

## РЕГУЛИРОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА МЕТОДАМИ МЕХАНО- И ПЛАЗМОХИМИИ

Р.Н. Румянцев, Т.Е. Строганова, Н.С. Павлова, Н.Е. Гордина,  
Н.Н. Скворцова, Н.Г. Гусейн-заде, Ле Тхи Май Хыонг, Данг Чан Тхо

Руслан Николаевич Румянцев (ORCID 0000-0002-7763-2028)\*, Татьяна Евгеньевна Строганова (ORCID 0009-0004-5080-3714), Наталья Сергеевна Павлова (ORCID 0009-0004-7081-1586)

Лаборатория синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: rrn@isuct.ru\*, nadtoka\_te@isuct.ru, Pavlova.natalya.sergeevna@gmail.com

Наталья Евгеньевна Гордина (ORCID 0000-0002-1067-4688)

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

E-mail: gordina@isuct.ru

Нина Николаевна Скворцова (ORCID 0000-0003-0991-3845), Намик Гусейнага оглы Гусейн-заде (ORCID 0000-0001-8000-1107)

Лаборатория отдела физики плазмы, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: mukudori@mail.ru, ngus@mail.ru

Ле Тхи Май Хыонг (ORCID 0000-0002-5742-5750)

Центр по ядерному обучению, Вьетнамский институт атомной энергии, ул. Ли Тхыонг Киет, 59, район Хоанкьем, Ханой, Вьетнам

E-mail: huonghvc@gmail.com

Данг Чан Тхо (ORCID 0009-0008-4532-6414)

Институт энергетических технологий Ханойского университета науки и технологий, ул. Дай Ко Вьет, 1, район Хай Ба Трунг, Ханой, Вьетнам

E-mail: tho.dangtran@hust.edu.vn

*В статье представлены результаты комплексного исследования железосодержащего шлама – отхода производства красителей Заволжского химического завода – и оксидов железа, полученных в результате его обработки. Обработка железосодержащего шлама проводилась в роliko-кольцевой вибрационной мельнице путем его активации со щавелевой кислотой при подведенной энергии 158 кДж/г, а также в плазмохимическом реакторе с использованием мощного импульсного гиротрона (частота 75 ГГц, мощность до 0,3 МВт). С помощью методов энергодисперсионного, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, мессбауэровской спектроскопии и низкотемпературной адсорбции азота исследовано влияние способа обработки на фазовый состав, параметры тонкой кристаллической структуры и физико-химические свойства оксидов железа. Установлено, что в состав железооксидного шлама преимущественно входит оксид железа ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), а количество и природа содержащихся примесей указывают на перспективность его использования в качестве исходного сырья для получения катализаторов. Показано, что СВЧ-обработка снижает содержание металлического железа в образце и увеличивает долю основной фазы –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  за счет окисления части металлического железа и доокисления кластеров нестехиометрического состава, тогда как механохимическая активация со щавелевой кислотой в сочетании с последующей термической обработкой при 425 °С приводит к образованию  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Результаты анализа распределения пор по размерам демонстрируют значительные изменения структуры материалов после различных*

*видов обработки: СВЧ-воздействие способствует укрупнению пор и формированию широких транспортных каналов, в то время как механохимическая активация увеличивает удельную поверхность за счет образования мелких мезопор. Полученные данные демонстрируют перспективность использования механохимической и СВЧ-активации для переработки железосодержащих отходов в функциональные материалы и возможность регулирования их свойств путем изменения параметров обработки. На основе полученных данных предложены параметры работы гиротронного комплекса. Разработанные подходы не только расширяют сырьевую базу для производства катализаторов, но и способствуют решению экологических проблем, связанных с утилизацией промышленных отходов.*

**Ключевые слова:** оксиды железа, механохимическая активация, гиротронный комплекс, СВЧ-обработка, физико-химические свойства, железосодержащее сырье

## REGULATION OF THE COMPOSITION AND PROPERTIES OF IRON OXIDES BY METHODS OF MECHANICAL AND PLASMA CHEMISTRY

R.N. Rumyantsev, T.E. Stroganova, N.S. Pavlova, N.E. Gordina,  
N.N. Skvortsova, N.G. Gusein-zade, Le Thi Mai Huong, Dang Tran Tho

Ruslan N. Rumyantsev (ORCID 0000-0002-7763-2028)\*, Tatyana E. Stroganova (ORCID 0009-0004-5080-3714), Natalya S. Pavlova (ORCID 0009-0004-7081-1586)

Laboratory of Synthesis, Research and Testing of Catalytic and Adsorption Systems for Processes of Hydrocarbon Raw Materials Processing, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: rrn@isuct.ru\*, nadtoka\_te@isuct.ru, Pavlova.natalya.sergeevna@gmail.com

Natalya E. Gordina (ORCID 0000-0002-1067-4688)

Department of Technology of Inorganic Substances, Ivanovo State University of Chemistry and Technology (ISUCT), Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: gordina@isuct.ru

Nina N. Skvortsova (ORCID 0000-0003-0991-3845), Namik G. Gusein-zade (ORCID 0000-0001-8000-1107)

Laboratory of the Plasma Physics Department, Prokhorov General Physics Institute of the RASW, Vavilova st., 38, Moscow, 119991, Russia

E-mail: mukudori@mail.ru, ngus@mail.ru

Le Thi Mai Huong (ORCID 0000-0002-5742-5750)

Nuclear Training Center, Vietnam Atomic Energy Institute, Ly Thuong Kiet St., 59, Hoan Kiem District, Hanoi, Vietnam

E-mail: huonghvc@gmail.com

Dang Tran Tho (ORCID 0009-0008-4532-6414)

Institute of Energy Technology, Hanoi University of Science and Technology, Dai Co Viet St., 1, Hai Ba Trung District, Hanoi, Vietnam

E-mail: tho.dangtran@hust.edu.vn

*The article presents the results of a comprehensive study of iron-containing sludge, a waste product from the production of dyes from the Zavolzhsky Chemical Plant and iron oxides obtained as a result of its processing. The iron-containing sludge was processed in a roller-ring vibrating mill by activating it with oxalic acid at an energy input of 158 kJ/g, as well as in a plasma chemical reactor using a powerful pulsed gyrotron (frequency 75 GHz, power up to 0.3 MW). The influence of the treatment method on the phase composition, fine crystal structure parameters, and physico-chemical properties of iron oxides has been studied using energy dispersion, X-ray phase, and X-ray diffraction analysis, Mossbauer spectroscopy, and low-temperature nitrogen adsorption. It has*

*been established that iron oxide ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) is mainly included in the composition of the iron oxide sludge, and the amount and nature of the impurities contained indicate the prospects of its use as a feedstock for the production of catalysts. It is shown that microwave treatment reduces the content of metallic iron in the sample and increases the proportion of the main phase,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , due to the oxidation of part of the metallic iron and additional oxidation of clusters of nonstoichiometric composition, when mechanochemical activation with oxalic acid in combination with subsequent heat treatment at 425 °C leads to the formation of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . The results of the analysis of the pore size distribution demonstrate significant changes in the structure of materials after various types of processing: microwave exposure contributes to the enlargement of pores and the formation of wide transport channels, while mechanochemical activation increases the specific surface area due to the formation of small mesopores. The data obtained demonstrate the prospects of using mechanochemical and microwave activation for processing iron-containing waste into functional materials with improved catalytic properties. Based on the data obtained, the parameters of the gyrotron complex operation are proposed. The developed approaches not only expand the raw material base for the production of catalysts, but also contribute to solving environmental problems associated with the disposal of industrial waste.*

**Keywords:** iron oxides, mechanochemical activation, gyrotron complex, microwave processing, physico-chemical properties, iron-containing raw materials

**Для цитирования:**

Румянцев Р.Н., Строганова Т.Е., Павлова Н.С., Гордина Н.Е., Скворцова Н.Н., Гусейн-заде Н.Г., Ле Тхи Май Хыонг, Данг Чан Тхо Регулирование состава и свойств оксидов железа методами механо- и плазмохимии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 11. С. 96–110. DOI: 10.6060/ivkkt.20256811.7280.

**For citation:**

Rumyantsev R.N., Stroganova T.E., Pavlova N.S., Gordina N.E., Skvortsova N.N., Gusein-zade N.G., Le Thi Mai Huong, Dang Tran Tho Regulation of the composition and properties of iron oxides by methods of mechanical and plasma chemistry. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 11. P. 96–110. DOI: 10.6060/ivkkt.20256811.7280.

## ВВЕДЕНИЕ

Оксиды железа находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Они используются в качестве пигментов (например,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в красках и покрытиях), магнитных материалов ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в электронике и носителях информации), адсорбентов, компонентов композитов и, что особенно важно, катализаторов.

Каталитические системы на основе оксидов железа востребованы в процессах окисления различных соединений (фенола, монооксида углерода) [1-2], очистки сточных вод от красителей, конверсии углеводородов и синтезе водорода, а также в производстве аммиака, пиролизе биомассы и др. [3-5]. Их активность зависит от структуры, морфологии и дисперсности, которые определяются методом синтеза. При этом для каждого применения требуются оксиды железа с определенными свойствами. Так для каталитических процессов окисления важны высокая удельная поверхность и наличие активных центров на поверхности. В процессах разложения красителей ключевую роль играет пористая структура и устойчивость к отравлению. Для синтеза водорода и конверсии уг-

леводородов наиболее активны наноразмерные формы с контролируемым соотношением  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ .

