

УДК 544.2

СТРУКТУРА, МОРФОЛОГИЯ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ ГЕМАТИТА И МАГГЕМИТА, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПРОКАТНОЙ ОКАЛИНЫ*

Каргин Д.Б.¹, к.ф.-м.н., доцент, директор Департамента коммерциализации технологий (kjb_orken@mail.ru)

Конюхов Ю.В.², д.т.н., доцент кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов (ykonukhov@misiss.ru)

Бисекен А.Б.³, к.т.н., доцент кафедры электроснабжения и возобновляемых источников энергии (biseken48@mail.ru)

Лилеев А.С.², д.ф.-м.н., профессор кафедры физического материаловедения (magnito@mail.ru)

Карпенков Д.Ю.², к.ф.-м.н., старший научный сотрудник кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов (karpenkov_d_y@mail.ru)

¹Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева

(010008, Республика Казахстан, Алматинская область, Нур-Султан, ул. Сагпаева, 2)

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

(119049, Россия, Москва, Ленинский проспект, 4)

³Алматинский университет энергетики и связи им. Гумарбека Даукеева

(050013, Республика Казахстан, Алматы, ул. Байтурсынова 126)

Аннотация. Работа посвящена разработке экономичного метода получения дорогостоящих и востребованных на рынке нанопорошков α -Fe₂O₃ и γ -Fe₂O₃ из отхода металлургического производства – замасленной прокатной окалины, образующейся при механической очистке горячекатаной стальной полосы в окалиноломателях. Экспериментально определены наиболее значимые параметры химико-металлургического процесса получения и основные свойства получаемых материалов. Исследования свойств исходных материалов и нанодispersных продуктов проводили методами рентгеновской дифрактометрии, энергодисперсионной спектроскопии, сканирующей и просвечивающей микроскопии, а также мессбауэровской спектрометрии. Температурные и полевые зависимости намагниченности порошков построены по данным измерений на вибрационном магнитометре. Показано, что прокатная окалина состоит из трех основных фаз: вюстит, гематита и гематита в соотношении 6:8:7 (по массе) соответственно. Исходную окалину активировали в магнитной мельнице в токе водорода и растворяли в смеси соляной и азотной кислот. Полученные растворы использовали для получения нанокристаллического гематита α -Fe₂O₃ химико-металлургическим методом, основными этапами которого являлись осаждение гидроксида щелочью при постоянном значении pH, отмывка, сушка и дегидратация. Маггемит γ -Fe₂O₃ получали из гематита в две стадии: на первой стадии проводили восстановление водородом, а на второй – образовавшийся магнетит окисляли на воздухе. Частицы синтезированных нанодispersных порошков оксидов находятся в агрегированном состоянии. Частицы α -Fe₂O₃ имеют сферическую, а γ -Fe₂O₃ – палочкообразную форму. По данным мессбауэровской спектроскопии в решетках обоих оксидов содержатся магний, алюминий, кремний, хром и марганец, перешедшие из исходной окалины. Эти элементы определяют магнитные свойства нанопорошков α -Fe₂O₃ и γ -Fe₂O₃. Комплекс свойств нанодispersных порошков гематита и маггемита, полученных из отходов металлургического производства (прокатной окалины), позволяет рекомендовать их для применения в качестве катализаторов, в системах очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов, для изготовления маркеров анализа крови.

Ключевые слова: переработка отходов, прокатная окалина, магнитные свойства нанопорошков, применение нанопорошков, гематит, маггемит, методы очистки сточных вод, маркеры, катализаторы.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-2-146-154

ВВЕДЕНИЕ

Среди оксидов железа наиболее востребованными являются гематит (α -Fe₂O₃) и маггемит (γ -Fe₂O₃). Эти оксиды легко синтезируются, обладают высо-

кой коррозионной стойкостью, низкой токсичностью и магнитной восприимчивостью. Благодаря таким свойствам эти оксиды находят применение в качестве катализаторов [1], в системах очистки сточных вод путем адсорбции вредных примесей [2], в газовых датчиках, в качестве магнитных материалов хранения информации [3], в солнечных батареях, в диагностике и лечении заболеваний [4]. Области применения этих оксидов с каждым годом расширяются в соответствии

* Работа выполнена в рамках реализации научного гранта AP05134799, финансируемого Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан согласно договору № 132 от 12 марта 2018 г.

с современными трендами развития науки и технологий.

В настоящее время особое внимание во всем мире уделяется проблеме переработки отходов и вторичного сырья, побочных продуктов производства. Часть техногенных и радиоактивных отходов представляет очень серьезную опасность для людей, для переработки таких отходов требуются эффективные рентабельные методы. Результаты исследований, изложенные в работах [7 – 9], показали высокую эффективность применения магнитных оксидов железа для очистки радиоактивных отходов.

Одним из побочных продуктов сталеплавильного производства является прокатная окалина, получаемая в результате механической очистки горячекатаной стальной полосы в окалиноломателях. Окалина содержит до 66 % чистого железа, но из-за замасленности использование окалины затруднено. Мелкая замасленная окалина не может быть использована для получения агломерата, так как в процессе агломерации происходит частичное испарение и неполное сгорание масла, а вследствие этого налипание образующейся сажи и пыли на части агломерационных машин, что приводит к их поломке. Существует несколько способов переработки такой окалины [10, 11], но все они нерентабельны. В большинстве случаев экономически целесообразнее получается свалить материал в отвал, чем проводить его переработку. Данную проблему возможно решить путем получения нанопорошков (НП) железа и его оксидов, которые имеют широкую область применения благодаря повышенным и уникальным функциональным свойствам и, соответственно, высокую стоимость. В настоящий момент примерно 2/3 доли мирового рынка наноматериалов приходится на США. На одном из крупных порталов в продаже имеются нанопорошки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с размером

частиц 20 – 100 нм по ценам \$265 и \$356 за 1 кг соответственно [12].

Среди методов получения НП $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ можно выделить химическое осаждение из растворов солей щелочью с последующими отмывкой осадка, сушкой и прокаливанием [13, 14]. Для получения $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наиболее часто используют химико-металлургический метод, сочетающий химическое осаждение при постоянном значении водородного показателя pH [15] и последующую металлизацию гидроксидов и оксидов в токе водорода [16, 17]. Под металлизацией в данном случае понимается процесс удаления воды на стадиях дегидратации и восстановления образовавшихся оксидов до металлов. Предлагаемый метод позволяет использовать отходы производства в качестве исходных материалов, получать химически чистые продукты с узким распределением частиц по размерам, регулировать свойства продуктов и полупродуктов в ходе их получения [16]. Кроме того, этот метод позволяет проводить получение нанопорошков в промышленном масштабе.

