

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

А.А. Ильин

Александр Александрович Ильин *

Кафедра технологии неорганических веществ, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: ilyin@isuct.ru *

Проведен сравнительный анализ различных методов получения высокодисперсных оксидов железа. Выявлены достоинства и недостатки традиционных и развивающихся методов синтеза оксидов железа для катализаторов, сорбентов и керамических материалов. Показаны преимущества метода механохимического синтеза для получения высокодисперсных оксидов железа для катализаторов среднетемпературной конверсии СО в производстве аммиака и окисления метанола в формальдегид. Методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, синхронного термического анализов и мессбауэровской спектроскопии исследован процесс механохимического окисления порошков железа (ПЖ) и чугуна (ПЧ) с целью получения оксидов железа. Исследован фазовый состав и удельная поверхность получаемых оксидов. Установлено, что в процессе механической активации железосодержащих порошков в водной среде образуется система Fe-Fe₃O₄-FeOOH. Термическая обработка при 450 °С в течение 6 ч вызывает разложение FeOOH до α-Fe₂O₃ и частичное окисление металлического железа. Методом дифференцирующего растворения показано, что ПЧ в присутствии воды в ролик-кольцевой вибрационной мельнице за 60 мин МА окисляется на 77,6%, а ПЖ окисляется на 88 %. Остаточное содержание металлического железа составляет 7 – 15%. Установлено, что в процессе растворения металлических порошков в растворах щавелевой кислоты с использованием ультразвука образуется FeC₂O₄ · 2H₂O, который в условиях термолиза разлагается до маггемита – γ-Fe₂O₃ с выделением СО и СО₂, а при T= 400 °С до гематита – α-Fe₂O₃. Показана возможность применения образовавшихся оксидов железа при получении железохромовых катализаторов среднетемпературной конверсии СО в производстве аммиака и железомолибденовых катализаторов для синтеза формальдегида. Степень конверсии СО составляет 92,0% при T=340 °С, а производительность по формальдегиду 13,0 мкмоль/г.с.

Ключевые слова: оксид железа, катализатор, конверсия СО, формальдегид

SYNTHESIS OF IRON OXIDE FROM METAL POWDERS

A.A. Il'in

Alexander A. Il'in *

Department of Technology of Inorganic Substances, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: ilyin@isuct.ru*

A comparative analysis of various methods for obtaining highly dispersed iron oxides has been carried out. The advantages and disadvantages of traditional and developing methods of synthesis of iron oxides for catalysts, sorbents and ceramic materials are identified. The advantages of the method of mechanochemical synthesis of obtaining highly dispersed iron oxides for catalysts for the medium-temperature conversion of CO in the production of ammonia and the oxidation of methanol to formaldehyde are shown. The methods of X-ray phase, X-ray structural, synchronous thermal analysis and Mössbauer spectroscopy were used to study the process of mechanochemical oxidation of iron and cast iron powders in order to obtain iron oxides. The phase composition and specific surface area of the obtained oxides are investigated. It was found that in the process of mechanical activation of iron-containing powders in the aquatic environment, the system $Fe-Fe_3O_4-FeOOH$ is formed. Heat treatment at 450 °C for 6 h causes decomposition of $FeOOH$ to $\alpha-Fe_2O_3$ and partial oxidation of metallic iron. By the method of differential dissolution, it was established that the cast iron in the presence of water in a roller-ring vibratory mill for 60 min is oxidized to 77.6%, and the iron is oxidized to 88%. Also in the process of dissolving metal powders in oxalic acid solutions using ultrasound $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ is formed, which under the conditions of thermolysis decomposes to maghemite – $\gamma-Fe_2O_3$ with the release of CO and CO_2 , and at 400 °C to hematite – $\alpha-Fe_2O_3$. The possibility of using the produced iron oxides for obtaining iron-chromium catalysts for the medium-temperature conversion of CO in the production of ammonia and iron-molybdenum catalysts for formaldehyde synthesis is shown. The CO degree conversion is 92.0% at 340 °C, and the productivity by formaldehyde is 13.0 $\mu mol/(g \cdot s)$.

Key words: iron oxide, catalyst, CO conversion, formaldehyde

Для цитирования:

Ильин А.А. Получение оксида железа из металлических порошков. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 5. С. 62–70

For citation:

Il'in A.A. Synthesis of iron oxide from metal powders. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 5. P. 62–70

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время оксиды железа являются одними из наиболее распространенных порошковых материалов, широко используемых при производстве неорганических пигментов, наполнителей, ферритов, магнитных носителей информации, катализаторов и сорбентов [1-5]. Один из наиболее популярных методов получения оксида железа основывается на осаждении из растворов солей нерастворимых в воде соединений железа в виде гидроксидов, гидрокарбонатов с последующим термическим разложением этих продуктов. В качестве осадителей обычно применяют гидроксиды аммония, натрия и калия. Также широко используют карбонаты аммония и натрия [6-8]. Есть данные о применении для осаждения железа газообразного аммиака, который барботирует через раствор его соли [9]. В некоторых случаях осаждение проводят в атмосфере инертного газа [10]. Гематит – $\alpha-Fe_2O_3$ можно получить термообработкой окси-гидроксосоединений железа, наиболее перспективным из которых представляется двухпо-