Получение оксидов железа с заданными характеристиками остается сложной задачей. Наиболее распространенным способом получения оксидов железа является осаждение из растворов солей [6]. Однако этот метод имеет ряд недостатков: использование больших объемов реактивов, необходимость строгого контроля pH и температуры, образование побочных продуктов. Альтернативные подходы, такие как золь-гель синтез [7], термическое разложение солей [8], микроволновая и механохимическая обработка [9-10], также требуют сложного оборудования, энергозатратны и не всегда экологичны.

В связи с этим перспективным направлением является использование вторичного сырья – отходов промышленности, содержащих железо. Например, отработанные чугунные катализаторы [11] и красный шлам (отход алюминиевого производства) [12] могут служить дешевым и доступным источником оксидов железа. Их переработка не только снижает нагрузку на окружающую среду, но и позволяет получать катализаторы с заданными свойствами, сокращая затраты на синтез.

Таким образом, разработка методов получения железооксидных катализаторов из вторичного сырья представляет собой экономически выгодное и экологически устойчивое решение.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Используемые реактивы

В качестве исходного сырья использовался железооксидный порошок, получаемый как отход при производстве органических красителей. Подготовка шлама включала сушку при температуре 185 °С, просеивание через сито с размером ячеек 0,8 мм, а также механическое усреднение в течение 1 мин в мельнице. Проведенная обработка позволила получить порошок с однородным составом и стабильной дисперсной структурой, пригодный для дальнейших исследований. Элементный состав исходного образца приведен в табл. 1.

Таблица 1

Элементный состав железооксидного сырья  
Table 1. Elemental composition of iron oxide raw materials

| Наименование образца | Массовая концентрация элемента, мас. % |      |      |      |      |       |      |
|----------------------|----------------------------------------|------|------|------|------|-------|------|
|                      | O                                      | Al   | Si   | S    | Ca   | Fe    | Mn   |
| Образец 1            | 33,34                                  | 1,04 | 5,44 | 0,40 | 0,33 | 58,98 | 0,47 |
| Образец 2            | 31,0                                   | 0,75 | 7,02 | 0,36 | 0,51 | 59,95 | 0,41 |

Примечание: химический состав образца 3 идентичен составу образца 1

#### Методики приготовления образцов

Исходный железооксидный порошок (образец №1) подвергался различным видам обработки:

Образец №2 был получен обработкой образца №1 в плазмохимическом реакторе [13] с использованием излучения мощного импульсного гиротрона. Обработка проводилась микроволновым излучением с частотой 75 ГГц и мощностью 0,3 МВт в воздушной среде. Длительность СВЧ-импульса составляла 4 мс, что соответствовало удельной подведенной энергии порядка ~ 1,2 кДж/г. В состав гиротронного комплекса плазмохимического стенда входят: высоковольтная система электропитания на базе мощного электровакуумного триода; система управления, позволяющая реализовать режим со 100% модуляцией энергии гиротрона в виде последовательности миллисекундных импульсов и коротких фронтов; квазиоптическая система для передачи мощного микроволнового излучения; система водяного охлаждения элементов гиротрона и система электропитания; система калориметрических измерений мощности гиротрона; система запуска и синхронизации диагностик (микроволновых, оптических, видео) и гиротрона; система регистрации и сбора данных [14].

Элементы установки и визуализация облака горячих частиц в процессе обработки представлены на рис. 1 и рис. 2, соответственно. В квазиоптическом тракте плазмохимического стенда возможно контролируемое изменение поперечного размера (диаметра) СВЧ-пучка в определенном месте. В эксперименте диаметр СВЧ-пучка соответствует диаметру насыпки порошка шлама на дно реактора и составлял 4 см.

Величина подводимой энергии при СВЧ-обработке обусловлена особенностями взаимодействия излучения с порошком. Повышение микроволновой мощности приводит к более интенсивному разлету компонентов образца (атомов, ионов, частиц) за короткий промежуток времени. В то же время удлинение СВЧ-импульса вызывает перегрев поверхности порошка и формирование плотной поверхностной оболочки («корочки»), затрудняющей перенос вещества в объем реактора.

Оптимальным является режим, при котором весь порошок образца перерабатывается и вторичные синтезированные материалы осаждаются на стенки реактора. Такие режимы получаются при развитии в реакторе вторичных (цепных экзотермических) реакций, длительность которых превышает на порядок и более длительность СВЧ-импульса гиротрона.

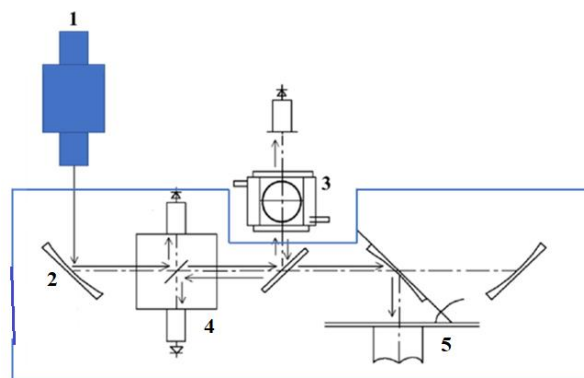
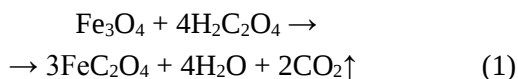


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 – гиротрон; 2 – фокусирующие зеркала квазиоптического тракта; 3 – плазмохимический реактор; 4 – квазиоптический СВЧ-ответвитель; 5 – СВЧ-калориметр для измерения мощности  
Fig. 1. Scheme of the experimental setup. 1 – gyrotron; 2 – focusing mirrors of the quasi-optical tract; 3 – plasma chemical reactor; 4 – quasi-optical microwave coupler; 5 – microwave calorimeter for power measurement

Образец № 3 получен методом механохимической активации (МХА) образца №1 в течение 60 мин с использованием щавелевой кислоты, взятой в стехиометрическом мольном соотношении 1:4 для образования оксалата железа по реакции:



МХА проводилась в роliko-кольцевой вибрационной мельнице VM-4. Диаметр размольной камеры составлял 98 мм, а общий объем камеры – 0,302 л. Частота колебаний – 930 мин<sup>-1</sup>, амплитуда – 10 мм. Суммарная масса мелющих тел (ролик и кольцо) – 1194 г, масса загружаемого материала – 50 г. Мелющие тела и рабочие органы мельницы изготовлены из стали.

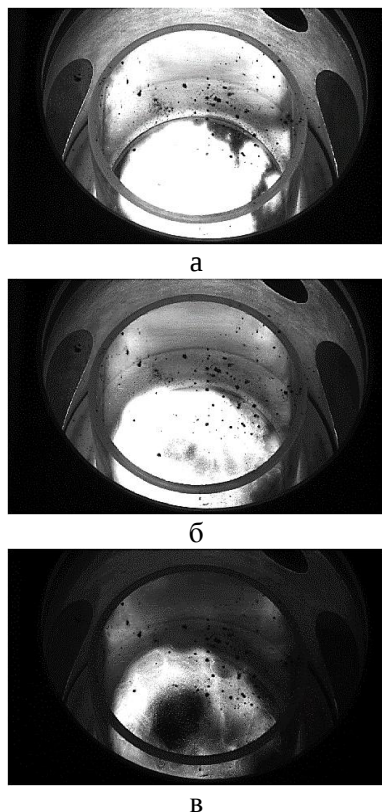


Рис. 2. Разлет частиц после СВЧ-пробоя и развития плазмо-химических процессов над порошком через 3,8 мс (а), 7,6 мс (б), 10,8 мс (в) от начала СВЧ-импульса (длительность СВЧ-импульса 4 мс)

Fig. 2. Particle scattering after microwave breakdown and development of plasma chemical processes on the powder after 3.8 ms (a), 7.6 ms (б), 10.8 ms (в) from the start of the microwave pulse (the duration of the microwave pulse is 4 ms)

#### Методы исследования

Фазовый состав исследуемых образцов анализировали с использованием рентгенодифрактометра POWDIX 600 с вертикальной  $\theta$ - $\theta$  оптической схемой Брэгга–Брентано с неподвижным горизонтальным положением образца. Облучение осуществлялось  $\text{CuK}\alpha$ -излучением ( $\lambda = 0,15406$  нм) с применением Ni-фильтра. Источник питания работал в режиме 30 кВ/10 мА. Регистрация сигнала осуществлялась с помощью быстродействующего

кремниевого линейного детектора. Съемка проводилась в непрерывном режиме без фиксации на отдельных точках. Расшифровка рентгенограмм осуществлялась с использованием базы данных Минкрисст.