Целью настоящей работы являлась разработка способа получения нанодисперсных порошков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из прокатной окалины крупнейшего предприятия горно-металлургического сектора Республики Казахстан АО «АрселорМиттал Темиртау» с комплексом свойств, необходимых для их эффективного применения в качестве сорбентов ионов тяжелых металлов, маркеров крови и катализаторов.

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Этапы и условия получения НП гематита и маггемита из прокатной окалины представлены на рис. 1.

Перед проведением исследований осуществляли помол в лабораторной ступе в течение 3 – 5 мин. Этого

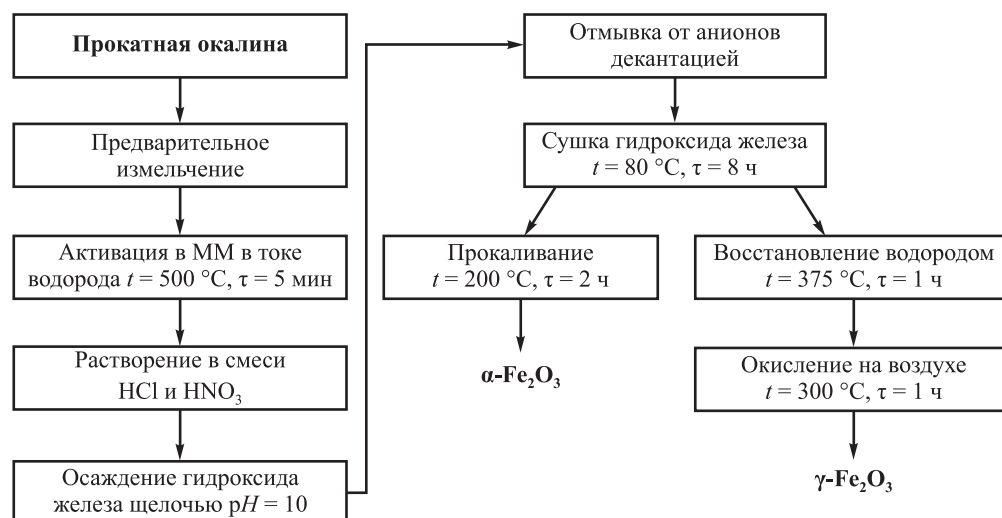


Рис. 1. Схема получения нанопорошков гематита и маггемита из прокатной окалины (ММ – магнитная мельница)

Fig. 1. Scheme for the production of hematite and maghemite nanopowders from rolling scale (MM – magnetic mill)

времени было достаточно, чтобы в материале не оставалось частиц размером более 1 мм. На следующем этапе решалась задача перевода железа в раствор. Опыты по прямому растворению окалины в кислотах разной концентрации с нагревом и перемешиванием показали, что скорость растворения очень мала и для полного растворения требуется несколько суток. Для интенсификации процесса растворения применяли предварительную активацию исходной окалины в токе водорода с помощью магнитной мельницы марки УАП-3 (Россия), в которой был смонтирован нагревательный модуль с проточным реактором из нержавеющей стали (рис. 2) специально разработанной конструкции. Под действием бегущего электромагнитного поля ферромагнитные иглы приводятся в интенсивное движение, взаимодействуя с частицами обрабатываемого материала, друг с другом и со стенками рабочей зоны. Суммарное воздействие всех явлений приводит к высокой степени активации поверхности обрабатываемых частиц и их интенсивному взаимодействию с водородом.

Источником водорода служил генератор водорода САМ-1 (Россия) с максимальной производительностью 80 л/ч. Водород предварительно проходил систему осушки на основе силикагеля, что обеспечивало влажность не более 10 ppm. Чистота получаемого водорода составляла 99,99 %, а выходное давление – 0,2 – 0,6 МПа.

Окалину обрабатывали при температуре 500 °С в течение 15 мин. Более подробно методика проведения активации изложена в работе [18].

Растворение активированной и частично восстановленной окалины проводили в смеси азотной кислоты HNO₃ марки «ос.ч.» ГОСТ 11125 – 84 (65 – 68 % (по массе)) и соляной кислоты HCl марки «ч.» ГОСТ 3118 – 77) (32 – 35 % (по массе)), взятых в соотношении 1:3 по объему согласно методике работы [19]. Время полного растворения не превышало 1 ч.

Полученный раствор разбавляли водой до концентрации соли железа примерно 5 % (по массе). Осаждение гидроксида железа проводили в автоматическом лабораторном реакторе для получения нанодисперсных материалов из растворов NANOCHEM. Установка включает в себя стеклянный химический реактор, насосы Heidolph Pumpdrive 5201, pH-метр METTLER TOLEDO MP230, термостат LAUDA E 300, электрическую мешалку Heidolph RZR 2051. Осаждение проводили 10 %-ным раствором щелочи при постоянном значении водородного показателя (pH = 10).

После осаждения осадок отделяли на воронке Бюхнера и отмывали дистиллированной водой в процессе декантации до полной отмывки от анионов.

Сушку осадков проводили в сушильном шкафу при температуре 80 °С в течение 8 ч. По данным рентгенофазового анализа осадок представлял собой α-FeOОН.

Нанопорошки α-Fe₂O₃ были получены путем прокалки полученного α-FeOОН на воздухе при температуре 200 °С в течение 2 ч в муфельной печи SNOL 3/12.

Синтез НП γ-Fe₂O₃ проводил в две стадии. На первой стадии получали Fe₃O₄ в токе водорода при температуре 375 °С в трубчатой печи с кварцевым реактором Nabertherm RSR 120/750/11. На второй стадии проводили окисление магнетита до маггемита на воздухе при температуре 300 °С в течение 1 ч в муфельной печи SNOL 3/12.

Определение фазового и количественного состава образцов проводили при помощи дифрактометра высокого разрешения Rigaku Ultima IV (Япония) с медным анодом (рабочий ток – 40 мА, напряжение – 40 кВ) в диапазоне углов дифракции от 20 до 120°. Фокусировку проводили по закону Брегга-Брентано. Скорость съемки составляла 1,5 °/мин.