лосный ферригидрит (2П-ФГ). Для этого материала характерна очень высокая удельная поверхность – до 300-400 m^2/g [11-14]. Однако структура и каталитические свойства 2П-ФГ изучены недостаточно. Основным недостатком данных методов приготовления оксида железа является большой расход реагентов, необходимость строгого контроля параметров осаждения (температура, рН-среды, скорость сливания растворов), наличие значительного количества сточных вод и большие энергетические затраты. Оксид железа также можно получить термическим разложением различных соединений: нитратов, сульфатов, хлоридов, алкоголятов, оксалатов железа [5-19]. Широкое распространение получила золь-гель технология синтеза неорганических материалов [16, 17]. Синтез мелкодисперсного порошка оксида железа по данной технологии довольно трудоемкий процесс, протекающий в несколько стадий. Одним из критических моментов золь-гель синтеза является перевод полученной суспензии гидратированного оксида металла в золь, который зачастую сопровождается значительными трудностями и во мно-

гом определяет степень воспроизводимости структуры и свойств конечного продукта. Известным методом получения высокодисперсных порошков оксидов является метод Печини [18, 19]. В отличие от традиционного золь-гель процесса, где атомы металла становятся неотъемлемой частью гелевой сетки, в методе Печини ионы металлов являются по существу захваченными в органическую матрицу, образованную этерификацией между хелатообразователем и многоатомным спиртом, в котором они связаны. Преимуществом метода Печини состоит в том, что он позволяет приготовить сложные составы, обеспечивает хорошую однородность через смешение исходных компонентов на молекулярном уровне в растворе, а также не требует высокой температуры для реализации процесса. В основе современных методов приготовления сырьевых компонентов и катализаторов лежат методы, позволяющие повысить реакционную способность твердых веществ и достичь равномерного распределения компонентов [20].

Большой интерес у исследователей для получения оксидов железа вызывает метод механохимического синтеза (МХС), так как имеет значительные преимущества перед традиционными керамическими и осадительными способами получения [21-25]. Так авторами работы [21] предлагается синтезировать нанокристаллический метастабильный вюстит ($Fe_{1-x}O$) путем механической обработки реакционной смеси $\alpha-Fe_2O_3$ и Fe в активаторах повышенной мощности. Исследовано изменение состава вюstitа в зависимости от продолжения механической обработки. В статье [22] изучен процесс взаимодействия пентакарбонильного железа с водой в процессе механической активации (МА). Авторами работы установлено, что на начальных стадиях МА происходит формирование гидроксидов железа на поверхности частиц, конечным результатом процесса является образование нанокристаллического магнетита Fe_3O_4 со средним размером частиц 0,6 нм и оксидной фазы малых кластеров железо-кислород. В публикации [23] исследован процесс механохимического окисления порошка металлического железа в избытке кислорода. Выявлено, что продуктами реакции в данном случае являются: FeO, Fe_3O_4 , $\gamma-Fe_2O_3$ и аморфная фаза, состоящая из кластеров оксидов железа нестехиометрического состава. Установлено, что степень окисления металлического железа зависит от его дисперсности, температуры и продолжительности процесса МА. В статье [24] предлагается проводить процесс механохимического окисления

(МХО) порошка железа в парокислородной среде. Авторами показано, что при насыщении кислорода водяным паром до соотношения пар:газ = 0,45 эффективность использования интенсивных механических воздействий максимальна. Оксид, полученный данным способом, имеет высокую удельную поверхность 24 м²/г, а преимущественный размер частиц равен 8-10 мкм. Анализ литературных источников показывает, что метод МХС является перспективным для получения оксидов железа. Однако, имеющиеся в литературе данные посвящены окислению мелкодисперсных порошков либо в мельницах высокой энергонапряженности, что требует больших затрат энергии, либо с использованием газовых и газожидкостных окислителей, что усложняет аппаратное оформление процесса. Следует отметить, что применение металлических порошков в качестве сырья для приготовления оксида железа позволяет избежать загрязнения синтезируемого продукта, сократить число энергоемких стадий, обеспечить высокую экологичность технологического процесса. Поэтому целью данной работы является исследование физико-химических процессов, протекающих при МХО крупнодисперсных порошков железа марки ПЖР и чугуна марки СЧ 12-28 в роliko-кольцевой вибрационной мельнице средней энергонапряженности с использованием в качестве окислителя воды и щавелевой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использован порошок металлического железа (ПЖ) марки ПЖР-3 с размером частиц до 630 мкм и чугуна (ПЧ) марки СЧ 12-28 с размером частиц до 1250 мкм, что подтверждается ситовым анализом. Механохимическую активацию порошка металлического железа проводили в роliko-кольцевой вибрационной мельнице VM-4 с частотой колебаний 930 мин⁻¹ и достигаемом ускорении 3g. В качестве окислителя использовалась дистиллированная вода. Растворение металлических порошков в растворах щавелевой кислоты проводили в ультразвуковом низкочастотном диспергаторе УЗДН-1 при частоте 22 кГц. Рентгенофазовый анализ образцов осуществляли на дифрактометре ДРОН-3М с использованием $Si_{K\alpha}$ -излучения. Состав образовавшихся оксидов и содержание металлического железа определяли методом дифференцирующего растворения, основанном на селективном растворении железа из смеси оксидов [7] и методом мессбауэровской спектроскопии, вы-

полненном на спектрометре ЯГРС-4М, работающем в режиме постоянных ускорений с использованием γ -излучения ^{57}Co в матрице Cr при комнатной температуре. Содержание ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} определяли перманганатометрическим титрованием по методике, описанной в [7]. Удельную поверхность измеряли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота на приборе СОРБИ-MS. Каталитическую активность образцов определяли на установке проточного типа ПКУ-2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В обычном состоянии поверхности твердых тел малоактивны вследствие того, что они покрыты слоями адсорбированных веществ или продуктами их взаимодействия с окружающей средой (воздухом, парами воды и т. д.). Наличие такой пленки затрудняет химическое взаимодействие с газами, для устранения пассивации и удаления продуктов реакции с поверхности применяется МА. При этом пленки разрушаются, обнажается свежая поверхность с содержащимися на ней активными центрами, что облегчает протекание химических реакций. Таким образом, можно проводить широкий круг химических реакций тел с газами: окисление, хлорирование, получение карбониллов и т. д. [20].