Дополнительно фазовый состав оксидов железа определяли методом мессбауэровской спектроскопии с применением спектрометра MS-1101. В качестве резонансной пары использовались: источник изотопа  $^{57}\text{Co}$  в матрице хрома и поглотитель  $^{57}\text{Fe}$ , содержащийся в исследуемом образце. Для регистрации мессбауэровского излучения применялся сцинтилляционный детектор.

Удельную поверхность и распределение пор по размерам определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе «Sorbi-M». Перед измерением образцы просушивали в токе азота при температуре 150 °С в течение 60 мин.

Элементный состав определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA3 TESCAN, оснащенного приставкой для энергодисперсионного анализа Oxford Instruments Nano Analysis с детектором X-АСТ.

Расчет подведенной энергии в процессе МХА в вибрационной роliko-кольцевой мельнице выполняли по формуле:

$$E_{th} = \frac{m_1}{2m_2} nt(4\pi a)^2,$$

где  $n$  – число оборотов (930 мин<sup>-1</sup>),  $t$  – продолжительность измельчения,  $a$  – амплитуда,  $E_{th}$  – энергия нагрузки в пересчете на массу измельчаемого материала,  $m_1$  – масса мелющих тел,  $m_2$  – масса измельчаемого материала.

Размер области когерентного рассеяния (ОКР) и среднееквадратичное значение микродеформаций ( $\epsilon$ ) рассчитывали по данным рентгеноструктурного анализа.

Для идентификации кристаллических фаз на дифрактограммах межплоскостные расстояния, рассчитанные из экспериментальных данных, сопоставлялись с референсными значениями из базы данных Минкрисст.

Расчет размера ОКР выполняли с использованием уравнения Шеррера [15]:

$$D_{\text{ОКР}} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (1)$$

где  $D_{\text{ОКР}}$  – размер области когерентного рассеяния,  $K$  – фактор формы,  $\lambda$  – длина волны используемого рентгеновского излучения (1,5406 Å),  $\theta$  – угол дифракции,  $\beta$  – полная ширина на полувысоте.

Размер ОКР был определен посредством анализа дифракционного рефлекса с углом отражения  $2\theta$ , равным 35,58°. Эта методика позволяет

точно идентифицировать структурные параметры исследуемого материала, основываясь на принципах рентгеноструктурного анализа.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В химической промышленности, при синтезе промежуточных продуктов органических красителей на основе бензольных производных, широко применяется металлическая (чугунная) стружка в качестве катализатора. В результате производственного процесса образуются оксиды и гидроксиды железа, которые классифицируются как отходы. Переработка данного железистого сырья представляет собой перспективное направление, позволяющее не только диверсифицировать сырьевую базу для производства катализаторов, но и существенно снизить экологическую нагрузку, минимизируя выбросы токсичных веществ в окружающую среду [16]. Это, в свою очередь, способствует решению проблемы рационального использования природных ресурсов. Кроме того, внедрение технологий переработки железосодержащих отходов способствует оптимизации производственных затрат, что приводит к снижению себестоимости катализаторов [17].

Проведенный энергодисперсионный анализ элементного состава образца №1 (табл. 1) показал, что основным его элементом является железо. Вторичными элементами, идентифицированными в исследуемом образце, выступают медь, кальций, кремний и алюминий, концентрация которых варьируется в диапазоне 0,47-5,44 масс. %. Эти элементы находят широкое применение в каталитических системах в качестве активных компонентов, промоторов и структурных модификаторов, влияющих на текстуру и функциональные характеристики промышленных катализаторов [18-20]. Их присутствие в шламе может свидетельствовать о потенциальной каталитической активности материала и позволяет рассматривать его в качестве сырья для получения катализаторов.

Так, например, оксиды алюминия, кальция и кремния предотвращают спекание оксидов железа в процессе работы катализатора, повышают его механическую прочность и удельную поверхность, а медь и марганец оказывают положительное влияние на каталитические свойства [19-20].

Анализ рентгенограмм образца №1 (рис. 3а) выявил характерные рефлексы, свидетельствующие о присутствии магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и маггемита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Учитывая косвенные признаки, такие как черный цвет образца, можно предположить, что доминирующей фазой является  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Известно, что мощный импульсный гиротрон обеспечивает высокоинтенсивное микроволновое (СВЧ) воздействие на смеси порошков, что делает его перспективным инструментом для синтеза и активации различных материалов [21]. По сравнению с традиционными методами обработки, такими как термический нагрев или плазменная обработка, СВЧ-нагрев с использованием гиротрона обладает рядом ключевых преимуществ. Прежде всего, СВЧ-энергия поглощается преимущественно материалом, а не реакционной средой, что значительно снижает энергозатраты. Кроме того, очень быстрый кратковременный нагрев до высоких температур (1000-3000°C) [22] способствует изменению структуры и образованию активных центров и фаз, а также ускоряет синтез каталитически активных материалов, исключая при этом спекание частиц [23].

Для исследования влияния СВЧ-обработки на состав и свойства железистого шлама, а также для выработки рекомендаций по параметрам работы плазмохимического стенда с мощным импульсным гиротроном, была проведена соответствующая обработка железосодержащего сырья. Методом РФА установлено, что микроволновое воздействие не оказывает существенное влияние на характер и вид рентгенограмм (рис. 3б), по сравнению с исходным образцом (рис. 3а). Однако наблюдается увеличение интегральной интенсивности основных рефлексов фазы оксида железа, что указывает на протекающее увеличение кристалличности и уменьшении размеров первичных частиц.

При воздействии СВЧ-импульса гиротрона на образец происходят СВЧ-пробои между частицами в порошке и возникновение низкотемпературной плазмы внутри и над поверхностью порошка [24]. Микроволновое излучение поглощается в плазме, наблюдается быстрый нагрев плазмы, газа и образца, который сопровождается динамичным разлетом порошковых компонентов (атомов, ионов, частиц) в объем реакционной камеры. В горячем плазменно-газовом-пылевом конденсате в камере развиваются цепные плазмохимические реакции экзотермического характера (рис. 2), длительность которых намного превышает длительность СВЧ-импульса [25].

В процессе обработки происходит локальный перегрев кристаллической решетки, что приводит к возникновению значительных термических напряжений, а быстрый нагрев вызывает образование дислокаций и точечных дефектов. При

этом образец резко охлаждается после прекращения импульса (рис. 2), что в свою очередь способствует фрагментации кристаллитов по границам дефектов. Следует отметить, что химический состав образца при этом изменяется незначительно (табл. 1).

МХА представляет собой эффективный метод модификации свойств оксидных систем за счет передачи механической энергии, вызывающей изменение структуры, морфологии и реакционной способности материала. Этот процесс осуществляется в высокоэнергетических мельницах (планетарных, шаровых, вибрационных), где за счет ударных, сдвиговых и истирающих усилий происходят физико-химические превращения в твердой фазе [26].

Ролико-кольцевая вибрационная мельница обладает рядом значимых преимуществ перед другими типами активаторов. Среди ключевых достоинств данной мельницы можно выделить: относительно низкую энергонапряженность, что позволяет оптимизировать энергозатраты при сохранении высокой эффективности обработки; ударно-сдвиговое воздействие на обрабатываемые материалы, что способствует достижению высокой степени измельчения и гомогенизации; возможность обработки значительных объемов образцов, что упрощает дальнейшее масштабирование процесса. В совокупности эти характеристики делают ролико-кольцевую вибрационную мельницу перспективной для применения в современных технологиях получения оксидных материалов.

Известно, что в процессе традиционной МХА происходит не только измельчение, но и агрегирование частиц оксидных материалов, что снижает эффективность обработки. Контролировать дисперсность и структуру можно за счет реализации «мягкого» механохимического синтеза (МХС), который подразумевает использование умеренных механических нагрузок в сочетании с различными добавками. Применение щавелевой кислоты при «мягком» МХС позволяет значительно увеличить удельную поверхность оксидов железа за счет образования легкоразлагаемых оксалатов, которые при последующей термообработке формируют высокопористую структуру [27]. На рис. 3с представлена рентгенограмма образца, полученного с использованием данного вида обработки. Установлено, что у образца №3 интенсивность основных рефлексов выше, что обусловлено меньшим размером кристаллитов в исследуемом материале в результате интенсивных механических воздействий. Исходя из косвенных признаков, несмотря на схожесть рентгенограмм, при обработке образца №3 в

продуктах взаимодействия, обнаруживается  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . О возможном формировании маггемита свидетельствует, в частности, характерный коричневый цвет порошка.

