#### МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых Российской Академии Наук

На правах рукописи

## БЕЛОЗЕРОВ ЮРИЙ СЕРГЕЕВИЧ

# ПОЛУЧЕНИЕ ОСОБО ЧИСТОГО ЖЕЛЕЗА КАРБОНИЛЬНЫМ МЕТОДОМ И УСТАНОВЛЕНИЕ ИЗОТОПНОГО ЭФФЕКТА В ЕГО СВОЙСТВАХ

1.4.1 - Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: Кириллов Юрий Павлович, доктор технических наук

Нижний Новгород – 2023 г.

## Содержание.

Введение	5
Глава 1. Получение и свойства особо чистого железа (ли обзор)	итературный 11
1.1. Свойства железа	11
1.1.1. Химические свойства	11
1.1.2 Физические свойства	12
1.2. Методы получения особо чистого железа	15
1.2.1. Зонная плавка	18
1.2.2. Электрохимический метод	19
1.2.3. Вакуумная дистилляция металла	20
1.2.4. Карбонильный метод	20
1.2.5. Содержание примесей в железе, очищенном разными способами	ı30
1.3. Методы получения изотопно обогащенного железа	32
1.4. Влияние изотопного состава железа на его свойства	33
1.5. Выводы	35
Глава 2. Методика синтеза и разложения пентакарбонила железа	36
2.1. Синтез пентакарбонила железа	36
2.1.1. Оборудование и методика эксперимента	37
2.1.2. Примесный состав полученного пентакарбонила железа	39
2.2. Получение особо чистого железа термическим разложением пен железа.	такарбонила 41
2.2.1. Оборудование и методика эксперимента	41
2.2.2. Содержание примесей в полученном железе	44
2.3 Очистка железа от углерода и кислорода	46

Глава	3. Дистилляционна	ая очистка	а пентакарбон	ила железа		48
3.1. желез	Молекулярная а	форма	нахождения	примесей	B	пентакарбониле
3.1.1.	Газообразующие п	римеси				49
3.1.2.	Примеси металлов				•••••	50
3.2. O	чистка пентакарбо	нила желе	за фракционн	ой дистилляц	ией	51
3.2.1. вакуу	Удаление газообра мирования	азующих (	соединений из	з пентакарбо	нила	железа методом 51
3.2.2. типа.	Фракционная разі	гонка пен	такарбонила :	железа в апг	арате	е вертикального 54
3.2.3. пента	Оценка коэффи карбониле железа	циентов	разделения	жидкость-пај	одл 	я примесей в 59
3.3. Э коэфо пента	кспериментальная рициентов испарен карбонила железа	часть расч иия, коэфф	четно-экспери рициентов раз	ментальных деления и д	метод иффу	ик определения зии на примере 62
3.3.1. испар	Определение коэф ительно-конденсац	официента ционной си	и испарения по истеме	ентакарбонил	а же.	пеза в закрытой
3.3.2. приме	Определение коэс есей кобальта, воль	ффициента фрама и х	а разделения рома в пентак	и коэффици арбониле жел	ентов 1еза	диффузии для 69
Глава	4.Влияние изотопн	ного соста	ва на свойства	а железа	•••••	74
4.1. X	арактеризация обра	азцов, исп	ользованных і	в исследовани	иях	74
4.1.1. <sup>56</sup> Fe	Определение из	отопного	состава и с	содержания	прим	есей в <sup>nat</sup> Fe и 74
4.1.2.	Фазовый состав и в	микростру	ктура			77
4.2. P	ентгеновская дифра	актометри	я			78
4.2.1.	Параметры криста.	ллической	і решетки <sup>nat</sup> Fe	и <sup>56</sup> Fe и <sup>57</sup> Fe.		79
4.2.2. изото	Линейный коэф пного состава	фициент	теплового	расширения	желе	еза различного 80

4.3.	Влияние	изотопного	состава	на	температуру	фазовых	переходов	В
желе	езе							
4.3.1	. Методика	а обработки Д	СК-пикон	з фаз	ового перехода	ı	84	
4.3.2	2 Результат	ы и их обсуж	дение				85	
4.4.	Магнитные	е характерист	ики <sup>nat</sup> Fe и	<sup>56</sup> Fe		•••••	91	
Закл	ючение						98	
Выв	оды		• • • • • • • • • • • • • •				102	
Спи	сок литерат	гуры					104	

#### Актуальность исследования.

Железо является одним из самых распространенных химических элементов, его содержание в земной коре, согласно данным [1] 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 [2-6].

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 <sup>56</sup>Fe и <sup>57</sup>Fe находят применение в методах установления структуры твердых соединений [7].

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 Fe(CO)<sub>5</sub> (ПКЖ) благодаря низким температурам плавления и кипения (-20<sup>°</sup>C и 103<sup>°</sup>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 карбонилов. 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 [8-12] данным очистки от карбонильных эффективным методом дистилляция является 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.

6

## Научная новизна работы.

Изучено поведение примесей при дистилляции пентакарбонила железа. Экспериментально верифицирована математическая модель, совместоно 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 <sup>56</sup>Fe и <sup>57</sup>Fe в области температур 173-368 К. Полученные для <sup>57</sup>Fe значения выше, чем для <sup>56</sup>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 <sup>56</sup>Fe при различных температурах и значениях напряженности магнитного поля. В случае <sup>56</sup>Fe значения намагниченности насыщения и индукции насыщения выше, чем для <sup>nat</sup>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 на уровне  $3 \times 10^{-3}$  масс. %, углерода –менее  $4 \times 10^{-4}$  масс. %,

никеля – менее  $1 \times 10^{-4}$  масс. %, хрома – менее  $3 \times 10^{-5}$  масс. %, кобальта – менее  $2 \times 10^{-5}$  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 одноколлекторном 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 оптического микроскопа Raztec исследования (при помощи MRX9-D). приборе VSM-250), вибрационную магнитометрию (на 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 (СиКα-излучение) с использованием температурной приставки TTK 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 коэффициентах распределения сведения 0 равновесных жидкость-пар И коэффициентах диффузии примесей в процессе дистилляции.

8

Изотопный эффект в значениях коэффициента линейного теплового расширения для изотопов железа <sup>57</sup>Fe и <sup>56</sup>Fe.

Температура, константа скорости фазового перехода и параметр, отвечающий за стадию активного зародышеобразования фазового перехода α→γ 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 физикохимических 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 фазового железа, определения температуры перехода  $\alpha \rightarrow \gamma$ , параметра кристаллической решетки и линейного коэффициента теплового расширения. Обсуждение результатов, формулирование основных выводов и написание

9

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"» (Москва, 2017), XI конкурсе проектов молодых ученых (Москва, 2017), XVI и XVII Всероссийской конференции «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (Нижний Новгород, 2018, 2022), конференции «Materials science of международной the future: research. development, scientific training (MSF'2019)» (Нижний Новгород, 2019), METAL 2020 - 29th International Conference on Metallurgy and Materials (Brno, Czech Republic, 2020), METAL 2021 - 30th International Conference on Metallurgy and Materials (Brno, Czech Republic, 2021), РедМет-2021 – Редкие металлы и материалы на их основе – технологии, свойства и применение (Москва, 2021).

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.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1. Свойства железа.

## 1.1.1 Химические свойства

С большинством неметаллов (O<sub>2</sub>, S, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, P, Si) железо образует соответствующие бинарные соединения (FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeS, FeCl<sub>3</sub>, FeBr<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>I<sub>8</sub>, Fe<sub>4</sub>N, FeP, Fe<sub>2</sub>P, Fe<sub>3</sub>P, FeSi).

При взаимодействии с оксидами углерода СО и СО<sub>2</sub> железо образует карбиды, преимущественно цементит Fe<sub>3</sub>C.

Железо способно окисляться нагретым водяным паром:

$$Fe+H_2O(\pi ap) \rightarrow Fe_3O_4+H_2$$
(1.1)

С неокисляющими (к примеру, соляной) кислотами образует соли со степенью окисления железа в них, равной +2:

$$Fe+HCl \rightarrow FeCl_2+H_2 \tag{1.2}$$

Концентрированными азотной и серной кислотами железо пассивируется, с кислотами средней концентрации (~20%) образуются соли железа со степенью окисления +3:

$$Fe+HNO_3 \rightarrow Fe(NO)_3 + NO + H_2O \tag{1.3}$$

$$Fe+H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 \tag{1.4}$$

С остальными кислотами образуются соли двухвалентного железа.

В водном растворе железо медленно корродирует:

$$4Fe+2H_2O+O_2 \rightarrow 4FeOOH \tag{1.5}$$

Также железо способно реагировать с щелочами в форме расплавов или концентрированных растворов:

$$Fe+NaOH+O_2 \rightarrow NaFeO_2+H_2O$$
(1.6)

$$Fe+4NaOH+H_2O+O_2 \rightarrow Na_4Fe(OH)_6$$
(1.7)

При повышенном давлении железо способно реагировать с монооксидом углерода с образованием пентакарбонила – важного соединения для получения высокочистого железа:

$$Fe+5CO \rightarrow Fe(CO)_5$$
 (1.8)

Для получения наноразмерных порошков и композитных материалов на основе железа находит применение оксалат железа (III)[14], получаемый по реакции :

$$3H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O + 2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2(C_2O_4)_3 nH_2O + (12-n) H_2O$$
 (1.9)

#### 1.1.2. Физические свойства

Железо в виде простого вещества представляет собой серебристо-белый металл. Его плотность составляет 7.87 г/см<sup>3</sup>. Железо обладает ярко выраженными магнитными свойствами, является ферромагнетиком. При стандартных условиях железо имеет объемноцентрированную кубическую кристаллическую решетку.

Масса изотопа	45	46	47	48	49
T <sub>1/2</sub>	1.89 мс	13.0 мс	21.9 мс	45.3 мс	64.7 мс
Типы распада	2p, ε, ε+p, ε+2p,ε+3p	ε, ε+p	ε, ε+p, ε+2p	ε, ε+p	ε, ε+p
Масса изотопа	50	51	52	53	54
T <sub>1/2</sub>	155 мс	305 мс	8.275 ч	8.51 мин	стабилен
Типы распада	3	3	3	3	-
Масса изотопа	55	56	57	58	59
T <sub>1/2</sub>	2.744 г	стабилен	стабилен	стабилен	44.495 д
Типы распада	3	-	-	-	β <sup>-</sup>
Масса изотопа	60	61	62	63	64
T <sub>1/2</sub>	2.62·10 <sup>6</sup> г	5.98 мин	68 c	6.1 c	2.0 c
Типы распада	β <sup>-</sup>	β <sup>-</sup>	β <sup>-</sup>	β <sup>-</sup>	β <sup>-</sup>
Масса изотопа	65	66	67	68	69
T <sub>1/2</sub>	0.81 c	440 мс	0.40 c	180 мс	110 мс
Типы распада	β <sup>-</sup>	β <sup>-</sup>	β <sup>-</sup>	β <sup>-</sup>	β <sup>-</sup>
Масса изотопа	70	71	72	73	74
T <sub>1/2</sub>	71 мс	28 мс	≥150 нс	>633 нс	>638 нс
Типы распада	β <sup>-</sup>	$\beta^{-}, \beta^{-}+n$	$\beta^{-}, \beta^{-}+n$	$\beta^{-},\beta^{-}+n,$ $\beta^{-}+2n$	$\beta^{-},\beta^{-}+n,$ $\beta^{-}+2n$

Таблица 1.1. Известные изотопы железа и их периоды полураспада.

Примечание: типы распада в таблице обозначены следующим образом: p – протонная эмиссия, n – нейтронная эмиссия, β<sup>-</sup> - бета минус распад, ε – электронный захват.

В таблице 1.1 представлен полный список обнаруженных на данный момент изотопных разновидностей железа с их периодами полураспада [15].

Для железа характерны следующие фазовые переходы:

769°С – точка Кюри – железо становится парамагнетиком;

914°С – тип кристаллической решетки сменяется с объемноцентрированного кубического на гранецентрированный кубический;

1394°С – тип кристаллической решетки сменяется с гранецентрированного кубического на объемноцентрированный кубический;

1539°С – плавление железа;

2862° - кипение железа.





В железе природного изотопного состава при нагревании происходит фазовый  $\alpha \rightarrow \gamma$  переход, в котором изменяется тип кристаллической решетки с объемноцентрированного кубического (ОЦК, α-фаза) на гранецентрированный кубический (ГЦК, у-фаза). Фазовый переход происходит при температуре 910-917°С [16]. В зависимости от скорости нагрева образование новой у-фазы происходит по-разному [17]. При скорости 0.4 - 8°С/мин зерна у-фазы зарождаются внутри зерен α-фазы из большого числа центров, имеют вид кристаллов с правильной огранкой и поперечным сечением форме В параллелограммов или многогранников (так называемые виндманштеттовы кристаллы). После завершения фазового перехода вместо исходного зерна α-фазы образуется кристаллографически упорядоченный комплекс кристаллов у-фазы с размерами исходного зерна. В диапазоне скоростей нагрева от 8°С/мин до 300°С/с зародыши зерен γ-фазы формируются и растут на границах исходных зерен αфазы. При высоких скоростях нагрева (2500-5000°С/с) фазовый переход сопровождается перекристаллизацией, у-фаза формируется в виде мелких зерен.

**Таблица 1.2.** Литературные значения параметров кристаллической решетки и линейных коэффициентов термического расширения (ЛКТР) железа природного изотопного состава.

Параметр кристаллической решетки <i>a</i> , Å	ЛКТР, α·10 <sup>6</sup> град <sup>-1</sup>	Сведения о чистоте образца, % масс. основного вещества	Источник	Примечания
2.8664	14.0	99.967	[18]	Представлена температурная зависимость <i>а</i> в области от 0 К (экстраполяция) до температуры плавления железа, значение α получено в интервале 0-300°C
2.86624	-	99.4	[19]	-
2.8664	-	99.96	[20]	-
2.86644±0.00002	-	Н/Д	[21]	Железо для спектроскопии
2.8667±0.0002	11.64	Н/Д	[22]	Химически чистое железо
2.8664	-	≥99.98	[23]	-
2.8663±0.0002	-	Н/Д	[24]	Железо восстановлено в потоке сухого водорода из Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2.8664	11.9784	99.98	[25]	-
2.8664	-	99.969	[26]	-
2.8662±0.0002	12.2	99.9	[27]	Представлена температурная зависимость <i>а</i> и α в области от 0 до 800°С
-	11.69	99.95	[28]	Для дополнительной очистки образцы отжигали в глубоком вакууме при 1200 К. Представлена температурная зависимость α в области от 130 до 1180 К

Существует большое работ, посвященных количество определению параметров кристаллической решетки и линейных коэффициентов термического расширения железа природного изотопного состава. Результаты некоторых из них приводятся в таблице 1.2. Данные таблицы 1.2. показывают, что подобные измерения производились в широком диапазоне температур, с использованием достаточно чистых образцов. Сведения об определении параметра кристаллической решетки или ЛКТР изотопно модифицированного железа отсутствуют.

#### 1.2. Методы получения особо чистого железа.

Влияние примесного состава на свойства железа освещается достаточно широко. Наиболее типичными примесными элементами в железе являются углерод в форме графита или цементита, оксид кремния, металлы, такие как алюминий, кобальт, медь магний, марганец, никель в оксидной, сульфидной, фосфатной форме. Увеличение содержания примесей очень сильно влияет на структурно-чувствительные свойства материалов. магнитомягких Газообразующие примеси (C, O, N), создающие напряжение в кристаллической решетке железа, являются наиболее вредными. Согласно работе [29], превышение содержания примесей углерода, кислорода, азота и серы уровней 0.007, 0.01, 0.001 и 0.02 % соответственно, существенно сказываются на качестве материала. Железо высокой степени чистоты имеет заметное отличие в ряде механических свойств, в частности уменьшается микротвердость, снижаются пределы текучести и прочности [30]. В работе [31] рассматривается влияние примеси углерода на кристаллическую решетку железа, формирование вследствие этого дефектов, перераспределение примеси и формирование обогащенных углеродом кластеров.

На рис. 1.2, 1.3 представлены фазовые диаграммы наиболее важных примесей в железе.

15



Рис. 1.2. Фазовая диаграмма железо – углерод.

Примесь углерода начинает проявляться в свойствах железа уже при содержании 2×10<sup>-2</sup> масс. %. Согласно работе [32], растворенный в железе углерод вклинивается в пустоты кристаллической решетки железа, тем самым искажая ее вдоль одной из осей. Таким образом, решетка меняет свой тип на объемноцентрированную тетрагональную с параметрами:

$$c = \frac{4r_{Fe}}{\sqrt{3}} + \left(\frac{\left(2(r_{Fe} + r_{C}) - 4r_{Fe}/\sqrt{3}\right)}{40}\right)X_{C}$$
(1.10)

$$a = \frac{4r_{Fe}}{\sqrt{3}} - \left(\frac{\left(4r_{Fe}/\sqrt{3} - \sqrt{2}(r_{Fe} + r_{C})\right)}{40}\right) X_{C}$$
(1.11),

где r<sub>Fe</sub> и r<sub>C</sub> – радиус атомов железа и углерода соответственно, X<sub>C</sub> – количество атомов углерода на 100 атомов железа.

Примесь кислорода в железе, как и примесь углерода, является примесью внедрения. Примеси этого типа затрудняют процесс перемагничивания материала

образца и процесс разворота доменов намагничивания. В [33] приводится следующая эмпирическая формула для оценки влияния примесей в железе на коэрцитивную силу – значение напряженности магнитного поля, необоходимое для полного размагничивания вещества:

$$H_c = A \times C_{nv} \tag{1.12}$$

где H<sub>c</sub> – коэрцитивная сила, C<sub>пр</sub> – концентрация примеси, масс. %, A – коэффициент, равный 39 для углерода и 2.5 для кислорода. Кроме того, наличие в железе кислорода повышает его склонность к межкристаллитной коррозии [34].



Рис. 1.3. Фазовая диаграмма железо – никель.

Примесь никеля на уровне более 7 ат. % при комнатной температуре и меньших концентрациях при более высоких температурах стабилизирует немагнитую γ-фазу железа, что оказывает влияние на магнитные свойства

вещества и вносит существенную погрешность при определении постоянных кристаллической решетки и коэффициентов теплового расширения.

Таким образом, примеси в железе даже в небольшом количестве оказывают существенное влияние на его физические свойства.

Основными методами очистки железа от примесей являются зонная плавка, вакуумная дистилляция металлического железа, электрохимический метод и карбонильный метод.

## 1.2.1. Зонная плавка

Зонная плавка, или зонная кристаллизация – известный метод получения твердых материалов высокой чистоты, находящий применение для очистки металлов, сплавов и полупроводниковых материалов. Глубина очистки данным методом характеризуется эффективным коэффициентом распределения К<sub>эф</sub>, вычисляемому по формуле:

$$K_{_{9\phi}} = \frac{K_{_0}}{K_{_0} + (1 - K_{_0})e^{-v\delta/D}}$$
(1.13)

где  $K_0$  – равновесный коэффициент распределения примеси, v – скорость перемещения жидкой зоны,  $\delta$  – толщина диффузионного слоя, D – коэффициент диффузии для данной примеси.

Согласно [35] большинство характерных для железа примесей концентрируются в жидкой фазе, что позволяет сделать вывод о возможности очистки железа данным методом. Это находит экспериментальное подтверждение в [36-42].

В [39] исследована зависимость содержания углерода в железе от скорости и количества проходов жидкой зоны. Показано, что содержание примеси 10<sup>-5</sup> масс. % достигается в 75% длины образца при 8 проходах со скоростью 80 мм/ч при начальном содержании углерода на уровне 0.02 масс.%. Определены равновесный и эффективный коэффициенты распределения углерода в железе, зависимость эффективного коэффициента распределения от скорости прохода зоны. В работе [36] рассматривается очистка от примесей Mn, P, C, S, N, и О. Показано, что эти примеси частично удаляются через паровую фазу.

В [41] показано влияние атмосферы водорода на очистку образца от серы. Установлено, что бо́льшая часть серы в атмосфере водорода превращается в сероводород и удаляется в газовой фазе. Концентрация серы в последней зоне образца, проплавленного в водороде в 4 раза меньше, чем в случае образца, проплавленного в атмосфере аргона.

#### 1.2.2. Электрохимический метод

Двумя основными категориями электрохимической очистки железа являются электролиз расплавленных солей и электролиз водных растворов.

Электролиз расплавленных солей эффективно очищает железо от таких примесей, как С, Р, S, Mn, Si, Cu и др. В работе [43] электролизом расплава хлоридов был получен железный порошок чистотой 99.94-99.99%. В качестве электролита выступают расплавы NaCl (х.ч. или ч.д.а.) или NaCl + KCl (1:1) с добавкой FeCl<sub>2</sub>. Электролиз проводится при плотности тока 0.1-0.4 A/cm<sup>2</sup> и температуре 760 - 900° С в инертной атмосфере. Материалом анода может служить технически чистое железо, стали, чугуны и др. Итоговая чистота железа зависит от исходного материала. Метод, использованный в работе [43], является модификацией способа, предложенного ранее, по которому железо получалось с использованием электролита, содержащего 30% NaCl, 45% KCl и 25% FeCl<sub>2</sub>. Однако содержание примесей в получаемом таким образом железе в 5-10 раз больше. Авторы [43] связывают это с высокой анодной плотностью тока (1.6 A/cm<sup>2</sup>) и сравнительно бо́льшим содержанием примесей в расплавленном хлориде железа.

