


На правах рукописи



БЕЛОЗЕРОВ ЮРИЙ СЕРГЕЕВИЧ

**Получение особо чистого железа карбонильным методом и установление
изотопного эффекта в его свойствах**

1.4.1 - Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2023

Работа выполнена в лаборатории теории высокочистого состояния и разделения смесей веществ, лаборатории веществ особой чистоты Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук»

Научный руководитель: **Кириллов Юрий Павлович**
доктор технических наук, зав. лабораторией теории высокочистого состояния и разделения смесей веществ Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук»

Официальные оппоненты: **Гусейнов Давуд Вадимович**
кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Научно-исследовательского физико-технического института ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Роцин Антон Васильевич, доктор технических наук, доцент кафедры «Пирометаллургические и литейные технологии» ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет).

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва».

Защита диссертации состоится «18» мая 2023 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.340.04 по химическим наукам при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603022, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/1331> и в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

Автореферат разослан « _____ » _____ 2023 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета,
кандидат химических наук

Буланов Е.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования.

Железо является одним из самых распространенных химических элементов, его содержание в земной коре, его содержание составляет от 4.2 до 5.0 масс.%. Высокие прочность и пластичность в сочетании с доступностью сделали железо и его сплавы наиболее распространенными конструкционными материалами, а ферромагнитные свойства железа позволяют применять его для многих компонентов электроники, к примеру, сердечников трансформаторов, индукторов, головок устройств для магнитной записи, электромагнитов, моторов и многих других.

Изотопно обогащенные железо и железосодержащие материалы находят применение в медицине для диагностики и лечения заболеваний крови, заболеваний, связанных с дефицитом железа, создания источников для терапевтических рентгеновских аппаратов, для получения позитронизлучающих изотопов, в ядерной энергетике в качестве нейтронных фильтров. Изотопы ^{56}Fe и ^{57}Fe находят применение в методах установления структуры твердых соединений.

Несмотря на широкую распространенность железа в сфере практического использования металлов, малоизученным остается вопрос влияния изотопного состава на его свойства. Одной из причин этого является сравнительно большое содержание в нем химических примесей, способных изменять структуру, кристаллическую решетку железа, образовывать фазовые включения. Таким образом, разработка методик, способствующих повышению химической чистоты изотопно обогащенного железа, является важной задачей фундаментальной науки.

Пентакарбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (ПКЖ) благодаря низким температурам плавления и кипения (-20°C и 103°C соответственно) является подходящим

соединением для изотопного обогащения, очистки железа от примесей и получения мелкодисперсных порошков.

Примеси в железе, получаемом из его пентакарбонила, можно разделить на две группы. К первой группе относятся примеси углерода, кислорода и азота в составе соответственно карбидов, оксидов и нитридов, образующихся при термическом разложении карбонила. Ко второй группе относятся примеси элементов, способных к образованию карбониллов. Наиболее типичными представителями этой группы являются никель, хром, кобальт, молибден и вольфрам.

Примеси углерода и кислорода в карбонильном железе образуются на стадии разложения пентакарбонила железа, поэтому удаление этих примесей необходимо проводить непосредственно из полученного железа.

Основными методами очистки пентакарбонила железа от других примесей являются дистилляция и ректификация при пониженном давлении или в атмосфере инертного газа. По имеющимся в литературе данным дистилляция является эффективным методом очистки от карбонильных соединений других металлов. Однако для большинства этих примесей отсутствует описание конкретных методик очистки, неизвестны важные при дистилляции характеристики – коэффициенты распределения примеси между жидкой и паровой фазой.

Целью данной работы является получение особо чистого железа для изучения изотопного эффекта в его свойствах. Достижение поставленной цели связано с решением следующих **задач**:

1. Разработка и реализация методик синтеза, глубокой очистки и разложения пентакарбонила железа для получения особо чистого железа.
2. Получение образцов особо чистого железа карбонильным методом.
3. Определение коэффициентов разделения жидкость-пар для примесей, идентифицируемых в пентакарбониле железа.
4. Изучение и сопоставление физических и физико-химических свойств железа различного изотопного состава.

Научная новизна работы.

Изучено поведение примесей при дистилляции пентакарбонила железа. Экспериментально верифицирована математическая модель, совместно описывающая процессы испарения, массопереноса и конденсации в аппарате вертикального типа. На ее основе разработана экспериментально-теоретическая методика определения равновесных коэффициентов разделения жидкость-пар и коэффициентов диффузии для примесей хрома, кобальта и вольфрама в пентакарбониле железа. Для других идентифицируемых примесей рассчитаны значения эффективных коэффициентов разделения.

Выявлено различие в значениях коэффициента линейного теплового расширения (ЛКТР) для изотопов ^{56}Fe и ^{57}Fe в области температур 173-368 К. Полученные для ^{57}Fe значения выше, чем для ^{56}Fe в 2.4 раза при температуре 173 К и на 4% при температуре 368 К.

Исследовано влияние изотопного состава на температуру и кинетические параметры фазового перехода $\alpha \rightarrow \gamma$ в железе. Температура, константа скорости фазового перехода, а также параметр, отвечающий за стадию активного зародышеобразования, демонстрируют линейную зависимость от величины изотопического беспорядка.

Изучены магнитные свойства железа природного изотопного состава и обогащенного по изотопу ^{56}Fe при различных температурах и значениях напряженности магнитного поля. В случае ^{56}Fe значения намагниченности насыщения и индукции насыщения выше, чем для $^{\text{nat}}\text{Fe}$ на 10.44-11.35 % и 1.72 – 3.65%.

Практическая значимость работы.