Микрофотографии исходной окалины были получены с помощью сканирующей электронной микроскопии на микроскопе TESCAN VEGA3 SB (Чехия). Источни-

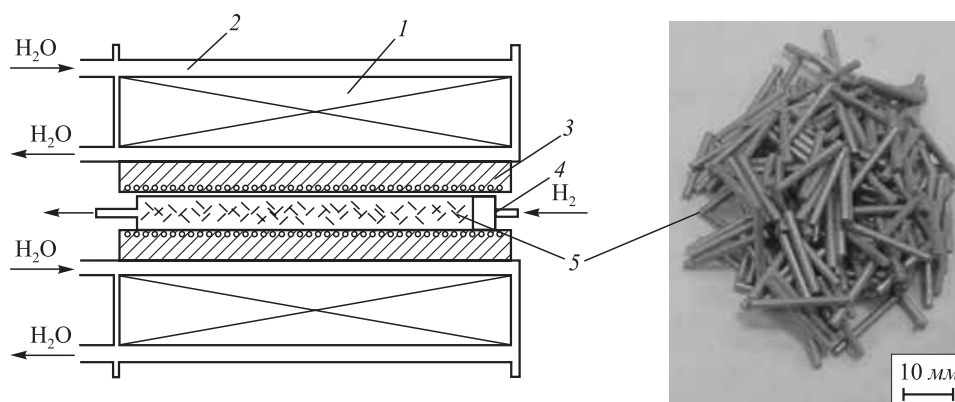


Рис. 2. Принципиальная схема магнитной мельницы УАП-3:
1 – электромагнитные индукторы; 2 – контур водяного охлаждения; 3 – трубчатая печь;
4 – проточный реактор из нержавеющей стали; 5 – ферромагнитные иглы

Fig. 2. Schematic diagram of the UAP-3 magnetic mill:
1 – electromagnetic inductors; 2 – water cooling circuit; 3 – tube furnace; 4 – flow reactor made of stainless steel; 5 – ferromagnetic needles

ком электронов служил вольфрамовый катод прямого нагрева. Значение ускоряющего напряжения составляло 20 кВ, а интенсивность тока пучка – 200 – 600 пА.

Микрофотографии нанодисперсных образцов были получены по методу просвечивающей электронной микроскопии на установке LEO 912 AB (Германия).

Элементный анализ проводили по методу энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на приставке INCA Energy 450 (Великобритания) к электронному микроскопу TESCAN VEGA3 SB (Чехия). Диаметр зонда при определении элементного состава составлял 300 нм, погрешность определения $\pm 1\%$.

Средний размер частиц определяли методом динамического рассеяния света на основе измерений электрофоретической подвижности частиц в воде на установке Malvern Zetasizer Nano ZS (Великобритания). Суспензию перед измерением обрабатывали в течение 2 мин ультразвуком частотой 20 кГц и мощностью 1 кВт на установке UIP1000hd (Германия). Погрешность измерений среднего размера частиц данным методом составляет $\pm 2\%$.

Для получения мессбауэровских спектров использовали спектрометр MS-1104Em (Россия). Источником служил кобальт 57 в матрице Rh, активностью 50 мКи. Спектры обрабатывали по методу наименьших квадратов. Температура снятия спектров составляла 293 К. Съемку проводили в режиме «на просвет». Погрешности в определении составляли: изомерный сдвиг $\Delta I_s = \pm 0,03$ мм/с; квадрупольное расщепление $\Delta Q_s = \pm 0,03$ мм/с; эффективное магнитное поле $\Delta H = \pm 3$ кЭ; относительная площадь $\Delta S = \pm 2\%$.

Измерение магнитных свойств проводили с помощью вибрационного магнитометра LakeShore Cryotro-

pics VSM 7400 (США), погрешность определения магнитного момента 10^{-6} А·м².

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгенофазового анализа (рис. 3) прокатная окалина состоит из трех основных фаз: вюстит, магнетита и гематита. Состав окалины варьируется в широких пределах, однако суммарно на эти фазы приходится более 80 % (по массе). Кроме основных присутствует фаза, содержащая до 12 % углерода, а также содержатся небольшие (до 3 %) количества гетита и железа. Очевидно, что оксиды железа образуются в результате взаимодействия прокатанного листа с кислородом. Небольшая часть железа переходит в окалину при механической очистке поверхности листа после прокатки. Гетит образуется в ходе реакции гематита с парами воды. Углеродсодержащая фаза, по-видимому, является продуктом взаимодействия оксидов железа с маслом, применяемым для прокатки.

Частицы исходной окалины имели чешуйчатую или пластинчатую форму с размером частицы от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров (рис. 4). Из представленных данных (рис. 4, б – в) видно, что имеется широкий разброс частиц по размерам. Размер частиц варьируется от 200 нм до 200 мкм. В образце преимущественно присутствуют частицы с плоскими гранями, в которых имеются острые углы. Также встречаются частицы с формой, близкой к сферической, размером 2 – 10 мкм.

В табл. 1 приведены результаты исследований методом ЭДС исходной окалины и полученных из нее (по схеме на рис. 1) нанодисперсных порошков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

