Продажа модифицированных порошковых смесей производится через ООО Научно Производственная фирма «Материалы – К», г. Тула, которая занимается производством и продажей сырья и материалов для металлургического производства с 1997 г. и имеет большую клиентскую базу, в том числе среди производителей продукции методом порошковой металлургии. Данные о возможных потребителях данной продукции лягут в основу технико-экономического обоснования для потенциальных инвесторов запуска опытно-промышленного участка по производству металлических и оксидных НП железа, никеля, кобальта, молибдена и вольфрама.

Выводы по работе

1. На основе комплексного исследования экспериментально определены и теоретически обоснованы параметры для регулирования свойств нанопорошков железа в ходе их получения химико-металлургическим методом, обеспечивающие получение продукта с заданной дисперсностью, морфологией и фазовым составом из сырья различной природы: солей, техногенных отходов, железорудных материалов и окалины. Наиболее значимыми параметрами, определяющими свойства наноразмерных кислородсодержащих промежуточных продуктов, являются природа прекурсоров, наличие ПАВ на стадии осаждения и температура прокаливания. Свойства металлических нанопорошков существенно зависят как от дисперсности исходных наноразмерных кислородсодержащих частиц, так и от температурно-временных условий их металлизации.

2. Разработан комплекс приемов, позволяющих регулировать дисперсность и морфологию гидроксидных осадков; исследовано влияние типа и концентрации сурфактантов, добавленных в реакционную систему на стадии осаждения гетита, на дисперсность, кинетические закономерности металлизации и оптимальные условия процессов формирования металлических нанопорошков железа с заданным средним размером частиц в пределах от 20 до 100 нм.

3. Разработаны технологические схемы, позволяющие максимально полно извлечь: вольфрам из отвалов Тырныаузского ГОК и пыли, образующейся при заточке твердо-сплавного инструмента; молибден из отработанных алюмокобальтмолибденовых катализаторов гидроочистки нефтепродуктов марок АКМ и ГО-70; железо из отходов индийского железорудного концентрата и железной окалины прокатного производства (Казахстан); получены укрупненные партии чистых нанопорошков вольфрама, молибдена и железа в количестве 0,1–0,5 кг с размером частиц менее 100 нм.

4. Экспериментально определена величина «тонкого слоя» нанопорошка ($\delta < 1$ мм), в пределах которого в неподвижном слое время восстановления нанопорошков практически не зависит от высоты насыпки.

5. Исследованы кинетические закономерности восстановления наноразмерных и микрокристаллических оксидов NiO , Co_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 в неподвижном слое без и при наложении магнитного поля в условиях энергомеханической обработки в вихревом магнитном поле, а также в тонких слоях на поверхности вращающегося магнитного барабана. Зафиксировано не отмеченное ранее явление замедления процессов восстановления нанопорошков в неподвижном слое при наложении магнитного поля (до 19 % по сравнению со случаем без наложения поля). Показано, что использование энергомеханической обработки в вихревом слое ферромагнитных частиц позволяет ускорить процессы восстановления наноразмерных частиц оксидов металлов в 3–5 раз по сравнению с неподвижными слоями, способствуя их интенсивному протеканию при пониженных температурах.

6. Создана и подтверждена на практике эмпирическая модель механизма и кинетики процесса восстановления наноразмерных частиц оксидов металлов, позволяющая рассчитать время их восстановления водородом в тонких слоях, где влияние молекулярной диффузии газа практически отсутствует.

7. Разработана конструкция модуля для восстановления нанопорошков группы железа в тонких слоях на поверхности магнитного барабана непрерывного действия производительностью 16,1 г/ч для печи размера 40×330 мм с возможностью масштабирования путем совмещения нескольких модулей в одной установке.

8. Сконструирована установка АВС-80 на основе аппарата вихревого слоя и определены режимы ее работы, позволяющие равномерно распределять наночастицы в смесях металлических и оксидных частиц микронного размера с производительностью обработки до 80 кубометров модифицируемого материала за смену.

9. Установлено, что модифицирование наночастицами порошков железа и вольфрама в установке АВС-80 позволяет снизить температуру их спекания на 100 и 200 °С соответственно и увеличить максимальную относительную плотность спеченных образцов вольфрама до 98,3 % при введении 0,5 % (по массе) нанопорошка никеля.

10. Показано, что модифицирование цемента наночастицами диоксида кремния посредством энергомеханической обработки в аппарате с вихревым слоем способствует увеличению периода гидратации огнеупорных бетонов, следствием чего являются увеличение термостойкости на 18 %, снижение пористости на 22 %, увеличение прочности на 35–40 % и уменьшение усадки до значений, близких к нулевым. Совместно с ПАО «Северсталь» установлено, что огнеупорные блоки, изготовленные из модифицированных огнеупорных смесей, в условиях листопркатного цеха металлургического комбината имеют на 15–20 % больший срок службы по сравнению с блоками, изготовленными по традиционной технологии из того же материала.