В качестве объекта исследования использовался чугун марки СЧ 12-28 и металлическое железо марки ПЖР. Проведенный ситовой анализ (табл. 1) показал, что ПЧ состоит преимущественно из крупных частиц до 1250 мкм, причем доля частиц менее 50 мкм составляет около 0,1%, ПЖ состоит из частиц с размером до 630 мкм. Доля частиц менее 50 мкм составляет 0,25%.

Таблица 1

Дисперсный состав порошков железа и чугуна
Table 1. The dispersed composition of iron and cast iron vices

Объект исследования	Содержание фракции, %							
	<50 мкм	50-71 мкм	71-100 мкм	100-140 мкм	140-250 мкм	250-315 мкм	315-630 мкм	630-1250 мкм
ПЧ	0,1	0,2	0,1	0,2	0,9	0,5	19	79
ПЖ	0,3	0,2	0,5	0,8	3,2	20	75,0	-

Анализ дифрактограмм крупнодисперсных ПЧ и ПЖ, активированных в присутствии воды в течение 5, 15, 45 и 60 мин, показывает, что до термической обработки во всех образцах присутствуют уширенные рефлексы α -Fe и магнетита Fe_3O_4 . Методом дифференцирующего растворения установлено, что ПЧ в присутствии воды в ролико-

кольцевой вибрационной мельнице за 60 мин МА окисляется на 77,6%, а ПЖ окисляется на 88% (рис. 1). Методом химического анализа установлено, что с увеличением времени МА происходит увеличение содержания ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Методом рентгеновской дифракции нельзя разделить фазы магнетита Fe_3O_4 и маггемита – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, поскольку обе фазы имеют структуру шпинели и близкие параметры решетки (8,35 и 8,39 Å для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 соответственно), химический анализ также не дает однозначного ответа о составе образовавшихся фаз оксидов. Только с использованием метода мессбауэровской спектроскопии, который хорошо зарекомендовал себя для исследования продуктов коррозии железа, удается идентифицировать фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 [27, 28].

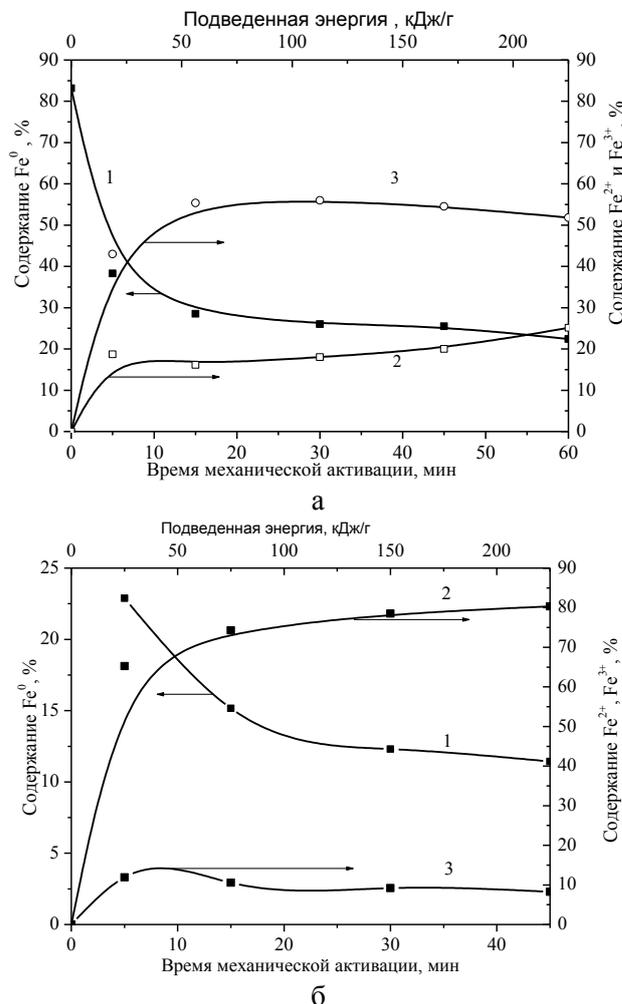


Рис. 1. Изменение содержания Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+} в процессе МА порошка чугуна (а) и порошка железа (б) в присутствии воды. Содержание: 1 – Fe^0 , 2 – Fe^{2+} , 3 – Fe^{3+}
Fig. 1. Changes in the content of Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+} in the process of mechanical activation of iron powder (a) and cast iron powder (б) at the presence of water. Content: 1 – Fe^0 , 2 – Fe^{2+} , 3 – Fe^{3+}

Характеристики оксидов полученных МХО ПЧ и ПЖ в присутствии воды
Table 2. Characteristics of oxides obtained by mechanochemical oxidation of iron and cast iron powders in the presence of water