Разработана методика многостадийного процесса получения чистого железа, включающая в себя синтез пентакарбонила железа, дистилляционную очистку от примесей, термическое разложение очищенного пентакарбонила железа и отжиг полученного порошка в водороде. Она позволяет получать порошкообразное железо чистотой не

менее 99.98 масс.%, с содержанием примеси кислорода 3×10^{-3} масс. %, углерода – менее 4×10^{-4} масс. %, никеля – менее 1×10^{-4} масс. %, хрома – менее 3×10^{-5} масс. %, кобальта – менее 2×10^{-5} масс. %, остальных примесей – на уровне 10^{-3} – 10^{-5} масс. %, удовлетворяющее требованиям к железу для изучения в нем изотопного эффекта.

Методологическая основа диссертационного исследования.

Примесный и изотопный состав определялся методами хромато-масс-спектрометрии (на хромато-масс-спектрометре Agilent 6890/5973N), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (на однокolleкторном масс-спектрометре высокого разрешения с индуктивно-связанной плазмой Element 2 фирмы ThermoFinnigan), лазерной масс-спектрометрии (на установке ЭМАЛ-2). В работе использовались современные методы исследования, включая металлографические исследования (при помощи оптического микроскопа Raztec MRX9-D), вибрационную магнитометрию (на приборе VSM-250), определение квазистатических и динамических магнитных свойств (с использованием автоматизированного измерительного комплекса МК-3Э), дифференциальную сканирующую калориметрию (на синхронном термоанализаторе STA 409 PC Luxx фирмы Netzsch), рентгеновскую дилатометрию (на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (CuK α -излучение) с использованием температурной приставки ТТК 450 Anton Paar). Математическое моделирование проводилось при помощи пакета программ MATLAB 6.5.

Положения, выносимые на защиту:

Многостадийная методика, включающая в себя карбонильный метод очистки железа и отжиг в водороде, которая позволяет получать металлическое железо с чистотой 99.98% с низким содержанием углерода, кислорода и ферромагнитных металлов.

Экспериментальная составляющая расчетно-экспериментальной методики, основанной на верифицированной математической модели очистки в дистилляционном аппарате вертикального типа, которая позволяет

получать сведения о равновесных коэффициентах распределения жидкость-пар и коэффициентах диффузии примесей в процессе дистилляции.

Изотопный эффект в значениях коэффициента линейного теплового расширения для изотопов железа ^{57}Fe и ^{56}Fe .

Температура, константа скорости фазового перехода и параметр, отвечающий за стадию активного зародышеобразования фазового перехода $\alpha \rightarrow \gamma$ в железе, зависят от величины изотопического беспорядка.

Удельная намагниченность насыщения и индукция насыщения в железе зависят от изотопного состава образца.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность полученных научных результатов обеспечена применением современных физико-химических методов анализа, воспроизводимостью данных. Результаты исследований прошли апробацию как на российских, так и на международных конференциях и опубликованы в рецензируемых научных журналах.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.1 – неорганическая химия – по пунктам 1 и 5:

-Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе

-Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы

Личный вклад соискателя. Автор самостоятельно осуществлял анализ научно-технической литературы, синтезировал пентакарбонил железа, использовал дистилляцию для его очистки, получил из очищенного пентакарбонила металлическое железо. Определение коэффициентов разделения и диффузии с использованием имеющихся математических выражений и моделей был выполнен лично автором. Автор принимал участие в постановке экспериментов и интерпретации результатов измерения

магнитных свойств железа, определения температуры фазового перехода $\alpha \rightarrow \gamma$, параметра кристаллической решетки и линейного коэффициента теплового расширения. Обсуждение результатов, формулирование основных выводов и написание научных статей проводилось совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Апробация работы. Результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на научных семинарах ИХВВ РАН, а также на различных всероссийских и международных конференциях: XIX, XX и XXI Всероссийской конференции молодых учёных-химиков. (Нижний Новгород, 2016-2018), XIV Российской ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов", XI конкурсе проектов молодых ученых, XVI и XVII Всероссийской конференции «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (Нижний Новгород, 2018, 2022), международной конференции «Materials science of the future: research, development, scientific training (MSF'2019)» (Нижний Новгород, 2019), METAL 2020 - 29th International Conference on Metallurgy and Materials (Czech Republic, 2020), METAL 2021 - 30th International Conference on Metallurgy and Materials (Czech Republic, 2021), РедМет-2021 – Редкие металлы и материалы на их основе – технологии, свойства и применение.

Диссертационная работа выполнена в Институте химии высокочистых веществ РАН (лаборатория теории высокочистого состояния и разделения смесей веществ; лаборатория веществ особой чистоты) в рамках программ научных исследований ИХВВ РАН, проекты № 0095-2019-0003, 0095-2019-0008.

Публикации по теме диссертации. По материалам диссертации опубликовано 17 работ, в том числе 5 статей в рецензируемых журналах, входящих в базы Web of Science, Scopus и рекомендуемых ВАК РФ, а также 12 тезисов докладов российских и международных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части и обсуждения результатов (три главы), заключения, списка литературы. Работа изложена на 117 страницах машинописного текста, включает 22 рисунка, 29 таблиц. Список цитируемой литературы включает 151 наименование.

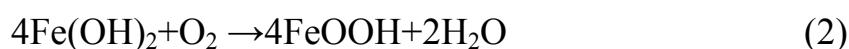
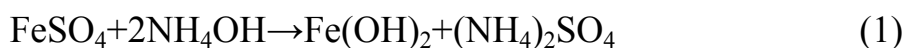
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор литературных данных по теме диссертационного исследования. Рассмотрены основные физико-химические свойства железа, типичный примесный состав и влияние примесей на свойства железа, методы его получения в чистом виде, соединения, пригодные для изотопного обогащения, отмечена малая степень изученности влияния изотопного состава на свойства железа. На основании вышеизложенного сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе представлено описание методик синтеза пентакарбонила железа и получения чистого железа из очищенного карбонила. Представлен примесный состав продуктов реакций, установлено, что при синтезе пентакарбонила железа побочный процесс синтеза углеводов по схеме Фишера-Тропша не протекает.