11. Применение нанопорошков железа для очистки сточных вод системы газоочистки доменного цеха металлургического комбината ПАО «Северсталь» повышает ее эффективность в 1,5–2 раза по сравнению с наиболее распространенными сорбентами.

12. Модифицирование наночастицами кобальта микронных порошков, используемых в процессах 3D-печати методом селективного лазерного плавления, позволяет улучшить качество стоматологических эндопротезов, производимых на базе НИУ «МЭИ», и снизить процент брака на 10–15 %.

Основные результаты изложены в следующих публикациях в журналах из списка рекомендованных ВАК РФ и входящих в международные базы данных WoS и Scopus:

1. Конюхов, Ю.В. Получение нанопорошков железа из железорудного сырья / Ю.В. Конюхов, Д.И. Рыжонков, В.В. Левина, Э.Л. Дзидзигури // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2005. – № 3. – С. 11–15.

2. Конюхов, Ю.В. Дисперсность и морфология ультрадисперсных порошков железа, полученных золь-гель методом / Ю.В. Конюхов, В.В. Левина, Э.Л. Дзидзигури, Д.В. Кузнецов, Е.Н. Хрустов // Физика и химия обработки материалов. – 2005. – № 4. – С. 77–80.

3. Смирнов, Е.В. Влияние поверхностного-активного вещества на морфологию и структуру наночастиц гетита / Е.В. Смирнов, Ю.В. Конюхов, А.С. Смирнова и др. // По-

верхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2007. – № 10. – С. 56–59.

4. Конюхов, Ю.В. Свойства наноразмерных порошков железа, полученных химико-металлургическим методом с применением поверхностно-активных веществ / Ю.В. Конюхов, В.В. Левина, Д.И. Рыжонков, И.И. Пузик // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3. – № 5-6. – С. 158–163.

5. Кузнецов, Д.В. Разработка методики модифицирования наноматериалами мулитокорундовых смесей в аппаратах с высокоинтенсивным вращающимся электромагнитным полем / Д.В. Кузнецов, М.А. Костицын, Ю.В. Конюхов и др. // Новые огнеупоры. – 2012. – № 2. – С. 35–40.

6. Михайлов, И.Ю. Получение молибденовых нанопорошков из отходов промышленности / И.Ю. Михайлов, Ю.В. Конюхов, Д.И. Рыжонков, М.А. Костицын // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2012. – № 3. – С. 51–56.

7. Нгуен, В.М. Особенности получения нанодispersных и микронных никелевых порошков водородным восстановлением в вихревом магнитном поле / В.М. Нгуен, Ю.В. Конюхов, Д.И. Рыжонков, С.И. Котов // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2016. – № 1. – Р. 4–11.

8. Van Minh, N. Enhancement of Densification and Sintering Behavior of Tungsten Material via Nano Modification and Magnetic Mixing Processed Under Spark Plasma Sintering / N. Van Minh, Y. Konyukhov, G. Karunakaran, D. Ryzhonkov e.a. // Metals and Materials International. – 2017. – V. 23. – P. 532–542.

9. Van Minh, N. Effect of Mixing Modes and Nano Additives on the Densification and Sintering Behavior of Tungsten Material Under Spark Plasma Sintering / N. Van Minh, G. Karunakaran, Y. Konyukhov // J Clust Sci. – 2017. – V. 28. – P. 2157–2165.

10. Karunakaran, G. Effect of Si, B, Al_2O_3 and ZrO_2 nano-modifiers on the structural and mechanical properties of Fe + 0.5 % C alloy / G. Karunakaran, N. Van Minh, Y. Konyukhov, E. Kolesnikov, M. Venkatesh, G. Suresh Kumar, A. Gusev, D. Kuznetsov // Archives of Civil and Mechanical Engineering. – 2017. – V. 17. – P. 669–676.

11. Kinetic Regularities and Mechanisms of Hydrogen Reduction of Nanosized Oxide Materials in Thin Layers / D.I. Ryzhonkov, Yu.V. Konyukhov, V.M. Nguyen // Nanotechnologies in Russia. – 2017. – V. 12. – № 11-12. – P. 620-626.

12. Ryzhonkov, D.I. Кинетические закономерности процессов водородного восстановления нанопорошка α - Fe_2O_3 при энергомеханической обработке в электромагнитном поле / Ю.В. Конюхов, В.М. Нгуен, Д.И. Рыжонков // Физика и химия обработки материалов. – 2018. – № 1. – С. 66–74.

13. Нгуен, В.М. Исследование влияния электромагнитного поля и энергомеханической обработки на процесс получения наноразмерных порошков металлического кобальта восстановлением водородом / В.М. Нгуен, Ю.В. Конюхов, Д.И. Рыжонков // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2018. – № 2. – С. 96–101.

14. Конюхов, Ю.В. Применение нанопорошков железа для очистки сточных вод от ионов свинца, меди и цинка / Ю.В. Конюхов // Сталь. – 2018. – № 2. – С. 62–68.