Показатели	Окисление ПЧ		Окисление ПЖ	
	После МХА и сушки	После прокаливания	После МХА и сушки	После прокаливания
Степень окисления Fe, %	73	85	88	93
Остаточное содержание фазы Fe _{мет.} , %	27	15	12	7
Фазовый состав	Fe, Fe ₃ O ₄ , FeOOH, тв. раствор Fe-легирующий элемент	Fe, α-Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , тв. раствор Fe-легирующий элемент	Fe, Fe ₃ O ₄ , FeOOH	Fe, α-Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄
удельная площадь поверхности, м ² /г	34	-	30	-

Таким образом, механохимическая активация ПЧ и ПЖ в воде в течение 60 мин приводит к образованию трехкомпонентной системы Fe-Fe₃O₄-FeOOH, термическая обработка которой при 450 °С в течение 6 ч вызывает разложение FeOOH до α-Fe₂O₃ и частичное окисление металлического железа. Остаточное содержание металлического железа составляет 7-15%.

Для приготовления катализаторов средне-температурной конверсии оксида углерода в производстве аммиака необходим высокодисперсный оксид железа с площадью поверхности не менее 70-80 м²/г.

Одним из способов получения оксида железа для катализаторов является использование продуктов термического разложения оксалатов железа. Оксалат железа имеет низкую температуру разложения (< 300 °С), что позволяет проводить низкотемпературный синтез высокодисперсного оксида железа. Несмотря на значительное количество работ, посвященных изучению процесса термического разложения оксалатов металлов, публикации по МХС оксалата железа, как прекурсора для получения оксида железа, отсутствует. Данная работа направлена на исследование процесса окисления железосодержащих порошков в растворах щавелевой кислоты.

В результате сонохимической активации порошка металлического железа в растворе щавелевой кислоты в ультразвуковом диспергаторе УЗДН-1 в течение 30 мин, образуется оксалат железа FeC₂O₄·2H₂O (рис. 2).

Исследование продуктов разложения методом синхронного термического анализа (рис. 2) по-

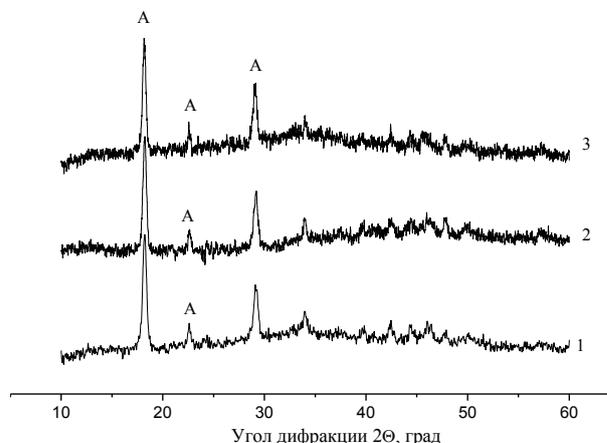
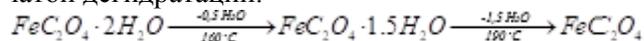


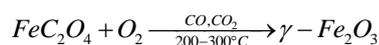
Рис. 2. Рентгенограммы продуктов сонохимической активации порошка железа с щавелевой кислотой. Время механической активации: 1 - 5 мин, 2 - 15 мин, 3 - 30 мин, Индексируемые фазы А - FeC₂O₄·2H₂O

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the products of sonochemical activation of iron powder with oxalic acid. Mechanical activation time: 1 - 5 min, 2 - 15 min, 3 - 30 min, Indexable phases A - FeC₂O₄·2H₂O

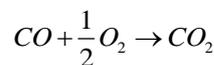
казали присутствие двух эндо- и двух экзотермических эффектов. Установлено, что в интервале температур 120-190 °С протекает процесс двухступенчатой дегидратации:



Анализ газообразных продуктов разложения методом ИК-спектроскопии показал, что в температурном интервале 200-360 °С происходит разложение безводного оксалата железа с выделением СО и СО₂ и образование γ-Fe₂O₃.



При этом экзотермический эффект с максимумом при 260 °С свидетельствует о протекании процесса окисления СО до СО₂:



Проведение процесса прокаливания $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в инертной атмосфере аргона показывает, что процесс термолитиза протекает в двух температурных интервалах: 150-200 °С и 200-400 °С. Причем первый из них связан с удалением влаги, а второй с образованием CO и CO_2 (рис. 3). При этом процесс окисления CO до CO_2 не происходит по причине отсутствия кислорода.

Таким образом, применение оксалатной технологии позволяет получать высокодисперсные оксиды железа с площадью поверхности 70-123 м²/г (табл. 3).