При электролизе водных растворов применяются растворы сульфата или хлорида железа (II). [44] .Анодом, как и в случае электролиза расплавов могут выступать технически чистое железо, чугун, сталь и др.. При электролизе происходит очистка от C, Si, S, Mn, Cr, Ni, Cu и др. В катодном осадке могут присутствовать примеси Ni, Cr и Mn при наличии их солей в растворе. Примеси C, P и Si в получаемом железе являются результатом катафоретического переноса. В процессе осаждения на катоде возможно образование водорода входящего в

твердый раствор и способного к адсорбции на поверхности кристаллов. Удалить эту примесь предлагается длительным отжигом железа в водороде.

При очистке ионообменными смолами эффективно удаляются примеси таких металлов, как Ni, Mo, Cu, Mn, Al [35]. Предложен метод получения железа с концентрацией никеля до  $<10^{-4}$  % при совместной реализации процессов ионного обмена и электролиза. Анодная и катодная часть разделена смолой Wofatit У20, поглощающей ионы никеля, в результате чего в катодное пространство поступает раствор с  $<4-10^{-5}$ % Ni.

## 1.2.3. Вакуумная дистилляция металла.

Метод вакуумной дистилляции основан на различии парциальных давлений пара основного металла и примесей. Теория и условия разделения металлов при вакуумной дистилляции подробно описываются в ряде статей и монографий [45-47].

Очистку железа методом вакуумной дистилляции при давлении  $10^{-5} - 10^{-6}$  мм рт. ст. рассматривается в работе [47]. Испарение металла производилось в тиглях, изготовленных из оксида алюминия. Очищенное железо осаждалось на колонке, покрытой технически чистым железом с внутренней стороны.. Температура испарения железа составляла 1580°С, температура конденсации 1300°С в верхней части колонки и 1100°С в нижней части колонки. Температуры конденсации на колонке подобраны с таким расчетом, чтобы конденсировались только пары железа, а примеси оставались в паровой фазе. Очистка методом вакуумной дистилляции снижает содержание таких примесей, как Mn, Mg, Cu, Si, P, N, O и C.

#### 1.2.4. Карбонильный метод.

Первые работы по реализации карбонил-процесса датируются 20 годами XX века [48-50], однако различные усовершенствования и практические модификации предлагаются и в наши дни [51-56].

Наиболее простой способ получения пентакарбонила железа заключается в его прямом синтезе из железа и монооксида углерода (1.8). Катализатором этого процесса является сера [51] или сульфиды щелочных металлов.[57]

Как видно из уравнения реакции синтеза, процесс идет со снижением объема газовой фазы, В соответствии с принципом Ле Шателье данный процесс необходимо проводить при повышенном давлении монооксида углерода, что подтверждается экспериментальными данными [51,58]. Реакция является экзотермической, энтальпия реакции, согласно [9] составляет -226.92 кДж/моль.

Изменение свободной энергии реакции образования карбонила, согласно [59] можно рассчитать по формуле:

$$\Delta G_{\rm T}^{\,\circ} = 9000-23.83{\rm T} \tag{1.14}$$

Более точно эту величину можно рассчитать по следующему выражению [60]:

 $\Delta G^{o}_{T}$ = -46200-4.38TlgT-5.06·10<sup>-3</sup>T<sup>2</sup>+2.18·10<sup>-6</sup>T<sup>3</sup>+2.4·10<sup>5</sup>T<sup>-1</sup>+ 123T (1.15) Исходя из этих данных в [60] константа равновесия данной реакции определяется следующим образом:

$$lgK_{p}^{o}=20087/T+1.9lgT+2.2\cdot10^{-3}T-9.5\cdot10^{-7}T^{2}-105T^{-2}-53.5.$$
 (1.16)

Расчеты по этому уравнению [51] показывают, что выход пентакарбонила железа хоть и повышается при повышении давления, но температура оказывает на него сравнительно большее влияние.

Зависимость выхода пентакарбонила железа от давления также определяется в [51]:

$$K_{p} = \frac{x(1-4x)^{4}}{(1-5x)^{5}} p^{-4}, \qquad (1.17)$$

где *х*-выход пентакарбонила железа. Исходя из расчетов по этим уравнениям, синтез пентакарбонила железа с выходом 80 - 95% можно проводить при 100- $150^{\circ}$ C и давлении до 25 атм. Однако, на практике, поверхность сырьевого железа оказывается довольно часто загрязнена оксидами железа, в связи с чем синтез пентакарбонила железа затрудняется. Поэтому в промышленности в основном используются следующие параметры[7, 51]:180 -  $200^{\circ}$ C и 50 – 100 атм.

В исследованиях, проводимых в работе [52] предлагаются весьма мягкие условия для синтеза пентакарбонила железа – менее 6.2 атм и 110°С, при которых выход составляет 80%. Также данные о синтезе пентакарбонила железа при низких температуре и давлении приведены в [53]. При таких условиях синтез может проводиться в аппаратуре, не содержащей в своей конструкции металлов, например, в кварцевых ампулах, что является благоприятным для работы с изотопно обогащенными материалами.

В [54, 61-63] имеются данные по равновесным температурам, давлениям, концентрации карбонила в реакционной смеси, а также экспериментально найденным константам равновесия Эти данные приведены в таблице 1.3.

**Таблица 1.3.** Значения равновесной концентрации пентакарбонила железа, экспериментальным и рассчитанным значениям константы равновесия реакции синтеза при различных значениях температуры и давления.

	Равновесное	Равновесная	
Равновесная	давление	концентрация	Экспериментальные значения
температура, <sup>0</sup> С	монооксида	пентакарбонила	константы равновесия
	углерода, бар	железа, % об.	
60	0.69	22.4	0.86
80	1.47	21.8	20.1
160	38.83	9.0	$2.4 \cdot 10^7$
200	132.68	5.7	$5.5 \cdot 10^9$

Из данных таблицы 1.3 следует, что равновесная концентрация пентакарбонила железа составляет около 22 % об., она может быть достигнута уже при 80°С и небольшом избыточном давлении, при более высоких температурах синтез карбонила происходит значительно быстрее, но степень превращения в реакторах закрытого типа существенно снижается.

Исследования кинетики синтеза пентакарбонила железа немногочисленны. В таблице 1.4 [51] приводятся данные по зависимости времени синтеза от ряда технологических параметров (температуры, давления и объемной скорости газа). Можно отметить, что при более высоких скоростях потока газа реакция проходит значительно быстрее. **Таблица 1.4.** Зависимость продолжительности синтеза пентакарбонила железа от различных технологических параметров проведения процесса (степень превращения железа 90%).

Температура, <sup>0</sup> С	Давление, атм	Объемная скорость газа, м <sup>3</sup> /ч	Время,ч
119	10	1.6	10.0
119	10	3.6	8.0
119	10	8.0	5.0
144	25	2.0	5.0
144	25	4.0	4.5
173	50	3.6	3.3
173	50	8.6	2.1

В таблице 1.5 [60] приводятся данные по влиянию температуры, давления и исходного сырья на степень превращения железа.

**Таблица 1.5.** Степень превращения железа по реакции синтеза пентакарбонила при различных температуре, давлении и типе сырья.

		Степень превраш	ения железа, %/ч
Давление, атм	Температура, <sup>0</sup> С	Технически чистое	<b>Жанара и и а</b>
		железо	ения железа, %/ч Железо ч.д.а. 0.86 0.65 0.65 0.420 1.250 1.600 3.980
50	100	0.036	
50	100	0.058	
50	150	0.160	0.86
50	150		0.65
50	200	0.390	
50	200	0.280	
100	100		0.420
100	150		1.250
100	150		1.600
100	200		3.980
150	100	0.090	
150	100	0.170	
200	100	0.160	

Помимо этого, в [51] определены порядок реакции при температуре 100-150°С и энергия активации процесса при давлении 50 и 100 атм. Порядок реакции оказался равен 0.96±0.30 как в случае технически чистого железа, так и для

железа марки ч.д.а. Энергия активации процесса при давлении 50 атм составила 27.2±6.7кДж/моль, при давлении 100 атм – 33.5±2.9 кДж/моль.

Еще одним важным моментом при синтезе карбонила железа является способность металлического железа к катализу реакции Белла-Будуара – диспропорционирования монооксида углерода:

$$2CO \rightleftharpoons CO_2 + C \tag{1.18}$$

Образующийся углерод затрудняет доступ монооксида к металлу, диоксид углерода снижает его концентрацию. Совместно эти явления приводят к значиельному снижению выхода карбонила.

В [65] приводится формула для расчета оптимального давления монооксида углерода при синтезе карбонилов:

$$p = \sqrt[5]{K_p p + p} \tag{1.19},$$

где K<sub>p</sub> – константа равновесия реакции, р – давление насыщенного пара карбонила, р' – фактическое давление пара карбонила, которое можно определить из формулы:

$$\ln\left(\frac{p}{c}\right) = \ln\left(\frac{p}{c}\right) + \frac{9}{128}\left(\frac{pT_{\kappa p}}{p_{\kappa p}T}\right)\left(1 - 6\frac{T_{\kappa p}}{T^2}\right)$$
(1.20),

с – летучесть карбонила.

Согласно [66], синтез пентакарбонила железа возможен также из оксида железа(III). Для этого необходима температура 225°С и давление 1250 – 2000 атм.

Для очистки  $Fe(CO)_5$  от примесей оксидов углерода известен метод откачивания газовой фазы над охлажденным до температуры плавления веществом [67]. Этим способом возможно существенно (на несколько порядков) снизить содержание растворённых в карбониле газов. Давление в аппарате после откачивания будет определяться давлением пара  $Fe(CO)_5$ , поэтому дальнейшая очистка дистилляцией может проводиться при более низких температурах.

Для очистки от ряда примесей, среди которых кислород, водяные пары, оксиды углерода в патенте [68] предлагается использовать обработанные водородом сплавы циркония и титана с переходными металлами, в качестве которых могут выступать хром, марганец, железо, кобальт, никель, ванадий. Этот метод позволяет снизить содержание данного вида примесей на 1 – 2 порядка.

При отделении карбонила никеля от других карбонилов применяется способ отдувки его паров при помощи газа-носителя, в качестве которого находят применение инертные газы или монооксид углерода. Карбонил кобальта может быть отделён от других карбонилов путём выделения твёрдого комплексного соединения, образующегося при реакции с безводным аммиаком, аминами, ацетонитрилом [69]. Эти методы весьма эффективны при очистке от одной определенной примеси, но высокой степени чистоты по остальным примесям добиться не удается.

Основные методы очистки пентакарбонила железа – однократная дистилляция и ректификация при пониженном давлении или в атмосфере инертного газа. По имеющимся в литературе данным дистилляция является эффективным методом очистки от большинства примесей углеводородов, а также от ряда карбонилов металлов. В [8-10, 70-72] содержание примесей в продукте не приводится, [11] 0 чистоте карбонила, полученного В В результате трехступенчатой фракционной дистилляции, судили по температуре кипения (интервал 102.9 – 103.1°C). В [12] сообщено о получении пентакарбонила железа с содержанием Ni на уровне 8·10<sup>-3</sup> масс.%. В [73] указано, что содержание примесей карбонилобразующих металлов и серы по результатам двухкратной дистилляции находится ниже пределов обнаружения. Литературные данные о содержании примесей в железе, полученном разложением пентакарбонила железа, очищенного ректификацией, ограничены. В [74] имеется информация о коэффициентах разделения для примесей тетракарбонила никеля и октакарбонила дикобальта. Согласно этой работе, они равны 3.04 и 23.8 соответственно. Однако, авторы [74] отмечают, что в ходе проведения эксперимента для определения этих величин имело место частичное разложение карбонилов. Данное наблюдение позволяет предположить, что кобальт концентрировался в тяжелой фракции не в форме карбонила, а в форме продукта его термораспада – частиц металлического кобальта.

Метод получения порошкового карбонильного железа из пентакарбонила железа основан на реакции его термического разложения:

$$Fe(CO)_5 \rightarrow Fe + 5CO. \tag{1.21}$$

Реакция протекает по сложному механизму [3], с которым можно ознакомиться на рис. 1.4.



**Рис. 1.4.** Возможные пути протекания реакции разложения пентакарбонила железа.

Данная схема показывает, что реакция протекает с промежуточным образованием многоатомных карбонилов, из которых относительно стабильными являются нонакарбонил дижелеза Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> и додекакарбонил трижелеза – Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>.

Для предотвращения загрязнения продукта реакции примесями оксидов, карбидов и углерода реакция проводится в присутствии восстановителя. В промышленных аппаратах для этой цели используется аммиак, для получения образцов с высокими требованиями к чистоте в качестве восстановителя применяется водород. Частицы железа, образующиеся в процессе термического разложения, обычно имеют вид сферических частиц диаметром менее 10 мкм [75]. Из данных, приводимых в [51]следует, что температура начала заметного разложения пентакарбонила железа равна 129-130°С. Помимо основной реакции разложения, протекают следующие побочные реакции:

$$15Fe + 4CO \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4Fe_3C \tag{1.22}$$

$$3Fe+2CO \rightleftharpoons Fe_3C+CO_2$$
 (1.23)

$$3Fe+2CO_2 \rightleftarrows Fe_3O_4+2C$$
 (1.24)

$$Fe_{3}O_{4}+4H_{2} \rightleftharpoons 3Fe+4H_{2}O \qquad (1.25)$$

$$C+2H_2 \rightleftarrows CH_4 \tag{1.26}$$

В случае применения в качестве восстановителя аммиака водород образуется по следующим реакциям:

$$8Fe+2NH_3 \rightleftharpoons 2Fe_4N+3H_2 \tag{1.27}$$

$$2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2 \qquad .(1.28)$$

Также могут иметь место следующие реакции:

$$3Fe+4CO \rightleftharpoons Fe_3O_4+4C$$
 (1.29)

$$3Fe+4CO_2 \rightleftharpoons Fe_3O_4+4CO$$
 (1.30)

$$Fe_{3}O_{4}+4CO \rightleftharpoons 3Fe+4CO_{2} \tag{1.31}$$

$$Fe_{3}O_{4}+6CO \rightleftharpoons Fe_{3}C+5CO_{2}$$
(1.32)

$$Fe_3C \rightleftarrows 3Fe+C \tag{1.33}$$

$$2CO \rightleftharpoons C + CO_2 \tag{1.34}$$

$$CO+H_2 \rightleftarrows C+H_2O \tag{1.35}$$

$$2CO+2H_2 \rightleftarrows CH_4 + CO_2 \tag{1.36}$$

$$CO+3H_2 \rightleftarrows CH_4 + H_2O \tag{1.37}$$

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2 O \tag{1.38}$$

$$CO_2 + 2H_2 \rightleftharpoons C + 2H_2O \tag{1.39}$$

$$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O \tag{1.40},$$

однако на практике со значимой глубиной превращения не протекают.

На основании этого можно сделать вывод, что основными примесями в карбонильном железе являются углерод и кислород в форме карбида Fe<sub>3</sub>C и оксида Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> соответственно. Содержание примесей этих элементов (а также

примеси азота в форме нитрида железа  $Fe_4N$  в случае использования аммиака в качестве восстановителя) обычно находится на уровне  $10^{-1}$  % масс., остальных же примесей -  $10^{-3}$  % масс. и менее[76].

Если считать процесс термического разложения пентакарбонила железа необратимой гетерогенной реакцией первого порядка, то константа скорости данной реакции, согласно [77] имеет вид:

$$k = n_0 \frac{RT}{pV} ((\beta - 1)\ln(1 - x) + \beta x)$$
(1.41),

где  $n_0$  – количество пентакарбонила железа, поступающего в объем реактора в единицу времени, моль/с; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); p – давление в реакторе, Па; V – объем реактора, м<sup>3</sup>, х – доля прореагировавшего пентакарбонила железа,  $\beta$ =1-6/n<sub>0</sub>х.

Экспериментальное изучение кинетики разложения пентакарбонила железа проводится в [78]. Авторами отмечается, что при температурах до 200<sup>o</sup>C процесс протекает в кинетическом режиме, а при температурах свыше 200<sup>o</sup>C скорость реакции лимитируется процессами диффузии. Также в работе [78] получены следующие значения энергий активации для процессов, протекающих в ходе проведения разложения: энергия активации химической реакции  $E_0$ =84.5 кДж/моль; энергия активации процесса адсорбции пентакарбонила железа  $E_a$ =20.1 кДж/моль; энергия активации процесса десорбции монооксида углерода  $E_r$ =90.0 кДж/моль.

В работах [79, 80] изучался рост тонкого оксидного слоя на поверхности зерен и пленок железа, образующихся на золотой подложке. Согласно этим источникам, процесс роста поверхностного слоя оксида на железе интенсивно протекает при температуре выше 300°С, при этом эпитаксиальный слой оксида впоследствии восстанавливается водородом сложнее.

Если проводить термическое разложение в среде кислородсодержащих соединений, то вместо частиц металлического железа будут образовываться частицы оксидов, например, в случае разложения в среде кислорода образуются частицы оксида Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, в присутствии диоксида углерода, обладающего

значительно меньшими окислительными свойствами – смесь оксида Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и металлического железа [81].

Процесс разложения пентакарбонила железа можно использовать в целях изучения морфологии поверхности материала. Например, таким образом в [82,83] исследовались свойства терморасширенного графита марки Графойл.

Разложение пентакарбонила железа можно проводить лазерным нагревом. В ряде работ [9,84] для этих целей используются нагревающие ИК-лазеры, в других же [85,86] разложение происходит за счет реакции фотолитического разложения. Метод является наиболее подходящим для наращивания пленок железа заданной толщины на поглощающих излучение лазера подложках. Авторы [9] исследовали влияние времени облучения участка кварцевой стенки аппарата на толщину пленки железа и скорость ее роста. Установлено, что наибольшая скорость роста наблюдается в начальный момент времени, а при достижении пленкой толщины 50 нм она практически перестает расти. Авторы [9] связывают это с тем, что зеркальная поверхность образующейся железной пленки отражает большую часть лазерного излучения, вследствие чего дальнейшего нагревания не происходит.

Еще одним способом получения железа в виде пленки из его карбонила является процесс, индуцируемый воздействием электронного луча[84,85]. Согласно [86], в этом случае разложение проводится при температурах порядка 45 К, что позволяет получать металлические покрытия на материалах, способных к плавлению или разрушению при обычных температурах разложения, например пленках из органических материалов.

Авторы [87] подвергали пентакарбонил железа разложению в декалине с целью получения ферромагнитной жидкости. В результате была получена жидкость, содержащая частицы металла аморфного строения, обладающие повышенной стойкостью к окислению кислородом воздуха.

В [88] проводилось исследование разложения пентакарбонила железа под действием ультразвука. В результате трехчасового воздействия ультразвука с частотой 20 кГц и удельной мощностью 100 Вт/см<sup>2</sup> при температуре 0<sup>0</sup>С в инертной атмосфере были получены образец железа с содержанием углерода на

уровне 3% масс., кислорода – на уровне 1% масс. Образец, как и в случае [87], представлял собой порошок аморфного металла(т.н. металлического стекла).

Для повышения скорости разложения пентакарбонила железа при температурах порядка 250 – 400°С авторами [89] предлагается использовать в качестве модификатора 1,2,3,4,5 – пентаметилциклопентадиен. В данном случае между веществами могут протекать следующие реакции:

1. Образование бис-(1,2,3,4,5 – пентаметилциклопентадиен)илжелеза:

$$Fe+2C_{10}H_{16} \rightarrow Fe(C_{10}H_{15})_2 + H_2$$
 (1.42).

2. Взаимодействие пентакарбонила железа с пентаметилциклопентадиеном:

$$2Fe(CO)_5 + 2C_{10}H_{16} \rightarrow (C_{10}H_{15})_2Fe_2(CO)_4 + H_2 + 6CO$$
 (1.43).

 Разложение бис - (μ – карбонил – карбонил - η пентаметилциклопентадиенилжелеза:

$$(C_{10}H_{15})_2Fe_2(CO)_4 \rightarrow 4CO + Fe + Fe(C_{10}H_{15})_2$$
 (1.44).

Согласно результатам этой работы, скорость разложения в присутствии 1,2,3,4,5 – пентаметилциклопентадиена возрастает на порядок.

Имеются и теоретические работы, посвященные изучению процесса разложения пентакарбонила железа. В [90] представлены результаты математического моделирования процесса разложения пентакарбонила железа в турбулентном потоке. Получены схемы потоков в реакторе, показано, что основная часть карбонила разлагается на входе в нагретую зону реактора, где пары карбонила встречаются с потоком горячего газа. Показано, что размер частиц карбонильного железа практически линейно возрастает в зависимости от их времени пребывания в реакторе. При заданной геометрии аппарата и температуре нагревателя получено распределение частиц железа по размерам.

## 1.2.5. Содержание примесей в железе, очищенном разными способами.

Содержание основных примесей в железе, очищенном разными способами, приводится в таблице 1.6.

**Таблица 1.6**. Содержание наиболее распространенных примесей в железе, очищенном разными методами. [91] – зонная плавка, [92] – зонная плавка с последующим отжигом в атмосфере водорода, [93] – вакуумная дистилляция железа, [94] – очистка карбонильным методом.