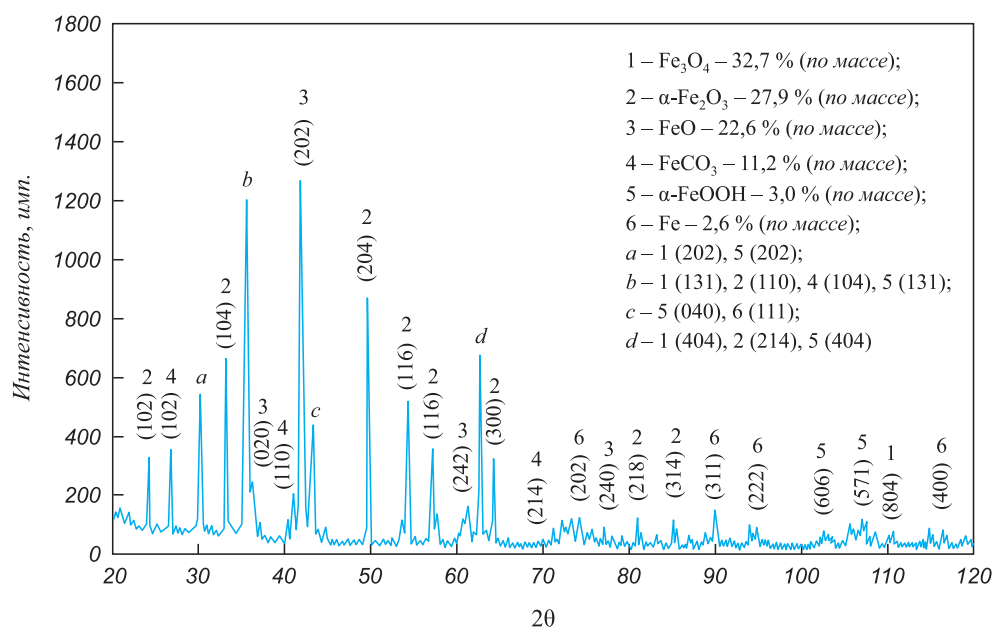


Рис. 3. Фрагмент дифрактограммы прокатной окалины

Fig. 3. A fragment of the diffraction pattern of rolling scale

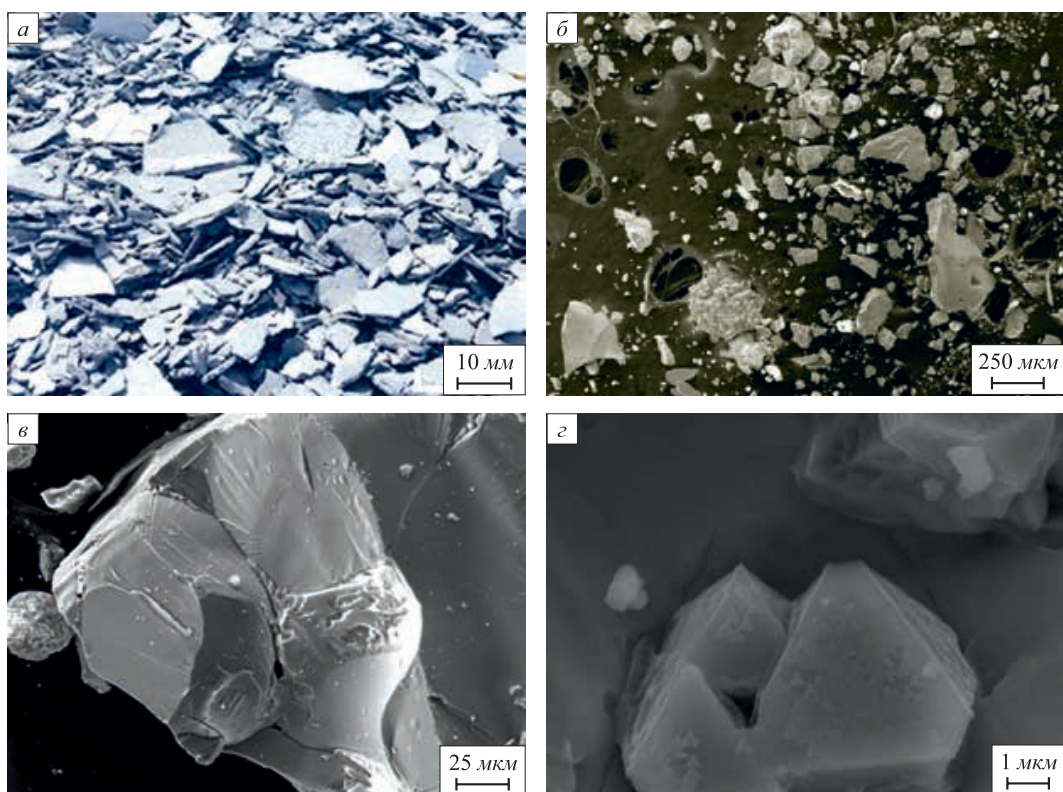


Рис. 4. Фотография и микрофотографии исходной окалины

Fig. 4. Photographs and micrographs of the initial scale

Таблица 1

Результаты энергодисперсионной спектроскопии

Table 1. Results of energy dispersive spectroscopy

Образец	Содержание элемента, % (по массе)										
	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	C	Cr	Mn	Fe	Итого
Окалина	25,0	0	0,1	0,1	0,1	0	1,3	0,2	0,5	72,7	100,0
α -Fe ₂ O ₃	27,6	0,5	0,4	0,1	0,2	0,2	1,2	0,4	0,4	69,0	100,0
γ -Fe ₂ O ₃	26,9	0,6	0,2	0,1	0,1	0,1	0,8	0,3	0,3	70,6	100,0

и γ -Fe₂O₃. Из представленных данных можно сделать вывод, что все примесные металлы (магний, алюминий, кремний, хром и марганец) переходят в продукт в ходе процесса получения. Большое (1,3 %) количество углерода в исходной окалине является следствием применения масла на основе углеводородных смесей для облегчения процесса горячей прокатки на производстве. Наличие остаточного натрия в конечных продуктах в количестве 0,5 – 0,6 % (по массе) является следствием применения раствора NaOH на стадии осаждения. Появление кальция в составе нанодисперсных продуктов, обладающих развитой поверхностью, может быть объяснено применением дистиллированной воды, имеющей остаточную жесткость из-за технических характеристик дистиллятора. Это также объясняет наличие в нанодисперсных оксидах углерода.

Из анализа фотографий ПЭМ (рис. 5) можно сделать вывод, что частицы порошков α -Fe₂O₃ и γ -Fe₂O₃ находятся в агрегированном состоянии. Частицы α -Fe₂O₃ (рис. 5, а, б) имеют преимущественно сферическую форму с большей долей частиц размером 60 – 80 нм, но встречаются также более крупные частицы – до 130 нм.

Частицы γ -Fe₂O₃ (рис. 5, в, г) имеют колоннообразную или палочкообразную форму. Большинство палочек имеют размеры (10 – 20)×(40 – 50) нм. Однако встречаются частицы с размерами (100 – 120)×(200 – 250) нм. Средний размер частиц порошка α -Fe₂O₃, определенный по методу динамического рассеяния света, составил 72 нм, что сопоставимо с данными ПЭМ. С определением среднего размера частиц γ -Fe₂O₃ возникли проблемы в связи с высокой скоростью слипа-