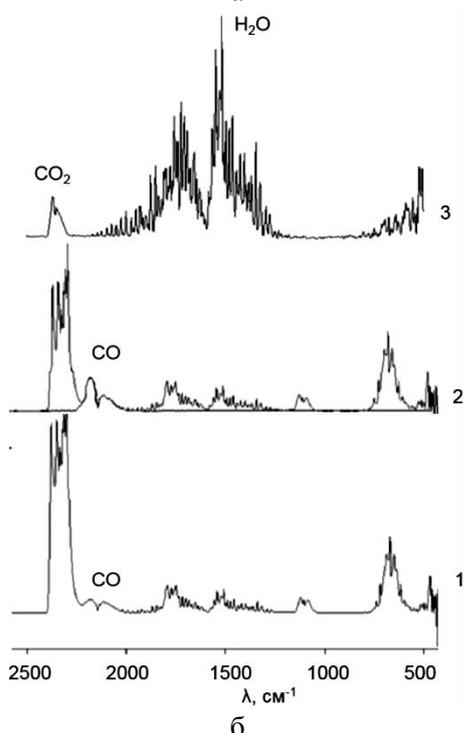
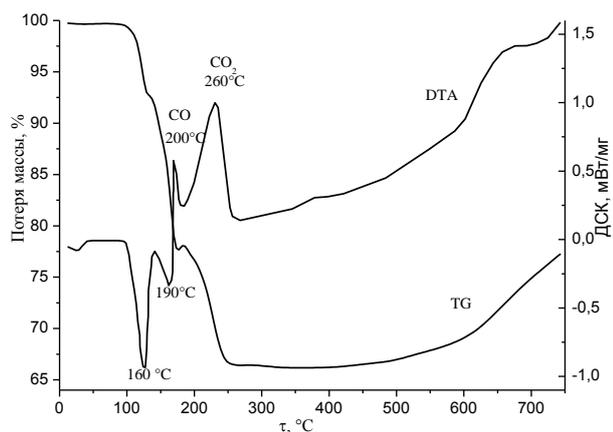


Рис. 3. Синхронный термический анализ (а) разложения оксалата железа и ИК-спектры газообразных продуктов разложения (б) Температура, °С: 1 – 160; 2 – 200; 3 – 260

Fig. 3. Synchronous thermal analysis of (a) decomposition of iron oxalate and IR spectra of gaseous decomposition products (б). Temperature, °С: 1 - 160; 2 - 200; 3 - 260

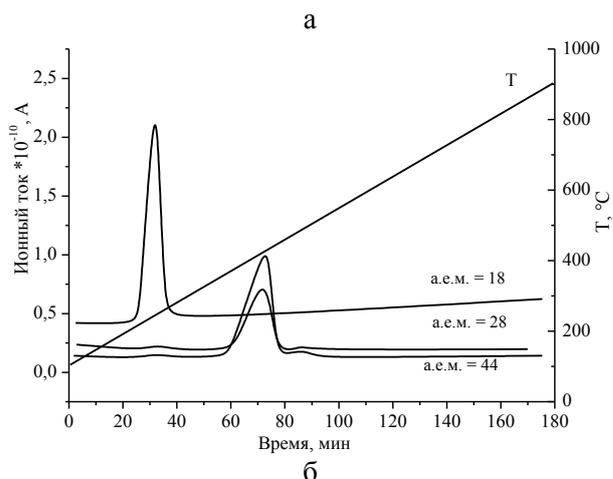
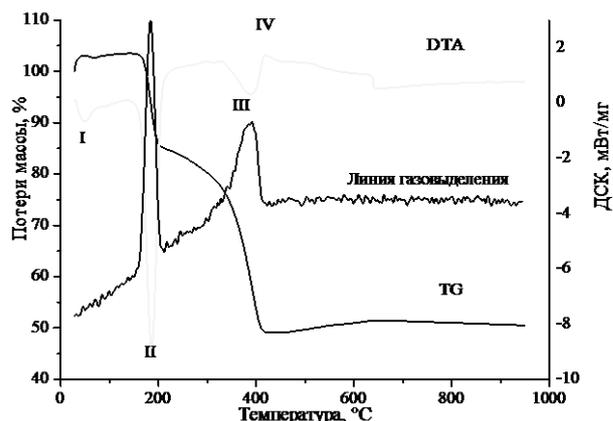


Рис. 4. Синхронный термический анализ разложения оксалата железа(II) в среде аргона (а) и масс-спектры продуктов разложения оксалата железа(II) в среде аргона (б)

Fig. 4. Synchronous thermal analysis of decomposition of oxalate of iron (II) in argon (а) and mass spectra of decomposition products of oxalate of iron (II) in argon (б)

Полученные оксиды железа были использованы для приготовления катализаторов синтеза формальдегида и среднетемпературной конверсии монооксида углерода в производстве аммиака. Установлено, что оксид железа, полученный с использованием процесса механохимической активации металлических порошков в воде, может быть использован в производстве железомолибденового катализатора синтеза формальдегида. Производительность по формальдегиду составляет 13,0 мкмоль/г·с.

Известно, что для получения катализаторов среднетемпературной конверсии монооксида углерода в производстве аммиака требуется оксид железа с площадью поверхности не менее 70-80 м²/г. Полученный образец катализатора на основе оксида железа, синтезированного по оксалатной технологии, имеет площадь поверхности 80 м²/г и степень превращения при 340 °С 92,0%, и не уступает по этим показателям зарубежным аналогам.

Характеристики полученных оксидов
Table 3. Characteristics of the obtained iron oxides

Показатели	Окисление ПЧ		Окисление ПЖ	
	После МХА и сушки	После прокаливания	После МХА и сушки	После прокаливания
Степень окисления Fe, %	100	100	100	100
Остаточное содержание фазы Fe _{мет} , %	0	0	0	0
Фазовый состав	FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	γ-Fe ₂ O ₃ (T _{пр} =240°) α-Fe ₂ O ₃ , (T _{пр} =240°)	FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	γ-Fe ₂ O ₃ (T _{пр} =240°) α-Fe ₂ O ₃ , (T _{пр} =240°)
S _{уд} , м ² /г γ-Fe ₂ O ₃ , (T _{пр} =240°) α-Fe ₂ O ₃ , (T _{пр} =450°)	-	120 70	-	123 77

Таблица 4

Каталитические свойства синтезированных железо-оксидных катализаторов
Table 4. Catalytic properties of synthesized iron oxide catalysts