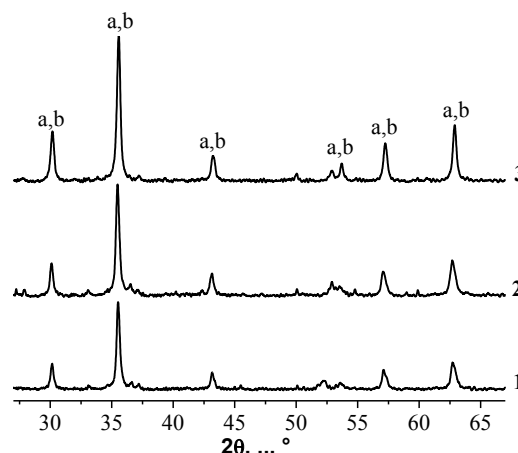


Рис. 3. Рентгенограммы образцов №1 (1), №2 (2) и №3 (3)  
a –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , b –  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Fig. 3. X-ray images of samples N1 (1), N2 (2) and N3 (3)  
a –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , b –  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Анализ параметров тонкой кристаллической структуры – размера ОКР, демонстрирует, что у исходного образца размер кристаллитов равен 260 Å. Воздействие мощного СВЧ-импульса приводит к снижению этого параметра до 248 Å, что согласуется с ранее выдвинутыми гипотезами о процессах, протекающих при обработке. В свою очередь, образец, подвергнутый МХА, имеет близкий размер ОКР – 247 Å, что может свидетельствовать о сопоставимом влиянии МХА и СВЧ-обработки на кристаллическую структуру материала в используемых режимах (табл. 2).

Таблица 2

Удельная поверхность и размер кристаллитов железосодержащего шлама до и после обработки

Table 2. Specific surface area and size of crystallites of iron-containing sludge before and after treatment

| № образца | $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г | $D_{окр}$ , Å | E, кДж/г | V, см <sup>3</sup> /г |
|-----------|------------------------------|---------------|----------|-----------------------|
| 1         | $12,3 \pm 0,1$               | 260           | -        | 0,022                 |
| 2         | $15,6 \pm 0,0$               | 248           | 1,2      | 0,030                 |
| 3         | $51,0 \pm 0,1$               | 247           | 158      | 0,123                 |

Обозначения: V – объем пор с R меньше 94,6 нм

Designations: V – volume of pores with R less than 94.6 nm

Метод рентгеновской дифракции, несмотря на свою высокую информативность в анализе кристаллической структуры материалов, сталкивается с существенными ограничениями при дифференциации фаз магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и маггемита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Обе фазы характеризуются структурой шпинели и весьма схожими параметрами элементарной ячейки,

что затрудняет их однозначную идентификацию. В частности, значения параметров элементарной ячейки для  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  составляют 8,35 Å и 8,39 Å соответственно, что делает их рентгенографические профили практически идентичными. Кроме того, метод рентгеновской дифракции не информативен при количественном анализе смесей оксидов железа. Это обусловлено перекрытием дифракционных пиков, что затрудняет получение точных результатов. В таких условиях требуется применение мессбауэровской спектроскопии для надежного определения состава и количественного соотношения фаз в сложных оксидных системах. Мессбауэровская спектроскопия позволяет прово-

дить как качественный, так и количественный анализ – фазовый, магнитный и концентрационный. Ее основным преимуществом является высокая чувствительность к локальному окружению атомов, что позволяет отслеживать перераспределение железа на уровне ближайших атомных соседей резонансного зонда  $^{57}\text{Fe}$ . Одновременно метод обладает интегральной информативностью, обеспечивая полное представление о распределении состояний по всему объему образца.

На рис. 4 приведены измеренные при комнатной температуре мессбауэровские спектры исследованных в работе образцов, а также функции распределения  $p(H)$  ферромагнитной составляющей и  $p(V)$  центральной части спектра.

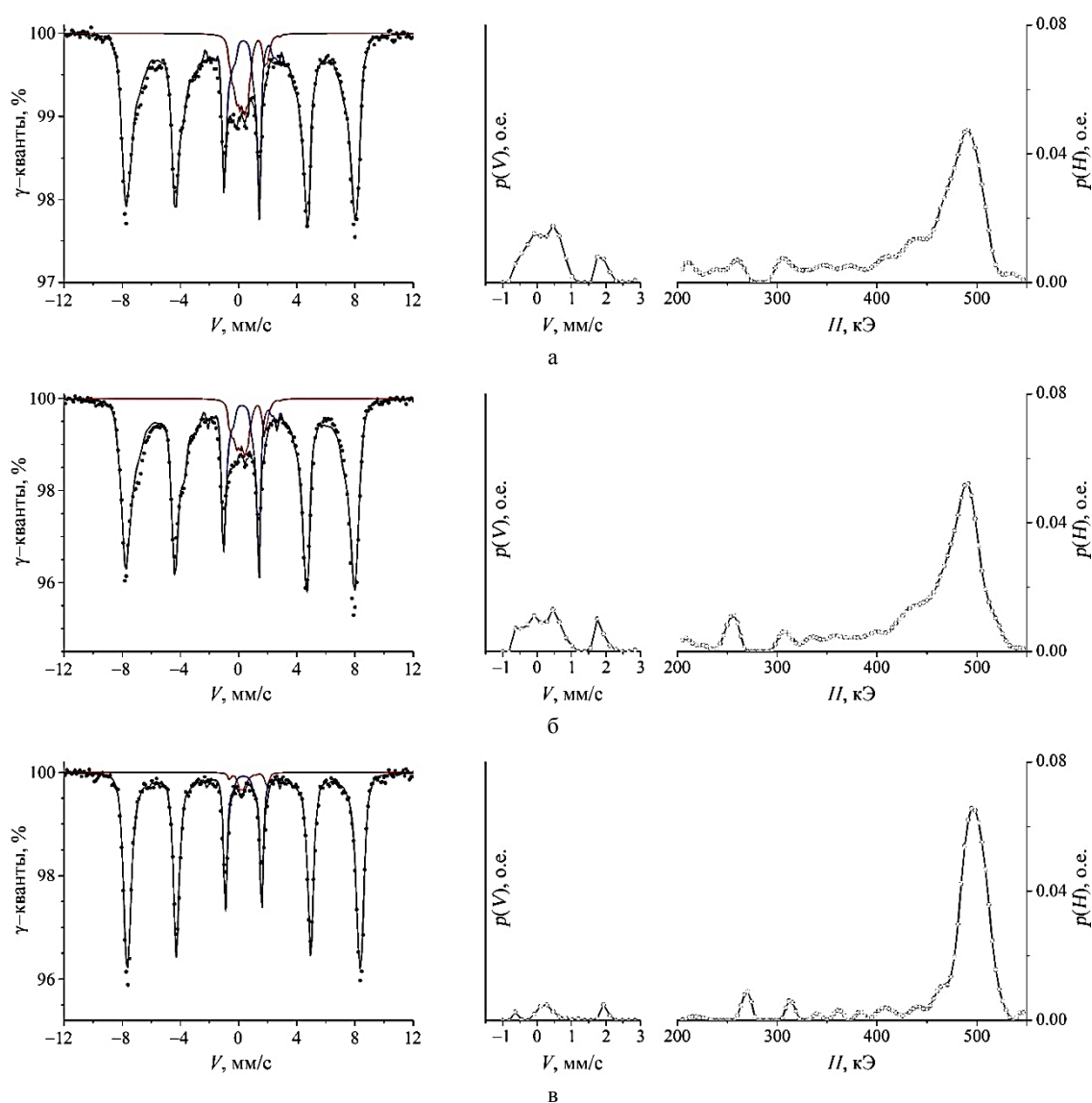


Рис. 4. Мессбауэровский спектр и функции распределения  $p(V)$  – центральной части спектра и  $p(H)$  – сверхтонкого магнитного поля ферромагнитной матрицы образца №1 (а), №2 (б) и №3 (в)

Fig. 4. The Mossbauer spectrum and distribution functions of the  $p(V)$  – central part of the spectrum and the  $p(H)$  – ultrathin magnetic field of the ferromagnetic matrix of sample N1 (a), N2 (б) and N3 (в)