Объекты интеллектуальной собственности

15. Свидетельство о регистрации НОУ-ХАУ № 18-025-2010 ОИС от 19 апреля 2010 г. «Способ введения модифицирующих добавок керамических нанопорошков в огнеупорные массы». / М.А. Костицын, Ю.В. Конюхов Д.В. Кузнецов, Лысов Д.В., Юдин А.Г.

16. Огнеупорная бетонная смесь и способ изготовления из нее бетона: пат. 2530137 Рос. Федерация: МПК C04B 35/66, C04B 28/06, C04B 35/626 / Кузнецов Д.В., Костицын М.А., Близиюков А.С., Конюхов Ю.В., Митрофанов А.В.; ОАО «Северсталь». – № 2012141426/03; заявл. 27.09.2012; опубл. 10.10.2014, Бюл. № 28.

В материалах конференций.

17. Рыжонков, Д.И. Изготовление и аттестация опытной партии нанопорошков на основе железа и никеля заданного фазового состава / Д.И. Рыжонков, Е.Н. Сидорова, В.В. Левина, Ю.В. Конюхов и др. – В кн.: Сборник статей Межвузовской научно-технической конференции-выставки по разделу «Функциональные порошковые материалы» подпрограммы «Новые материалы». – Пермь, 2003. С. 28–30.

18. Пузик, И.И. Исследование влияния поверхностно-активных веществ на дисперсность и морфологию нанопорошков железа, полученных химико-металлургическим методом / И.И. Пузик, В.В. Левина, Ю.В. Конюхов и др. – В кн.: Труды конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». – М.: МГИУ, 2009. С. 368–376.

19. Костицын, М.А. Восстановление и диссоциация кислородсодержащих соединений железа в аппарате вихревого слоя. / М.А. Костицын, Ю.В. Конюхов, А.Г. Юдин, Д.С. Муратов, Д.В. Кузнецов. – В кн.: Сборник материалов V международной научно-технической конференции «Современные методы и технологии создания и обработки материалов». – Минск, 2010. С. 138–143.

20. Конюхов, Ю.В. Кинетика восстановления нанокристаллических и микронных порошков оксида никеля водородом в вихревом магнитном поле / Ю.В. Конюхов, В.М. Нгуен, Д.И. Рыжонков, Д.В. Кузнецов, С.И. Котов. – В кн.: Сборник докладов 9-ого Международного симпозиума «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка». Беларусь, г. Минск, 8-10 апреля 2015 г. – Минск: Нац. акад. наук Беларуси, Научное издание «Беларуская навука», 2015. С. 356–363.

21. Нгуен, В.М. Получение нанодispersного порошка железа в тонких слоях водородным восстановлением / В.М. Нгуен, И.А. Боев, Ю.В. Конюхов, Д.И. Рыжонков. – В кн.: Сборник научных статей III-й Международной научно-практической конференции «Физика и технология наноматериалов и структур». 23-25 мая, 2017 г. – Юго-Зап. гос. ун-т., в 2-х томах. Т. 1. – Курск: ЗАО «Университетская книга», 2017. С. 286–291.

В других изданиях:

22. Рыжонков, Д.И. Ультрадисперсные среды. Получение нанопорошков методом химического диспергирования и их свойства. Учеб. пособие / Д.И. Рыжонков, В.В. Левина, Э.Л. Дзидзигури и др. – М.: МИСиС, 2007. – 135 с.

23. Левина, В.В. Физико-химия наноструктурных материалов. Лаб. Практикум / В.В. Левина, Ю.В. Конюхов, М.Р. Филонов и др. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2010. – 95 с.
24. Конюхов, Ю.В. Получение нанопорошков вольфрама из пыли от заточки твердосплавного инструмента / Ю.В. Конюхов, Е.Л. Нарбаев // Нанотехнологии. Наука и производство. – 2015. – № 2. – С. 29–33.
25. Нгуен, В.М. Особенности получения нанодисперсных и микронных никелевых порошков водородным восстановлением в различных условиях / В.М. Нгуен, Ю.В. Конюхов и др // Нанотехнологии. Наука и производство. – 2015. – № 5. – С. 34–43.
26. Филонов, М.Р. Методы физико-химических исследований процессов и материалов. Лаб. практикум / М.Р. Филонов, Ю.В. Конюхов и др. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2016. – 103 с.
27. Van Minh, N. Kinetics of the ultrafine iron and nickel powders production in various conditions / N. Van Minh, V. Van Toan, Y.V. Konyukhov, M.A. Kostitsyn, N. Tien Hiep // Vietnam Mining industry journal. – 2017. – P. 49–54.
28. Конюхов, Ю.В. Исследование технологии получения нанопорошков вольфрама из отходов от заточки твердосплавных инструментов / Ю.В. Конюхов, Е.Л. Нарбаев // Нанотехнологии: наука и производство. – 2016. – № 2. – С. 41–58.
29. Каргин, Д.Б. Получение нанопорошка железа химико-металлургическим методом / Д.Б. Каргин, Ю.В. Конюхов, Ван Минь Нгуен и др // Вестник ЕНУ им. Л.Н. Гумилева. – 2017. – Т. 121. – № 6. – С. 135–140.