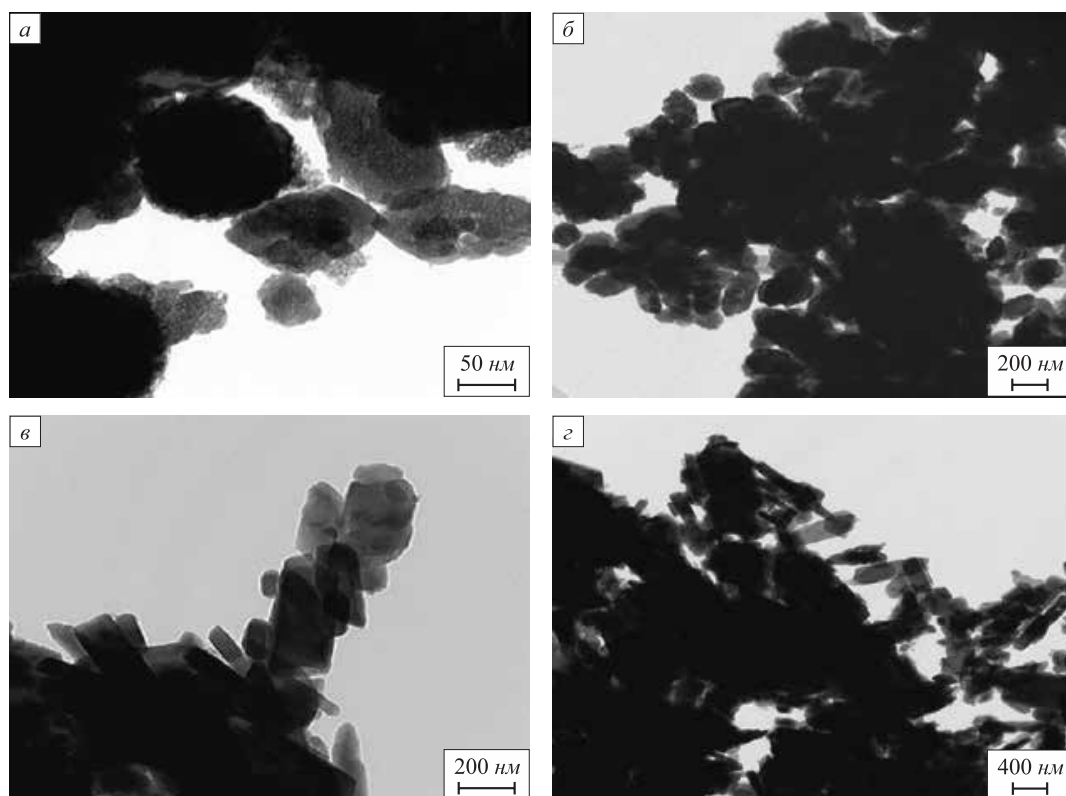


Рис. 5. Изображение ПЭМ порошков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (а, б) и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (в, з)

Fig. 5. TEM image of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (a, b) and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (v, z) powders

ния частиц вследствие их намагниченности. Величина среднего размера агрегатов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ варьировалась от 300 до 1447 нм.

На рис. 6 приведены мессбауэровские спектры полученных порошков оксидов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Параметры спектров порошков (I_s – изомерный сдвиг; Q_s – квадрупольное расщепление; H – эффективное

магнитное поле; $S_{\text{отн}}$ – относительная площадь) представлены в табл. 2.

Секстет 1 (рис. 6, а) относится к $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Секстет 2 относится к замещенному $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в решетке которого находятся элементы (табл. 1), стоящие в периодической таблице слева от железа, поскольку эффективное магнитное поле (H) заметно меньше справочных зна-

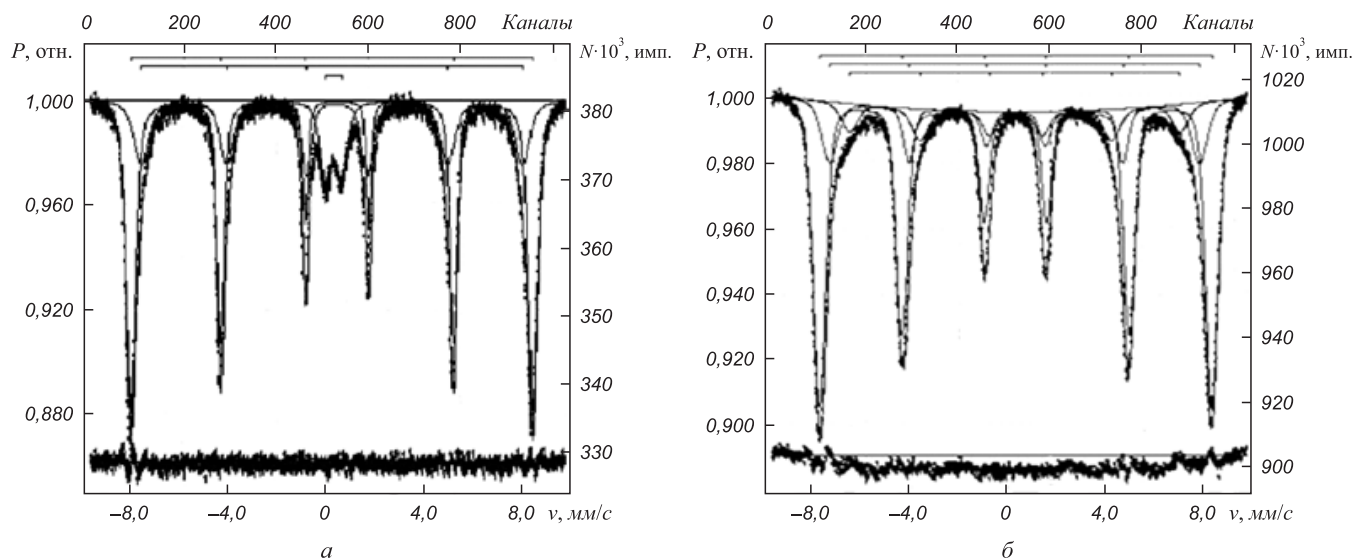


Рис 6. Мессбауэровские спектры $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (а) и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (б)

Fig. 6. Mössbauer spectra of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (a) and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (b)

Таблица 2

Параметры мессбауэровских спектров порошков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Table 2. Mössbauer spectra parameters of nanopowders of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Материал	Фрагмент спектра	I_s , мм/с	Q_s , мм/с	H , кЭ	$S_{\text{отн}}$, %
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Секстет1	0,37	-0,21	511	61
	Секстет2	0,37	-0,21	483	30
	Дублет	0,33	0,66	-	9
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Секстет1	0,32	0	498	70
	Секстет2	0,30	-0,01	469	18
	Секстет3	0,31	-0,01	420	12

чений, а изомерный сдвиг (I_s) и квадрупольное расщепление (Q_s) практически совпадают (табл. 2). При замещении возможно изменение величины магнитного поля подрешеток, в результате чего замещенный оксид Fe_2O_3 из антиферромагнетика может превратиться в слабый ферромагнетик. Дублет, с большой долей вероятности, можно отнести к мелкодисперсному (менее 8 нм) состоянию $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При таких размерах частиц при комнатной температуре в мессбауэровском спектре $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ отсутствует зеемановское сверхтонкое магнитное расщепление, а сам спектр представляет собой дублет с параметрами, аналогичными наблюдаемым.