Наименование катализатора	Процесс	Площадь поверхности, м ² /г	каталитическая активность
Fe-Мо катализатор	Синтез формальдегида	21,0	Производительность по формальдегиду при T = 300 °C 13,0 мкмоль/г·с
железохромовый катализатор	среднетемпературная конверсия в производстве аммиака	80,0	степень превращения СО при 340 °C 92,0%

ВЫВОДЫ

Показана возможность получения оксида железа путем окисления металлических порошков железа и чугуна в процессе их механической активации в воде с последующей термической обработкой. Обнаружено, что продуктами реакции является трехкомпонентная система Fe-Fe₃O₄-FeOOH, прокаливание которой приводит к образованию α-Fe₂O₃, содержащий 7-13% металлического железа. Установлено, что в процессе растворения металлических порошков в растворе щавелевой кислоты с использованием ультразвука образуется FeC₂O₄·2H₂O, который в условиях термолиза разлагается с выделением СО и СО₂ до маггемита – γ-Fe₂O₃, при T = 400 °C до гематита – α-Fe₂O₃.

Показана возможность применения полученных оксидов железа в производстве катализаторов синтеза формальдегида и среднетемпературной конверсии СО в производстве аммиака.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: Академкнига. 2006. 309 с.
2. Степанов Е.Г., Котельников Г.Р. Дезинтеграторная технология в производстве свежих и переработке дезактивированных катализаторов нефтехимических процессов Сообщение I Дезинтеграторная активация в процессах приготовления железооксидных катализаторов дегидрирования. *Катализ в пром-ти*. 2005. № 1. С. 44 – 56.
3. Ильин А. П., Ильин А.А., Смирнов Н.Н. Разработка катализаторов для процесса среднетемпературной конверсии монооксида углерода в производстве аммиака. *Рос. хим. журн.* 2006. Т. 50. № 3. С. 84 – 93.
4. Катализаторы АО «Алвиго» для производства аммиака, синтез-газа и технического водорода. *Катализ в пром-ти*. 2003. № 1. С. 41-43.
5. Ильин А.А., Ильин А.П., Курочкин В.Ю., Смирнов Н.Н., Флегонтова Ю.В. Механохимическое окисление порошка металлического железа. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2008. Т. 51. Вып. 3. С. 33-36.

REFERENCES

1. Shabanova N.A. Popov V.V., Sarkisov P.D. Chemistry and technology of nano-dispersed oxides. M.: Akademkniga. 2006. 309 p. (in Russian).
2. Stepanov E.G., Kotelnikov G.R. isintegrator technology in the production of fresh and the processing of deactivated catalysts for petrochemical processes. Message I. Disintegrator activation in the preparation of iron oxide dehydrogenation catalysts. *Kataliz Prom.*. 2005. N 1. P. 44 – 56 (in Russian).
3. Ilyin A. P., Ilyin A.A., Smirnov N.N. Development of catalysts for the process of medium-temperature conversion of carbon monoxide in the production of ammonia. *Ross. Khim. Zhurn.* 2006. V. 50. N 3. P. 84 – 93 (in Russian).
4. Catalysts of company Alviго for the production of ammonia synthesis gas and maintenance of hydrogen. *Kataliz v prom-ti*. 2003. N 1. P. 41-43 (in Russian).
5. Ilyin A.A., Ilyin A.P., Kurochkin V.Y, Smirnov N.N., Flegontova Y.V. Mechanochemical oxidation of metallic iron powder. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2008. V. 51. N 3. P. 33-36 (in Russian).