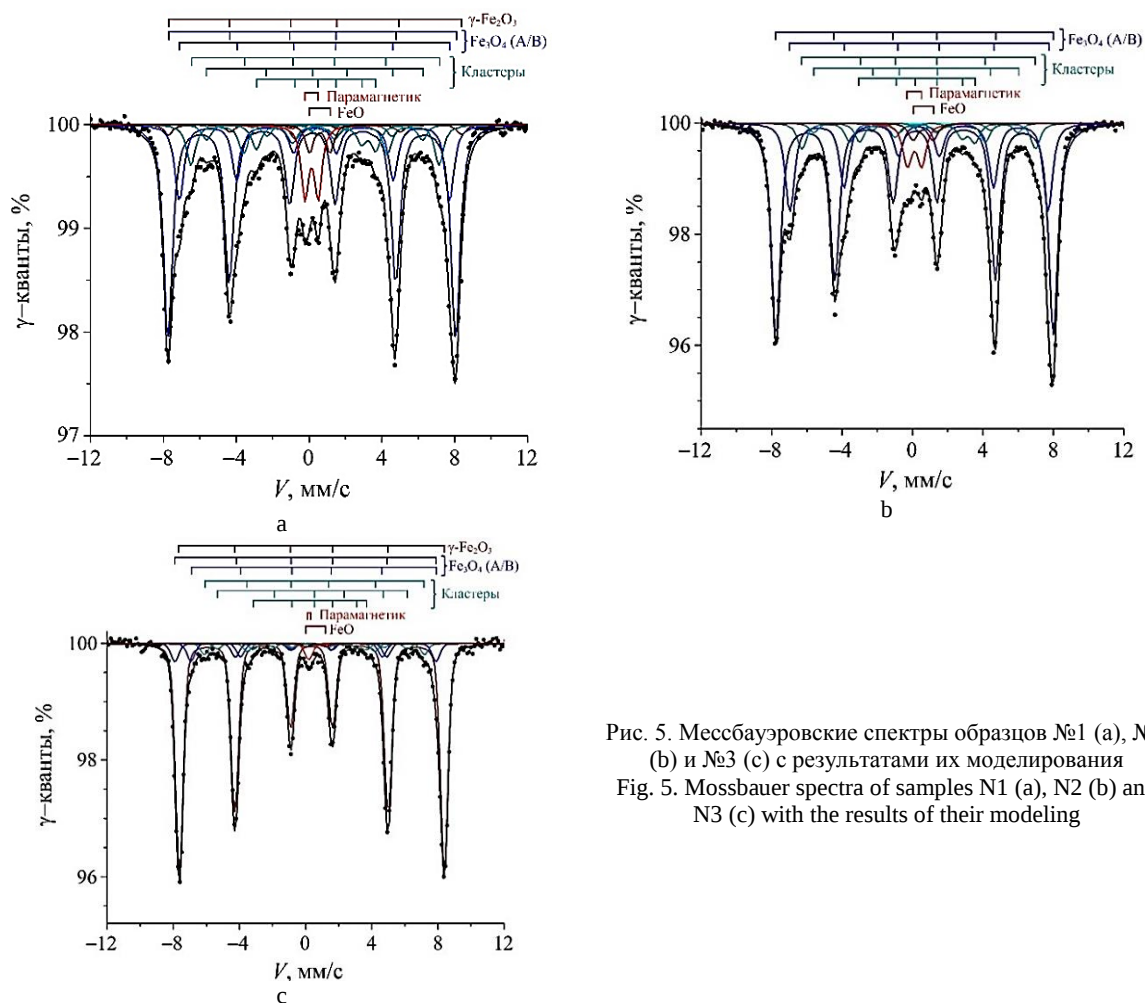


Рис. 5. Мессбауэровские спектры образцов №1 (а), №2 (b) и №3 (с) с результатами их моделирования  
 Fig. 5. Mossbauer spectra of samples N1 (a), N2 (b) and N3 (c) with the results of their modeling

Безмодельный расчет приводит к неудовлетворительному описанию спектров. Это проявляется в недоописании экспериментальных точек на крайних линиях спектра и переописании центральных линий. Это связано с тем, что в случае безмодельной обработки спектров в программе учитывается корреляция между сверхтонким полем на ядре  $^{57}\text{Fe}$  и параметрами изомерного сдвига  $I_s$ , квадрупольного сдвига  $Q_s$ . В случае наличия нескольких фаз с разными соотношениями сверхтонких мессбауэровских параметров такое описание не является корректным и для более корректного описания можно использовать либо безмодельную обработку с учетом нескольких ядер (в каждом из ядер учитываются свои соотношения сверхтонких мессбауэровских параметров), либо модельный подход, когда спектры описываются в рамках конкретной физической модели нескольких подспектров с заданными параметрами.

Проведение безмодельного расчета в качестве предварительной обработки является обоснованным, поскольку это дает информацию о соотно-

шении ферромагнитной и парамагнитной составляющих, а также информацию о распределении  $p(H)$  сверхтонких магнитных полей на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ . На основании положения пиков в распределениях  $p(H)$  и  $p(V)$ , а также известной информации о мессбауэровских параметрах возможных фаз в исследуемом образце можно создать модель описания мессбауэровских спектров.

На рис. 5 представлены мессбауэровские спектры и графическое изображение их расчета в модели, учитывающей  $\alpha\text{-Fe}$ , оксиды на основе железа  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (A/B),  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ , кластеры нестехиометрического состава, а также парамагнитную фазу.

Мессбауэровские параметры оксидов железа были установлены исходя из вида мессбауэровского спектра и распределений  $p(H)$  и  $p(V)$  и их параметры согласуются с известными литературными данными [28]. На функции распределения  $p(H)$  помимо пиков, соответствующих известным оксидам железа, наблюдается область в диапазоне от 200 до 420 кЭ, которую можно отнести к оксид-

ной фазе с неперриодическим атомным строением [29]. Поскольку этот диапазон соответствует широкому распределению сверхтонких магнитных полей, то для учета этого вклада была использована суперпозиция трех секстетов с различными мессбауэровскими параметрами. Такой подход позволил удовлетворительно описать мессбауэровские спектры в данном диапазоне полей и установить долю фазы с неперриодическим атомным строением в образцах. Также наблюдается наличие железосодержащей компоненты в центральной части спектра, которую можно отнести к оксидам FeO, а также к парамагнитной составляющей, отражающей наличие суперпарамагнетизма в оксидах железа, возникающего вследствие мелкодисперсности порошка [30]. На основании этих данных для описания образца №3 была использована модель парциальных вкладов подспектров с параметрами, представленными в табл. 3.

Таблица 3

Сверхтонкие мессбауэровские параметры фаз, учитываемых при описании спектра

Table 3. Ultrathin Mossbauer phase parameters taken into account in the description of the spectrum

| Фаза                                  | H, кЭ   | I <sub>S</sub> , мм/с | Q <sub>S</sub> , мм/с |
|---------------------------------------|---------|-----------------------|-----------------------|
| α-Fe                                  | 330     | 0                     | 0                     |
| α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | 514     | 0,384                 | -0,218                |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (A/B)  | 490/460 | 0,417/0,396           | -0,375/0,224          |
| γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | 500     | 0,324                 | 0,071                 |
| Кластеры нестехиометрического состава | 190-417 | -                     | -                     |
| Парамагнитная фаза                    | 0       | 0,305                 | 0,432                 |
| FeO                                   | 0,6     | 1,16                  |                       |

В табл. 4 приведены доли атомов железа в железосодержащих фазах в исследованных образцах.

Таблица 4

Доля атомов железа в железосодержащих фазах в исследуемых образцах

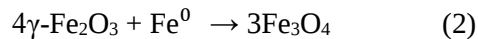
Table 4. Proportion of iron atoms in iron-containing phases in the samples studied

| Фаза                                  | Образец |       |     |
|---------------------------------------|---------|-------|-----|
|                                       | №1      | №2    | №3  |
| α-Fe                                  | 2       | 1     | 0   |
| α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | 0       | 0     | 0   |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (A/B)  | 47/17   | 52/22 | 7/6 |
| γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | 3       | 1     | 78  |
| Кластеры нестехиометрического состава | 22      | 17    | 7   |
| Парамагнитная фаза                    | 7       | 5     | 2   |
| FeO                                   | 2       | 2     | 0   |

Как и предполагалось ранее, в исходных образцах шлама основным компонентом является магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, кроме него, в составе присутствуют кластеры оксидов железа нестехиометрического состава и парамагнитная фаза, составляющие 64%, 22% и 7% соответственно. Также в образцах зафиксировано незначительное содержание металлического железа и γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (табл. 4).

Обработка образца мощным микроволновым импульсом приводит к частичному окислению металлического железа, доля которого уменьшается примерно на 1%. Одновременно наблюдается увеличение содержания магнетита с 64 до 74%, что может быть связано как с окислением металлического железа, так и с доокислением кластеров нестехиометрического состава. Также фиксируется снижение содержания γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в то время как фаза α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (гематит) не обнаруживается.

Очевидно, при воздействии СВЧ-импульса, сопровождающегося резким подъемом температуры, происходит частичное выгорание кислорода в объеме реактора. Это, в свою очередь, препятствует переходу магнетита в гематит и способствует его восстановлению до магнетита. Кроме того, присутствующее в исходном образце металлическое железо может взаимодействовать с γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с образованием Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> согласно следующей реакции:



Наблюдается снижение доли парамагнитной фазы, что, по-видимому, связано со спеканием мелкодисперсных частиц в процессе обработки.

МХА с щавелевой кислотой с последующим прокаливанием образца при температуре 425 °C приводит к изменению фазового состава образцов. Основным компонентом в данном случае является γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержание которого составляет 78%. При этом существенно снижается содержание кластеров нестехиометрического состава и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – до 7 и 13% соответственно. Содержание парамагнитной фазы также снижается до 2%.

Исследование удельной поверхности и пористой структуры исходного шлама и образцов после обработки проводили методом низкотемпературной азотной адсорбции. Для обработки экспериментальных данных и расчета параметров применяли классическую теорию Брунауэра-Эммета-Теллера. Этот подход позволил количественно оценить изменения текстуры материалов после различных способов обработки.

На рис. 6 представлены изотермы адсорбции азота и соответствующее им распределение пор по размерам (табл. 5) для образцов №1 (а), №2 (б)

и №3 (в). Во всех случаях изотермы демонстрируют характерный вид, соответствующий IV типу по классификации IUPAC, что свидетельствует о мезопористой природе исследуемых материалов.