Секстет 1 (рис. 6, б) относится к $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Секстет 2 относится к замещенному $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в решетке которого находятся элементы, стоящие в периодической таблице слева от железа (табл. 1). Секстет 3 также относится к замещенному $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, но в еще большей степени, чем для случая секстета 2. В решетке $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ находится еще большее количество элементов, стоящих в периодической таблице слева от железа, поскольку эффективное магнитное поле существенно уменьшено, а изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление имеют лишь незначительные отличия.

На рис. 7 и 8 представлены полевые (где $\mu_0 H$ – коэрцитивная сила) и температурные зависимости удельной намагниченности (M_s) для образцов порошков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Как видно из графиков, образец $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ демонстрирует ферромагнитное упорядочение: $M_s = 64 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ и $H_c = 18,6 \text{ kA/m}$ (при комнатной температуре), температура Кюри $T_c = 535 \text{ }^\circ\text{C}$. В свою очередь, для образца $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наблюдается характерное для комнатной температуры слабое ферромагнитное упорядочение: $M_s = 2,2 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ и $H_c = 37,9 \text{ kA/m}$.

Суммарное количество примесей металлов, перешедших из исходной окалины, составляет порядка 2,3 % (табл. 1). Таким образом, наличие замещения атомов железа в решетке оксидов может быть причиной наблюдаемого снижения их намагниченности насыщения по сравнению с известными литературными данными [20].

Выводы

Разработана схема и экспериментально определены условия получения наноразмерных порошков гематита и маггемита из железной окалины, образующейся при изломе горячекатаной полосы. Частицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имели

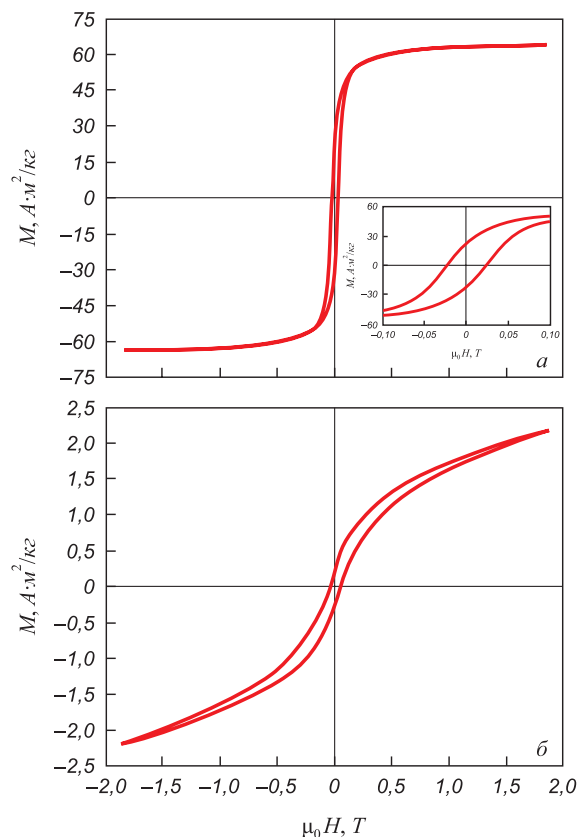


Рис. 7. Полевые зависимости удельной намагниченности при комнатной температуре для образцов оксидов железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (а) и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (б)

Fig. 7. Field dependences of specific magnetization at room temperature for the samples of iron oxides $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (a) and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (b)

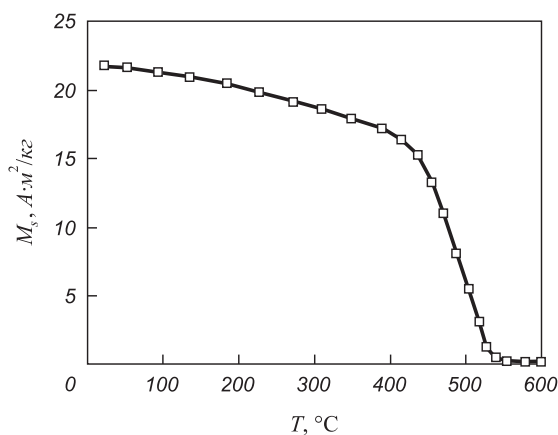


Рис. 8. Температурная зависимость удельной намагниченности образца $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Fig. 8. Temperature dependence of the specific magnetization of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sample

форму, близкую к сферической, средний размер 72 нм. Форма частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – палочкообразная, средние размеры $(10 - 20) \times (40 - 50)$ нм. В образцах обнаружены примесные металлы (магний, алюминий, кремний, хром, марганец), перешедшие из исходной окалины, суммарное количество не более 2,3 %.

Намагниченность насыщения M_s при комнатной температуре составила 64 и 2,2 А·м²/кг, а коэрцитивная сила $\mu_0 H_c$ равна 23,3 и 47,4 мТ для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ соответственно. Значение температуры Кюри T_c нанодисперсного порошка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ составило 535 °С.