Синтез пентакарбонила железа. В качестве сырья для получения порошка железа использовался технический сульфат железа марки «б», дополнительно очищенный методом перекристаллизации из водного раствора. Железо из сульфата выделялось по следующей схеме превращений:



Далее железо взаимодействовало с монооксидом углерода в реакторе периодического режима работы при давлении 60 атм. в течении 7 часов по реакции:



Полученная таким образом паро-газовая смесь была проанализирована хромато-масс-спектрометрическим методом. По данным анализа, содержание пентакарбонила железа составляет 11 об.%, обнаружены примеси диоксида углерода и кислорода, содержание примесей углеводородов ниже пределов обнаружения метода 10^{-5} об.%, что говорит о том, что побочный процесс синтеза углеводородов не протекает.

Термическое разложение пентакарбонила железа проходит по реакции:



Побочные взаимодействия приводят к загрязнению железа при разложении углеродом и кислородом в форме карбидов и оксидов:



Для проведения процесса термического разложения пентакарбонила железа разработана и применена установка, основным компонентом которой является вертикальный реактор с двумя температурными зонами – основной зоной разложения и «зоной дожига» с более высокой температурой, предназначенной для предотвращения прохода паров карбонила через реактор без разложения. На выходе из реактора поток газа, содержащий в себе частицы железа, проходил через магнитное поле постоянного магнита, что предотвращало унос частиц железа потоком газа.

Выход продукта в описанной установке составил 70-80%. Примесный состав полученного железа определяли методом лазерной масс-спектрометрии. По данным анализа, содержание примесей составило: Si - на уровне 10^{-3} масс.%, Mn, Ni, Ba, W - $<10^{-4}$ масс.%, Ti, Cu, Ca, Na, Mg, Zn, Cr,

Со - $<10^{-5}$ масс.%, чистота железа составила не менее 99.1 масс. %. Наиболее высоким оказалось содержание примесей углерода и кислорода - 9×10^{-2} и 8×10^{-1} соответственно. Для их удаления был применен высокотемпературный отжиг в потоке водорода. Результатом этого стало снижение содержания данных примесей до уровня 10^{-4} и 10^{-3} масс. % соответственно. чистота железа повысилась до 99.98 масс. %

В третьей главе представлено описание методики фракционной разгонки пентакарбонила железа. Обозначены основные группы примесей, предложены способы очистки пентакарбонила железа от каждой из них. Произведена оценка идеальных коэффициентов разделения, рассчитаны коэффициенты разделения по теории конформных растворов для примесей, идентифицируемых в пентакарбониле железа углеводородов, карбониллов хрома, молибдена, вольфрама и никеля. Разработана и экспериментально верифицирована методика определения коэффициента испарения для закрытой испарительно-конденсационной системы в дистилляционном аппарате вертикального типа, коэффициентов разделения и диффузии для микропримесей при дистилляционной очистке в аппаратах такого типа. По данной методике определен коэффициент испарения для пентакарбонила железа в использованном дистилляционном аппарате, а также коэффициенты разделения и диффузии для примесей хрома, кобальта и вольфрама.

Примеси в пентакарбониле железа разделяются на две основных группы. К первой группе примесей – газообразующим примесям - относятся примеси азота, кислорода, аргона, оксидов углерода, предельных и непредельных углеводородов. Ко второму типу соединений – примесям металлов - относятся примеси веществ, основным составляющим которых являются химические элементы, относящиеся к переходным металлам. Эти примеси идентифицировались по ионам соответствующих элементов и предположительно представляют собой вещества карбонильной природы, растворенные в пентакарбониле железа. Содержание газообразующих примесей контролировалось методами хромато-масс-спектрометрии и газо-

жидкостной хроматографии, содержание примесей металлов – методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Согласно данным анализа, в исходном образце наиболее высоко остаточное содержание моно- и диоксида углерода (2.1 и 3.5 об.% соответственно). Источником диоксида углерода в пентакарбониле железа является реакция диспропорционирования монооксида:



Содержание кислорода находится на уровне десятых долей объемных процентов. Примеси углеводородов представлены различными соединениями с количеством атомов углерода от 3 до 9. Их содержание варьируется от 10^{-2} до 10^{-4} об. %.

Содержание большинства определяемых примесей металлов находится ниже предела обнаружения метода анализа. В заметных количествах присутствуют примеси кадмия, никеля и хрома. Эти элементы способны к образованию индивидуальных (Ni, Cr) и смешанных (Cd) карбониллов, на основании чего можно сделать вывод о молекулярной форме данных примесей.

Дистилляционная очистка пентакарбонила железа. Для очистки пентакарбонила железа нами был выбран метод дистилляции пентакарбонила железа при пониженном давлении. Такой выбор обусловлен тем, что при температуре кипения карбонила наблюдается его заметное разложение. Основной проблемой при реализации данного способа является высокое содержание газообразных оксидов углерода, составляющих значительную долю в давлении насыщенного пара образцов. Поэтому непосредственно перед перегонкой карбонила эти примеси откачивались из вещества, охлажденного до температуры, близкой к температуре плавления пентакарбонила железа. В результате вакуумирования пентакарбонила железа при температуре -5°C содержание оксидов углерода в нем снижено на порядок, углеводородов $\text{C}_3\text{-C}_9$ - на 1-2 порядка.

Фракционная перегонка пентакарбонила железа проводилась при температуре 65°C. В легкой фракции концентрировались примеси бора, никеля, титана, большинство углеводородных примесей. В тяжелой фракции обнаружены примеси кадмия, кобальта, хрома, молибдена, вольфрама, никеля. Наличие примеси никеля и в легкой, и в тяжелой фракции может быть связано с частичным разложением тетракарбонила никеля, обладающего меньшей термической стабильностью в сравнении с пентакарбонилем железа. Целевым продуктом очистки является средняя фракция пентакарбонила железа. Содержание примесей всех идентифицируемых металлов в ней находится ниже пределов обнаружения, содержание газообразующих примесей находится на уровне $10^{-2} - 10^{-3}$ об.%. Очищенный пентакарбонил железа содержит не менее 99.9 масс. % основного вещества.