6. **Kwon S.K., Suzuki S., Saito M., Waseda Y.** Atomic-scale structure and morphology of ferric oxyhydroxides formed by corrosion of iron in various aqueous media. *Corrosion Sci.* 2006. V. 48. P. 3675-3691. DOI: 10.1016/j.corsci.2006.01.001.
7. **Hongbo Fu, Xie Quan.** Complexes of fulvic acid on the surface of hematite, goethite, and akaganeite: FTIR observation. *Chemosphere.* 2006. N 63. P. 403-410. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.08.054.
8. **Mohapatra M., Sahoo S.K., Anand S., Das R.P.** Removal of As(V) by Cu(II)-, Ni(II)-, or Co(II)-doped goethite samples. *J. Colloid Interface Sci.* 2006. N 298. P. 6-12. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.11.052.
9. **Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х.** Современный катализ и химическая кинетика. Долгопрудный: Изд. Дом «Интеллект», 2010. 504 с.
10. **Angove M.J., Wells J.D., Johnson B.B.** The influence of temperature on the adsorption of mellitic acid onto goethite. *J. Colloid Interface Sci.* 2006. N 296. P. 30-40. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.07.066.
11. **Liu H., Guo H., Li P., Wei Yu.** The transformation of ferrihydrite in the presence of trace Fe(II): The effect of the anionic media. *J. Solid State Chem.* 2008. V. 181. N 10. P. 2666 - 2671. DOI: 10.1016/j.jssc.2008.06.052.
12. **Liu H., Li P., Zhu M., Wei Yu.** Fe(II)-induced transformation from ferrihydrite to lepidocrocite and goethite. *J. Solid State Chem.* 2007. V. 180. N 7. P. 2121 -2128. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.03.022.
13. **Schwertmann U., Murad E.** Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. *Clays Clay Miner.* 1983. V. 31. N 4. P. 277-284. DOI: 10.1346/CCMN.1983.0310405.
14. **Yu J.Y., Park M., Kim J.** Solubilities of synthetic schwertmannite and ferrihydrite. *Geochem. J.* 2002. V. 36. N 2. P. 119-132. DOI: 10.2343/geochemj.36.119.
15. **Carta D., Casula M. F., Corrias A., Falqui A., Navarra G., Pinna G.** Structural and magnetic characterization of synthetic ferrihydrite nanoparticles. *Mat. Chem. Phys.* 2009. V. 113. N 1. P. 349-355. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.07.122.
16. **Гринберг Е.Е., Иванов С.В., Черная Н.Г., Левин Ю.И., Вальнин Г.П.** Технология алкоголятов высокой чистоты для получения нанопорошков и тонких слоев. *Физич. мезомеханика.* 2004. № 7. Ч. 2. С. 69-72.
17. **Котиков Д.А., Ивановская Д.А.** Использование золь-гель метода для синтеза различных структурных модификаций оксида железа (III) в наноразмерном состоянии. *Вестн. Белорус. ун-та. Сер.2. Химия. Биология. География.* 2005. № 2. С. 11.
18. **Третьяков Ю.Д., Путляев В.И.** Введение в химию твердофазных материалов. М.: Изд-во Моск. ун-та: Наука. 2006. 400 с.
19. **Михайлов М.Д.** Современные проблемы материаловедения. Нанокomпозитные материалы. СПб.: Изд-во Политех. ун-та. 2010. 208 с.
20. **Болдырев В.В., Аввакумов Е. Г., Болдырева Е. В.** Фундаментальные основы механохимической активации, механосинтеза и механических технологий. Новосибирск. Изд-во СО РАН. 2019. 343 с.
21. **Емельянов Д.А., Королев К.Г., Михайленко М.А. Кियोшко А.В., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д., Болдырев В.В.** Механохимический синтез вюстита Fe_{1-x}O в аппаратах повышенной мощности. *Неорг. матер.* 2004. Т. 50. № 3. С. 84-93.
6. **Kwon S.K., Suzuki S., Saito M., Waseda Y.** Atomic-scale structure and morphology of ferric oxyhydroxides formed by corrosion of iron in various aqueous media. *Corrosion Sci.* 2006. V. 48. P. 3675-3691. DOI: 10.1016/j.corsci.2006.01.001.
7. **Hongbo Fu, Xie Quan.** Complexes of fulvic acid on the surface of hematite, goethite, and akaganeite: FTIR observation. *Chemosphere.* 2006. N 63. P. 403-410. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.08.054.
8. **Mohapatra M., Sahoo S.K., Anand S., Das R.P.** Removal of As(V) by Cu(II)-, Ni(II)-, or Co(II)-doped goethite samples. *J. Colloid Interface Sci.* 2006. N 298. P. 6-12. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.11.052.
9. **Chorkendorf I., Naymantvedrayt Kh.** Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Dolgoprudnyi: Izd. Dom «Intellect». 2010. 504 p. (in Russian).
10. **Angove M.J., Wells J.D., Johnson B.B.** The influence of temperature on the adsorption of mellitic acid onto goethite. *J. Colloid Interface Sci.* 2006. N 296. P. 30-40. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.07.066.
11. **Liu H., Guo H., Li P., Wei Yu.** The transformation of ferrihydrite in the presence of trace Fe(II): The effect of the anionic media. *J. Solid State Chem.* 2008. V. 181. N 10. P. 2666 - 2671. DOI: 10.1016/j.jssc.2008.06.052.
12. **Liu H., Li P., Zhu M., Wei Yu.** Fe(II)-induced transformation from ferrihydrite to lepidocrocite and goethite. *J. Solid State Chem.* 2007. V. 180. N 7. P. 2121 -2128. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.03.022.
13. **Schwertmann U., Murad E.** Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. *Clays Clay Miner.* 1983. V. 31. N 4. P. 277-284. DOI: 10.1346/CCMN.1983.0310405.
14. **Yu J.Y., Park M., Kim J.** Solubilities of synthetic schwertmannite and ferrihydrite. *Geochem. J.* 2002. V. 36. N 2. P. 119-132. DOI: 10.2343/geochemj.36.119.
15. **Carta D., Casula M. F., Corrias A., Falqui A., Navarra G., Pinna G.** Structural and magnetic characterization of synthetic ferrihydrite nanoparticles. *Mat. Chem. Phys.* 2009. V. 113. N 1. P. 349-355. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.07.122.
16. **Grinberg Ye.Ye., Ivanov S.V., Chernaya N.G., Levin YU.I., Val'nin G.P.** High purity alcoholate technology for producing nanopowders and thin layers. *Fizich. Mezhmekhanika.* 2004. N 7. Pt. 2. P. 69-72 (in Russian).
17. **Kotikov D.A., Ivanovskaya D.A.** Using the sol-gel method for the synthesis of various structural modifications of iron (III) oxide in a nanoscale state. *Vestn. Belorus. Un-ta. Ser.2. Khimiya. Biologiya. Geografiya.* 2005. N 2. P. 11 (in Russian).
18. **Tret'yakov Yu.D., Putlyayev V.I.** Introduction to the chemistry of solid-phase materials. M.: Izd-vo Mosk. un-ta: Nauka. 2006. 400 p. (in Russian).
19. **Mikhaylov M.D.** Modern problems of materials science. Nanocomposite materials. SPb.: Izd-vo Politekh. un-ta. 2010. 208 p. (in Russian).
20. **Boldyrev V.V., Avvakumov E. G., Boldyreva E. V.** Fundamental bases of mechanochemical activation, mechano-synthesis and mechanical technologies. Novosibirsk. Izd-vo SO RAN. 2019. 343 p. (in Russian).
21. **Emelyanov D.A., Korolev K.G., Mikhailenko M.A., Kiot'ko A.V., Oleynikov N.N., Tret'yakov YU.D., Boldyrev V.V.** Mechanochemical synthesis of vustite Fe_{1-x}O in devices of increased power. *Neorg. Mater.* 2004. V. 50. N 3. P. 84-93 (in Russian).
22. **Lomaeva S.F., Maratkanova A.N., Nemtsov A.M., Chulkina A.A., Elsuikov E.P.** Mechanical activation of iron