Источник	[91]	[92]	[93]	[94]				
Элемент		Содержание, масс %						
С	<1.10-7	$\leq 1.10^{-8}$	1.10-3	9·10 <sup>-2</sup>				
N	<1.10-7	$\leq 1.10^{-8}$	<1.10-3	$2 \cdot 10^{-4}$				
0	$1 \cdot 10^{-5}$	$\leq 1.10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	8·10 <sup>-1</sup>				
Al	$5 \cdot 10^{-5}$	5.10-5	3.10-4	<5.10-4				
Mg	5.10-5	5.10-5	-	<2.10-5				
Mn	$1 \cdot 10^{-4}$	1.10-4	1.10-4	<1.10-4				
Р	<1.10-4	<1.10-4	-	$7.10^{-4}$				
S	<1.10-5	<1.10-5	-	-				
Si	$1.10^{-5}$	1.10-5	2.10-3	1.5.10-3				
Ni	-	-	$2 \cdot 10^{-2}$	<1.10-4				
Cu	-	-	$4 \cdot 10^{-3}$	<5.10-5				
Со	-	-	8·10 <sup>-3</sup>	<2.10-5				

Примечание: в работах [91] и [92] примеси Al, Mg, Mn, P, S, Si определялись масс-спектрометрическим методом, О – активационным методом, С – по содержанию радиоактивных изотопов (<sup>14</sup>C), N – кондуктометрическим методом. В работе [93] примесь С определялась активационным методом, карбонильного железа [94] - методом лазерной масс-спектрометрии.

Из данных таблицы 1.6 видно, что зонная плавка является наиболее эффективным методом очистки от примесей углерода, кислорода, азота и кремния, карбонильный метод эффективен при очистке от примесей переходных элементов.

## 1.3.Методы получения изотопно обогащенного железа.

Для изотопного обогащения пентакарбонил железа подвергается газовому центрифугированию[55,56]. Данные по изотопному составу образцов железа, получаемых по данному методу на ПО «Электрохимический завод» (г. Зеленогорск), приведены в таблице 1.7. Кроме того, этим методом можно обогащать и извлекать и радиоактивные изотопы железа. Например, на этом же предприятии, согласно [56], удается выделять изотоп <sup>55</sup>Fe с примерной степенью извлечения 80% и максимальным обогащением 40% по этому изотопу.

В [52] показано, что содержание изотопов в жидкой и паровой фазе несколько отличается. В частности, установлено, что коэффициент разделения пары изотопов <sup>56</sup>Fe – <sup>54</sup>Fe составляет 1.00009±0.00010 при чистоте карбонила 99.5%, и 1.00008±0.00004 при чистоте 99.999%. Для пары изотопов <sup>57</sup>Fe – <sup>54</sup>Fe эти коэффициенты равны 1.00014±0.00012 и 1.00012±0.00008 соответственно.

**Таблица 1.7.** Изотопное обогащение железа для различных природных изотопов.

Изотоп	54	56	57	58
Результаты обогащения	99.9	99.999	99	99.9

Для изотопного обогащения железа, как и любого другого элемента, необходимо перевести его в форму газообразного или жидкого химического соединения. Это соединение должно быть достаточно стабильным, сравнительно легко разлагаться до железа и вносить минимальное количество загрязняющих продукт примесей других элементов. Помимо упомянутого в пункте 1.2.4 пентакарбонила железа, заданным условиям удовлетворяют хлориды [95-99], иодиды [97, 100-102] и карбонилиодиды[103-105], тетракис(трифенилфосфин)железо [106]. Однако работ, в которых эти соединения применяются для изотопного обогащения, в литературе найти не удалось. Вероятно это связано с сравнительно более высокими температурами кипения (от ~300°С для карбонилиодида и тетракис(трифенилфосфин)железа).

#### 1.4. Влияние изотопного состава железа на его свойства.

В материалах, состоящих из различных изотопов одного и того же элемента, наблюдаются изотопные эффекты, связанные с различием физических и физикохимических свойств и обусловленные различием масс изотопов. Например, различие в оптических спектрах изотопов называют изотопическим сдвигом; различие в магнитных свойствах свидетельствует о магнитном изотопном эффекте; различие в удельных зарядах ионов, в давлениях насыщенного пара, в коэффициентах диффузии и термодиффузии, теплоемкости, теплопроводности, теплотах испарения и плавления, температурах кипения, плавления, фазовых переходов обусловливает термодинамический изотопный эффект; различие в скоростях протекания химических реакций изотопных соединений приводит к кинетическому изотопному эффекту.

В качестве примеров проявления изотопного эффекта в свойствах вещества можно привести повышенные значения температур плавления и кипения тяжелой воды [107], снижение температуры плавления германия при увеличении массы изотопа [108], различие в значениях параметра кристаллической решетки и коэффициента теплового линейного расширения для лития и никеля [109,110], сдвиг бесфононной линии в спектрах поглощения синтетических алмазов, содержащих примесь различных изотопов никеля [111], различие в температуре <sup>80</sup>Se И обогащенным по изотопу кристаллизации между природным стеклообразным селеном [112], температуры перехода соединений FeSe<sub>1-х</sub>, SmFeAsO, BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>,  $SmFeAsO_{0.85}F_{0.15}$ ,  $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ В сверхпроводящее состояние [113-115] и многие другие явления.

Физические свойства твердых веществ в той или иной степени зависят от изотопного состава. Вследствие случайного распределения различных изотопов в кристаллической решетке вещества образуются дефекты, приводящие к изотопическому беспорядку [7,116], который количественно характеризуется параметром изотопического беспорядка

$$g = \sum_{i} c_{i} \left( \frac{\Delta M_{i}}{M_{cp}} \right)^{2}$$
(1.45),

где *g* – параметр (мера) изотопического беспорядка, *c<sub>i</sub>* и *M<sub>i</sub>* – концентрация и масса i-го изотопа, *M<sub>cp</sub>* – средняя масса атомов, входящих в состав изотопной композиции. Влияние изотопического беспорядка на свойства вещества подтверждается в экспериментальных работах [117-121].

В литературе приводятся немногочисленные сведения о различии свойств изотопов железа несмотря на то, что железо и его сплавы являются самыми распространенными металлическими конструкционными материалами. В [122] изучались процессы окисления образцов железа естественного изотопного состава и обогащенного изотопом <sup>57</sup>Fe (95.1 %). По данным рентгенофлуоресцентного анализа содержание кислорода на поверхности <sup>57</sup>Fe оказалось ниже предела обнаружения метода, в то время как в образцах природного железа оно составило 10-13%. Вероятной причиной различного поведения процессов окисления авторы [122] связывают с различием спинов магнитных моментов ядер изотопов <sup>56</sup>Fe и <sup>57</sup>Fe [123].

Также можно отметить, что из сравнения общей энергии колебаний кристаллической решетки материалов с различным изотопическим составом [7] следует, что параметр кристаллической решетки легкого изотопа должен быть больше, чем в случае тяжелого, а коэффициент теплового расширения легкого изотопа, наоборот, должен быть меньше, при этом различие в значениях коэффициента теплового расширения увеличивается при уменьшении температуры.

свойства Вопрос влияния ИЗОТОПНОГО состава на железа должен рассматриваться неотрывно от примесного состава, В частности должно контролироваться и минимизироваться содержание таких примесей, как рассмотренные в п. 1.1.2 примеси углерода и кислорода и никеля (как характерных для карбонильного метода изотопного разделения), а также примесей таких элементов, как азот, сера, фосфор и марганец.

## 1.5. Выводы

Для сравнения свойств изотопных разновидностей железа необходимо получение образцов чистого железа. Содержание примесей в этих образцах не должно значительно отличаться. Ни один отдельно взятый метод очистки железа не позволяет обеспечить достаточную чистоту железа. Наиболее эффективным способом получения чистого изотопно обогащенного железа является комбинация карбонил-процесса, дистилляционной очистки пентакарбонила железа и зонной плавки или рафинирования полученного порошка в потоке водорода. На стадии синтеза пентакарбонила отделяются примеси элементов, не способных к образованию карбонильных соединений. На стадии дистилляции удаляются примеси переходных металлов. Зонная плавка и/или рафинирование помогает избавиться от примесей углерода и кислорода, остающихся в железе после разложения карбонила.

Поведение большинства идентифицируемых примесей в ходе дистилляции пентакарбонила железа изучено недостаточно. Имеется информация о наличии примесей переходных элементов в карбонильной форме, однако практически отсутствует информация о значениях коэффициентов разделения жидкость-пар для этих примесей.

Вклад изотопного состава в свойства железа малоизучен прежде всего по причине высокого содержания примесей в карбонильном железе, получаемом при разделении изотопов железе в форме его пентакарбонила. Поэтому изучение изотопного эффекта в свойствах железа представляет значительный научный интерес.

Таким образом, для изучения зависимости свойств железа от изотопного состава необходимо определить основные группы примесей в железе, выбрать наиболее подходящие методики снижения их концентрации и охарактеризовать поведение примесей при дистилляционной очистке.

35

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА СИНТЕЗА И РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕНТАКАРБОНИЛА ЖЕЛЕЗА.

Синтез пентакарбонила железа и его последующее разложение являются основными стадиями карбонил-процесса. Для получаемого в промышленности карбонильного железа синтез является основной стадией очистки железосодержащего сырья от примесей, не способных образованию К карбонильных соединений, преимущественно серы, фосфора и кремния. При разложении добавкой восстановителей в реакционную смесь возможно частично удалить примеси углерода и кислорода. Получаемый карбонильным методом порошок железа считается наиболее чистым среди получаемых промышленным способом продуктов металлического железа. Согласно данным, приведенным в [35], наиболее чистое карбонильное железо содержит <5×10<sup>-3</sup> масс.% углерода,  $<4\times10^{-3}$  масс.% азота,  $1\times10^{-4}$  масс. % алюминия,  $<5\times10^{-4}$  масс. % кальция,  $5\times10^{-4}$ масс. % кремния, <1×10<sup>-4</sup> масс. % кобальта, 1×10<sup>-4</sup> масс. % магния, 1×10<sup>-4</sup> масс. % меди,  $5 \times 10^{-5}$  масс. % марганца,  $\leq 3 \times 10^{-2}$  масс. % никеля,  $< 1 \times 10^{-4}$  масс. % свинца,  $<3\times10^{-4}$  масс. % хрома,  $<3\times10^{-4}$  масс. % цинка,  $2\times10^{-3}$  масс. % фосфора,  $2\times10^{-3}$ масс. % серы.

## 2.1. Синтез пентакарбонила железа

В литературе встречаются два основных варианта реализации установок синтеза пентакарбонила железа. В первом из них [54, 61-63] синтез происходит в периодическом режиме. В закрытый реактор с порошком железа подается монооксид углерода под давлением, затем реактор изолируется от остальной установки и нагревается до необходимой температуры. Так как реакция синтеза пентакарбонила железа (1.1) проходит с понижением давления, об окончании протекания процесса можно судить по показаниям манометра, подключенного к реактору. К достоинствам данного метода можно отнести относительно малое число узлов установки, что способствует снижению загрязнения продукта материалом аппаратуры И большей отказоустойчивости оборудования. Основными недостатками являются ограниченный равновесным значением 22%
об. выход пентакарбонила железа и необходимость подвергать поверхность оставшегося железосодержащего сырья восстановлению вследствие образования углерода по реакции Белла-Будуара (1.18) Также можно отметить большие временные затраты при реализации данного способа.

Второй способ [52,53] предполагает непрерывную циркуляцию монооксида углерода в системе, осуществляемую при помощи циркуляционного насоса. Синтезируемый пентакарбонил железа может либо удаляться из потока при помощи конденсатора [52], либо направляться непосредственно в реактор для порошка карбонильного железа [53]. Выход карбонила при получения использовании данной схемы в пересчете на железо может составлять до 80%, кроме того можно отметить высокую производительность установки такого типа. К недостаткам данного типа установок можно отнести возможные потери железа при разложении в нагревающихся узлах установки (к примеру при прохождении более циркуляционного насоса) И сравнительно высокую возможность загрязнения материалом аппаратуры.

На основании вышеизложенного нами была выбрана схема периодического режима работы как более простая в аппаратурном оформлении и способствующая меньшим потерям вещества.

#### 2.1.1. Оборудование и методика эксперимента

Схема установки для проведения процесса синтеза пентакарбонила представлена на рисунке 2.1.

Установка состоит из реактора высокого давления, оборудованного нагревателем сопротивления, газовых линий, манометра, ротаметра, криогенной ловушки и вакуумного насоса. Управление нагревателем осуществляется при помощи лабораторного автотрансформатора Э30/Э378. В реактор загружали мелкодисперсный порошок железа, систему в сборке вакуумировали. Монооксид углерода подавался в систему из баллона, давление в системе контролируется при помощи образцового манометра модели 1227 с классом точности 0.15. Подачу газа прекращали при достижении давления в системе, соответствующего 60

37

атмосферам при температуре синтеза 200°С. В качестве запорной арматуры используются краны Гоффера.



Рис. 2.1. Схема установки для синтеза пентакарбонила железа: 1 – баллон с монооксидом углерода, 2 – реактор с нагревателем сопротивления, 3 – манометр, 4 – криоловушка, 5- сосуд Дьюара, 6 – ротаметр, 7 - краны.

В качестве сырья для получения порошка железа использовался технический сульфат железа марки «б», дополнительно очищенный методом перекристаллизации из водного раствора. Для получения железа к раствору очищенного сульфата железа добавлялся гидроксид аммония с десятипроцентным избытком:

$$FeSO_4 + 2NH_4OH \rightarrow Fe(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$$
(2.1)

Полученный осадок гидроксида железа (II) отфильтровывался и высушивался на воздухе сначала при комнатной температуры, затем в сушильном шкафу при температуре 100°C в течении 30 минут. При этом происходило изменение его окраски с зеленого на бурый вследствие окисления:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 \rightarrow 4FeOOH + 2H_2O \tag{2.2}$$

Полученный метагидроксид железа прокаливался в муфельной печи при температуре 200°С в течении трех часов:

$$2FeOOH \rightarrow Fe_2O_3 + H_2O \tag{2.3}$$

Сухой оксид железа (III) перетирался до состояния мелкого порошка в фарфоровой ступке и подвергался восстановлению в водороде при температуре 400°С в течении 2 часов.

$$Fe_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2Fe + 3H_2O \tag{2.4}$$

Для проведения процесса использовался водород марки 6.0 (ТУ 2114-012-05015259-2016). Данные по его примесному составу согласно паспорту приводятся в таблице 2.1.

Примесь	Содержание, % об.
O <sub>2</sub> +Ar	1.5.10-5
H <sub>2</sub> O	$2.10^{-4}$
CO+CO <sub>2</sub>	1.5.10-5
CH <sub>4</sub>	1.10-5
N <sub>2</sub>	6·10 <sup>-5</sup>

Таблица 2.1. Содержание примесей в водороде.

Железо, полученное таким образом, взаимодействовало с монооксидом углерода по реакции (1.8) в течении 7 часов. Полученная таким образом парогазовая смесь была проанализирована хромато-масс-спектрометрическим методом.

## 2.1.2. Примесный состав полученного пентакарбонила железа

Ранее в работе [124] были представлены результаты анализа промышленного образца пентакарбонила железа, в результате чего было выявлено содержание примесей углеводородов  $C_3 - C_9$  на уровне  $10^{-2} - 10^{-4}$  об. %. Авторы высказывают предположение о технологическом характере этих примесей. Другим вероятным их источником является побочно протекающий процесс их синтеза в реакторе по схеме Фишера-Тропша на железе как катализаторе [125]:

$$nCO_2 + 2nH_2 \rightarrow (-CH_2 - )_n + nH_2O$$
(2.5).

Для определения природы примесей углеводородов в пентакарбониле железа непосредственно перед проведением синтеза реактор заполнялся водородом под небольшим избыточным давлением (~ 1.1 – 1.2 атм).

Результаты анализа паро-газовой смеси в реакторе после синтеза приводятся в таблице 2.2.

**Таблица 2.2.** Состав и содержание газообразующих примесей в парогазовой смеси в реакторе после проведения процесса синтеза пентакарбонила железа.

Основные вещества	CO (+N <sub>2</sub> )	Fe(CO) <sub>5</sub>	
Содержание, ат %	84	11	
Примесь	Содержание, ат. %	Предел обнаружения, ат. %	
O <sub>2</sub>	$(8.6\pm3.1)\cdot10^{-2}$	5.10-5	
Ar	<2.10-5	$2 \cdot 10^{-5}$	
$CO_2$	5.5±1.9	$2 \cdot 10^{-5}$	
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	<3.10-5	$3 \cdot 10^{-5}$	
$n-C_4H_{10}$	<3.10-5	$3 \cdot 10^{-5}$	
$n-C_5H_{12}$	<3.10-5	$3 \cdot 10^{-5}$	
$1-C_5H_{10}$	$< 7 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	
$2-C_5H_{10}$	<3.10-5	$3 \cdot 10^{-5}$	
$2 - C_6 H_{12}$	<5.10-5	$5 \cdot 10^{-5}$	
3-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	<5.10-5	$5 \cdot 10^{-5}$	
n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	$<2.10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	
$2 - C_7 H_{14}$	<9.10-6	9·10 <sup>-6</sup>	
$n-C_8H_{18}$	<8.10-5	8·10 <sup>-5</sup>	
$n-C_9H_{20}$	<6.10-5	6.10-5	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	<2.10-5	$2 \cdot 10^{-5}$	

Результаты анализа, приведенные в табл. 2.2 показывают содержание примесей углеводородов ниже предела обнаружения метода 10<sup>-5</sup> об. % в полученной паро-газовой смеси. Таким образом, протекания побочного процесса синтеза углеводородов не наблюдается, предположение авторов [124] о технологическом характере этих примесей верно.

Таким образом, нами была реализована методика синтеза пентакарбонила железа в периодическом режиме, пентакарбонил железа получен с выходом 11%. Был установлен его примесный состав, показана невозможность протекания побочного процесса синтеза углеводородов в реакционной смеси.

# 2.2. Получение особо чистого железа термическим разложением пентакарбонила железа.

Самым простым способом получения железа из его пентакарбонила является метод, основанный на реакции терморазложения пентакарбонила железа (1.21).

Этот процесс является обратимым, поэтому реакция должна проводиться в строгом температурном режиме при условии постоянного отвода образующегося монооксида углерода. Кроме того, помимо основного процесса в реакционной системе происходит ряд побочных взаимодействий (1.22), (1.23), (1.24).

В результате этих реакций происходит загрязнение получаемого железа примесями углерода, карбида и оксида железа. Для предотвращения образования этих примесей необходима подача восстановителя в реактор в ходе процесса. В качестве восстановителя используется водород, с которым взаимодействие протекает по реакциям (1.25), (1.26). В отличие от используемого в промышленности аммиака, водород не образует при восстановлении веществ, находящихся в условиях процесса в конденсированном состоянии.

Для удаления примесей, образующихся в ходе процесса разложения после проведения процесса терморазложения пентакарбонила железа находит применение высокотемпературный отжиг полученного порошка в токе водорода. При этом имеют место следующие реакции:

$$Fe_{3}O_{4}+H_{2} \rightarrow 3FeO+H_{2}O \qquad (2.7)$$

$$FeO+H_2 \rightarrow Fe+H_2O \tag{2.8}$$

 $Fe_{3}C+2H_{2} \rightarrow 3Fe+CH_{4}$ (2.9)

 $C+2H_2 \rightarrow CH_4 \tag{2.10}$ 

#### 2.2.1. Оборудование и методика проведения эксперимента.

Процесс терморазложения пентакарбонила железа происходит в реакторе, оборудованного нагревателями сопротивления. Управление нагревателями осуществляется при помощи лабораторных автотрансформаторов Э30 и Э378. Реактор снабжен патрубком для отвода газовой смеси из зоны реакции. Подача паров карбонила осуществляется через приваренный к крышке патрубок, крышка закрепляется при помощи фланцевого соединения. Фланцевое соединение изготовлено из стали и снабжено фторопластовой прокладкой во внутренней части. Пары карбонила образуются в барботере, изготовленном из кварцевого стекла, и переносятся газовой смесью азота (газ-носитель) и водорода (восстановитель). Барботер также снабжен нагревателем сопротивления с в виде лабораторного автотрансформатора Э378. управляющим блоком регуляторов расхода газа РРГ-1. Давление в системе контролируется при помощи образцового манометра модели 1227 с классом точности 0.15. В качестве запорной арматуры используются краны Гоффера.

Для проведения процесса использовался водород марки 6.0 (ТУ 2114-012-05015259-2016). Данные по его примесному составу приводились ранее в таблице 2.2.

Для проведения процесса термораспада пентакарбонила железа использовалась следующая методика. В барботер загружался предварительно очищенный дистилляцией пентакарбонил железа. Барботер подогревался до температуры 70 - 80°С при помощи нагревателя с целью интенсификации процесса испарения. Зона разложения карбонила в реакторе нагревалась до 270-280°С. Затем при помощи регуляторов расхода газа устанавливались потоки азота и водорода. Разложение пентакарбонила железа проводилось при следующих скоростях потока газов: азота – 220 мл/мин, водорода – 24 мл/мин. Пары пентакарбонила железа увлекались потоком газов и переносились в рабочую зону реактора. Процесс терморазложения проводился до полного расходования загруженного в барботер пентакарбонила железа. Образующееся в ходе реакции железо было представлено частично металлической пленкой на поверхности

кварцевых стенок реактора, отчасти мелкодисперсным порошком, по внешнему виду сходным с «губкой» или «ватой».

Для удаления примесей углерода, карбида и оксида железа после остановки подачи карбонила в аппарат разложения проводился отжиг полученного порошка железа в токе водорода в течение часа при температуре 350<sup>0</sup>C.