Определение коэффициентов разделения для примесей в пентакарбониле железа. Коэффициенты разделения для примесей в пентакарбониле железа определялись по теории конформных растворов с использованием потенциалов Леннарда-Джонса для чистых компонентов.

Также оценка коэффициентов разделения производилась из данных эксперимента по фракционной разгонке с использованием формулы Рэлея:

$$x = x_0 \cdot \frac{1 - \left(\frac{N}{N_0}\right)^\alpha}{1 - \frac{N}{N_0}} \quad (11)$$

Кроме того, был рассчитан идеальный коэффициент разделения. Он вычислялся по формуле:

$$\alpha_{ид} = \frac{p_1^0}{p_2^0}, \quad (12)$$

где p_1^0 и p_2^0 - давление насыщенных паров примесного компонента и пентакарбонила железа при температуре проведения процесса (65°C) соответственно.

Полученные значения всеми вышеописанными способами значения коэффициентов разделения приводятся в таблице 1.

Отметим, что практически для всех примесей углеводородов наблюдается отрицательное отклонение от закона Рауля. Для примесей карбониллов молибдена и вольфрама значения $\alpha_{эф}$ и $\alpha_{ид}$ близки, точное соответствие установить невозможно, так как содержание этих примесей в легкой фракции находится ниже предела обнаружения МС-ИСП метода. Рассчитанные по теории конформных растворов значения коэффициента разделения соответствуют эффективным значениям в случае карбониллов хрома и никеля, для остальных примесей наблюдается отклонения значений в 3 – 35 раз.

Таблица 1. Значения коэффициента разделения пар – жидкость для примесей, идентифицированных в пентакарбониле железа.

Примесь	$\alpha_{эф}$	$\alpha_{ид}$	$\alpha_{ткр}$
$Cr(CO)_6$	0.65	0.04	0.9
$Mo(CO)_6$	<0.07	0.02	2.2
$W(CO)_6$	<0.5	0.008	1.1
$Ni(CO)_4$	3.1	8.8	4.0
C_3H_6	20.8	117.9	6.7
н- C_4H_{10}	36.0	30.7	4.6
транс-бутен-2	47.1	30.2	3.8
цис-бутен-2	47.8	28.0	3.5
1-пентен	40.0	12.0	2.5
н- C_5H_{12}	61.7	10.4	3.2
транс-пентен-2	63.6	10.4	16.1
цис-пентен-2	66.7	10.3	16.2
2-метилбутен-2	66.7	9.7	2.9
гексен-1	39.4	3.8	2.3
н- C_6H_{14}	55.1	3.7	2.5
транс-гексен-2	40.6	3.9	2.1
цис-гексен-2	56.9	3.7	1.9
транс-3-метилпентен-2	70.0	3.5	1.9
н- C_7H_{16}	30.9	1.4	1.8
цис-3-метилгексен-2	30.6	1.5	1.7
транс-гептен-2	34.4	1.5	1.7
цис-гептен-2	24.3	1.4	1.7
н- C_8H_{18}	7.5	0.5	1.5

Разработана *экспериментальная составляющая расчетно-экспериментальных методик определения коэффициентов испарения для основного вещества, коэффициентов разделения и диффузии для примесей в дистилляционном аппарате вертикального типа.*

Дистилляционные аппараты можно разделить на две основные группы: горизонтального и вертикального типа. Математическая модель горизонтального аппарата приводится и используется в [1,2]. Главным отличием аппаратов вертикального типа, является то, что конденсация пара в них происходит не на свободной поверхности жидкости, как в случае аппарата горизонтального типа, а на поверхности стекающей пленки жидкости, толщина которой изменяется в зависимости от координаты по высоте блока конденсации. Для учета этого процесса в математической модели введены уравнения, описывающие данный процесс:

$$Q_1 = L_{\text{исп}} M S_{\text{исп}}. \quad (13)$$

$$Q_i = Q_i^{\text{конд}} + Q_{i-1}, \quad i = \overline{1, (n-1)} \quad (14)$$

$$Q_n = Q_n^{\text{конд}} + L_{\text{конд}} \pi M R_n^2. \quad (15)$$

Коэффициенты разделения и диффузии для микропримесей в веществе определяются из уравнения диффузии и его граничных условий:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + w \frac{\partial C}{\partial x} \quad (16),$$

$$D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} + w(1 - \alpha) C \Big|_{x=0} = 0 \quad (17)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=X_0 - wt} = 0 \quad (18)$$

$$C \Big|_{t=0} = C_0, \quad (19)$$

где t – время, с; x – координата, направленная по нормали от поверхности испарения вглубь жидкости, м; D – коэффициент диффузии примеси, м²/с; $\alpha = C_{\text{п}}/C_{\text{ж}}$ – равновесный коэффициент разделения; w – скорость перемещения границы раздела фаз, м/с; C_0 – начальная концентрация, моль/м³; $C_{\text{п}}$ и $C_{\text{ж}}$ –

концентрация примеси вблизи границы раздела фаз в паре и кубовой жидкости соответственно, моль/м³; $X_0=V_0/S_{\text{исп}}$, V_0 – начальный объем жидкости, м³; $S_{\text{исп}}$ – площадь испарения, м².

Скорость перемещения границы раздела фаз пропорциональна скорости испарения, для определения которой данная модель использует формулу Ленгмюра:

$$L = \frac{k\Delta P}{\sqrt{2\pi MRT}}, \quad (20)$$

где L – скорость испарения, моль/(м²·с); Δp – разность давлений, Па; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(К·моль); M – молярная масса испаряющегося вещества, кг/моль; k – коэффициент испарения. Движущей силой массопередачи между жидкой и газовой фазами является разность давлений Δp .