22. Ломаева С.Ф., Маратканова А.Н., Немцова О.М., Чулкина А.А., Елсуков Е.П. Механоактивация железа в присутствии воды. *Химия в интер. устойч. развития*. 2007. Т. 15. С. 103-109.
23. Ильин А.А., Ильин А.П., Смирнов Н.Н. Окисление металлического железа кислородом в процессе механической активации. *Журн. прикл. химии*. 2010. Т. 83. Вып. 9. С. 1435-1439.
24. Ильин А.А., Румянцев Р.Н., Ильин А.П., Смирнов Н.Н. Низкотемпературное окисление железа в процессе его механической активации. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2011. Т. 54. Вып. 1. С. 103-107.
25. Румянцев Р.Н., Ильин А.А., Ильин А.П., Панкратова С.П. Механохимическое окисление скрапа чугуна. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2011. Т. 54. Вып. 1. С. 50-53.
26. Крешков А.П. Основы аналитической химии. М.: Химия. 1976. Т. 2. 262 с.
27. Oh Sei J., Cook D.C., Townsend H.E. Characterization of iron oxides commonly formed as coprosion products on steel. *Hyperfine Interact.* 1998. V. 112. P. 59-65. DOI: 10.1023/A:1011076308501.
28. Шабашов В.А., Литвинов А.В., Мукосеев А.Г., Сагарадзе В.В., Вильданова Н.Ф. Деформационно-индуцированные фазовые переходы в системе оксид железа-металл. *ФММ*. 2004. Т. 98. № 6. С. 38-53.
29. Ильин А.А., Ильин А.П., Жуков А.Б., Румянцев Р.Н. Патент РФ № 2458738 Способ получения катализатора окисления метанола до формальдегида. опубл. 20.08.2012. Бюл. № 23.
30. П'ин А.А., Rumyantsev R.N., П'ин А.П. Mechanochemical synthesis of molybdates: influence of mechanical activation on structure of molybdenum oxides and iron. In: Formaldehyde. Synthesis, Applications and potential Health Effects. Ed. by A. Patton. New York: Nova publishers. 2015. P. 155-167.
31. Ильин А.А., Ильин А.П., Жуков А.Б., Лапшин М.А. Патент RU №2677694. Способ приготовления катализатора среднетемпературной конверсии оксида углерода водяным паром. опубл. 21.01.2019. Бюл. № 3.
- in the presence of water. *Khimiya Inter. Ustoich. Razvitiya*. 2007. V. 5. P. 103-109 (in Russian).
23. Piyin A.A., Piyin A.P., Smirnov N.N. Oxidation of metallic iron with oxygen in the process of mechanical activation. *Russ. J. Appl. Chem.* 2010. V 83. N 9. P. 93-96. DOI: 10.1134/S1070427210090053.
24. Piyin A.A., Rumyantsev R.N., Piyin A.P., Smirnov N.N. Low-temperature oxidation of iron during its mechanical activation. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 1. P. 103-107 (in Russian).
25. Rumyantsev R.N., Piyin A.A., Piyin A.P., Pankratova S.P. Mechanochemical oxidation of cast iron scrap. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 1. P. 50-53 (in Russian).
26. Kreshkov A.P. Fundamentals of Analytical Chemistry. M.: Khimiya. 1976. V. 2. 262 p. (in Russian).
27. Oh Sei J., Cook D.C., Townsend H.E. Characterization of iron oxides commonly formed as coprosion products on steel. *Hyperfine Interact.* 1998. V. 112. P. 59-65. DOI: 10.1023/A:1011076308501.
28. Shabashov V.A., Litvinov A.V., Mukoseev A.G., Sagaradze V.V., Vil'danova N.F. Deformation-induced phase transitions in the system iron oxide-metal. *FMM*. 2004. V. 98. N 6. P. 38-53 (in Russian).
29. П'ин А.А., П'ин А.П., Zhukov A.B., Rumyantsev R.N. RF Patent N 2458738. A method of producing a catalyst for the oxidation of methanol to formaldehyde. 20.08.2012. Bull. N 23 (in Russian).
30. П'ин А.А., Rumyantsev R.N., П'ин А.П. Mechanochemical synthesis of molybdates: influence of mechanical activation on structure of molybdenum oxides and iron. In: Formaldehyde. Synthesis, Applications and potential Health Effects. Ed. by A. Patton. New York: Nova publishers. 2015. P. 155-167.
- П'ин А.А., П'ин А.П., Zhukov A.B., Lapshin M.A. RU Patent N 2677694. The method of preparation of the catalyst for medium-temperature conversion of carbon monoxide with water vapor. 21.01.2019. Bull. N 3 (in Russian).

Поступила в редакцию 25.02.2019
 Принята к опубликованию 22.03.2019

Received 25.02.2019
 Accepted 22.03.2019