В качестве начальной схемы установки была выбран вариант с горизонтальным расположением реактора и одной температурной зоной. Однако потери продукта в таком реакторе составляли до 85 % от теоретически ожидаемого. Основными причинами этого является, во-первых, прохождение части карбонила при данных потоках газа через зону реакции без разложения; вовторых, часть образующегося порошка железа выносилась из реактора вместе с потоком газов. Для снижения потерь положение реактора было изменено на вертикальное, а в конструкцию реактора была добавлена так называемая «зона дожига», температура которой составляла 290-300°С для предотвращения прохода паров карбонила через реактор без разложения.



**Рис. 2.2.** Ранние варианты аппаратуры для разложения пентакарбонила железа. 1- регуляторы расхода газа, 2-барботер с пентакарбонилом железа, 3- реактор, 4-манометр, 5-краны.

43

С использованием описанной схемы удалось повысить выход продукта до 50–55 %. Дальнейшее модифицирование реактора привело к схеме, представленной на рисунке 2.3. Основными ее отличиями от более ранних схем является пропускание газового потока на выходе из реактора через зону с постоянным магнитным полем, предотвращающим унос частиц железа потоком газа.



**Рис. 2.3.** Схема финального варианта установки для разложения пентакарбонила железа.

1- регуляторы расхода газа, 2-барботер с пентакарбонилом железа, 3-реактор, 4манометр, 5-краны, 6-магнит.

В результате проведенных модернизаций выход продукта был повышен до 70 – 80%.

#### 2.2.2. Содержание примесей в полученном железе.

Для исследования примесного состава полученного железа его спрессованный образец был проанализирован методом лазерной массспектрометрии. Результаты анализа представлены в таблице 2.3.

Примесь	С,% масс.					
	Промышленное	Образец с Выставки-коллекции	Очищенное			
С	$\approx 2 \times 10^{-3}$	<1.4×10 <sup>-2</sup>	$\approx 9 \times 10^{-2}$			
0	$\approx 4 \times 10^{-2}$	< 1.7×10 <sup>-1</sup>	$\approx 8 \times 10^{-1}$			
Ν	$\approx 2 \times 10^{-4}$	<2×10 <sup>-2</sup>	$\approx 2 \times 10^{-4}$			
Na	$< 2 \times 10^{-4}$	<1.5×10 <sup>-4</sup>	$< 2 \times 10^{-5}$			
Mg	$< 2 \times 10^{-4}$	<2.3×10 <sup>-5</sup>	< 2×10 <sup>-5</sup>			
Al	$\approx 5 \times 10^{-3}$	<2.1×10 <sup>-5</sup>	$< 5 \times 10^{-4}$			
Si	6×10 <sup>-1</sup>	<2×10 <sup>-3</sup>	1.5×10 <sup>-3</sup>			
Р	1×10 <sup>-3</sup>	1.1×10 <sup>-4</sup>	7×10 <sup>-4</sup>			
Ca	5×10 <sup>-4</sup>	1.4×10 <sup>-5</sup>	5×10 <sup>-5</sup>			
Ti	6×10 <sup>-3</sup>	<1.2×10 <sup>-5</sup>	$< 4 \times 10^{-5}$			
Cr	1×10 <sup>-4</sup>	1.1×10 <sup>-4</sup>	< 3×10 <sup>-5</sup>			
Mn	$< 1 \times 10^{-4}$	<1×10 <sup>-5</sup>	$< 1 \times 10^{-4}$			
Со	$< 2 \times 10^{-5}$	<9.5×10 <sup>-6</sup>	$< 2 \times 10^{-5}$			
Ni	5×10 <sup>-4</sup>	3.8×10 <sup>-4</sup>	$< 1 \times 10^{-4}$			
Cu	6×10 <sup>-4</sup>	<1.8×10 <sup>-5</sup>	$< 5 \times 10^{-5}$			
Zn	$< 1 \times 10^{-4}$	<2.6×10 <sup>-5</sup>	$< 6 \times 10^{-5}$			
Ga	5×10 <sup>-4</sup>	<2.4×10 <sup>-5</sup>	$< 3 \times 10^{-5}$			
As	$< 4 \times 10^{-5}$	<1.5×10 <sup>-4</sup>	4×10 <sup>-5</sup>			
Se	$\leq 1 \times 10^{-3}$	<7.1×10 <sup>-5</sup>	$\leq 4 \times 10^{-4}$			
Sr	$< 5 \times 10^{-5}$	<6.4×10 <sup>-6</sup>	$< 5 \times 10^{-5}$			
Nb	$< 5 \times 10^{-5}$	<1.8×10 <sup>-5</sup>	$< 5 \times 10^{-5}$			
Ba	$< 1 \times 10^{-4}$	<4.1×10 <sup>-6</sup>	$< 1 \times 10^{-4}$			
Pr	$< 8 \times 10^{-5}$	<2×10 <sup>-5</sup>	$< 8 \times 10^{-5}$			
Nd	$< 2 \times 10^{-4}$	<6.2×10 <sup>-5</sup>	$< 2 \times 10^{-4}$			
W	$< 2 \times 10^{-4}$	<7.3×10 <sup>-5</sup>	$< 2 \times 10^{-4}$			

**Таблица 2.3.** Сравнительное содержание примесей в различных образцах железа.

Из данных этой таблицы следует, что содержание примесей в полученном образце составило: Si - на уровне  $10^{-3}$  масс.%, Mn, Ni, Ba, W -  $<10^{-4}$  масс.%, Ti, Cu, Ca, Na, Mg, Zn, Cr, Co -  $<10^{-5}$  масс.%. Содержание примесей никеля на полпорядка, хрома - на порядок ниже, чем их содержание в образце карбонильного железа, представленном на Выставке-коллекции веществ особой чистоты. Содержание примесей углерода и кислорода находится на сравнительно

высоком уровне: содержание углерода больше, чем в образце промышленного железа в 2 раза, кислорода – на порядок. Это свидетельствует о недостаточной глубине восстановления твердых соединений этих элементов в ходе проведения процесса. Для устранения этого недостатка полученное железо дополнительно отжигалось в потоке водорода.

#### 2.3 Очистка железа от углерода и кислорода.

Из таблицы 2.3 следует, что основными примесями в железе, получаемом карбонильным методом, являются углерод и кислород. Для их удаления наиболее предпочтительным методом является отжиг железа в потоке водорода. При отжиге примеси углерода и кислорода, согласно реакциям 1.30 и 1.27 соответственно переходят в газовую фазу и удаляются из зоны реакции, а образования других примесей в конденсированном состоянии не происходит.

Для проведения очистки порошок карбонильного железа, полученного разложением пентакарбонила железа, помещали в кварцевую трубку. Трубка помещалась в печь и продували водородом. При помощи редуктора установили поток водорода 12-15 мл/мин и проводили нагрев печи до температуры 1100 °C со скоростью 12 К/мин в течение 90 минут. По достижении температуры 1100 °C образцы выдерживались при этой температуре в течение 6 часов.

После отжига образцы охлаждали до комнатной температуры в атмосфере водорода.

Примесный состав порошка до отжига соответствует приведенному в таблице 2.3. для очищенного железа. Примесный состав после отжига приводится в таблице 2.4.

Из таблицы 2.4 видно, что в результате отжига содержание примесей углерода и кислорода снижено на 2-3 порядка, содержание остальных примесей (кроме примеси кремния, входящего в состав кварцевой опорной трубы) не претерпело значимых изменений.

Примесь	Содержание, масс. %
С	<4.10-4
0	3.10-3
N	1.10-4
Na	<2.10-5
Mg	<2.10-5
Al	<5.10-4
Si	$4 \cdot 10^{-3}$
Р	$5 \cdot 10^{-4}$
Ca	<4.10-5
Ti	<4.10-5
Cr	<3.10-5
Mn	<1.10-4
Со	<2.10-5
Ni	<1.10-4
Cu	<5.10-5
Zn	<6.10-5
Ga	<3.10-5
As	3.10-5
Se	$< 4.10^{-4}$
Sr	<5.10-5
Nb	<5.10-5
Ba	<1.10-4
Pr	<8.10-5
W	<2.10-4

Таблица 2.4. Содержание примесей в порошке отожженного железа, очищенном карбонильным методом.

Таким образом, применение карбонильного метода очистки в сочетании с последующим отжигом полученного порошка в водороде позволяет получить железо с чистотой не ниже 99.98 масс. %.

#### ГЛАВА 3. ДИСТИЛЛЯЦИОННАЯ ОЧИСТКА ПЕНТАКАРБОНИЛА ЖЕЛЕЗА.

Методы, применяемые для очистки пентакарбонила железа, основаны на различном содержании примесей в равновесных жидкой и паровой фазе - дистилляция и ректификация [8-12,70-74].

Представленные в литературе сведения о примесном составе и коэффициентах разделения жидкость-пар для примесей в пентакарбониле железа довольно ограничены. Наиболее изучены примеси кобальта и никеля [74], имеются многочисленные сведения о примесях оксидов углерода, кислорода, воды, карбонильных соединений других элементов [51, 68, 69, 72, 73]. Примеси углеводородов были впервые идентифицированы несколько лет назад [124].

При дистилляции пентакарбонила железа необходимо учитывать, что разложение этого вещества начинает протекать при температуре ниже температуры его кипения при атмосферном давлении.

## 3.1. Молекулярная форма нахождения примесей в пентакарбониле железа.

Исходный пентакарбонил железа, производства ООО «Синтез-ПКЖ» г. Дзержинск, полученный в соответствии с ТУ 2436-051-05807977-99, содержал не менее 93% основного вещества. Для определения примесного состава были методы хромато-масс-спектрометрии, масс-спектрометрии с использованы индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), газо-жидкостной хроматографии. По результатам анализа примеси в пентакарбониле железа можно разделить на две основных группы. К первой группе примесей относятся примеси азота, кислорода, аргона, оксидов углерода, предельных и непредельных углеводородов, определяемых форме молекулярных ИОНОВ. Эти примеси В называют газообразующими. Ко второму типу соединений относятся примеси веществ, основным составляющим которых являются химические элементы, относящиеся к Эти примеси идентифицировались по ионам соответствующих металлам. элементов и предположительно представляют собой вещества карбонильной природы, растворенные в пентакарбониле железа или соединения, сходные с ними по элементному составу. В дальнейшем будем называть такие примеси примесями металлов.

## 3.1.1. Газообразующие примеси.

В таблице 3.1 представлен примесный состав пентакарбонила железа согласно данным хромато-масс-спектрометрического анализа.

**Таблица 3.1.** Содержание газообразующих примесей в исходном пентакарбониле железа.

Примесь	Содержание в исходном ПКЖ, об. %	Предел обнаружения, об. %
$CO + N_2$	2.1±0.7	5.10-5
O <sub>2</sub>	$(1.7\pm0.6)\cdot10^{-1}$	5.10-5
Ar	$(4.1\pm1.3)\cdot10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$
CO <sub>2</sub>	3.5±1.1	$2 \cdot 10^{-5}$
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	$(5.0\pm1.7)\cdot10^{-2}$	3.10-5
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	$(2.2\pm0.7)\cdot10^{-2}$	3.10-5
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	$(6\pm 2)\cdot 10^{-2}$	3.10-5
$1-C_5H_{10}$	$(7\pm 2)\cdot 10^{-3}$	3.10-5
2-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	$(3.8\pm1.3)\cdot10^{-2}$	3.10-5
2-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	$(1.3\pm0.4)\cdot10^{-2}$	5.10-5
3-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	$(6\pm 2)\cdot 10^{-3}$	5.10-5
n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	$(3.9\pm1.3)\cdot10^{-2}$	9·10 <sup>-6</sup>
2-C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	$(4.2\pm1.4)\cdot10^{-3}$	9·10 <sup>-6</sup>
n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	$(4.8\pm1.6)\cdot10^{-2}$	2.10-5
n-C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	$(5.0\pm1.7)\cdot10^{-2}$	2.10-5
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	$(3.6\pm1.2)\cdot10^{-4}$	9·10 <sup>-6</sup>

Согласно данным таблицы 3.1., в образце наиболее высоко остаточное содержание монооксида углерода, использующегося в качестве сырья для синтеза пентакарбонила железа и сопутствующего ему диоксида углерода – продукта реакции диспропорционирования монооксида (1.2). Содержание кислорода

находится на уровне десятых долей объемных процентов. Примеси углеводородов представлены различными соединениями предельного, непредельного и ароматического ряда с количеством атомов углерода от 3 до 9. Их содержание варьируется от 10<sup>-2</sup> до 10<sup>-4</sup> об. %.

# 3.1.2. Примеси металлов.

Содержание примесей металлов в исходном пентакарбониле железа определено методом масс-спектрометрии и представлено в табл. 3.2.

Таблица 3.2. Содержание примесей металлов в исходном пентакарбониле железа.

Примесь	Содержание, ррт масс.
Al	<0.03
В	<0.03
Ba	< 0.003
Be	< 0.002
Bi	< 0.0001
Cd	0.014
Со	<0.01
Cr	0.05
In	< 0.0003
Li	<0.01
Mg	<0.01
Mn	< 0.003
Мо	<0.01
Ni	1.14
Р	< 0.03
Pb	< 0.001
Re	< 0.0003
Sb	< 0.001
Sr	< 0.003
Ti	< 0.003

Продолжение таблицы 3.2

Tl	<0.0001
U	<0.0001
V	< 0.003
W	<0.01

Из полученных результатов следует, что большинство определяемых примесей находится на уровне ниже предела обнаружения метода анализа. Содержание примесей кадмия, никеля и хрома находится выше пределов обнаружения метода Эти элементы способны к образованию индивидуальных (Ni, Cr) [50] и смешанных (Cd) [60] карбонилов, на основании чего можно сделать вывод о молекулярной форме данных примесей.

## 3.2. Очистка пентакарбонила железа фракционной дистилляцией.

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 оксидов углерода (см. табл. 3.1), составляющих значительную долю в давлении насыщенного пара образцов пентакарбонила железа. Поэтому непосредственно перед перегонкой карбонила эти примеси откачивались из вещества, охлажденного до температуры, близкой к температуре плавления.

# 3.2.1. Удаление газообразующих соединений из пентакарбонила железа методом вакуумирования.

Для очистки от легколетучих примесей была проведено вакуумирование жидкого Fe(CO)<sub>5</sub>. Схема установки приведена на рис. 3.1.



**Рис. 3.1.** Схема установки для вакуумирования пентакарбонила железа. 1-кварцевая ампула с пентакарбонилом железа, 2-криостат, 3-образцовый мановакуумметр, 4-криоловушка, 5-ротаметр, 6-сосуды Дьюара, 7-краны.

Перед загрузкой исходного  $Fe(CO)_5$  ампулу вакуумировали. Затем ампула была помещена в алюминиевый криостат, присоединена к вакуумной системе, после чего в течение трёх часов периодическим добавлением порций жидкого азота в криостате поддерживалась температура -5<sup>o</sup>C. Температуру в криостате измеряли ртутным термометром с погрешностью 0.5<sup>o</sup>C. При помощи образцового мановакуумметра с классом точности 0.25 в системе было определено давление пара, оно составило 53 мм.рт.ст. После этого ампула была вакуумирована до давления в системе 6 мм.рт.ст. Это давление практически идентично расчётному по уравнению для давления насыщенного пара пентакарбонила железа, представленному в [126]:

$$\log p^{0} = 8.89976 - \frac{2480.3270}{T + 35.937}$$
(3.1)

Изменения объёма жидкости в ампуле в ходе эксперимента не отмечено.

Содержание примесей в образцах исходного и очищенного вакуумированием пентакарбонила железа представлено в таблице 3.3.

**Таблица 3.3.** Данные газохроматографического анализа пентакарбонила железа до и после вакуумирования.

	Содерж	Предел	
Примесь	Исходный	После	об. %
	ПКЖ	вакуумирования	
$CO + N_2$	2.1±0.7	$(9\pm3)\cdot10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-5}$
O <sub>2</sub>	$(1.7\pm0.6)\cdot10^{-1}$	$(1.1\pm0.3)\cdot10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Ar	$(4.1\pm1.3)\cdot10^{-3}$	$(1.3\pm0.4)\cdot10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$
CO <sub>2</sub>	3.5±1.1	(8±3)·10 <sup>-2</sup>	$2 \cdot 10^{-5}$
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	$(5.0\pm1.7)\cdot10^{-2}$	(9±3)·10 <sup>-4</sup>	3.10-5
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	$(2.2\pm0.7)\cdot10^{-2}$	(6±2)·10 <sup>-4</sup>	3.10-5
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	$(6\pm 2)\cdot 10^{-2}$	$(2.1\pm0.7)\cdot10^{-3}$	3.10-5
$1-C_5H_{10}$	$(7\pm 2)\cdot 10^{-3}$	$(1.4\pm0.5)\cdot10^{-3}$	3.10-5
$2-C_5H_{10}$	$(3.8\pm1.3)\cdot10^{-2}$	$(3.8\pm1.3)\cdot10^{-2}$	3.10-5
$2-C_6H_{12}$	$(1.3\pm0.4)\cdot10^{-2}$	$(1.2\pm0.4)\cdot10^{-3}$	5.10-5
3-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	(6±2)·10 <sup>-3</sup>	(3±1)·10 <sup>-4</sup>	5.10-5
n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	$(3.9\pm1.3)\cdot10^{-2}$	(6±2)·10 <sup>-3</sup>	9·10 <sup>-6</sup>
2-C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	$(4.2\pm1.4)\cdot10^{-3}$	$(4.2\pm1.4)\cdot10^{-3}$	9·10 <sup>-6</sup>
n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	$(4.8\pm1.6)\cdot10^{-2}$	$(1.6\pm0.5)\cdot10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-5}$
n-C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	$(5.0\pm1.7)\cdot10^{-2}$	$(3\pm 1)\cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-5}$
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	$(3.6\pm1.2)\cdot10^{-4}$	(8±2)·10 <sup>-5</sup>	9·10 <sup>-6</sup>

Как видно из таблицы 3.3, в результате вакуумирования пентакарбонила железа содержание оксидов углерода в нем снижено на порядок, углеводородов C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub> - на 1-2 порядка.

3.2.2. Фракционная разгонка пентакарбонила железа в аппарате вертикального типа.



**Рис. 3.2.** Схема установки для фракционной разгонки пентакарбонила железа.

1- ампулы для помещения отобранных фракций, 2-тройник, 3-куб, 4-загрузочная трубка, 5-термостат, 6-мановакуумметр, 7-холодильник 8-трубка для отвода дистиллята, 9-криоловушка, 10-ротаметр, 11-сосуд Дьюара, 12-краны.

Для проведения фракционной разгонки из кварцевого стекла был изготовлен аппарат, схематично изображённый на рисунке 3.2. Для отбора фракций использовали ампулы из молибденового стекла, снабженные бессмазочными кранами с фторопластовыми штоками и хроматографическими дозаторами для отбора проб для анализа. Ампулы присоединяли к аппарату для разгонки посредством тройника из кварцевого стекла через фторопластовые муфты. Внутреннюю поверхность кварцевого аппарата, ампул, составные части кранов, дозаторов и муфты последовательно промывали фтористоводородной кислотой марки "ос.ч.-27-5", бидистиллированной водой, ацетоном марки "ос.ч".

Вакуумированные ампулы затем взвешивали на аналитических весах класса точности 4 с пределом погрешности ±20 мг для дальнейшего определения массы отобранных фракций. В куб предварительно вакуумированной установки для дистилляции через трубку был загружен пентакарбонил железа, очищенный вакуумированием, массой 78.735 г. Куб установки помещался в термостат, при помощи регулятора в термостате была установлена температура 65°С. Давление в мановакуумметром. Пары пентакарбонила системе измеряли железа конденсировались в холодильнике, охлаждаемом водопроводной водой. При температуре 65<sup>°</sup>С и давлении 60 мм.рт.ст. средняя скорость перегонки составила 0.021 кг/(м<sup>2</sup>·с). Фракции отбирались из трубки для отвода дистиллята в ампулы, присоединенные через тройник. Последнюю фракцию составил кубовый остаток, выгруженный из аппарата. Кубовый остаток представлял собой жидкость черного цвета вследствие накопления в нем продуктов термораспада как Fe(CO)5, так и примесных веществ.

Распределение примесей углеводородов по фракциям в процессе перегонки приведено на рис. 3.3.

Как видно из рис. 3.3, углеводороды  $C_3$ - $C_7$ , как легколетучие примеси относительно Fe(CO)<sub>5</sub>, концентрируются в первых фракциях дистиллята, в последующих фракциях их содержание становится ниже предела обнаружения (1·10<sup>-4</sup> мол.%) хроматографического метода (горизонтальные линии точек). Наиболее трудноудалимой является н- $C_8H_{18}$  (октан) - труднолетучая относительно Fe(CO)<sub>5</sub> примесь.



Рис. 3.3. Содержание примесей углеводородов в фракциях пентакарбонила железа.

Результаты анализа фракций пентакарбонила железа на содержание примесей элементов приведены в таблице 3.4.

Как видно из таблицы 3.4., в первой легкой фракции концентрируются примеси В, Ni, Ti, кривые разгонки для этих элементов приведены на рис. 3.4. Содержание никеля и бор обусловлено наличием у данных элементов своих легколетучих карбонильных соединений – карбонила никеля Ni(CO)<sub>4</sub> и тригидрокарбонила бора H<sub>3</sub>BCO.