Коэффициент испарения k – величина, определяемая условиями проведения процесса – давлением, геометрией установки, загрязненности поверхности испарения, присутствия примесей в различной форме, многокомпонентности испаряемого вещества, наличия конденсирующихся газов в паровой области. Поэтому обычно он определяется из экспериментальных данных.

Массоперенос в установке описывается уравнениями неразрывности (21), Навье-Стокса (22) и состояния пара (23):

$$\text{div}(\rho V) = 0, \quad (21)$$

$$\rho[V\text{grad}(V)] = -\text{grad } p + \eta\Delta V + \frac{\eta}{3}\text{grad } \text{div}V, \quad (22)$$

$$p = \frac{\rho}{M}RT. \quad (23)$$

На первой стадии было необходимо определить коэффициент испарения для пентакарбонила железа в данной установке. Для этого проведена серия экспериментов по определению скорости испарения. Затем путем минимизации среднеквадратичного отклонения расчетных и экспериментальных данных определялся коэффициент испарения, значение

которого оказалось равно $5.5 \cdot 10^{-4}$. С использованием в модели этого значения, литературных данных [3] и данных экспериментов о содержании примесей в исходном пентакарбониле железа и его тяжелой фракции при различных температурах получены зависимости коэффициента разделения от температуры, а также равновесные коэффициенты разделения и коэффициенты диффузии для примесей кобальта, хрома и вольфрама (табл.2):

Таблица 2. Значения равновесного коэффициента разделения и коэффициента диффузии для примесей кобальта, вольфрама, хрома

Примесь	Co	W	Cr
Равновесный коэффициент разделения α	0.042[3]	0.059	0.1
Коэффициент диффузии D , м ² /с	$3.1 \cdot 10^{-9}$	$3.0 \cdot 10^{-9}$	$2.0 \cdot 10^{-9}$

В четвертой главе приведены результаты исследований, направленных на выявление изотопных эффектов в физических свойствах железа: параметре кристаллической решетки, коэффициенте линейного теплового расширения, температуре фазового перехода $\alpha \rightarrow \gamma$, магнитных свойствах.

Объектом исследований являлись порошки карбонильного железа в случае природного (^{nat}Fe) и обогащенного по изотопу ⁵⁶Fe металла и гранулы в случае железа, обогащенного по изотопу ⁵⁷Fe В таблице 3 охарактеризован изотопный состав образцов железа, использованных в данной работе. Кроме средней атомной массы, в таблице приведены значения параметра изотопического беспорядка – величины, характеризующей неоднородность распределения атомов разных изотопов в кристаллической решетке вещества.

Таблица 3. Изотопный состав образцов железа, используемых в измерениях.

Изотоп	^{54}Fe	^{56}Fe	^{57}Fe	^{58}Fe	Средняя атомная масса	Параметр изотопического беспорядка
$^{\text{nat}}\text{Fe}$	5.845	91.754	2.119	0.282	55.910	$8.258 \cdot 10^{-5}$
^{56}Fe	0.004	99.945	0.040	0.011	56.001	$3.188 \cdot 10^{-7}$
^{57}Fe	0.010	3.632	90.954	5.404	57.017	$2.797 \cdot 10^{-5}$

Из порошков $^{\text{nat}}\text{Fe}$ и ^{56}Fe плавлением в электродуговой печи и электроэрозионной резкой изготавливали образцы необходимых для измерений формы и размера. Перед измерениями все образцы подвергались высокотемпературному отжигу в потоке водорода для снятия механических напряжений и удаления остаточных примесей.

Параметр кристаллической решетки и коэффициент линейного теплового расширения определяли методом рентгеновской дифрактометрии. Результаты измерений представлены на рисунках 1 и 2.

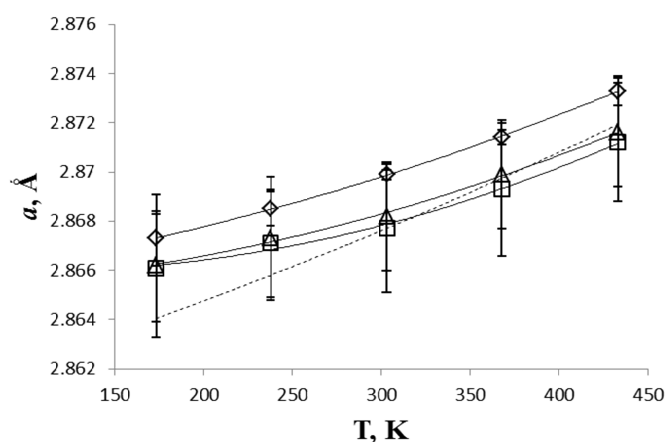


Рис. 1. - Параметр элементарной ячейки железа a в области температур от 173 до 433 К: ^{56}Fe (квадраты), $^{\text{nat}}\text{Fe}$ (треугольники), ^{57}Fe (ромбы).

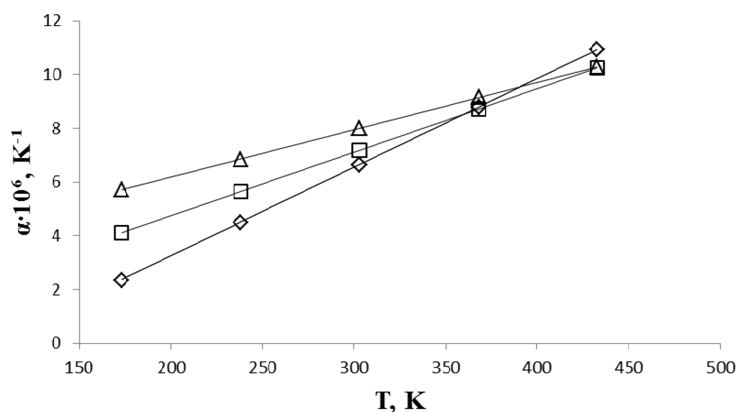


Рис.2. Линейный коэффициент теплового расширения α железа в области температур от 173 до 433 К. Зависимости получены исходя из измерений параметра кристаллической решетки: ^{56}Fe (ромбы), ^{nat}Fe (квадраты), ^{57}Fe (треугольники).