Комплекс свойств синтезированных из прокатной окалины нанодисперсных порошков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ позволяет рекомендовать эти порошки для использования в качестве сорбентов ионов тяжелых металлов из сточных промышленных вод, применяемых в медицине маркеров крови, катализаторов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Jiang L., Wang J., Wu X., Zhang G. A stable Fe_2O_3 /expanded perlite composite catalyst for degradation of rhodamine B in heterogeneous photo-fenton system // *Water, Air, and Soil Pollution*. 2017. Vol. 228. No. 12. No. 463
- Mondal A.K., Rabeya T., Asad M.A. Removal of methylene blue from wastewater using Fe_2O_3 as an adsorbent // *Indian Journal of Advances in Chemical Science*. 2018. Vol. 6. No. 4. P. 200 – 204.
- Mohapatra M., Anand S. Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides – a review // *International Journal of Engineering, Science and Technology*. 2010. Vol. 2. No. 8. P. 127 – 146.
- Kour S., Sharma R.K., Jasrotia R., Singh V.P. A brief review on the synthesis of maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) for medical diagnostic and solar energy applications // *Advances in Basic Science (ICABS 2019)*. AIP Conf. Proc. 2019. Vol. 2142. No. 1. P. 090007-1 – 090007-7.
- Barmashov A.E., Grisechekina E.V., Dosovitskii A.E., Baryshnikova M.A. Superparamagnetic particles and their application in oncology // *Nanotechnologies in Russia*. 2016. Vol. 11. No. 11-12. P. 716 – 726.
- Sivula K., Florian Le F, Gratzel M. Solar water splitting: progress using hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) photoelectrodes // *ChemSusChem*. 2011. Vol. 4. P. 432 – 449.
- Fedotov M.A., Kovalenko L.V., Folmanis G.E., Samus M.A., Kratsitskaya S.G., Tananaev I.G. Functional Materials for Radioactive Waste Management // *Nanotechnologies in Russia*. 2018. Vol. 13. No. 11-12. P. 578 – 584.
- Fedotov M.A., Gorbunova O.A., Fedorova O.V., Folmanis G.E., Kovalenko L.V. Magnetic iron oxides in the cementation technology of the boron-containing radioactive waste // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2015. Vol. 81. No. 012063.
- Fedotov M.A., Zinoveev D.V., Grudinsky P.I., Kovalenko L.V., Dyubanov V.G. Utilization of red mud and boron-containing liquid radioactive wastes of nuclear power plants // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 525. No. 012095.
- Baek Seok-Heum, Hong Soon-Hyeok, Cho Seok-Swook, Jang Deuk-Yu, Joo Won-Sik. Optimization of process parameters for recycling of mill scale using Taguchi experimental design // *Journal of Mechanical Science and Technology*. 2010. Vol. 24. No. 10. P. 2127 – 2134.
- Sanin V.N., Ikornikov D.M., Andreev D.E., Sachkova N.V., Yukhvid V.I. Mill scale recycling by SHS metallurgy for production of cast ferrosilicon and ferrosilicoaluminium // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 558. P. 012041.
- Nanopowders // US Research Nanomaterials, Inc. – URL: <http://www.us-nano.com/nanopowders> (Дата обращения 18.12.2019).
- Fouad D.E., Zhang C., El-Didamony H., Yingnan L., Mekuria T.D., Shah A.H. Improved size, morphology and crystallinity of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles synthesized via the precipitation route using ferric sulfate precursor // *Results in Physics*. 2019. Vol. 12. P. 1253 – 1261.
- Fouada D.E., Zhanga C., Mekuria T.D., Bi C., Zaidi A.A., Shah A.H. Effects of sono-assisted modified precipitation on the crystallinity, size, morphology, and catalytic applications of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles: A comparative study // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2019. Vol. 59. No. 104713.
- Godymchuk A., Papina L., Karepina E., Kuznetsov D., Lapin I., Svetlichnyi V. Agglomeration of iron oxide nanoparticles: pH effect is stronger than amino acid acidity // *Journal of Nanoparticle Research*. 2019. Vol. 21. No. 10. Article 208.
- Alymov M.I., Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Zelensky V.A., Ankudinov A.B. Temporal characteristics of ignition and combustion of iron nanopowders in air // *Mendeleev Commun*. 2016. Vol. 26. No. 5. P. 452 – 454.
- Alymov M.I., Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Zelensky V.A., Ankudinov A.B. Synthesis and characterization of passivated iron nanoparticles // *Mendeleev Commun*. 2016. Vol. 26. No. 6. P. 549 – 551.
- Konyukhov Yu.V., Nguyen V.M., Ryzhonkov D.I. Kinetics of reduction of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanopowder with hydrogen under power mechanical treatment in an electromagnetic field // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2019. Vol. 10. No. 3. P. 705 – 711.
- Конюхов Ю.В., Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзинзигури Э.Л. Получение нанопорошков железа из железорудного сырья // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2005. № 3. С. 11 – 15.
- Valladares L.De Los Santos, Domínguez A.B., Félix L.L., Kargin J.B., Mukhambetov D.G., Kozlovskiy A.L., Moreno N.O., Santibañez J.F., Cabrera R.C., Barnes C.H.W. Characterization and magnetic properties of hollow $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ microspheres obtained by sol gel and spray roasting methods // *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 2019. Vol. 4. No. 3. P. 483 – 491.

Поступила в редакцию 20 января 2020 г.
После доработки 4 февраля 2020 г.
Принята к публикации 7 февраля 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 2, pp. 146–154.

STRUCTURE, MORPHOLOGY AND MAGNETIC PROPERTIES OF HEMATITE AND MAGHEMITE NANOPOWDERS PRODUCED FROM ROLLING SCALE

D.B. Kargin¹, Yu.V. Konyukhov², A.B. Biseken³, A.S. Lileev², D.Yu. Karpenkov²

¹L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Astana, Republic of Kazakhstan

²National University of Science and Technology “MISIS”, Moscow, Russia

³Almaty University of Power Engineering and Telecommunications named after Gumarbek Daukeev, Almaty, Republic of Kazakhstan

Abstract. The work is devoted to development of cost-efficient method of processing of metallurgical waste – oily rolling scale formed during hot-rolled steel strip mechanical cleaning in descaling mills. The most significant parameters of chemical metallurgical process for produc-

ing expensive and highly marketed products – α -Fe₂O₃ and γ -Fe₂O₃ nanopowders – have been experimentally determined. The properties of initial materials and nanodispersed products were studied by X-ray diffractometry, energy dispersive spectroscopy, scanning and transmission microscopy, and Mössbauer spectrometry. Temperature and field dependences of powders magnetization were built according to vibration magnetometer measurements. It is shown that rolling scale consists of three main phases: wustite, magnetite and hematite in a ratio of 6:8:7 by weight, respectively. The initial scale was activated in magnetic mill in stream of hydrogen and dissolved in mixture of hydrochloric and nitric acids. The resulting solutions were used to obtain α -Fe₂O₃ nanocrystalline hematite by chemical-metallurgical method, the main stages of which were hydroxide precipitation with alkali at constant pH, washing, drying, and dehydration. γ -Fe₂O₃ maghemite was obtained from hematite in two stages. At the first stage, hydrogen reduction was carried out, and at the second stage, the magnetite obtained was oxidized in air. Particles of synthesized nanodispersed oxide powders are in aggregated state. Particles of α -Fe₂O₃ are spherical, and γ -Fe₂O₃ are rod-shaped. According to Mössbauer spectroscopy, the lattices of both oxides contain magnesium, aluminum, silicon, chromium, and manganese that have passed from the initial scale. These elements determine magnetic properties of α -Fe₂O₃ and γ -Fe₂O₃ nanopowders. Set of properties of nanodispersed hematite and maghemite powders obtained from metallurgical waste (rolling scale) allows us to recommend their application as catalysts, in industrial wastewater heavy metal ions treatment systems, and in production of blood analysis markers.