**Таблица 3.4.** Содержание примесей металлов (масс. %) по результатам ИСП-МС анализа фракций пентакарбонила железа

-	Исхолный	№ фракции (масса, г)					
Примесь	Примесь ПКЖ		2	3-13	14		
		(1.870)	(5.066)	(50.580)	(8.400)		
Al	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03		
В	< 0.03	1.14	< 0.03	< 0.03	< 0.03		
Ba	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003		
Be	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002		
Bi	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001		
Cd	0.014	< 0.003	< 0.003	< 0.003	0.057		
Co	< 0.01	< 0.003	< 0.003	< 0.003	0.017		
Cr	0.05	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.11		
In	< 0.0003	< 0.0003	< 0.0003	< 0.0003	< 0.0003		
Li	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01		
Mg	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01		
Mn	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003		
Мо	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.08		
Ni	1.14	0.34	< 0.01	< 0.01	3.43		
Р	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03		
Pb	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001		
Re	< 0.0003	< 0.0003	< 0.0003	< 0.0003	< 0.0003		
Sb	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001		
Sr	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003		
Ti	< 0.003	0.011	0.006	< 0.003	< 0.003		
Tl	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001		
U	<0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001		
V	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003		
W	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.03		



Рис. 3.4. Кривые разгонки для примесей бора, никеля и титана в пентакарбониле железа.

В кубовом остатке концентрируются примеси Cd, Co, Cr, Mo, W, Ni. Примеси кобальта, хрома, молибдена и вольфрама могут присутствовать как в форме их карбонилов, так и продуктов их разложения. Накопление Ni в кубовом остатке может быть следствием терморазложения Ni(CO)<sub>4</sub>, поскольку давление пара Ni(CO)<sub>4</sub> выше летучести Fe(CO)<sub>5</sub>. Целевым очищенным продуктом являются средние фракции пентакарбонила железа.

# 3.2.3. Оценка коэффициентов разделения жидкость-пар для примесей в пентакарбониле железа.

Коэффициент разделения α, показывающий распределение примеси между жидкой фазой и паром (и, соответственно, дистиллятом) – одна из важнейших характеристик дистилляционного процесса. Основным методом оценки коэффициентов разделения в данной работе являлась теория конформных растворов с использованием потенциалов Леннарда-Джонса ε и σ для чистых компонентов по методике, описанной в [127]. Значение α находилось из формулы:

$$\ln \alpha = 1 - \omega_{\sigma} - \left(\frac{U}{RT}\right)\omega_{\varepsilon}, \qquad (3.2)$$

где:

$$\omega_{\sigma} = \left[ 2 \left( \frac{\sigma_{21}}{\sigma_{11}} \right)^3 - 1 \right]$$
(3.3)

$$\omega_{\varepsilon} = \left[ 2 \left( 1 - \frac{\varepsilon_{21}}{\varepsilon_{11}} \right) \left( \frac{\sigma_{21}}{\sigma_{11}} \right)^3 \right]$$
(3.4)

$$\frac{U}{RT} = \frac{-8.696614}{T^*} + 3.04195 + 0.78583T^*$$
(3.5)

$$T^* = \frac{k_b T}{\varepsilon_{11}} \tag{3.6}$$

k<sub>b</sub> – постоянная Больцмана.

Индекс «11» относится к взаимодействию молекул основного вещества, индекс «21» - к взаимодействию молекул основного вещества и примеси. Значения параметров ε и σ для большинства примесей углеводородов взяты из [128], для примесей карбонилов рассчитаны, исходя из критических параметров T<sub>кp</sub> и P<sub>кp</sub> или из температуры и объема в точке кипения по формулам, приведенным в [129]:

$$\psi = 0.1\ln(T_{_{\kappa un}}) - 0.122\ln(V_{_{\kappa un}}) + 0.006 \tag{3.7}$$

$$\sigma = 0.1 \left( \frac{V_{\kappa un}}{2\psi + 0.55} \right)^{\frac{1}{3}}$$
(3.8)

$$\frac{\varepsilon}{k_b} = V_{\kappa un} (50\psi + 2.75) \tag{3.9}$$

$$\varpi = \frac{3}{7} \left( \frac{\Theta}{1 - \Theta} \right) \lg P_{\kappa} - 1 \tag{3.10}$$

$$\sigma \left(\frac{P_{\kappa}}{T_{\kappa}}\right)^{\frac{1}{3}} = 2.3551 - 0.0874\varpi$$
 (3.11)

$$\frac{\varepsilon}{k_b T_{\kappa}} = 0.7915 + 0.1693\varpi \qquad (3.12)$$

где  $\psi$  – фактор сложности межмолекулярного взаимодействия,  $\varpi$  – фактор ацентричности Питцера,  $T_{\kappa un}$  – температура кипения,  $V_{\kappa un}$  – объем жидкости в точке кипения,  $T_{\kappa}$  – критическая температура вещества,  $P_{\kappa}$  = критическое давление,  $\Theta = T_{\kappa un}/T_{\kappa}$ 

Значения σ<sub>21</sub> и ε<sub>21</sub> были вычислены при помощи модифицированных правил комбинирования Бертло и Лоренца:

$$\sigma_{21} = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2} \tag{3.13}$$

$$\varepsilon_{21} = \xi(\varepsilon_{11}\varepsilon_{22})^{\frac{1}{2}}, \qquad (3.14)$$

где:

$$\xi = 0.985 \frac{\sigma_{11}}{\sigma_{21}} \tag{3.15}$$

Параметр ξ является функцией взаимодействия молекул основы и примеси, обычно его значения находятся в интервале 0.8≤ξ≤1.

Также оценка коэффициентов разделения производилась из данных эксперимента по фракционной разгонке, описанного в п. 3.2.2, с использованием формулы Рэлея:

$$x = x_0 \cdot \frac{1 - \left(\frac{N}{N_0}\right)^{\alpha}}{1 - \frac{N}{N_0}}$$
(3.16)

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

$$\alpha_{uo} = \frac{p_1^0}{p_2^0}, \qquad (3.17)$$

где  $p_1^0$  и  $p_2^0$  - давление насыщенных паров примесного компонента и пентакарбонила железа при температуре проведения процесса (65°С) соответственно. Данные по температурным зависимостям давления насыщенного пара были взяты из [126] и [130].

Параметры потенциала Леннарда-Джонса, коэффициенты разделения, полученные экспериментально, идеальные и полученные по расчетам согласно теории конформных растворов, приводятся в таблице 3.5.

**Таблица 3.5.** Параметры потенциала Леннарда-Джонса (ε/k<sub>b</sub>, σ) и значения коффициента разделения пар – жидкость для примесей, идентифицированных в пентакарбониле железа(ε/k<sub>b</sub>=470.2 К; σ=0.62 нм).

Примесь	ε/k <sub>b</sub> , K	σ, нм	$\alpha_{a\phi}$	$lpha_{_{H\mathcal{I}}}$	$\alpha_{{}_{\mathrm{TKP}}}$
Cr(CO) <sub>6</sub>	441.7	0.62	0.65	0.04	0.9
Mo(CO) <sub>6</sub>	402.7	0.66	< 0.07	0.02	2.2
W(CO) <sub>6</sub>	438.8	0.65	<0.5	0.008	1.1
Ni(CO) <sub>4</sub>	395.3	0.59	3.1	8.8	4.0
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	298.0	0.47	20.8	117.9	6.7
$H-C_4H_{10}$	350.4	0.53	36.0	30.7	4.6
транс-бутен-2	354.8	0.51	47.1	30.2	3.8
цис-бутен-2	359.7	0.51	47.8	28.0	3.5
1-пентен	387.1	0.53	40.0	12.0	2.5
н-С <sub>5</sub> Н <sub>12</sub>	391.6	0.56	61.7	10.4	3.2
транс-пентен-2	251.7	0.47	63.6	10.4	16.1
цис-пентен-2	251.7	0.47	66.7	10.3	16.2
2-метилбутен-2	394.3	0.56	66.7	9.7	2.9
гексен-1	423.2	0.59	39.4	3.8	2.3
н-С <sub>6</sub> Н <sub>14</sub>	427.0	0.60	55.1	3.7	2.5
транс-гексен-2	429.6	0.59	40.6	3.9	2.1

цис-гексен-2	432.4	0.59	56.9	3.7	1.9
транс-3-метилпентен-2	433.6	0.59	70.0	3.5	1.9
н-С <sub>7</sub> Н <sub>16</sub>	459.7	0.63	30.9	1.4	1.8
цис-3-метилгексен-2	461.1	0.63	30.6	1.5	1.7
транс-гептен-2	460.7	0.62	34.4	1.5	1.7
цис-гептен-2	459.5	0.62	24.3	1.4	1.7
н-С <sub>8</sub> Н <sub>18</sub>	488.1	0.66	7.5	0.5	1.5

Продолжение таблицы 3.5

Из данных этой таблицы можно сделать следующие выводы. Практически для всех примесей углеводородов (за исключением пропилена) наблюдается отрицательное отклонение от закона Рауля. Похожая ситуация наблюдалась и в других работах, связанных с изучением равновесия жидкость – пар, например в [131] отрицательные отклонения наблюдались для примесей пропана, н-бутана и изобутана в тетрафториде германия.

Для примесей карбонилов молибдена и вольфрама соответствие  $\alpha_{3\phi}$  и  $\alpha_{ud}$  выполняется с поправкой на то, что их содержание в легкой фракции находится ниже предела обнаружения.

Хорошее соответствие с оценкой коэффициента разделения по теории конформных растворов демонстрируют экспериментальные значения для карбонилов хрома и никеля. Для остальных примесей наблюдается отклонения значений в 3 – 35 раз. Возможная причина этого состоит в том, что область применимости данной теории ограничивается сферическими молекулами, что не выполняется в случае пентакарбонила железа.

**3.3.** Экспериментальная часть расчетно-экспериментальных методик определения коэффициентов испарения, коэффициентов разделения и диффузии на примере пентакарбонила железа.

В работах [132,133] сотрудниками ИХВВ РАН Кирилловым Ю.П. и Шапошниковым В. А. представлены методики определения равновесного коэффициента испарения, коэффициентов разделения и диффузии, основанные на математическом моделировании испарительного процесса в замкнутой системе, включающей в себя испаритель, конденсатор и соединяющую их трубку. Скорость испарения в рамках данной модели определяется механизмами испарения, конденсации, гидравлическими сопротивлениями испарительного, конденсационного резервуаров и соединяющей их трубки от поверхности испарения до поверхности конденсации. Описанная в [132,133] математическая модель предполагает, что конденсация пара происходит в конденсационном резервуаре на свободной поверхности жидкости, а соединительная трубка, осуществляющая перенос пара между испарителем и конденсатором, расположена горизонтально, конденсацией в ней можно пренебречь.

Для описания процесса медленного испарения (конденсации) скорость испарения (конденсации) данная модель использует формулу Ленгмюра:

$$L = \frac{k\Delta P}{\sqrt{2\pi MRT}},\tag{3.18}$$

где L – скорость испарения, моль/(м<sup>2</sup>·с);  $\Delta p$  – 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  $\Delta p$ .

Уравнения стационарного массопереноса имеют следующий вид:

$$div(\rho V) = 0, \qquad (3.19)$$

$$\rho[Vgrad(V)] = -grad \ p + \eta \Delta V + \frac{\eta}{3} grad \ divV, \qquad (3.20)$$

$$p = \frac{\rho}{M} RT, \qquad (3.21)$$

$$V|_{\sigma_0} = 0,$$
 (3.22)

$$V|_{\sigma_{1}} = \frac{M}{\rho_{1}} L_{\mu c \pi} = \frac{RT_{1}}{p_{1}} L_{\mu c \pi} = RT_{1} L_{\mu c \pi} \left( p_{1}^{0} - \frac{1}{k} \sqrt{2\pi M RT_{1}} L_{\mu c \pi} \right)^{-1}, \qquad (3.23)$$

$$p|_{\sigma_1} = p_1 = p_1^0 - \frac{1}{k} \sqrt{2\pi M R T_1} L_{\mu c \pi}, \qquad (3.24)$$

$$p|_{\sigma_2} = p_2 = p_2^0 + \frac{1}{k} \sqrt{2\pi M R T_2} L_{\text{конд}}.$$
(3.25)

где (3.19)-(3.21) – уравнения неразрывности, Навье-Стокса и состояния пара соответственно; (3.22) – граничное условие для пара на всей поверхности  $\sigma_0$  его контакта со стенками аппарата, кроме поверхностей испарения  $\sigma_1$  и конденсации  $\sigma_2$ ; (3.23)-(3.25) – граничные условия, вытекающие из Ленгмюровской зависимости скорости испарения (конденсации) [134,135], на поверхностях  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ . В уравнениях (3.19)-(3.25) *V* – вектор локальной скорости переноса пара, м/с; *p* – давление, Па,  $\rho$  – плотность пара, кг/м<sup>3</sup>,  $\eta$  – вязкость пара, Па·с, *M* – молярная масса жидкости, кг/моль, *R* – универсальная газовая постоянная, Дж/(К·моль), *T* – температура пара, К,  $L_{исп}$  – скорость испарения, моль/(м<sup>2</sup> с),  $L_{конд}$  – скорость конденсации, моль/(м<sup>2</sup> с),  $p_1, p_2$  - давление пара вблизи поверхности испарения  $\sigma_1$ и конденсации  $\sigma_2$  соответственно, Па;  $p_1^0, p_2^0$  - давление насыщенного пара в зонах испарения и конденсации соответственно, Па; k – коэффициент испарения.

Коэффициент испарения *k* в уравнениях (3.18), (3.23)-(3.25) – 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 [134].

Эффект очистки при дистилляции обусловлен различием в составах разделяемой жидкой смеси и образующегося из нее пара. Перераспределение примеси в объеме жидкости происходит в результате диффузии. Для расчета глубины очистки авторы [133] используют диффузионную модель [136]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + w \frac{\partial C}{\partial x}, \qquad (3.26)$$

$$D\frac{\partial C}{\partial x}\Big|_{x=0} + w(1-\alpha)C\Big|_{x=0} = 0, \qquad (3.27)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x}\Big|_{x=X_0-wt} = 0 \tag{3.28}$$

$$C|_{t=0} = C_0. (3.29)$$

Уравнение (3.26) характеризует изменение концентрации примеси C(t,x) внутри исходной жидкости, (3.27) – на поверхности испарения, (3.28) – на дне кубовой емкости, (3.29) – начальное распределение примеси в жидкости. Обозначения в (3.26)-(3.29): t – время, с; x –координата, направленная по нормали от поверхности испарения вглубь жидкости, м; D – коэффициент диффузии примеси, м<sup>2</sup>/с;  $\alpha = C_{n}/C_{\pi}$  – равновесный коэффициент разделения; w – скорость перемещения границы раздела фаз, м/с;  $C_{0}$  – начальная концентрация, моль/м<sup>3</sup>;  $C_{\pi}$  и  $C_{\pi}$  – концентрация примеси вблизи границы раздела фаз в паре и кубовой жидкости соответственно, моль/м<sup>3</sup>;  $X_{0}=V_{0}/S_{исп}$ ,  $V_{0}$  – начальный объем жидкости, м<sup>3</sup>;  $S_{исп}$  – площадь испарения, м<sup>2</sup>.

Скорость перемещения границы w связана со скоростью испарения  $L_{\rm исп}$  следующим соотношением

$$w = \frac{\rho_{\rm sc}M}{\rho^2} L_{\rm scn}, \qquad (3.30)$$

где  $\rho_{\rm w}$  – плотность кубовой жидкости,  $\rho$  – плотность пара.

Система уравнений (3.26)-(3.30) позволяет определять значения равновесного коэффициента разделения и коэффициента диффузии путем решения обратной задачи из условия минимума среднеквадратичного отклонения теоретической кривой от экспериментальных данных.

В отличие от рассмотренного выше случая, в дистилляционном аппарате, представленном на рис. 3.2, перенос пара пентакарбонила железа осуществляется в вертикальном направлении, а конденсатор представляет собой не резервуар с неподвижной поверхностью жидкости, а вертикальную трубку, по стенкам которой непрерывно стекает сконденсировавшаяся жидкость. Конденсация паров происходит на поверхности стекающей пленки жидкости. На основании этих различий дистилляционные аппараты можно разделить на 2 типа: горизонтальный (рассматриваемый в [132,133]) и вертикальный (используемый в этой работе).

Уравнения (3.18) – (3.30) для аппарата горизонтального типа справедливы и в случае вертикального варианта установки. Основным отличием установки вертикального типа является сравнительно более сложный блок конденсации, в котором осаждение паров происходит на протяженной по высоте непрерывно перемещающейся поверхности пленки, увеличивающей свою толщину при перемещении сверху вниз.

Для упрощения расчета конденсационных потоков высота трубки  $H_0$  радиуса  $R_0$  разбита на *n* малых участков длиной dz, на которых толщина пленки изменяется незначительно.

Входящий в зону конденсации поток пара далее распределяется в соответствие с уравнением материального баланса:

$$L_{\mu c \pi} S_{\mu c \pi} = L_{\kappa o H \pi} (\pi R_n^2 + \sum_{i=1}^n 2\pi R_i dz), \qquad (3.31)$$

где *R*<sub>i</sub> – расстояние от центральной оси трубки до поверхности жидкой пленки. При ламинарном течении массовый расход жидкости в *i*-ой ячейке; равен

$$Q_{i} = \frac{\pi \rho^{2} g R_{0}^{4}}{2\eta} \left( \frac{1}{4} - \left( \frac{R_{i}}{R_{0}} \right)^{2} + \left( \frac{3}{4} - \ln \left( \frac{R_{i}}{R_{0}} \right) \right) \left( \frac{R_{i}}{R_{0}} \right)^{4} \right),$$
(3.32)

где  $\rho$  – плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>;  $\eta$  – вязкость жидкости, Па·с; g – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>; r – радиальная координата, м.

Расход жидкости, формирующийся во множестве ячеек от 1 до *n* описывается уравнениями:

$$Q_1 = L_{\mu c \pi} M S_{\mu c \pi} . \tag{3.33}$$

$$Q_{i} = Q_{i}^{\text{конд}} + Q_{i-1}, \ i = \overline{1, (n-1)}$$
(3.34)

$$Q_n = Q_n^{\text{конд}} + L_{\text{конд}} \pi M R_n^2.$$
(3.35)

Таким образом, система уравнений (3.18) – (3.35) описывает комбинацию процессов испарения, массопереноса, конденсации и распределения примеси в дистилляционном аппарате вертикального типа.

По аналогии с аппаратом горизонтального типа для определения коэффициента испарения, разделения и диффузии примесей для процесса в установке вертикального типа была проведена серия экспериментов. В качестве основного исследуемого вещества в исследовании использован пентакарбонил железа, в качестве примесных компонентов рассматриваются вольфрам, кобальт и хром.

# 3.3.1. Определение коэффициента испарения пентакарбонила железа в закрытой испарительно-конденсационной системе.

Эксперименты по определению скорости испарения пентакарбонила железа проводили следующим образом. В испаритель цилиндрической формы высотой 115 мм и внутренним диаметром 43 мм загружали пентакарбонил железа массой 74.280 г. Куб помещали в термостат с регулируемой температурой. В ходе серии экспериментов температуру изменяли в диапазоне 58-68°C. Давление в системе 18 мм.рт.ст. И контролировалось при помощи образцового составляло мановакуумметра с классом точности 0.25. Пары пентакарбонила железа конденсировались в цилиндрической трубке высотой 163 мм и диаметром 14 мм, охлаждаемой проточной водой с температурой 20°С. Конденсат стекал по поверхности трубки в приемник конденсата, в которой была нанесена метка для отбора фиксированного объема После дистиллята. первого заполнения фиксированного объема в отборочной камере открывали кран и дистиллят сливали в предварительно вакуумированную приемную ампулу. Ампула Взвешивание производилось взвешивалась ЛО И после заполнения. на аналитических весах класса точности 4 с пределом погрешности ±20 мг. По разности измеренных масс ампулы с заполнением и без заполнения определили массу дистиллята, которая составила 3.233 г. Эта фиксированная величина в дальнейшем использовалась для расчета скорости испарения. Отобранная после первого отбора жидкость была снова загружена в испаритель. Лалее пентакарбонил железа выдерживали в испарителе в течение 1.5 часов для установления стационарного режима испарения. Скопившуюся за это время в приемнике конденсата жидкость слили в ампулу. Далее продолжали процесс испарения и определяли время заполнения фиксированного объема приемника, после чего жидкость сливали в предварительно вакуумированную приемную ампулу, а процесс заполнения повторяли еще 2 раза. По измеренным временам заполнения и фиксированной массе 3.233 г рассчитывали скорость испарения. После проведения измерений аппарат охлаждали до комнатной температуры, отобранный пентакарбонил железа повторно загружали в аппарат, в термостате

задавали другую температуру и проводили новые измерения. По данным экспериментов рассчитали температурную зависимость скорости испарения и определили погрешность измерений.