Из данных рис.1 следует, что значения, полученные для образцов железа ^{nat}Fe и ^{56}Fe , находятся в пределах погрешности измерений с литературными данными для железа природного изотопного состава. Значения параметра решетки для ^{57}Fe больше, чем приводимые в литературе для природного изотопного состава. С полученными в данной работе данными для ^{nat}Fe и ^{56}Fe значения для ^{57}Fe находятся в пределах погрешности.

Анализируя данные, представленные на рис.2, можно отметить, что при низких температурах, вплоть до температуры 368 К, коэффициент теплового расширения ^{57}Fe имеет значения выше, чем таковые для ^{nat}Fe и ^{56}Fe , после этой температуры различие коэффициентов расширения становится минимальным. Вид температурной зависимости ЛКТР образцов железа ^{56}Fe и ^{57}Fe согласуется с теоретическими представлениями.

Зависимость температуры фазового перехода $\alpha \rightarrow \gamma$ в железе различного изотопного состава определялась методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Термограммы нагревания описанных выше образцов железа представлены на рис. 3.

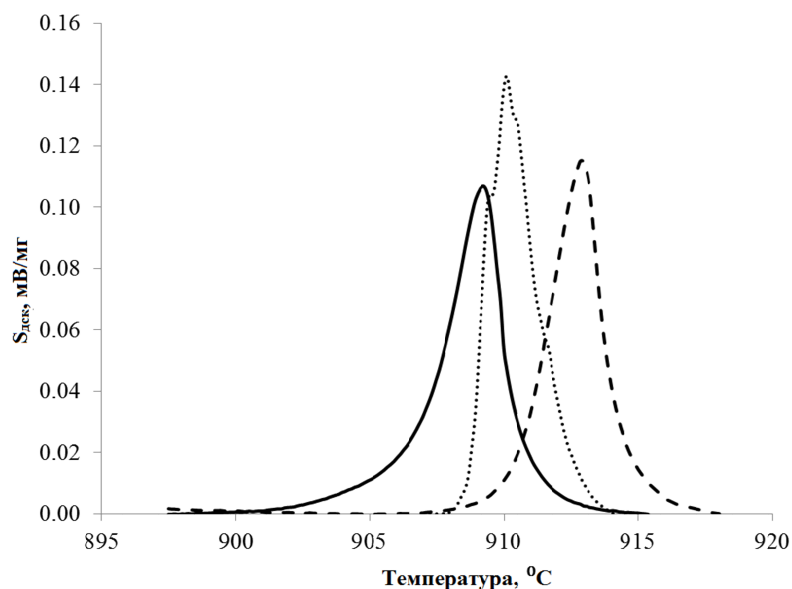


Рис. 3. Термограммы образцов железа различного изотопного состава ^{nat}Fe (-), ^{56}Fe (сплошная), $3 - ^{57}\text{Fe}$ (·) при скорости нагревания $\beta = 15 \text{ К/мин}$. Можно отметить, что пики, полученные для образцов ^{56}Fe и ^{57}Fe , заметно смещены влево относительно пика ^{nat}Fe .

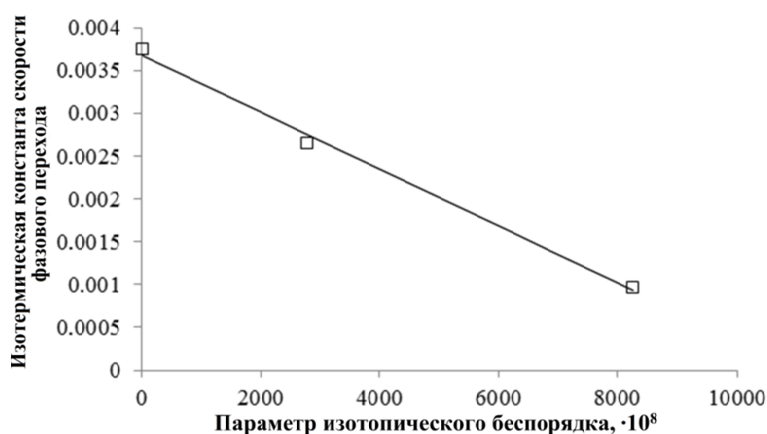


Рис. 4. Зависимость изотермической константы скорости фазового перехода от параметра изотопического беспорядка при $T = 1194.5 \text{ К}$.

Кинетические параметры фазового перехода $\alpha \rightarrow \gamma$ определялись с использованием модифицированной методики обработки ДСК-пиков [4], основанной на теории Джонсона-Мейла-Аврами и полуэмпирической теории кристаллизации Ерофеева. Получены зависимости энергии активации, предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса и степенных параметров от величины параметра изотопического беспорядка. Рассчитана изотермическая константа скорости фазового перехода, ее зависимость от

величины параметра изотопического беспорядка представлена на рис. 4. Из рис. 4 видно, что скорость процесса снижается с уменьшением однородности изотопного состава.

Исследования магнитных свойств ^{nat}Fe и ^{56}Fe проводились методом вибрационной магнитометрии. Удельную намагниченность насыщения определяли в диапазоне температур 100-350 К. Результаты измерений представлены в таблице 4.

Таблица 4. - Значения удельной намагниченности насыщения (σ_s), полученные на образцах ^{nat}Fe и ^{56}Fe при различных температурах в интервале 100-350К.