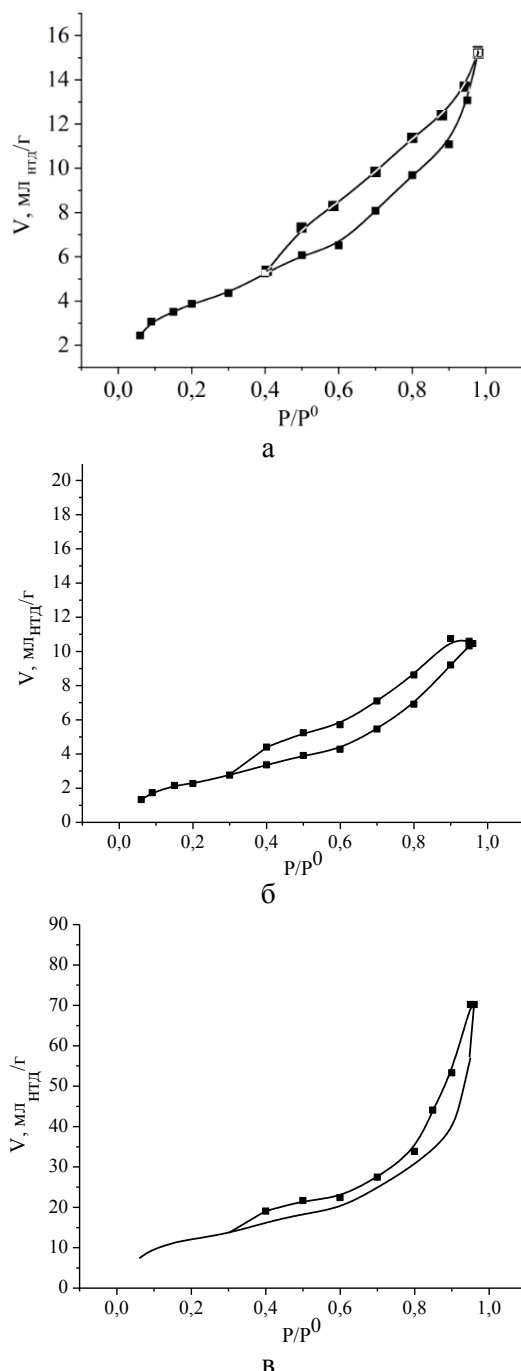


Рис. 6. Изотермы адсорбции азота для образцов №1 (а), №2 (б) и №3 (в);  $P/P_0$  – относительное давление пара ( $P$  – равновесное давление пара,  $P_0$  – давление насыщенного пара), НТД – нормальная температура десорбции

Fig. 6. Nitrogen adsorption isotherms for samples N 1 (а), N 2 (б) and N 3 (в);  $P/P_0$  is the relative vapor pressure ( $P$  is the equilibrium vapor pressure,  $P_0$  is the saturated vapor pressure), НТД is the normal desorption temperature

Результаты анализа распределения пор по размерам показывают значительные изменения структуры материалов после различных видов обработки. Исходный образец №1 демонстрирует бимодальное распределение с преобладанием мезопор в диапазонах 3,5-5,8 нм (50,35%) и 8,4-29,3 нм (39,82%), что характерно для материала с развитой мезопористой структурой. После обработки мощным СВЧ-импульсом (образец №2) наблюдается резкое укрупнение пор: поры с размером 3,5-8,4 нм практически исчезают, а основной вклад в пористость начинают вносить поры диаметром 71,8 нм (47,76%), что свидетельствует о коалесценции мелких пор при термическом воздействии. МХА (образец №3) приводит к принципиально иному изменению структуры: практически исчезают поры размером менее 5 нм, сохраняется значительная доля пор 5,8 нм (7,45%), но основной вклад вносят поры диаметром 14,9-29,3 нм (73,31%), что свидетельствует о частичном укрупнении пор по сравнению с исходным образцом, но без образования столь крупных пор, как после СВЧ-обработки. Полученные данные позволяют сделать вывод о принципиально разном влиянии методов обработки: СВЧ-воздействие приводит к укрупнению пор и формированию широких транспортных каналов, тогда как МХА способствует увеличению удельной поверхности за счет образования мелких мезопор.

Таблица 5

Распределение пор по размерам для образцов №1, №2 и №3

Table 5. Pore size distribution for samples N 1, N 2 and N 3

| D, нм | dV <sub>i</sub> /V <sub>Σ</sub> , % |            |            |
|-------|-------------------------------------|------------|------------|
|       | Образец №1                          | Образец №2 | Образец №3 |
| 3,5   | 20,08                               | 7,88       | 5,01       |
| 4,4   | 6,87                                | 2,86       | -          |
| 5,8   | 23,40                               | 11,68      | 7,45       |
| 8,4   | 17,99                               | 11,77      | -          |
| 14,9  | 5,34                                | 13,58      | 45,62      |
| 29,3  | 16,49                               | 0          | 27,69      |
| 43,5  | -                                   | 0,95       | 0,020      |
| 71,8  | 9,83                                | 47,76      | 14,20      |
| 142,2 | -                                   | 3,50       | -          |

Таким образом, установлено, что железистый шлак Заволжского химического завода представляет собой перспективное сырье для получения оксидов железа, применяемых в производстве катализаторов. Предложенные методы обработки позволяют получать порошкообразные оксиды железа с заданными свойствами.

На основании полученных результатов можно сформулировать ряд рекомендаций по дальнейшей обработке образцов на гиротронном комплексе. В частности, для удаления каталитических ядов из железосодержащего сырья целесообразно применять серию из до 20 коротких микроволновых импульсов (длительностью 1-2 мс и мощностью 150-200 кВт) с промежуточной продувкой реактора воздухом или инертным газом; для селективного воздействия на пористую структуру материала возможно варьирование параметров СВЧ-импульса – его длительности и мощности.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

*Авторский коллектив выражает благодарности:*

– *сотрудникам отдела физики плазмы ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН» – за проведение экспериментов с образцами шлама на плазмохимической установке с применением мощного импульсного гиротрона.*

– *Центру коллективного пользования научным оборудованием «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН и сотруднику отдела мессбауэровской спектроскопии к.ф.-м.н, с.н.с Кириллу Алек-*

*сандровичу Козлову – за помощь в получении и обработке данных мессбауэровской спектроскопии.*

*The authors express their gratitude to the following: – the staff of the Plasma Physics Department of the Federal Research Center "A.M. Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences" for conducting experiments with slurry samples at the plasma chemical setup using a high-power pulsed gyrotron; – the Center for Shared Use of Scientific Equipment "Testing Center for Nanotechnology and Advanced Materials" of the Institute of Physics of Microstructures of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences and Kirill Aleksandrovich Kozlov, PhD, Senior Researcher, Department of Mössbauer Spectroscopy, for assistance in obtaining and processing Mössbauer spectroscopy data.*

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075–15-2024-481.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, Agreement No. 075–15-2024-481.*

*The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Hamad K.I., Humadi J.I., Issa Y.S., Gheni S.A., Ahmed M.A., Hassan A.A.** Enhancement of activity and lifetime of nano-iron oxide catalyst for environmentally friendly catalytic phenol oxidation process. *Clean. Eng. Technol.* 2022. V. 11. N 100570. DOI: 10.1016/j.clet.2022.100570.
2. **Schlicher S., Schoch R., Prinz N., Zobel M., Bauer M.** New and Facile Preparation Method for Highly Active Iron Oxide Catalysts for CO Oxidation. *Catalysts.* 2024. V. 14. N 7. P. 416. DOI: 10.3390/catal14070416.
3. **Nuengmatcha P., Kuyyogsuy Ar., Porrawatkul P., Pimsen R., Chanthai S., Nuengmatcha P.** Efficient degradation of dye pollutants in wastewater via photocatalysis. *Water Sci. Eng.* 2023. V. 16. N 3. P. 243-251. DOI: 10.1016/j.wse.2023.01.004.
4. **Cho W. C., Lee D., Kima C.H., Choa H.S., Kim S.D.** Feasibility study of the use of by-product iron oxide and industrial off-gas for application to chemical looping hydrogen production using a magnetic zinc oxide/graphene/iron oxide-based catalyst. *Appl. Energy.* 2018. V. 216. P. 466-481. DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.02.078.
5. **Humphreys J., Lan R., Tao S.** Development and Recent Progress on Ammonia Synthesis Catalysts for Haber–Bosch Process. *Adv. Energy Sustain. Res.* 2021. V. 2. P. 2000043. DOI: 10.1002/aesr.202000043.
6. **Chou K-S., Lee S-J.** Facile methods to synthesize nano-sized iron oxide colloidal dispersion and its characterization. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2009. V. 336. P. 23-28. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2008.11.024.