Keywords: waste processing, rolling scale, magnetic properties, nanopowders, nanopowders application, hematite, maghemite, wastewater treatment methods, markers, catalysts.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-2-146-154

REFERENCES

- Jiang L., Wang J., Wu X., Zhang G. A stable Fe₂O₃/expanded perlite composite catalyst for degradation of rhodamine B in heterogeneous photo-fenton system. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2017, vol. 228, no.12, no. 463.
- Mondal A.K., Rabeya T., Asad M.A. Removal of methylene blue from wastewater using Fe₂O₃ as an adsorbent. *Indian Journal of Advances in Chemical Science*. 2018, vol. 6, no. 4, pp. 200–204.
- Mohapatra M., Anand S. Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides – a review. *International Journal of Engineering, Science and Technology*. 2010, vol. 2, no. 8, pp. 127–146.
- Kour S., Sharma R.K., Jasrotia R., Singh V.P. A brief review on the synthesis of maghemite (γ -Fe₂O₃) for medical diagnostic and solar energy applications. *Advances in Basic Science (ICABS 2019)*. *AIP Conf. Proc.* 2019, vol. 2142, no. 1, pp. 090007-1–090007-7.
- Barmashov A.E., Grishechkina E.V., Dosovitskii A.E., Baryshnikova M.A. Superparamagnetic particles and their application in oncology. *Nanotechnologies in Russia*. 2016, vol. 11, no. 11-12, pp. 716–726.
- Sivula K., Florian Le F, Gratzel M. Solar water splitting: progress using hematite (α -Fe₂O₃) photoelectrodes. *ChemSusChem*. 2011, vol. 4, pp. 432–449.
- Fedotov M.A., Kovalenko L.V., Folmanis G.E., Samus M.A., Kratsitskaya S.G., Tananaev I.G. Functional materials for radioactive waste management. *Nanotechnologies in Russia*. 2018, vol. 13, no. 11-12, pp. 578–584.
- Fedotov M.A., Gorbunova O.A., Fedorova O.V., Folmanis G.E., Kovalenko L.V. Magnetic iron oxides in the cementation technology of the boron-containing radioactive waste. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2015, vol. 81, no. 012063.
- Fedotov M.A., Zinoveev D.V., Grudinsky P.I., Kovalenko L.V., Dyubanov V.G. Utilization of red mud and boron-containing liquid radioactive wastes of nuclear power plants. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2019, vol. 525, no. 012095.
- Baek Seok-Heum, Hong Soon-Hyeok, Cho Seok-Swoo, Jang Deuk-Yu, Joo Won-Sik. Optimization of process parameters for recycling of mill scale using Taguchi experimental design. *Journal of Mechanical Science and Technology*. 2010, vol. 24, no. 10, pp. 2127–2134.
- Sanin V.N., Ikornikov D.M., Andreev D.E., Sachkova N.V., Yukhvid V.I. Mill scale recycling by SHS metallurgy for production of cast ferrosilicon and ferrosilicoaluminium. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2019, vol. 558, pp. 012041.
- Nanopowders. US Research Nanomaterials, Inc.* Available at: <http://www.us-nano.com/nanopowders> (Accessed: 18 December 2019).
- Fouad D.E., Zhang C., El-Didamony H., Yingnan L., Mekuria T.D., Shah A.H. Improved size, morphology and crystallinity of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized via the precipitation route using ferric sulfate precursor. *Results in Physics*. 2019, vol. 12, pp. 1253–1261.
- Fouada D.E., Zhanga C., Mekuria T.D., Bi C., Zaidi A.A., Shah A.H. Effects of sono-assisted modified precipitation on the crystallinity, size, morphology, and catalytic applications of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles: A comparative study. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2019, vol. 59, no. 104713.
- Godymchuk A., Papina L., Karepina E., Kuznetsov D., Lapin I., Svetlichnyi V. Agglomeration of iron oxide nanoparticles: pH effect is stronger than amino acid acidity. *Journal of Nanoparticle Research*. 2019, vol. 21, no. 10, article 208.
- Alymov M.I., Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Zelensky V.A., Ankudinov A.B. Temporal characteristics of ignition and combustion of iron nanopowders in air. *Mendeleev Commun.* 2016, vol. 26, no. 5, pp. 452–454.
- Alymov M.I., Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Zelensky V.A., Ankudinov A.B. Synthesis and characterization of passivated iron nanoparticles. *Mendeleev Commun.* 2016, vol. 26, no. 6, pp. 549–551.
- Konyukhov Yu.V., Nguyen V.M., Ryzhonkov D.I. Kinetics of reduction of α -Fe₂O₃ nanopowder with hydrogen under power mechanical treatment in an electromagnetic field. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2019, vol. 10, no. 3, pp. 705–711.
- Konyukhov Yu.V., Ryzhonkov D.I., Levina V.V., Dzidzuguri E.L. Producing iron nanopowders from iron ore. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2005, vol. 35, no. 3, pp. 12–21. (In Russ.).
- Valladares L.De Los Santos, Domínguez A.B., Félix L.L., Kargin J.B., Mukhambetov D.G., Kozlovskiy A.L., Moreno N.O., Santibañez J.F., Cabrera R.C., Barnes C.H.W. Characterization and magnetic properties of hollow α -Fe₂O₃ microspheres obtained by sol gel and spray roasting methods. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 2019, vol. 4, no. 3, pp. 483–491.

Funding. The work was performed within the scientific grant AP05134799, funded by the Committee of Science of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan according to agreement No. 132, March 12, 2018.

Information about the authors:

D.B. Kargin, Cand. Sci. (Phys.-math.), Assist. Professor, Director of the Technology Commercialization Department

(kjb_orken@mail.ru)

Yu.V. Konyukhov, Dr. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair “Functional Nanosystems and High-Temperature Materials”

(ykonukhov@misis.ru)

A.B. Biseken, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Power Supply and Renewable Energy Sources (biseken48@mail.ru)

A.S. Lileev, Dr. Sci. (Phys.-math.), Professor of the Chair of Physical Materials (magnito@mail.ru)

D.Yu. Karpenkov, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Research of the Chair “Functional Nanosystems and High-Temperature Materials” (karpenkov_d_y@mail.ru)

Received January 20, 2020

Revised February 4, 2020

Accepted February 7, 2020