Температура, К		100	150	200	250	300	350
Удельная намагниченность насыщения, σ_s , Гс·см ³ /г	^{nat}Fe	169.1	167.6	166.7	166.7	166.3	165.6
	^{56}Fe	188.3	186	184.8	184.1	183.9	183.6
$\Delta, \%$		11.35	10.98	10.86	10.44	10.58	10.87

Из таблицы 4 видно, что значения удельной намагниченности насыщения, как и пропорциональной ей величины намагниченности насыщения, у ^{nat}Fe при всех температурах измерения ниже, чем у ^{56}Fe . Разница в значениях в зависимости от температуры измерения составляет 11.35-10.44%.

Таблица 5. - Разница в значениях магнитных свойств образцов ^{nat}Fe и ^{56}Fe ($\Delta, \%$) при каждом значении напряжённости магнитного поля.

Напряжённость магнитного поля, H, А/м	$\Delta, \%$		
	для H_c	для B_s	для B_r
500	11.27	3.65	5.69
1000	10.01	4.17	6.3
4000	10.49	1.85	7.03
8000	8.75	1.72	7.03

Измерения основных параметров петли гистерезиса проводили индукционно-импульсным методом в квазистатическом режиме при различных значениях напряжённости магнитного поля. Относительное различие в значениях измеряемых свойств приводится в таблице 5.

Повышенное значение коэрцитивной силы H_c в образце ^{56}Fe , по сравнению с образцом $^{\text{nat}}\text{Fe}$, можно объяснить различиями в размерах зерен у этих образцов. Размер зерна, согласно данным оптической металлографии, у образца ^{56}Fe меньше, потому и коэрцитивная сила у него больше. Различные значения намагниченности насыщения B_s , могут быть объяснены различным изотопным составом образцов. Кроме того, отметим, что по мере нарастания напряжённости магнитного поля величина Δ для H_c и B_s уменьшается, а для B_r наоборот увеличивается.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика очистки пентакарбонила железа от примесей, включающая в себя вакуумирование пентакарбонила, охлажденного до температуры, близкой к температуре его плавления для отделения примесей оксидов углерода, и фракционную дистилляцию для отделения примесей углеводородов и переходных металлов. Конструкционные особенности оборудования учитывают возможность работы с изотопно обогащенными веществами. Получен образец пентакарбонила железа с чистотой не менее 99.9 % масс. %, содержанием примесей 19 углеводородов на уровне 10^{-2} – 10^{-3} масс. %, примесей металлов – ниже пределов обнаружения анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой по 24 определяемым примесям.

2. Разработана методика получения особо чистого железа из пентакарбонила железа с выходом 70-80%, включающая в себя термическое разложение пентакарбонила железа, сбор полученного порошкообразного продукта при помощи магнита и высокотемпературный отжиг продукта для удаления примесей углерода и кислорода. Конструкционные особенности оборудования учитывают возможность работы с изотопно обогащенными

веществами. Получен образец железа с чистотой не менее 99.98 масс. %, содержание примеси кислорода находится на уровне 3×10^{-3} масс. %, углерода – менее 4×10^{-4} масс. %, никеля – менее 1×10^{-4} масс. %, кобальта – менее 2×10^{-5} масс. %, остальных примесей – на уровне $10^{-3} - 10^{-5}$ масс. %.

3. Получены значения коэффициентов разделения жидкость-пар при дистилляции пентакарбонила железа по давлениям насыщенного пара компонентов и по теории конформных растворов для 23 примесей, из них для 22 - впервые.

4. Разработана экспериментальная составляющая расчетно-экспериментальных методик определения коэффициентов испарения основного вещества, коэффициентов разделения и диффузии примесей в закрытой испарительно-конденсационной системе в дистилляционном аппарате вертикального типа, подтверждена адекватность предложенной математической модели. Получены значения коэффициента испарения пентакарбонила железа, коэффициентов разделения и диффузии для примесей хрома, кобальта и вольфрама.

5. Методом рентгеновской дилатометрии экспериментально установлен изотопный эффект для коэффициента линейного теплового расширения железа в диапазоне температур 173-368 К. Коэффициент теплового расширения для ^{57}Fe выше, чем для ^{56}Fe при температуре 173 К в 2.4 раза, при температуре 368 К – на 4%, что согласуется с теоретическими представлениями, согласно которым коэффициент теплового расширения в случае тяжелого изотопа больше, чем легкого.

6. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии выявлена зависимость температуры и кинетических параметров железа при $\alpha \rightarrow \gamma$ фазовом переходе от изотопного состава. Установлена зависимость данных параметров от параметра изотопического беспорядка.

7. Методом вибрационной магнитометрии и импульсно-индукционным методом установлено различие в магнитных свойствах железа природного изотопного состава и обогащенного по изотопу ^{56}Fe : при различных

температурах и значениях напряженности магнитного поля в случае ^{56}Fe значения намагниченности насыщения и индукции насыщения выше, чем для $^{\text{nat}}\text{Fe}$ на 10.44-11.35 % и 1.72 – 3.65% соответственно.