#### REFERENCES

1. **Hamad K.I., Humadi J.I., Issa Y.S., Gheni S.A., Ahmed M.A., Hassan A.A.** Enhancement of activity and lifetime of nano-iron oxide catalyst for environmentally friendly catalytic phenol oxidation process. *Clean. Eng. Technol.* 2022. V. 11. N 100570. DOI: 10.1016/j.clet.2022.100570.
2. **Schlicher S., Schoch R., Prinz N., Zobel M., Bauer M.** New and Facile Preparation Method for Highly Active Iron Oxide Catalysts for CO Oxidation. *Catalysts.* 2024. V. 14. N 7. P. 416. DOI: 10.3390/catal14070416.
3. **Nuengmatcha P., Kuyyogsuy Ar., Porrawatkul P., Pimsen R., Chanthai S., Nuengmatcha P.** Efficient degradation of dye pollutants in wastewater via photocatalysis. *Water Sci. Eng.* 2023. V. 16. N 3. P. 243-251. DOI: 10.1016/j.wse.2023.01.004.
4. **Cho W. C., Lee D., Kima C.H., Choa H.S., Kim S.D.** Feasibility study of the use of by-product iron oxide and industrial off-gas for application to chemical looping hydrogen production using a magnetic zinc oxide/graphene/iron oxide-based catalyst. *Appl. Energy.* 2018. V. 216. P. 466-481. DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.02.078.
5. **Humphreys J., Lan R., Tao S.** Development and Recent Progress on Ammonia Synthesis Catalysts for Haber–Bosch Process. *Adv. Energy Sustain. Res.* 2021. V. 2. P. 2000043. DOI: 10.1002/aesr.202000043.
6. **Chou K-S., Lee S-J.** Facile methods to synthesize nano-sized iron oxide colloidal dispersion and its characterization. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2009. V. 336. P. 23-28. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2008.11.024.

7. Lemine O.M., Omri K., Zhangc B., Mir L.El, Sajieddine M., Alyamani A., Bououdin M. Sol-gel synthesis of 8 nm magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles and their magnetic properties. *Superlattice Microst.* 2012. V. 52. P. 793-799. DOI: 10.1016/j.spmi.2012.07.009.
8. Khana I., Morishita S., Higashinaka R., Matsuda T.D., Aoki Y., Kuzmann E., Homonnay Z., Katalin S., Pavic L., Kubuki S. Synthesis, characterization and magnetic properties of ε-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles prepared by sol-gel method. *J. Magn. Magn. Mat.* 2021. V. 538. P. 11. DOI: 10.1016/j.jmmm.2021.168264.
9. Aivazoglou E., Metaxa E., Hristoforou E. Microwave-assisted synthesis of iron oxide nanoparticles in biocompatible organic environment. *AIP Adv.* 2018. V. 8. 048201. P. 14. DOI: 10.1063/1.4994057.
10. Bedoya P.A.C., Botta P.M., Bercoff P.G., Fanovich M.A. Magnetic iron oxides nanoparticles obtained by mechanochemical reactions from different solid precursors. *J. Alloys Compd.* 2021. V. 860. P. 157892. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.157892.
11. Oh S.-Y., Cha D.K., Kim B.J., Chiu P.C. Reductive transformation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine, octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine, and methylenedinitramine with elemental iron. *Environ. Toxicol. Chem.* 2005. V. 24. N 11. P. 2812–2819. DOI: 10.1897/04-662R.1.
12. Chen Z., Wang X., Ge Q., Guo G. Iron oxide red wastewater treatment and recycling of iron-containing sludge. *J. Clean. Prod.* 2015. V. 87. P. 558-566. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.10.057.
13. Батанов Г.М., Бережечкая Н.К., Борзосеков В.Д., Исакова Л.Д., Коликов Л.В., Конечков Е.М., Летунцов А.А., Малахов Д.В., Милович Ф.О., Образцова Е.А., Образцова Е.Д., Петров А.Е., Сарксян К.А., Скворцова Н.Н., Степакхин В.Д., Харчев Н.К. Применение микроволнового разряда для синтеза нано- и микрокристаллов TiB<sub>2</sub> и BN в смеси порошков Ti-B в атмосфере азота. *Физика плазмы.* 2013. Т. 39. № 10. С. 942-947. DOI: 10.7868/S0367292113100028.
14. Соколов А.С., Ахмадуллина Н.С., Борзосеков В.Д., Воронова Е.В., Гаянова Т.Э., Гусейн-заде Н.Г., Заклецкий З.А., Козак А.К., Малахов Д.В., Скворцова Н.Н., Степакхин В.Д., Образцова Е.А., Шишилов О.Н. Плазмохимический комплекс синтеза микро- и наночастиц с контролируемым составом и структурой на основе микроволнового разряда в гиротронном излучении. *Изв. вузов. Радиофизика.* 2022. Т. 65. № 11. С. 927-947. DOI: 10.52452/00213462\_2022\_65\_11\_927.
15. Prabakar S., Mayakannan M., Vinoth E. Synthesis and Characterizations of Cadmium Doped Aluminium Oxide Nanoparticles. *NanoNEXT.* 2021. V. 2. N 1. P. 1. DOI: 10.34256/nnxt2111.
16. Извекова Т.В., Гусев Г.И., Гордина Н.Е., Ситанов Р.Д., Гушин А.А. Оценка влияния шламонакопителя железосодержащих отходов на компоненты окружающей среды. *Изв. вузов. Химия и хим. Технология.* 2024. Т. 67. Вып. 11. С. 145-153. DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7140.
17. Афинеевский А.В., Проzorov Д.А., Смирнов Д.В., Гордина Н.Е. Стратегии использования железосодержащих отходов при получении наукоемких продуктов химической промышленности. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 11. С. 6-14. DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7111.
7. Lemine O.M., Omri K., Zhangc B., Mir L.El, Sajieddine M., Alyamani A., Bououdin M. Sol-gel synthesis of 8 nm magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles and their magnetic properties. *Superlattice Microst.* 2012. V. 52. P. 793-799. DOI: 10.1016/j.spmi.2012.07.009.
8. Khana I., Morishita S., Higashinaka R., Matsuda T.D., Aoki Y., Kuzmann E., Homonnay Z., Katalin S., Pavic L., Kubuki S. Synthesis, characterization and magnetic properties of ε-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles prepared by sol-gel method. *J. Magn. Magn. Mat.* 2021. V. 538. P. 11. DOI: 10.1016/j.jmmm.2021.168264.
9. Aivazoglou E., Metaxa E., Hristoforou E. Microwave-assisted synthesis of iron oxide nanoparticles in biocompatible organic environment. *AIP Adv.* 2018. V. 8. 048201. P. 14. DOI: 10.1063/1.4994057.
10. Bedoya P.A.C., Botta P.M., Bercoff P.G., Fanovich M.A. Magnetic iron oxides nanoparticles obtained by mechanochemical reactions from different solid precursors. *J. Alloys Compd.* 2021. V. 860. P. 157892. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.157892.
11. Oh S.-Y., Cha D.K., Kim B.J., Chiu P.C. Reductive transformation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine, octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine, and methylenedinitramine with elemental iron. *Environ. Toxicol. Chem.* 2005. V. 24. N 11. P. 2812–2819. DOI: 10.1897/04-662R.1.
12. Chen Z., Wang X., Ge Q., Guo G. Iron oxide red wastewater treatment and recycling of iron-containing sludge. *J. Clean. Prod.* 2015. V. 87. P. 558-566. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.10.057.
13. Batanov G.M., Berezhetskaya N.K., Borzosekov V.D., Iskhakova L.D., Kolik L.V., Konchekov E.M., Letunov A.A., Malakhov D.V., Milovich F.O., Obratsova E.A., Obratsova E.D., Petrov A.E., Sarksyian K.A., Skvortsova N.N., Stepakhin V.D., Khartchev N.K. Application of microwave discharge for synthesis of nano- and microcrystals of TiB<sub>2</sub> and BN in Ti-B powder mixtures in nitrogen atmosphere. *Fizika Plazmy.* 2013. V. 39. N 10. P. 942-947 (in Russian). DOI: 10.7868/S0367292113100028.
14. Sokolov A.S., Akhmadullina N.S., Borzosekov V.D., Voronova E.V., Gayanova T.E., Gusein-zade N.G., Zakletskiy Z.A., Kozak A.K., Malakhov D.V., Skvortsova N.N., Stepakhin V.D., Obratsova E.A., Shishilov O.N. Plasma-chemical complex for synthesis of micro- and nanoparticles with controlled composition and structure based on microwave discharge in gyrotron radiation. *Izv. VUZov. Radiofizika.* 2022. V. 65. N 11. P. 927-947 (in Russian). DOI: 10.52452/00213462\_2022\_65\_11\_927.
15. Prabakar S., Mayakannan M., Vinoth E. Synthesis and Characterizations of Cadmium Doped Aluminium Oxide Nanoparticles. *NanoNEXT.* 2021. V. 2. N 1. P. 1. DOI: 10.34256/nnxt2111.
16. Izvekova T.V., Gusev G.I., Gordina N.E., Sitanov R.D., Gushchin A.A. Assessment of the influence of a sludge collector for iron-containing waste on environmental components. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2024. V. 67. N 11. P. 145-153 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7140.
17. Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Smirnov D.V., Gordina N.E. Strategies for the use of iron-containing waste in the production of high-tech chemical industry products. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2025. T. 68. Вып. 11