В табл. 3.6. приведены результаты физических экспериментов по определению скорости испарения пентакарбонила железа в зависимости от температуры испарения *T*<sub>1.</sub>

	Время заполнения			Скорость испарения,			Средняя
$T_1$ K	отборочной камеры, с			$\kappa \Gamma / (M^2 \cdot c)$			скорость
<i>1</i> ], <b>1</b>	τ.	Te	Te	I.	Ι.	Ι.	испарения,
	ι	$\iota_2$	L3	$L_1$	<i>L</i> <sub>2</sub>	<i>L</i> 3	$\kappa \Gamma / (M^2 \cdot c)$
331	116.0	113.0	117.0	0.025	0.025	0.024	0.025±0.001
335	98.6	93.4	101.7	0.029	0.031	0.028	0.029±0.003
338	88.0	92.0	103.0	0.033	0.031	0.028	0.030±0.006
341	91.0	91.0	96.0	0.031	0.031	0.030	0.031±0.002

Таблица 3.6. Экспериментальная зависимость скорости испарения.

На рис. 3.5 приводится график зависимости скорости испарения от температуры в интервале 58 - 68°С. Экспериментальные данные обозначены точками, зависимость, полученная расчетным путем – сплошной линей. Можно отметить, что данные, полученные в ходе эксперимента коррелируют с результатами моделирования, что дает возможность использовать данную модель для получения информации о системе. Наибольшее несоответствие расчетных и экспериментальных данных наблюдается при температуре 68°С. Скорость испарения при этой и более высоких температурах снижается вследствие частичного разложения пентакарбонила железа, повышающего общее давление в системе. Данный процесс не учитывается математической моделью, что ограничивает ее применимость этой температурой.



Рис. 3.5. Сопоставление данных эксперимента по определению скорости испарения с расчетными данными.

Рассчитано значение коэффициента испарения k для пентакарбонила железа. Согласно расчетам, оно составило 5.5·10<sup>-4</sup>.

Из вычислений следует, что в рабочем диапазоне скоростей испарения  $L_{\rm исп}$  отношение  $L_{\rm исn}/L_{\rm конд}$  изменяется незначительно в зависимости от температуры, но существенно зависит от геометрических параметров дистилляционной установки. В частности, можно отметить, что скорость испарения растет с увеличением температуры испарения, радиуса и высоты трубки конденсации и уменьшается с повышением температуры конденсации и увеличением площади испарения пентакарбонила железа.

3.3.2. Определение коэффициентов разделения и коэффициентов диффузии для примесей кобальта, вольфрама и хрома в пентакарбониле железа.

Для определения температурных зависимостей эффективного коэффициента разделения труднолетучих примесей кобальта, вольфрама, хрома в пентакарбониле железа И сопоставление экспериментальных данных С результатами теоретических расчетов использовалась следующая методика. Испаритель помещали в термостат с регулируемой температурой. Температуру в ходе серии экспериментов изменяли в диапазоне 50-68°C. Давление в системе 20 контролировалось при помощи составляло мм.рт.ст. И образцового

мановакуумметра с классом точности 0.25. Пары пентакарбонила железа конденсировались в цилиндрической трубке высотой 163мм и диаметром 14 мм охлаждаемой проточной водой с температурой 20°С. Конденсат стекал по поверхности трубки в отборочную камеру с предварительно нанесенной меткой для отбора фиксированного объема дистиллята. После первого его заполнения в приемнике конденсата открывали кран и сливали дистиллят в предварительно вакуумированную приемную ампулу. Ампула взвешивалась на аналитических весах класса точности 4 с пределом погрешности ±20 мг до и после заполнения. Разность масс составила 4.640 г. Эта величина в дальнейшем использовалась для фиксации доли испарившейся жидкости и расчета скорости испарения. Далее пентакарбонил железа выдерживали в испарителе в течение 1.5 часов для установления стационарного режима испарения. Скопившуюся за это время в приемнике конденсата жидкость слили в ампулу. Далее продолжали процесс испарения И при помощи секундомера определяли время заполнения фиксированного объема приемника. Для каждой температуры время заполнения измерялось 3 раза. По измеренным временам заполнения и фиксированной массе 4.640 г рассчитывалась средняя скорость испарения. Процесс дистилляции продолжали до момента, когда доля отобранной жидкости достигала величины 0.85. Далее брались пробы на анализ на содержание примесей кобальта, вольфрама, хрома. Анализ проводился методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно-связанной плазмой. Полученные данные для различных температур использовались для расчета эффективного коэффициента разделения  $\alpha_{3\phi} = C_{\kappa}/C_{cp}$ , где  $C_{\kappa}$  – средняя концентрация примеси в конденсате,  $C_{cp}$  – средняя концентрация примеси в кубовой жидкости.

Необходимые физико-химические для расчета характеристики, температурная зависимость давления насыщенного пара пентакарбонила железа были взяты из [126]. Коэффициент испарения пентакарбонила железа в данной дистилляционной установке был определен ранее (П. 3.3.1). Значение равновесного коэффициента разделения  $\alpha = C_{\rm II}/C_{\rm sc} = 0.042$  системы пентакарбонил железа – примесь кобальта приведено в [74]. Для примесей вольфрама и хрома в

литературе нет данных о величинах равновесных коэффициентов разделения в пентакарбониле железа.

В табл. 3.7 приведены значения величины, обратной эффективному коэффициенту разделения, рассчитанные по экспериментально измеренным значениям концентраций примесей кобальта, вольфрама и хрома при различных температурах. При  $T_1$ =291.6 К для кобальта значение эффективного коэффициента разделения равно 0.042 [74]. На рис. 3.6. приведена зависимость величины, обратной эффективному коэффициенту разделения  $\alpha_{3\phi}$ , от температуры испарения  $T_1$ .

Сравнивая теоретические кривые с экспериментальными точками, отметим, что теоретические расчеты не противоречат экспериментальным данным и находятся с ними в согласии. Для примеси кобальта путем решения обратной задачи из условия минимума среднеквадратичного отклонения теоретической кривой от экспериментальных данных получено значение коэффициента диффузии  $D=3.1\cdot10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с. Найденное значение далее использовалось как начальное приближение для определения значений коэффициентов диффузии, а также равновесных коэффициентов разделения примесей вольфрама и хрома (табл. 3.8).

**Таблица 3.7.** Значения величины, обратной эффективному коэффициенту разделения для примесей кобальта, вольфрама, хрома при различных температурах.

Температура, К	Величина, обратная эффективному коэффициент разделения 1/α <sub>эф</sub> для примеси:			
	Со	W	Cr	
291.6	23.8 [74]	-	-	
323	3.55	4.34	2.96	
328	3.49	1.93	1.36	
338	1.31	1.96	1.54	
341	1.26	1.10	1.01	



**Рис.3.6**. Зависимость величины, обратной эффективному коэффициенту разделения  $1/\alpha_{3\phi}$ , от температуры испарения  $T_1$  для кобальта, вольфрама и хрома. Сплошные линии соответствуют расчетным данным.  $T_2=293$  K;  $D=3.1\cdot10^{-9}$ м<sup>2</sup>/с. Символами  $\Box$  и  $\Delta$  обозначены расчетные значения равновесных коэффициентов разделения.

**Таблица 3.8.** Значения равновесного коэффициента разделения и коэффициента диффузии для примесей кобальта, вольфрама, хрома

Примесь	Со	W	Cr
Равновесный коэффициент	0 042[74]	0.059	0.1
разделения α	0.012[71]	0.009	0.1
Коэффициент диффузии <i>D</i> , м <sup>2</sup> /с	3.1.10-9	3.0·10 <sup>-9</sup>	2.0.10-9

Помимо коэффициентов коэффициентов разделения и диффузии для примесей при дистилляции, данная методика позволяет рассчитывать фактор разделения при различных величинах отбора дистиллята и геометрии установки. Для случая пентакарбонила железа с результатами данных расчетов можно ознакомиться в работе [137].

Сравнивая рассчитанные при помощи данной методики равновесные значения коэффициентов разделения, полученные для карбонилов вольфрама и

72
хрома с оценочными значениями, полученными в п. 3.2.3, можно сделать следующие выводы:

- поскольку значения идеального коэффициента разделения, как и значения, полученные по формуле Релея получены для температуры 65°С, их завышенные относительно определенного с использованием равновесного значения для температуры 23.8°С являются допустимыми.

- значения, полученные по теории конформных растворов заметно отличаются от значений, полученных другими способами. Отсутствие в литературе необходимых для оценки параметров потенциала Леннарда-Джонса и примененных для их определения приближенных эмпирических формул вносит существенную ошибку в конечный результат расчетов.

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА НА СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗА.

Изотопные эффекты в твердых телах проявляются по причине того, что движение атомов в поле потенциалов других атомов определяется в том числе и его массой. Например, в квазигармоническом приближении – аппроксимации колебаний атомов в кристаллической решетке движением в гармоническом потенциале – энергия и квадрат амплитуды колебаний атома пропорциональны его массе в степени -1/2.

В настоящее время выделяются два основных типа изотопных эффектов. В первом случае наблюдается зависимость от средней массы атомов в изотопной композиции:

$$\overline{M} = \sum_{i} c_{i} M_{i} \tag{4.1},$$

где *c<sub>i</sub>* и *M<sub>i</sub>* - -концентрация и масса i-го изотопа соответственно.

Ко второму типу относятся случаи зависимости свойств тела от меры случайного распределения изотопов в кристаллической решетке вещества – параметра изотопического беспорядка, определяемого по формуле (1.45).

#### 4.1. Характеризация образцов, использованных в исследованиях.

Для обеспечения достоверности результатов, показывающих наличие изотопных эффектов в веществе, образцы для измерений должны иметь максимально возможное сходство в параметрах, не относящихся к их изотопной чистоте: содержанию примесей, фазовому составу, макроструктуре, методы обработки и придания надлежащей геометрии для измерений. Наилучшим образом подходят образцы, полученные, очищенные и обработанные единым образом. Однако в силу высокой цены на вещества с высоким изотопным обогащением такое не всегда представляется возможным.

## 4.1.1. Определение изотопного состава и содержания примесей в <sup>nat</sup>Fe и <sup>56</sup>Fe.

Для исследования использовали моноизотопное железо в виде порошка, полученное из пентакарбонила железа Fe(CO)<sub>5</sub>, обогащенного по изотопу <sup>56</sup>Fe газовым центрифугированием. Изотопный состав моноизотопного <sup>56</sup>Fe определяли методом ИСП-МС (масс-спектрометрия с ионизацией в индуктивно

связанной плазме). Образцы железа, обогащенные по изотопу <sup>57</sup>Fe предоставлены фирмой «Изотоп» и представляли собой гранулы массой 50-60 мг. В качестве объекта сравнения использовали природное полиизотопное порошковое карбонильное железо производства ООО «Синтез-ПКЖ» (г. Дзержинск, Нижегородской обл.), восстановленное В водороде. Результаты анализа приведены в табл. 4.1. В таблицу также включены рассчитанные по формулам (4.1) и (1.45) величины, зависимость которых возможна OT согласно теоретическим представлениям.

**Таблица 4.1.** Изотопный состав образцов железа, используемых в измерениях.

	Сод	ержание и	изотопа, а	Средняя	Параметр	
Изотоп	54-	565	57-	58-	атомная	изотопического
	Fe	Fe	Fe	Fe	масса	беспорядка
<sup>nat</sup> Fe	5.845	91.754	2.119	0.282	55.910	8.258·10 <sup>-5</sup>
<sup>56</sup> Fe	0.004	99.945	0.040	0.011	56.001	3.188·10 <sup>-7</sup>
<sup>57</sup> Fe	0.010	3.632	90.954	5.404	57.017	$2.797 \cdot 10^{-5}$

Содержание примесей в образцах железа определяли методом лазерной масс-спектрометрии с использованием установки ЭМАЛ-2 (СССР). Результаты анализа приведены в табл. 4.2.

Из порошков <sup>nat</sup>Fe и <sup>56</sup>Fe прессовали таблетки диаметром 10 мм и толщиной 5 мм. Все таблетки имели плотность 5.6 г/см<sup>3</sup>. Таблетки <sup>nat</sup>Fe и <sup>56</sup>Fe переплавляли в вакуумной электродуговой печи С-3443 производства Опытного завода ГИРедМет (Россия). Печь имела медный под и вольфрамовый расходуемый электрод. Плавку проводили в атмосфере аргона технической чистоты при избыточном давлении 0.1атм. Перед началом плавки в камере плавления сжигали геттер, в качестве которого использовали титан. Сжигание геттера производили с целью очистки аргона от примесей кислорода, азота, углекислого газа, паров воды. Полученные слитки имели округлую форму.

-	Исследуем	мый материал
Примесь	natFe	<sup>56</sup> Fe
С	$4 \cdot 10^{-2}$	<5.10-3
Ν	$2.10^{-3}$	<7.10-4
0	0.1	$2 \cdot 10^{-2}$
F	$1 \cdot 10^{-3}$	<2.10-4
Na	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Mg	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Al	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Si	$2 \cdot 10^{-4}$	5.10-3
Р	$4 \cdot 10^{-3}$	3.10-3
S	$2 \cdot 10^{-3}$	<3.10-3
Ca	3.10-3	1.10-3
Ti	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Cr	$1 \cdot 10^{-4}$	5.10-4
Mn	$1 \cdot 10^{-4}$	<2.10-4
Со	5·10 <sup>-5</sup>	<5.10-5
Ni	$2 \cdot 10^{-2}$	1.10-4
Cu	6.10-4	0.1
Zn	3.10-3	<2.10-3
As	<2.10-4	<7.10-5
Se	$2 \cdot 10^{-3}$	<2.10-4

**Таблица 4.2.** Результаты анализа содержания примесей в исходных <sup>nat</sup> Fe и в  $^{56}$  Fe, масс %.</sup>

Из слитков методом электроэрозионной резки изготовлены образцы железа необходимой формы размеров для измерения исследуемых свойств. И Изготовленные образцы с целью снятия механических напряжений И дополнительной очистки от примесей подвергали отжигу в токе сухого водорода марки «Б» (чистота 99.9999%) при температуре 1100°С в течение 12 часов, после чего анализировали на содержание примесей. Контроль массы образцов до и после отжига в водороде осуществляли при помощи электронных весов Sartorius Analytic A200S с погрешностью измерений ±0.0001 мг. Все образцы изготовлены методом электроэрозионной резки слитков, полученных в электродуговой печи. Примесный состав образцов железа, подготовленных для сопоставления их свойств после отжига в водороде приведен в табл. 4.3.

**Таблица 4.3.** - Примесный состав образцов <sup>nat</sup>Fe и <sup>56</sup>Fe после отжига в водороде.

Эломонт	Содержание примеси в железе, % масс.							
JICMCHI	<sup>nat</sup> Fe	<sup>56</sup> Fe	<sup>57</sup> Fe					
С	$\leq 5 \cdot 10^{-2}$	8·10 <sup>-3</sup>	$2.10^{-3}$					
N	$\leq 1 \cdot 10^{-2}$	-	-					
0	0.3	0.2	$2 \cdot 10^{-2}$					
Mg	$2 \cdot 10^{-4}$	$< 4 \cdot 10^{-4}$	<3.10-4					
Al	-	$2 \cdot 10^{-4}$	$1.10^{-4}$					
Si	0.5	3.10-3	1.5.10-3					
Р	$4 \cdot 10^{-2}$	1.10-2	<3.10-4					
S	-	$1.10^{-3}$	$1.10^{-3}$					
Cl	$2 \cdot 10^{-4}$	3.10-4	$<\!\!8\cdot\!10^{-4}$					
K	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$					
Ca	3.10-4	7·10 <sup>-3</sup>	$4 \cdot 10^{-4}$					
Ti	$< 4 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$	$1.10^{-3}$					
Cr	1.10-3	$< 1.10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$					
Mn	$< 2 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$<2.10^{-4}$					
Co	$< 1.10^{-4}$	8·10 <sup>-4</sup>	$<2.10^{-4}$					
Ni	5.10-2	6·10 <sup>-2</sup>	8·10 <sup>-4</sup>					
Cu	5·10 <sup>-3</sup>	1.3	$2 \cdot 10^{-2}$					
Zn	5·10 <sup>-3</sup>	$< 1.10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$					

# 4.1.2. Фазовый состав и микроструктура.

Анализ проводили на рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker AXS (Германия) в излучении CuKa. Полученные данные обрабатывали в программе TOPAS. Металлографические исследования проводили при помощи оптического микроскопа Raztec MRX9-D (Россия).

Фазовый анализ отожженных образцов <sup>nat</sup>Fe и <sup>56</sup>Fe проводили в идентичных условиях при комнатной температуре и атмосферном давлении.

В результате расшифровки дифрактограмм было выявлено, что образец <sup>nat</sup>Fe полностью состоит из кристаллов  $\alpha$ -Fe. Часть этих кристаллов (~20%) имеет параметр кристаллической решетки а = 0.2872 нм, другая часть (~80%) имеет параметр а = 0.2850 нм. Образец <sup>56</sup>Fe также практически полностью состоит из кристаллов  $\alpha$ -Fe с параметром кристаллической решетки а = 0.2868 нм, но содержит небольшое количество примесей CaO и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (приблизительно 1% каждого). Таким образом, фазовые составы образцов <sup>nat</sup>Fe и <sup>56</sup>Fe мало отличаются друг от друга. Некоторые различия имеются лишь в преимущественной кристаллографической ориентации кристаллов.

Металлографическими исследованиями было установлено, что у образцов <sup>nat</sup>Fe и <sup>56</sup>Fe имеются различия в параметрах микроструктуры. Размер зерна образца <sup>nat</sup>Fe более, чем в 2 раза превышает размер зерна образца <sup>56</sup>Fe. На рис. 4.1. приведены изображения микроструктуры травленых образцов <sup>nat</sup>Fe и <sup>56</sup>Fe.



а

б

**Рис. 4.1.** Микроструктура травленых шлифов образцов (а) <sup>nat</sup>Fe и (б) <sup>56</sup>Fe. Оптическая металлография.

## 4.2. Рентгеновская дифрактометрия.

Равновесные свойства твердых тел, в том числе и параметры кристаллической решетки и связанный с ними коэффициент теплового

расширения определяются ангармонизмом потенциала взаимодействия атомов. Потенциал взаимодействия пропорционален М<sup>-0.5</sup>, следствием этого является зависимость постоянных кристаллической решетки от изотопного состава вещества.

# 4.2.1. Параметры кристаллической решётки <sup>nat</sup>Fe, <sup>56</sup>Fe и <sup>57</sup>Fe.

Параметры кристаллической структуры металлического железа определяли на фольге размерами 5×5×0.3 мм. Измерения проводились на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (СиКα-излучение) при значении угла 2θ=82-83° в ходе первой серии измерений и в диапазоне 2θ 40-85° со скоростью 0.5 град/мин во второй серии измерений. Для обеспечения проведения измерений в области температур 173 – 433 К использовалась приставка для дифрактометра TTK 450 Anton Paar. Методом аналитического индицирования [138] находили параметр элементарной ячейки.

На рис. 4.2. представлены экспериментально полученные значения параметра решетки для образцов железа <sup>nat</sup>Fe, <sup>56</sup>Fe и <sup>57</sup>Fe при различных температурах. Аппроксимацией этих данных получены зависимости параметра кристаллической решетки от температуры в аналитическом виде:

$$a({}^{56}Fe) = 4.73 \cdot 10^{-8}T^2 - 9.61 \cdot 10^{-6}T + 2.8664$$
(4.2)

$$a(^{nat}Fe) = 3.38 \cdot 10^{-8}T^{2} + 1.25 \cdot 10^{-7}T + 2.8652$$
(4.3)

$$a({}^{57}Fe) = 2.54 \cdot 10^{-8}T^2 + 7.56 \cdot 10^{-6}T + 2.8652$$
(4.4)

Из данных рис.4.2. следует, что значения, полученные для образцов железа <sup>nat</sup>Fe и <sup>56</sup>Fe, находятся в пределах погрешности измерений с литературными данными для железа природного изотопного состава. Значения параметра решетки для <sup>57</sup>Fe больше, чем приводимые в литературе для природного изотопного состава. Следует отметить, что в ангармоническом приближении легкий изотоп должен иметь бо́льшее значение параметра кристаллической решетки, чем тяжелый [7], что не согласуется с экспериментальными данными. С полученными в данной работе данными для <sup>nat</sup>Fe и <sup>56</sup>Fe значения для <sup>57</sup>Fe находятся в пределах погрешности.



**Рис. 4.2.** - Параметр элементарной ячейки железа *а* в области температур от 173 до 433 К: <sup>56</sup>Fe (квадраты), <sup>nat</sup>Fe (треугольники), <sup>57</sup>Fe (ромбы). Литературные данные [136] для железа природного изотопного состава обозначены пунктирной линией.

# 4.2.2. Линейный коэффициент теплового расширения различного изотопного состава.

Температурные зависимости коэффициентов теплового расширения изотопных разновидностей железа определены по температурным зависимостям параметра кристаллической решетки:

$$\alpha = \frac{1}{a} \frac{da}{dT},\tag{4.5}$$

где α – так называемый истинный линейный коэффициент теплового расширения, *a* – параметр кристаллической решетки, Т – температура. Результаты приведены на рис. 4.3. и в табл. 4.4.