Список использованной литературы

1. Кириллов Ю.П. Моделирование испарения жидких веществ и конденсации их паров при дистилляции / Ю.П. Кириллов, В.А. Шапошников, Л.А. Кузнецов, В.С. Ширяев, М.Ф. Чурбанов // Неорган. материалы. 2016. Т.52. №11. С.1256-1261.
2. Кириллов Ю.П. Моделирование глубокой очистки веществ дистилляционным методом простой перегонки / Ю.П. Кириллов, В.А. Шапошников, М.Ф. Чурбанов. // Неорган. материалы. 2017. Т.53. №8. С. 867-873.
3. Шарова Т.В.. Изучение возможности выделения микропримеси никеля и кобальта из карбонила железа методами экстракции и дистилляции / Т.В.Шарова, М.Р.Леонов // Получение и анализ чистых веществ. Горький: ГГУ, 1987. С 53 – 55.
4. . Кутьин А.М. Кинетика кристаллизации стекол $(\text{TeO}_2)_{1-x}(\text{MoO}_3)_x$ по данным ДСК / А.М. Кутьин, А.Д. Плехович, А.А.Сибиркин // Неорганические материалы, 2015. Т.51, №12. С. 1385-1392.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. **Белозеров Ю.С.** Глубокая очистка пентакарбонила железа дистилляционными методами / Ю.С. Белозеров, А.Д. Буланов, А.М. Потапов, А.Ю. Созин, М.О. Стешин, О.Ю. Чернова // Неорганические материалы, 2017. Т. 53, №10, С. 1129-1134.
2. Шапошников В.А. Моделирование испарения пентакарбонила железа в условиях конденсации его паров на вертикально стекающей пленке жидкости / В.А. Шапошников, **Ю.С. Белозеров**, Ю.П. Кириллов, А.Д. Буланов, М.Ф. Чурбанов // Неорганические материалы, 2018. Т. 54, № 9 , С. 929-935.

3. Шапошников В.А. Моделирование глубокой очистки пентакарбонила железа в дистилляционной установке вертикального типа / В.А. Шапошников, **Ю.С. Белозеров**, Ю.П. Кириллов, А.Д. Буланов, А.М. Потапов, М.О. Стешин // Неорганические материалы, 2019. Т. 55, № 11, С. 1241-1247.
4. **Белозеров Ю.С.** Линейный коэффициент теплового расширения железа различного изотопного состава / Ю.С. Белозеров, А.В. Князев, Б.Н. Кодесс, А.С. Шпилова, М.О. Стешин, О.Ю. Трошин, А.Д. Буланов // Неорганические материалы, 2021. Т. 57, № 11, С. 1202-1206.
5. **Белозеров Ю.С.** Кинетика фазового $\alpha \rightarrow \gamma$ перехода в железе различного изотопного состава / Ю.С. Белозеров, А.Д. Плехович, О.Ю. Трошин, А.Д. Буланов, А.М. Кутьин, Ю.П. Кириллов // Неорганические материалы, 2022. Т. 58, № 3, С. 264-270.
6. **Белозеров Ю.С.** Дистилляционная очистка пентакарбонила железа природного изотопного состава. / Ю.С. Белозеров, А.Д. Буланов, А.Ю. Созин, А.М. Потапов, М.О. Стешин // Сб. тезисов XIX Всероссийской конференции молодых ученых-химиков, 2016. С. 132.
7. **Белозеров Ю.С.** Фракционная разгонка пентакарбонила железа природного изотопного состава / Ю.С. Белозеров, А.Д. Буланов, А.М. Потапов, М.О. Стешин // Сб. тезисов XX Всероссийской конференции молодых ученых-химиков, 2017. С. 229.
8. **Белозеров Ю.С.** Исследование поведения примесей при очистке пентакарбонила железа методом рэлеевской дистилляции / Ю.С. Белозеров // Сб. тезисов XIV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 2017. С. 149-150.
9. **Белозеров Ю.С.** Глубокая очистка пентакарбонила железа дистилляционными методами. / Ю.С. Белозеров // Сб. тезисов XI конкурса проектов молодых ученых, 2017. С. 173-174.

10. **Белозеров Ю.С.** Получение высокочистого железа методом разложения пентакарбонила железа / Ю.С. Белозеров, А.Д. Буланов // Сб. тезисов XXI Всероссийской конференции молодых ученых-химиков, 2018. С. 210-211.
11. **Белозеров Ю.С.** Получение железа высокой степени чистоты методом разложения пентакарбонила железа / Ю.С. Белозеров, А.Д. Буланов // Сб. тезисов XVI Всероссийской конференции «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение», 2018. С. 28.
12. **Белозеров Ю.С.** Скорость испарения пентакарбонила железа в дистилляционном аппарате вертикального типа / Ю.С. Белозеров, В.А. Шапошников, Ю.П. Кириллов, А.Д. Буланов // Сб. тезисов XVI Всероссийской конференции «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение», 2018. С. 110.
13. **Belozarov Yu. S.** Distillation and decomposition of iron pentacarbonyl to produce a high-purity iron / Yu.S. Belozarov, Yu.P. Kirillov, A.D. Bulanov. Materials science of the future: research, development, scientific training, 2019. P. 8.
14. Bulanov A.D. Magnetic properties of isotopically enriched ^{56}Fe / A.D. Bulanov, I.V. Belyaev, M.F. Churbanov, **Yu.S. Belozarov**, O. Yu. Troshin, A.M. Potapov, A.G. Savchenko, P.S. Mogilnikov, S.A. Melnikov // Conference Proceedings of 29th International Conference on Metallurgy and Materials, 2020. P 86-92.
15. Bulanov A.D. Study of magnetic properties of isotopically enriched ^{56}Fe at different magnetic field strength values / A.D. Bulanov, I.V. Belyaev, M.F. Churbanov, **Yu.S. Belozarov**, O.Yu. Troshin, A.M. Potapov, A.G. Savchenko, P.S. Mogilnikov, S.A. Melnikov, G.A. Politova // Conference Proceedings of 30th International Conference on Metallurgy and Materials, 2021. P. 59-64.
16. **Белозеров Ю.С.** Получение особо чистого железа для исследования изотопных эффектов в его свойствах / Ю.С. Белозеров, О.Ю. Трошин, Ю.П. Кириллов, А.Д. Буланов, А.Д. Плехович, А.М. Кутын // Сб. тезисов

конференции «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение», 2021. С. 19-20.

17. **Белозеров Ю.С.** Изотопный эффект в свойствах железа высокой чистоты / Ю.С. Белозеров, О.Ю. Трошин, А.М. Кутьин, А.В. Князев, И.В.Беляев, А.Д. Буланов, Ю.П. Кириллов // Сб. тезисов XVII Всероссийской конференции «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение». С. 23.