18. Кунин А.В., Ильин А.А., Морозов Л.Н., Смирнов Н.Н., Никифорова Т.Е., Проzorov Д.А., Румянцев Р.Н., Афинеев-ский А.В., Борисова О.А., Гришин И.С., Верес К.А., Курникова А.А., Габрин В.А., Гордина Н.Е. Катализаторы и адсорбенты для переработки природного газа, производства минеральных удобрений, очистки технологических жидкостей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 132-150. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6849j.
19. Лапшин М.А., Румянцев Р.Н., Никитин Г.С., Кочетков С.П., Клещев М.В. Влияние ферритов меди и кальция на активность и селективность катализаторов среднетемпературной конверсии СО. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 3. С. 43-48.
20. Румянцев Р.Н., Лебедев М.А., Попов Д.С., Ильин А.А., Ужевская У.С., Ильин А.П. Анализ катализатора среднетемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 9-10. С. 83-88. DOI: 10.6060/ivkkt.20186109-10.5876a.
21. Skvortsova N.N., Shishilov O.N., Akhmadullina N.S., Konchekov E.M., Letunov A.A., Malakhov D.V., Obratsova E.D., Stepakhin V.D. Synthesis of micro- and nanostructured materials via oscillating reactions initiated by high-power microwave pulses. *Ceram. Int.* 2021. V. 47. N 3. P. 3978-3987. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.09.262.
22. Voronova E.V., Knyazev A.V., Letunov A.A., Logvinenko V.P., Skvortsova N.N., Stepakhin V.D. Temperature of the Surface of Powders in Experiments with Chain Plasma-Chemical Reactions Initiated by the Radiation of a Gyrotron in Pd + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mixtures. *Phys. At. Nucl.* 2021. V. 84. N 10. P. 1761-1764. DOI: 10.1134/S1063778821090374.
23. Skvortsova N.N., Voronova E.V., Vafin I.Yu., Akhmadullina N.S., Gayanova T.E., Letunov A.A., Logvinenko V.P., Kolchanova A.Yu., Borzosekov V.D., Sokolov A.S., Stepakhin V.D., Obratsova E.A., Shishilov O.N. A Method of Depositing Copper Nanoparticles on Microparticles of Dielectrics as a Result of a Plasma-Chemical Reaction Initiated by the Radiation of a Powerful Gyrotron. *Fusion Sci. Technol.* 2024. P. 1-15. DOI: 10.1080/15361055.2025.2478656.
24. Князев А.В., Летунов А.А., Логвиненко В.П., Воронова Е.В., Борзосек В.Д., Степахин В.Д., Соколов А.С., Козак А.К., Иванов В.А., Скворцова Н.Н. Излучение атомов и ионов металлов в плазмохимическом процессе, инициируемом излучением мощного импульсного гиротрона в смесях порошков магния и окиси титана. *УИФ*. 2024. Т. 12. № 3. С. 295-309. DOI: 10.51368/2307-4469-2024-12-3-295-309.
25. Skvortsova N.N., Obratsova E.A., Stepakhin V.D., Konchekov E.M., Gayanova T.E., Vasilieva L.A., Lukianov D.A., Sybachin A.V., Skvortsov D.A., Gusein-zade N.G., Shishilov O.N. Microdispersed Ti/B/N Materials Synthesized in Chain Reactions in Processes Initiated by Microwaves of a High-Power Gyrotron: Structure and Cytotoxicity. *Fusion Sci. Technol.* 2023. V. 80. N 7. P. 882-892. DOI: 10.1080/15361055.2023.2255442.
26. Krusenbaum A. The mechanochemical synthesis of polymers. *Chem. Soc. Rev.* 2022. V. 51. N 7. P. 2873-2905. DOI: 10.1039/D1CS01093J.
27. Румянцев Р.Н., Ильин А.А., Ильин А.П., Жуков А.Б., Мезенцева А.А. Исследование процесса механохимического синтеза полимеров. *Chem. Soc. Rev.* 2022. V. 51. N 7. P. 2873-2905. DOI: 10.1039/D1CS01093J.
18. Kunin A.V., Ilyin A.A., Morozov L.N., Smirnov N.N., Nikiforova T.E., Prozorov D.A., Rumyantsev R.N., Afineevsky A.V., Borisova O.A., Grishin I.S., Veres K.A., Kournikova A.A., Gabrin V.A., Gordina N.E. Catalysts and adsorbents for natural gas processing, production of mineral fertilizers, and purification of process fluids. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 132-150 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6849j.
19. Lapshin M.A., Rumyantsev R.N., Nikitin G.S., Kochetkov S.P., Kleshchev M.V. Effect of copper and calcium ferrites on the activity and selectivity of medium-temperature CO conversion catalysts *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2016. V. 59. N 3. P. 43-48 (in Russian).
20. Rumyantsev R.N., Lebedev M.A., Popov D.S., Ilyin A.A., Uzhenskaya U.S., Ilyin A.P. Analysis of the catalyst for medium-temperature conversion of carbon monoxide with water vapor. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 9-10. P. 83-88 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20186109-10.5876a.
21. Skvortsova N.N., Shishilov O.N., Akhmadullina N.S., Konchekov E.M., Letunov A.A., Malakhov D.V., Obratsova E.D., Stepakhin V.D. Synthesis of micro- and nanostructured materials via oscillating reactions initiated by high-power microwave pulses. *Ceram. Int.* 2021. V. 47. N 3. P. 3978-3987. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.09.262.
22. Voronova E.V., Knyazev A.V., Letunov A.A., Logvinenko V.P., Skvortsova N.N., Stepakhin V.D. Temperature of the Surface of Powders in Experiments with Chain Plasma-Chemical Reactions Initiated by the Radiation of a Gyrotron in Pd + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mixtures. *Phys. At. Nucl.* 2021. V. 84. N 10. P. 1761-1764. DOI: 10.1134/S1063778821090374.
23. Skvortsova N.N., Voronova E.V., Vafin I.Yu., Akhmadullina N.S., Gayanova T.E., Letunov A.A., Logvinenko V.P., Kolchanova A.Yu., Borzosekov V.D., Sokolov A.S., Stepakhin V.D., Obratsova E.A., Shishilov O.N. A Method of Depositing Copper Nanoparticles on Microparticles of Dielectrics as a Result of a Plasma-Chemical Reaction Initiated by the Radiation of a Powerful Gyrotron. *Fusion Sci. Technol.* 2024. P. 1-15. DOI: 10.1080/15361055.2025.2478656.
24. Knyazev A.V., Letunov A.A., Logvinenko V.P., Voronova E.V., Borzosekov V.D., Stepakhin V.D., Sokolov A.S., Kozak A.K., Ivanov V.A., Skvortsova N.N. Emission of atoms and ions of metals in plasma-chemical process initiated by powerful pulsed gyrotron radiation in mixtures of magnesium and titanium oxide powders. *UPF*. 2024. V. 12. N 3. P. 295-309 (in Russian). DOI: 10.51368/2307-4469-2024-12-3-295-309.
25. Skvortsova N.N., Obratsova E.A., Stepakhin V.D., Konchekov E.M., Gayanova T.E., Vasilieva L.A., Lukianov D.A., Sybachin A.V., Skvortsov D.A., Gusein-zade N.G., Shishilov O.N. Microdispersed Ti/B/N Materials Synthesized in Chain Reactions in Processes Initiated by Microwaves of a High-Power Gyrotron: Structure and Cytotoxicity. *Fusion Sci. Technol.* 2023. V. 80. N 7. P. 882-892. DOI: 10.1080/15361055.2023.2255442.
26. Krusenbaum A. The mechanochemical synthesis of polymers. *Chem. Soc. Rev.* 2022. V. 51. N 7. P. 2873-2905. DOI: 10.1039/D1CS01093J.

- ского синтеза и термического разложения оксалата железа (II). *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 7. С. 80-84.
28. **Шабашов В.А., Литвинов А.В., Мукосеев А.Г.** Деформационно-индуцированные фазовые переходы в системе оксид железа – металл. *ФММ*. 2004. Т. 98. № 6. С. 38-53.
29. **Ломаева С.Ф., Маратканова А.Н., Немцова О.М.** Механоактивация железа в присутствии воды. *Химия в интересах устойчив. развития*. 2007. № 15. С. 103-109.
30. **Чекин В.В.** Мёссбауэровская спектроскопия сплавов железа, золота и олова. М.: Энергоиздат. 1981. 107 с.
27. **Rumyantsev R.N., Ilyin A.A., Ilyin A.P., Zhukov A.B., Mezentseva A.A.** Study of the process of mechanochemical synthesis and thermal decomposition of iron (II) oxalate *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2014. V. 57. N 7. P. 80-84 (in Russian).
28. **Shabashov, Litvinov V.A., Mukoseev A.G.** Deformation-induced phase transitions in the iron oxide – metal system. *FMM*. 2004. V. 98. N 6. P. 38-53 (in Russian).
29. **Lomaeva S.F., Maratkanova A.N., Nemtsova O.M.** Mechanical activation of iron in the presence of water. *Chem. Sustain. Develop.* 2007. N 15. P. 103-109 (in Russian).
30. **Chekin V.V.** Mössbauer spectroscopy of iron, gold and tin alloys. M: Energoizdat. 1981. 107 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 09.06.2025

Принята к опубликованию 20.06.2025

Received 09.06.2025

Accepted 20.06.2025