**Таблица 4.4.** Линейный коэффициент теплового расширения по данным рентгеновской дилатометрии.

Образец	ЛКТР $\cdot 10^6$ при температуре Т, К								
oopused	173	238	303	368	433				
<sup>nat</sup> Fe	4.12±0.06	5.65±0.07	7.18±0.08	8.71±0.10	10.24±0.11				
<sup>56</sup> Fe	2.36±0.03	4.50±0.05	6.64±0.09	8.78±0.12	10.92±0.13				
<sup>57</sup> Fe	5.70±0.03	6.85±0.03	8.00±0.01	9.14±0.01	10.29±0.03				

В аналитическом виде зависимость линейного коэффициента теплового расширения α от Т можно записать как:

$$\alpha({}^{56}Fe) = 3.29 \cdot 10^{-8}T - 3.34 \cdot 10^{-6} \tag{4.6}$$

$$\alpha(^{nat}Fe) = 2.35 \cdot 10^{-8}T + 5.83 \cdot 10^{-8}$$
(4.7)

$$\alpha({}^{57}Fe) = 1.76 \cdot 10^{-8}T + 2.65 \cdot 10^{-6}$$
(4.8)



**Рис.4.3.** Линейный коэффициент теплового расширения α железа в области температур от 173 до 433 К. Зависимости получены исходя из измерений параметра кристаллической решетки:<sup>56</sup>Fe (ромбы), <sup>nat</sup>Fe (квадраты), <sup>57</sup>Fe (треугольники).

Также линейный коэффициент термического расширения определяли при помощи дилатометра с фотоэлектрическим преобразователем линейных перемещений ЛИР-14. Держатель и толкатель дилатометра изготовлены из

кварцевого стекла. Образцы <sup>nat</sup>Fe и <sup>56</sup>Fe представляли собой трубки длиной 2.04 и 1.97 см соответственно, свернутые из пластинок толщиной 0.3 мм Дилатометр предварительно откалибровали, используя эталонный образец, изготовленный из кремния. Измерения проводились в температурной области 293-463 К.

В результате серии измерений получены следующие значения среднего коэффициента расширения:  $\alpha(^{56}\text{Fe})=(1.203\pm0.009)\cdot10^{-5}; \alpha(^{nat}\text{Fe})=(1.210\pm0.008)\cdot10^{-5}.$ 

арбитражной дифракционной Поскольку методах (особенно В рентгеновской) дилатометрии измеряется расширение элементарной ячейки вещества, влияние дефектов, возникающих до или в ходе приготовления образцов, например размера зерна, намного меньше чем в других методах макродилатометрии. Поэтому именно по данным рентгеновской дилатометрии представляется возможность более адекватно рассматривать решеточные (ядерные) и электронные вклады и разрабатывать приемлемые гипотезы о результатах измерений в низкотемпературном диапазоне.

Анализируя полученные данные, можно отметить, что при низких температурах, вплоть до температуры 368 К, коэффициент теплового расширения <sup>57</sup>Fe имеет значения выше, чем таковые для <sup>nat</sup>Fe и <sup>56</sup>Fe, после этой температуры различие коэффициентов расширения становится минимальным. Отметим, что обнаруженный для железа изотопический эффект при низких температурах аналогичен таковому для других металлов, таких как литий и никель [109, 110].

Из сравнения энергии колебаний кристаллической решетки материалов с различным изотопическим составом [7] следует, что коэффициент теплового расширения тяжелого изотопа должен быть больше, чем в случае легкого, при этом различие в значениях коэффициента теплового расширения увеличивается при уменьшении температуры из-за изменения соотношения вкладов в КТР.

В общем случае зависимость объема от температуры определяется нелинейными членами, которые отвечают за проявление ангармонизма. Ангармонизм, определяющий тепловое расширение кристаллической решетки, описывается параметром Грюнайзена, который также определяет зависимость фононных частот от объема. Только в первом приближении для многих веществ

постоянной величиной. Реально ЭТОТ параметр является ЭТО одна ИЗ характеристик состояния вещества, которое термодинамических является параметров. отдельных средним значением нескольких Таким образом, адекватное описание КТР усложняется наличием разнонаправленных вкладов в модель Грюнайзена и может быть достигнуто в результате нахождения оптимального соотношения используемых термодинамических параметров. Температурная зависимость также учитывается при использовании параметров Грюнайзена, которые связывают КТР с различными вкладами в теплоемкость. В простейшем случае усредненный параметр Грюнайзена мал и считается постоянным, однако для переходных металлов он различен и наблюдается различная температурная его зависимость в зависимости от превалирования электронного или спинового вклада. В работе [139] при решеточного, рассмотрении электронных вкладов в КТР показано, что при пониженных температурах они могут преобладать. Квантовые эффекты для разных изотопов возникновения дополнительных особенностей могут различаться из-за распределения электронной плотности, связанных с различным заполнением электронных оболочек.

Магнитные явления в металлах также могут вносить заметный вклад в их тепловое расширение. Наиболее заметные изменения коэффициента теплового расширения наблюдаются вблизи точек Кюри и Нееля, когда происходит разрушение упорядоченной ориентации спинов электронов внутренних недостроенных оболочек. В работе [140] на основе данных КТР для природного железа была разработана теоретическая модель для получения электронномагнитного, решеточного и магнонного вкладов в тепловое расширение и соответствующих параметров Грюнайзена.

Согласно [140] основным внутренним фактором, влияющим на изменение удельного объема системы, является перераспределение электронной и спиновой плотности спин-активного иона переходного металла. Поведение КТР в разных температурных диапазонах сильно отличается для различных кристаллических

83

веществ, для объяснения его температурного поведения требуются использовать весьма различные подходы и модели.

Таким образом, несмотря на то, что разница массы изотопов железа мала, изменение в электронной оболочке этих изотопов может привести к наблюдаемому различию температурной зависимости КТР. Приближение, описанное в [7], лучше согласуется с данными эксперимента, однако требует уточнения, например, после получения дополнительных данных и анализа вкладов в теплоемкость и магнитную восприимчивость при низких температурах образцов, обогащенных изотопами <sup>57</sup>Fe и <sup>56</sup>Fe.

Имеющихся экспериментальных данных недостаточно, чтобы сделать однозначный вывод в пользу той или другой модели. Однако представляется, что модель, предполагающая учет спиновой составляющей, ближе к этим данным.

#### 4.3. Влияние изотопного состава на температуру фазовых переходов в железе.

Термический анализ выполнялся на синхронном термоанализаторе STA 409 PC*Luxx* фирмы Netzsch при скоростях нагревания 15 К/мин, 10 К/мин и 5 К/мин в потоке аргона 80 мл/мин. Регистрация пиков фазового перехода  $\alpha$ -железа в  $\gamma$ -железо проводилась не менее трех раз для образца каждого изотопного состава. Полученные термограммы были обработаны при помощи программного обеспечения Netzsch Proteus Analysis. Калибровка прибора по температуре производилась по образцу железа природного изотопного состава, опираясь на приведенное в [141] значение температуры фазового перехода 911<sup>о</sup>C.

### 4.3.1. Методика обработки ДСК-пиков фазового перехода.

В работе [17] приводится описан процесс фазового перехода  $\alpha \rightarrow \gamma$  в железе. Приведенное описание во многом аналогично описанию общего механизма кристаллизации веществ, что позволяет применять известные теории кристаллизации для описания данного типа фазовых переходов. Используя температурно-временную зависимость степени превращения одной фазы в другую в теории Джонсона-Мейла-Аврами [142-144] и полуэмпирическую Ерофеева [145], теорию кристаллизации авторы [146] предлагают модифицированная модель кинетики кристаллизационного процесса:

$$\frac{d\chi}{dt} = kn \,\chi^{1-n^{-1}} (1-\chi^{p^{-1}})^{1+pn^{-1}}, \qquad (4.9)$$

где k – константа скорости кристаллизации, n-параметр Аврами, pкорректирующий эмпирический параметр, а константа скорости задается в виде Аррениусовской зависимости:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \tag{4.10}$$

Поскольку в ДСК-приборах температура образца обычно меняется линейно в зависимости от времени t, то с учетом этого выражение (4.9) преобразуется к виду:

$$\frac{d\chi}{dt} = \bar{k}n \,\chi^{1-n^{-1}} (1-\chi^{p^{-1}})^{1+pn^{-1}}.$$
(4.11),

где  $\overline{k}$  – так называемая неизотермическая константа скорости, связанная с ее изотермическим аналогом *k* следующим выражением:

$$\overline{k} = k \left( 1 + \frac{(T - T_0)\theta}{T^2} \right), \tag{4.12}$$

где  $T_0$  –температура начала проявления пика фазового перехода на кривой ДСК, К,  $\theta = E_a/k$ .

## 4.3.2. Результаты и их обсуждение.

На рис. 4.4. представлены термограммы нагревания описанных выше образцов железа. В интервале 900 - 920<sup>о</sup>С наблюдаются пики, соответствующие фазовому переходу ОЦК-ГЦК. Можно отметить, что пики, полученные для образцов <sup>56</sup>Fe и <sup>57</sup>Fe заметно смещены влево относительно пика <sup>nat</sup>Fe. Значения температуры фазового перехода определяли пересечением касательной переднего фронта пика с линией основания пика.



**Рис. 4.4.** Термограммы образцов железа различного изотопного состава <sup>nat</sup>Fe (-), <sup>56</sup>Fe (сплошная),  $3 - {}^{57}$ Fe (·) при скорости нагревания  $\beta = 15$  К/мин. Стандартная обработка пиков осуществлялась с помощью программы Netzsch

Software Proteus. Результаты представлены в таблице 4.5.

**Таблица 4.5.** Температура фазового перехода α→γ железо для образцов различного изотопного состава при различных скоростях нагревания.

	Температура фазового перехода							
Образец	при разных скоростях нагревания β							
	β=5К/мин	β=10К/мин	β=15К/мин					
<sup>nat</sup> Fe	910.6±0.2	910.8±0.7	911.7±0.8					
<sup>56</sup> Fe	907.1±0.7	907.0±0.5	906.9±0.5					
<sup>57</sup> Fe	909.5±0.6	908.9±0.6	909.2±0.7					



**Рис. 4.5.** Данные ДСК-сигнала (значки) для железа различного изотопного состава: <sup>56</sup>Fe - (a), <sup>57</sup>Fe - (б), <sup>nat</sup>Fe - (в) при скоростях нагревания 5(квадраты), 10(треугольники) и 15 (круги) К/мин и рассчитанные по уравнениям (4.9) – (4.12) соответствующие кривые фазовых переходов.

На рис. 4.5 представлены экспериментальные и теоретические термограммы α→у перехода железа природного изотопного состава и изотопно-обогащенных <sup>56</sup>Fe <sup>57</sup>Fe. И При теоретических расчетах использовались значения вспомогательных ( $T_0$ ,  $CQ_m$ ) и модельных ( $E_a$ , A, n,p) параметров. Значения кинетических параметров находились нелинейной регрессией со стандартными процедурами минимизации среднеквадратичного отклонения расчетных И экспериментальных данных. Вычисленные значения параметров приведены в табл. 4.6.

**Таблица 4.6.** Кинетические параметры модели фазового перехода α→γ для образцов железа различного изотопного состава.

		1		Температурный			<i>СО</i> , мкВ·с/мг*														
азец	$E_a$ ,	., <b>A</b> , c <sup>-</sup>	n n		и	n	n	n	и	n	N	и	11	10	n n	параметр <i>T</i> <sub>0</sub> , К					
)dþ	кДж/моль	= ln	11	<i>п р</i> β, К/мин		β	, К/ми	IH													
		S			5	10	15	5	10	15											
<sup>nat</sup> Fe	6294.0	626.79	1.95	1.00	1029.1	965.8	1004.0	4.02	3.49	3.23											
<sup>56</sup> Fe	4564.6	454.02	2.14	0.86	1039.3	974.0	985.5	3.96	3.55	3.60											
<sup>57</sup> Fe	5396.1	537.39	2.11	1.00	1002.2	960.2	1037.7	5.80	4.49	3.29											

Примечание.

<sup>(\*)</sup> Комбинированная константа, образованная произведением приборной константы *С* и удельной теплоты фазового перехода.

Используя найденные значения кинетических параметров (табл. 4.6) и значения параметра изотопического беспорядка (табл. 4.1) для железа различного изотопного состава можно построить графики зависимостей этих параметров от величины параметра изотопического беспорядка (рис. 4.6) и дать соответствующие интерполяционные формулы

$$E_a = 0.2038g + 4664.9 \tag{4.13}$$

$$s = -2 \cdot 10^{-6} g^2 + 0.0349 g + 452.91 \tag{4.14}$$

$$n = -2 \cdot 10^{-9} g^2 - 4 \cdot 10^{-6} g + 2.1392 \tag{4.15}$$

$$p = -6 \cdot 10^{-9} g^2 + 7 \cdot 10^{-5} g + 0.8585 \tag{4.16}$$



Рис. 4.6. Зависимость кинетических параметров фазового перехода α→γ в железе от величины изотопического беспорядка g.

В наибольшей степени влияние изотопного состава проявляется В изменении энергии активации и предэкспоненциального множителя константы скорости, которые в совокупности определяют температуру интенсивного зародышеобразования. В несколько меньшей степени ОТ величины изотопического беспорядка зависят степенные параметры *n* и *p*, поскольку даже более значимый из них параметр *n* характеризует лишь соотношение возникающих и уже существующих зародышей роста.

Поскольку в предложенной методике учитывается зависимость степени превращения  $\alpha$ -фазы в  $\gamma$ -фазу не только от времени, но и от температуры, то используя кинетические параметры фазового перехода, полученные по данной методике, можно получить температурно-временную зависимость степени превращения  $\chi(t, T)$  и рассчитать изотермическую константу скорости *k* (рис.4.7).



**Рис. 4.7.** ТТТ (Time-Temperature-Transition) диаграмма фазового перехода  $\alpha \rightarrow \gamma$ -железо для образца железа, обогащенному по изотопу <sup>56</sup>Fe.

Изотермические константы скорости определяли по формуле  $k=A\exp(-E_a/(RT))$ . Они соответствуют сечению ТТТ диаграммы поверхностью постоянной температуры. На рис. 4.8 приводится зависимость констант скоростей фазового перехода железа от величины изотопического беспорядка в них при средних температурах протекания процесса:





Из рисунка 4.8 видно, что скорость процесса снижается с уменьшением однородности изотопного состава. Предположительно это связано с тем, что случайное распределение различных изотопов в решетке отрицательно сказывается на однородности кристаллической структуры, что в свою очередь препятствует однородному распространению температурного поля по объему образца.

## 4.4. Магнитные характеристики <sup>nat</sup>Fe и <sup>56</sup>Fe.

Для измерения магнитных свойств были изготовлены образцы в виде параллелепипеда с размерами  $1.3 \times 1.3 \times 3.5$  мм для измерений методом вибрационной магнитометрии и кольцевые образцы с наружным диаметром D = 15 мм, внутренним диаметром d = 11.5 мм и высотой h = 4.0 мм для измерений

250 200-150-100-50· s(emu/g) 0--50 -100--150--200 --250 --10k 5k 10k -20k -15k -5k 0 15k 20k Hext(Oe)

режимах.

индукционно-импульсным

a



**Рис. 4.9.** Полевые зависимости удельной намагниченности отожженных в водороде образцов  $^{nat}$ Fe (a) и  $^{56}$ Fe (б).

В

квазистатическом и

динамическом

методом

Результаты измерения магнитных свойств отожженных в водороде образцов <sup>nat</sup>Fe и <sup>56</sup>Fe на магнитометре VSM-250 в виде графиков приведены на рис. 4.9. Как видно из рис. 4.9 значение удельной намагниченности насыщения,  $\sigma_s$ , у <sup>nat</sup>Fe несколько ниже, чем у <sup>56</sup>Fe (207 A·м<sup>3</sup>/кг и 216.5 A·м<sup>3</sup>/кг соответственно. Следовательно, Для <sup>nat</sup>Fe ниже и величина намагниченности насыщения, J<sub>s</sub>, определяемая по формуле J<sub>s</sub> =  $\sigma_s$ ·q, где q - плотность материала измеряемого образца (1629090 A/м или 2.05 Tл для <sup>nat</sup>Fe и 1703855 A/м или 2.14 Tл для <sup>56</sup>Fe).

Измерения квазистатических и динамических гистерезисных магнитных свойств кольцевых образцов <sup>nat</sup>Fe и <sup>56</sup>Fe после отжига этих образцов в водороде проводили в соответствии с ГОСТ 8.377-80 и ГОСТ 12119.1-98. Результаты измерений приведены в табл. 4.7.

Как видно из табл.4.7, при квазистатическом режиме измерения магнитных свойств оба образца имеют одинаковое значение индукции насыщения  $B_s$ . Это свидетельствует о том, что фундаментальные, не зависящие от структуры образца, магнитные свойства <sup>nat</sup>Fe и <sup>56</sup>Fe одинаковы. Причинами различия в значениях  $H_c$ ,  $B_r$  и  $\mu_{max}$ , по-видимому, являются различия в параметрах микроструктуры и примеси.

Повышенное значение коэрцитивной силы ( $H_c$ ) в образце <sup>56</sup>Fe, по сравнению с образцом <sup>nat</sup>Fe, можно объяснить различиями в размерах зерен у этих образцов. Размер зерна у образца <sup>56</sup>Fe меньше, потому и коэрцитивная сила у него больше. Эта связь между размером зерна и величиной коэрцитивной силы хорошо известна в физическом металловедении [147-149].

Повышенное значение остаточной индукции  $B_r$  у образца <sup>56</sup>Fe по сравнению с образцом <sup>nat</sup>Fe, по-видимому, связано с наличием более выраженной кристаллической текстуры у образца <sup>56</sup>Fe. Более высокое значение  $\mu_{max}$  у <sup>nat</sup>Fe, по сравнению с <sup>56</sup>Fe, вероятно связано с большим размером зерна и с меньшим содержанием примесей в этом образце (в образце <sup>nat</sup>Fe), прежде всего углерода.

**Таблица 4.7.** - Результаты измерения квазистатических и динамических гистерезисных магнитных свойств кольцевых образцов <sup>nat</sup>Fe и <sup>56</sup>Fe после их отжига в водороде.

Материал образца и режим измерения			Магнитные свойства							
		Коэрцитивная сила, Н <sub>с</sub> , А/м	Остаточная магнитная индукция, В <sub>г,</sub> Тл	Индукция насыщения, В <sub>s</sub> , Тл	Максимальная магнитная проницаемость, µ <sub>max</sub>	Потери при перемагничивании, Р, Вт/кг				
тический	<sup>nat</sup> Fe	114.0±2.3	0.83±0.02	0.95±0.02	2644±132	-				
Квазиста	<sup>56</sup> Fe	124.5±2.5	0.88±0.02	0.95±0.02	2487±124	-				
ческий	<sup>nat</sup> Fe	2021±40	1.28±0.03	1.6±0.03	2170±108	83.68				
Динами	<sup>56</sup> Fe	1846±37	1.28±0.03	1.61±0.03	1787±89	76.3				

При измерении магнитных свойств в динамическом режиме при частоте 50 Гц значения индукции насыщения  $B_s$  и остаточной магнитной индукции  $B_r$ , у исследуемых образцов практически равны. Значения же коэрцитивной силы  $H_c$ , максимальной магнитной проницаемости  $\mu_{max}$  и удельных потерь при перемагничивании P у образца <sup>nat</sup>Fe больше, чем у образца <sup>56</sup>Fe:  $H_c$  на 9.5%;  $\mu_{max}$  на 21%; P на 9.7%.

В табл. 4.7 обращает на себя внимание, что при квазистатическом методе измерения магнитных свойств коэрцитивная сила,  $H_c$ , у <sup>56</sup>Fe больше, чем у <sup>nat</sup>Fe на ~ 9.2%, а при динамическом методе измерения – наоборот,  $H_c$  и у <sup>56</sup>Fe меньше, чем у образца <sup>nat</sup>Fe соответственно на ~ 9.5%. Это, по-видимому, связано с тем, что при квазистатическом методе измерения, когда увеличение напряженности поля намагничивания происходит относительно медленно, большее значение в процессе намагничивания и перемагничивания имеет размер зерна измеряемого

образца. При динамическом методе измерения, когда направление поля намагничивания изменяется быстро (с частотой 50 Гц), большее влияние на процесс перемагничивания оказывают примеси внедрения (прежде всего кислород). Эти примеси и их соединения затрудняют процесс перемагничивания материала образца и процесс разворота доменов намагничивания при быстром изменении направления магнитного поля. Этим же, по-видимому, объясняется и более высокое значение Р<sub>уд</sub> (удельных потерь при перемагничивании) у образца <sup>nat</sup>Fe по сравнению с <sup>56</sup>Fe.[149].

В таблице 4.8 приведены значения удельной намагниченности насыщения ( $\sigma_s$ ), полученные на образцах <sup>nat</sup>Fe и <sup>56</sup>Fe при различных температурах в интервале 100-350K с использованием вибромагнетометра MagEq MNMS 216. Здесь же приведены данные о разнице в значениях  $\sigma_s$  для этих образцов ( $\Delta$ ,%).

Из табл. 4.8 видно, что значения удельной намагниченности насыщения,  $\sigma_s$ , у <sup>nat</sup>Fe при всех температурах измерения ниже, чем у <sup>56</sup>Fe. Разница в значениях в зависимости от температуры измерения составляет 11.35-10.44%. Соответственно и величина намагниченности насыщения, J<sub>s</sub>, которая определяется как J<sub>s</sub>=  $\sigma_s \cdot q$ , где q - плотность материала измеряемого образца также у <sup>nat</sup>Fe при всех температурах измерения будет ниже, чем у <sup>56</sup>Fe [147,148,150,151]. Причём разница в значениях J<sub>s</sub> в зависимости от температуры измерения будет также составлять 11.35-10.44%.

**Таблица 4.8.** - Значения удельной намагниченности насыщения ( $\sigma_s$ ), полученные на образцах <sup>nat</sup>Fe и <sup>56</sup>Fe при различных температурах в интервале 100-350K.

Температура, К		100	150	200	250	300	350
Удельная	<sup>nat</sup> Fe	169.1	167.6	166.7	166.7	166.3	165.6
намагниченнос ть насыщения, $\sigma_s$ , $\Gamma c \cdot c m^3 / \Gamma$	<sup>56</sup> Fe	188.3	186	184.8	184.1	183.9	183.6
Δ,%	<u>.</u>	11.35	10.98	10.86	10.44	10.58	10.87

**Таблица 4.9**. - Квазистатические магнитные свойства кольцевых образцов <sup>nat</sup>Fe и <sup>56</sup>Fe после их отжига в водороде.

Образцы	Напряжённость магнитного поля, Н, А/м	Коэрцитивная сила, Н <sub>с</sub> , А/м	Индукция насыщения, В <sub>s</sub> , Тл	Остаточная магнитная индукция, В <sub>г</sub> , Тл
	500	92.3	1.37	1.23
<sup>nat</sup> Fe	1000	96.9	1.44	1.27
	4000	98.2	1.62	1.28
	8000	101.7	1.74	1.28
	500	102.7	1.42	1.3
<sup>56</sup> Fe	1000	106.6	1.5	1.35
	4000	108.5	1.65	1.37
	8000	110.6	1.77	1.37

Магнитные свойства кольцевых образцов <sup>nat</sup>Fe и <sup>56</sup>Fe после их отжига в водороде, измеренные в квазистатическом режиме при различных значениях напряжённости магнитного поля приведены в таблице 4.9. Как видно из табл. 4.9. при квазистатическом режиме измерения увеличение напряжённости магнитного поля (H) приводит к увеличению всех магнитных свойств как у <sup>nat</sup>Fe, так и у <sup>56</sup>Fe. При этом при любых значениях H магнитные свойства <sup>nat</sup>Fe ниже, чем у <sup>56</sup>Fe. Разница в значениях магнитных свойств у образцов <sup>nat</sup>Fe и <sup>56</sup>Fe ( $\Delta$ ,%) при каждом значении напряжённости магнитного поля приведена в таблице 4.10.

Напряжённость	Δ,%					
магнитного	для H <sub>c</sub>	для B <sub>s</sub>	для B <sub>r</sub>			
поля, Н, А/м						
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			

**Таблица 4.10.** - Разница в значениях магнитных свойств образцов <sup>nat</sup>Fe и <sup>56</sup>Fe ( $\Delta$ ,%) при каждом значении напряжённости магнитного поля.

Видно, что по мере нарастания напряжённости магнитного поля величина Δ для H<sub>c</sub> и B<sub>s</sub> уменьшается, а для B<sub>r</sub> наоборот увеличивается.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе известных схем синтеза и термического разложения пентакарбонила железа реализованы установки для проведения этих процессов. Конструкционное оформление установок выбрано с учетом возможности работы с изотопно обогащенными веществами.

При проведении синтеза установлено, что побочный процесс синтеза углеводородов по схеме Фишера-Тропша в реакционной смеси не протекает.

Для основных групп примесей в пентакарбониле железа – примесей оксидов углерода, примеси углеводородов и примесей элементов, способных к образованию карбонилов преимущественно переходных металлов предложены способы очистки пентакарбонила железа от каждой из этих групп примесей. Оксиды углерода отделяются при вакуумировании пентакарбонила железа, охлажденного до -5°С, примеси углеводородов и переходных металлов – методом фракционной дистилляции. Комбинацией этих методов получены образцы пентакарбонила железа с содержанием всех определяемых примесей ниже предела обнаружения. По результатам эксперимента охарактеризовано поведение примесей при дистилляции, определены эффективные коэффициенты разделения для примесей бора, никеля, титана, кадмия, кобальта, хрома, молибдена и вольфрама. Показано, что примесь никеля может концентрироваться как в легкой, так и в тяжелой фракции вследствие термического разложения карбонила никеля в процессе дистилляции.

Произведена оценка идеальных коэффициентов разделения жидкость-пар, рассчитаны коэффициенты разделения по теории конформных растворов для примесей идентифицируемых в пентакарбониле железа углеводородов, карбонилов хрома, молибдена, вольфрама и никеля. Практически для всех примесей углеводородов наблюдается отрицательное отклонение от закона Рауля. Для примесей карбонилов молибдена и вольфрама значения  $\alpha_{9\phi}$  и  $\alpha_{\mu q}$  близки. Рассчитанные по теории конформных растворов значения коэффициента разделения соответствуют эффективным значениям в случае карбонилов хрома и никеля, для остальных примесей наблюдается отклонения значений в 3 – 35 раз.

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. Отметим, что значения коэффициента разделения полученные по теории конформных растворов демонстрируют несоответствие со значениями, полученными по этой методике. Причина слабого согласования результатов расчета по теории конформных растворов с результатами других методов – применение приближенных эмпирических формул для расчета параметров потенциала Леннарда-Джонса, являющихся исходными данными в расчетах по этой методике.

Разработана установка для термического разложения пентакарбонила железа, позволяющая получать железо в форме порошка чистотой не менее 99.1%. и содержанием примесей O – 0.8 масс %, C -  $9 \times 10^{-2}$  масс.%, Si - на уровне  $10^{-3}$  масс.%, Mn, Ni, Ba, W -  $<10^{-4}$  масс.%, Ti, Cu, Ca, Na, Mg, Zn, Cr, Co -  $<10^{-5}$  масс.%. Для удаления примесей углерода и кислорода использовали высокотемпературный отжиг в потоке водорода. Результатом этого стало снижение содержания этих примесей до уровня  $10^{-4}$  и  $10^{-3}$  масс. % соответственно Чистота железа при этом повысилась до 99.98 масс %.

Методом рентгеновской дилатометрии определены зависимости значений линейного коэффициента теплового расширения образцов (ЛКТР) железа различного изотопного состава (<sup>56</sup>Fe, <sup>57</sup>Fe) в области 173 – 433 К. Можно отметить, что при низких температурах, вплоть до температуры 368 К, коэффициент теплового расширения <sup>57</sup>Fe имеет значения выше, чем соответствующие им для <sup>nat</sup>Fe и <sup>56</sup>Fe, после этой температуры различие коэффициентов расширения становится минимальным. Обнаруженный для железа изотопический эффект при низких температурах аналогичен таковому для других металлов, таких как литий и никель. Такая зависимость определяется

ангармонизмом потенциала взаимодействия между атомами. Ангармонизм, в свою очередь, описывается параметром Грюнайзена. В простейшем случае усредненный параметр Грюнайзена мал и считается постоянным, однако для переходных металлов он таковым не является. Характер температурной зависимости определяется превалированием решеточного, электронного или спинового вклада. Поведение ЛКТР в разных температурных диапазонах сильно отличается для различных кристаллических веществ, Для объяснения его температурного поведения требуются использовать различные подходы и модели. Однако наиболее предпочтительной является модель, в которой основным внутренним фактором, влияющим на изменение удельного объема системы, является перераспределение электронной и спиновой плотности спин-активного иона переходного металла.

Методом ДСК экспериментально установлено и с помощью оригинальной математической модели [146] количественно охарактеризовано проявление изотопии железа при фазовом α→у переходе. Найденные в данной работе значения констант скоростей фазовых переходов для различных изотопов железа свидетельствуют TOM. что фазовые переходы имеют не только 0 термодинамический, но и кинетический изотопный эффект. Отметим что скорость фазового перехода снижается с уменьшением однородности изотопного состава. Предположительно это связано с тем, что случайное распределение различных изотопов в решетке отрицательно сказывается на однородности кристаллической структуры, что в свою очередь препятствует однородному распространению температурного поля по объему образца.

вибрационной Методом магнитометрии и импульсно-индукционным методом выявлено различие в магнитных свойствах железа природного изотопного состава и обогащенного по изотопу <sup>56</sup>Fe: в случае <sup>56</sup>Fe значения намагниченности насыщения и индукции насыщения выше, чем для железа природного изотопного состава. Для индукции насыщения различия в значениях сохраняются во всем исследуемом диапазоне значений напряженности переменного Обнаруженное магнитного поля. различие В значениях

100

коэрцитивной силы и остаточной магнитной индукции связано с различием в размерах зерна исследуемых образцов.

#### ВЫВОДЫ

1. Разработана методика очистки пентакарбонила железа от примесей, себя вакуумирование пентакарбонила, включающая В охлажденного ЛО температуры, близкой к температуре его плавления для отделения примесей оксидов углерода, и фракционную дистилляцию для отделения примесей углеводородов переходных металлов. Конструкционные особенности И 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 массспектрометрии с индуктивно связанной плазмой по 24 определяемым примесям.

2 Разработана получения особо методика 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<sup>-3</sup> масс. %, углерода – менее  $4 \times 10^{-4}$  масс. %, никеля – менее  $1 \times 10^{-4}$  масс. %, кобальта – менее  $2 \times 10^{-5}$  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 расчетноэкспериментальных 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 <sup>57</sup>Fe выше, чем для <sup>56</sup>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 <sup>56</sup>Fe: при различных температурах и значениях напряженности магнитного поля в случае <sup>56</sup>Fe значения намагниченности насыщения и индукции насыщения выше, чем для <sup>nat</sup>Fe на 10.44-11.35 % и 1.72 – 3.65% соответственно.

# СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Короновский Н.В. Основы геологии. / Н.В. Короновский, А.Ф. Якушева М.: Высшая школа. 1991. 416 с.

2. Волков В.Л. Карбонильное железо. / В.Л. Волков, В.Г. Сыркин, И.С. Толмасский. М.: Металлургия, 1969. 256 с.

3. Huber D.L. Synthesis, properties and applications of iron nanoparticles / D.L. Huber // Small 2005, Vol 1, No. 5, pp. 482 – 501.

Syrkin V.G. Production of phosphatized carbonyl iron powders / V.G.Syrkin,
 L.N. Romanova, N.M.Maslov, A.I.Sazonov// Powder Metallurgy and Metal Ceramics,
 1973, Vol.12, №11, p. 942 - 943.

5. Syrkin V.G. Effects of processing parameters on the electromagnetic properties of phosphatized carbonyl iron powder / V.G. Syrkin, I.S. Tolmasskii. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 1974, Vol. 13 №12, p. 958 - 961.

ASM Handbook Vol. 7: Powder Metal Technologies and Applications / ed. P.W.
 Lee. American Society of Metals; 1998. – 1146 p.

7. Изотопы. / ред. В.Ю. Баранов. – Москва: Физматлит. 2005. т. 2, 728 с.

8. Ewens R.V.G. The structure of iron pentacarbonyl and of iron and cobalt carbonyl hydrides / R.V.G.Ewens, M.W. Lister // Trans. Faraday Soc. 1939. Vol. 35. p. 681-691.

9. Спирина И.В. Реакции термического, фотолитического и окислительного превращения карбонилов триады железа в растворах: специальность 02.00.08 «Химия элементоорганических соединений» Диссертация на соискание ученой степени доктора хим. наук / И.В. Спирина, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского – Нижний Новгород, 1995 - 204 с.

10. Allen S.D.Laser chemical vapor deposition using continuous wave and pulsed lasers. / S.D.Allen, A.B. Trigubo, Y.-C. Liu // Opt. Eng. 1984. Vol. 23 №4. p. 470-474.

11. Sheline R.K. The Infrared Spectra and Structures of the Iron Carbonyls / R.K. Sheline., K.S. Pitzer // J.Am.Chem.Soc. 1950. Vol. 72 №3. p. 1107-1112.

12. Пат. 3688474 США. Collection of metal carbonyls. M.D.Head, J.R.M. Thompson. Опубл. 22.06.71.

13. Terekhov D.S. Direct extraction of nickel and iron from laterite ores using the carbonyl process. / D.S. Terekhov, N.V. Emmanuel // J. Miner. Eng. 2013. Vol. 54. p 124-130.

14. Тяпкин П.Ю. Нанокомпозиты на основе оксидов железа, синтезированные в порах мезопористого диоксида кремния: специальность 02.00.21 «Химия твердого тела». Диссертация на соискание ученой степени кандидата хим. наук. / П.Ю. Тяпкин. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, - Новосибирск, 2018 - 93 с.

15. [Электронный pecypc] https://www.nndc.bnl.gov/nudat2/ National Nuclear Data center Interactive Chart of Nuclides (дата обращения: 16.11.2020)

16. Жеребцов Д.А. Фазовые переходы железа / Д.А.Жеребцов, С.А. Арчугов,
Г.Г.Михайлов. // Известия Челябинского Научного центра, 2000. Т.1, № 6. С.1719.

17. Хомская И.В. Фазовые и структурные превращения в сплавах на основе железа и меди при интенсивных ударно-волновых и деформационных воздействиях: специальность 05.16.01 «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов» / Диссертация на соискание ученой степени. доктора техн. наук. / И.В. Хомская, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт физики металлов Уральского отделения РАН – Екатеринбург, 2014 - 296 с.

Basinski Z.S. The lattice expansion of iron / Z.S. Basinski, W. Hume-Rothery,
 A.L.Sutton. // Proceedings of the Royal Society A, 1955, Vol 229, pp. 459-467.

19. Jette E.R. Precision Determination of Lattice Constants. / E.R. Jette, F.Foote // Journal of Chemical Physics, 1935, Vol. 3, pp. 605-616.

20. Thomas D.E. Precision Measurment of Crystal-Lattice parameters. / D.E. Thomas.// Journal of Scientific Instruments, 1948, Vol.25, pp. 440-444.

21. Kochanovska A. Investigation of thermal dilatation of cubic metals. / A.Kochanovska // Physica, 1949, Vol. 15, pp. 191-196.

22. Grønvold F. Phase and Structural Relations in the System Iron Tellurium / F.Grønvold, H. Haraldsen, J. Vihovde. // Acta Chemica Scandinavica, 1954, Vol. 8, pp. 1927-1942.

23. Owen E.A. A low-temperature X-ray camera. / E.A. Owen, G.I. Wilson. // Journal of Scientific Instruments, 1954, Vol. 31, pp. 49-54.

24. Hwang J.-W. Thermal expansion of nickel and iron, and the influence of nitrogen on the lattice parameter of iron at the Curie temperature. / J.-W. Hwang. Master's thesis. University of Missouri, Rolla, 1972.

25. Kozlovskii Yu. M. The linear thermal expansion coefficient of iron in the temperature range of 130-1180 K. / Yu. M. Kozlovskii, S.V. Stankus //Journal of Physics: Conference series, V. 1382, XXXV Siberian Thermophysical Seminar 27-29 August 2019. 012181.

26. Lu S.S. The accurate evaluation of lattice spacings from back-reflection powder photographs. / S.S. Lu, Y.L. Chang. // Proceedings of the Physical Society, 1941, Vol. 53 pp. 517-528.

27. H.E. Swanson, R.K. Fuyat, G.M. Ugrinic. // in National Bureau of Standards Circular, 1955, №539, Vol. IV, pp. 3-4

28. Sutton A.L. The Lattice Spacings of Solid Solutions of Titanium, Vanadium, Chromium, Manganese, Cobalt and Nickel in  $\alpha$ -Iron. / A.L. Sutton, W. Hume-Rothery. // Philosophical Magazine, 1955, Vol. 46, pp. 1295-1309.

29. Bulanov V.Ya. Effect of impurities in iron powders on the physical properties of sintered magnetically soft materials. / V.Ya.Bulanov, G.A. Dorogina. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 1998. Vol. 37, №11-12. pp. 597-601.

30. Ажажа В.М. Рафинирование железа физическими методами. / В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко, Н.Н. Пилипенко // Вопросы атомной науки и техники. 2001. №2 Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. С. 107-109.

31. Cheng L. Lattice Changes of Iron-Carbon Martensite on Aging at Room Temperature. / L. Cheng, N.M. van der Pers, A. Böttger, Th. H. de Keijser, E.J. Mittemeijer // Metallurgical Transactions A, 1991. Vol. 22A. pp. 1957-1967.

32. Rammo N.N. A model for the prediction of lattice parameters of iron–carbon austenite and martensite. / N.N Rammo, O.G Abdulah. // Journal of Alloys and compounds, 2006. Vol. 420, №1-2. pp. 117-120.

Дубинин Г.Н. Конструкционные, проводниковые и магнитные материалы. /
 Г.Н. Дубинин, Ю.С. Авраамов. М.: Машиностроение, 1973. 296 с.

34. Основы материаловедения (металлообработка): учебник для студ. учреждений сред. проф. образования / ред. В.Н. Заплатин. М.: Издательский центр «Академия», 2017. 272 с.

35. Каменецкая Д.С. Железо высокой степени чистоты / Д.С. Каменецкая, И.Б. Пилецкая, В.И Ширяев. М.: Металлургия, 1978. 248 с.

36. Fischer W.A. Reinstoffe in Wissenschaft und Technik / W.A. Fischer, Berlin, Akademie-Verlag, 1972, S 819-831.

37. Абрамов О.В., Теумин И.И., Филоненко В.А. Эскин Г.И. // Акустический журнал, 1967. Т. 13 № 2, С. 161-169

Ширяев В.И. Проблемы металловедения и физики металлов / В.И. Ширяев.
 М.: Металлургия, с 166-174

39. Каменецкая Д.С. Пилецкая И.Б., Ширяев В.И. // Физика и химия обработки материалов, 1967. №5, С. 104-109.

40. Kusakawa T. Manufacturing Method of High Purity Iron by Zone Refining and the Measurement of the Purity / T. Kusakawa, H.Washizaki, C.Yoshida // Tetsu-to-Hagane 1971. V. 57, №6, p. 965-977.

41. Takayuki O.The Floating Zone Refining of Iron / O. Takayuki., M. Hiroshi, Y. Seinosuke, S. Seiichi // Proc. Japan Acad, 1963, V. 39, №5, p. 294-299.

42. Oliver B.F., Garofalo F. // Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1965. V.233, p. 1318-1327.

43. Сучков А.Б. Электролитическое рафинирование в расплавленных средах. / А.Б Сучков. М.: Металлургия, 1970. 255 с.

44. Баймаков Ю.В. Электролиз в гидрометаллургии. / Ю.В. Баймаков, А.И.Журин. М.: Металлургиздат, 1963. 616 с.

45. Иванов В.Е. Чистые и сверхчистые металлы. / В.Е. Иванов, И.И. Папиров, Г.Ф. Тихинский, В.М. Амоненко. М.: Металлургия, 1965. 364. с.

46. Волкович А.В., Комлев Г.А., Васюкова А.А., Копытов С.А. // Цветные металлы, 1964, №5, С. 86-88.

47. Амоненко В.М., Васютинский Б.М., Лебедев В.В., Шаповал Б.И. // ФММ,
1959. №5, С. 86-88.

48. Пат. №499296 Герм.. Verfahren zur Herstellung von Eisenpentacarbonyl. aus Eisenschwamm. A. Mittasch, M. Müller-Cunradi, A. Ргоβ. Опубл. 16.11.24.

49. Mittasch. A. Über Eisencarbonyl und Carbonyleisen / A. Mittasch //Angew. Chem., 1928. Vol 41 № 30, S. 827-833.

50. Пат. №485886 A Герм.. Verfahren zur Herstellung von Eisenpentacarbonyl. A. Mittasch, C. Müller, L. Schlech. Опубл. 11.11.29.

51. Волков В.Л. Карбонильное железо/ В.Л. Волков, В.Г.Сыркин И.С.Толмасский М.: Металлургия, 1969. 256 с.

52. Wiesli R.A.Iron isotope fractionation between liquid and vapor phases of iron pentacarbonyl / R.A.Wiesli, B.L.Beard, P.S. Braterman, C.M Johnson, S.K. Saha, M.P.Sinha.// Talanta 2007.Vol. 71 №1. p.90-96.

53. Пат. №485886 A Герм.. Verfahren zur Herstellung von Eisenpentacarbonyl. A. Mittasch, C. Müller, L. Schlech. Опубл. 11.11.29.

54. Mittasch. A. Über Eisencarbonyl und Carbonyleisen / A.Mittasch. //Angew. Chem., 1928. Vol 41 № 30, S. 827-833.

55. Изотопы. / ред. В.Ю. Баранов. – Москва: Физматлит. 2005. т. 1, 600 с.

Schäfer H. Die Verwendung der Zerfallsgleichgewichte der Eisen(II) und Nickel(II)-halogenide zum Metalltransport im Temperaturgefälle / H. Schäfer, H.Jacob, K.Etzel. // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1956. Vol 286, №1-2. P. 42-55.
57. Заявка на пат. №2005/0129605 A1 США. Preparation of Iron Pentacarbonyl. G. Unger, H.Schonfelde, O.Watzenberger, H.-J. Sterzel, К.Kuhling. Опубл. 22.11.05.

58. Сыркин В.Г. Карбонилы металлов / В.Г. Сыркин М.: Химия, 1983. – 200 с.

59. Kelley K. Contributions to the data on theoretical metallurgy / K. Kelley// U.S. Bureau of Mines Bulletin №.383. 1935. p. 59.

60. Hieber W. Über Metallcarbonyle. Die Basenreaktion des Eisenpentacarbonyls und die Bildung des Eisencarbonylwasserstoffs. / W.Hieber, F.Leutert // Z. anorg Chem., 1932, Vol. 204, № 1-2, S.145 - 164.

61. Pichler H. Über die Bildung von Eisencarbonyl bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Stahl / H. Pichler, H. Walenda. // Brennst. Chem., 1940, Vol. 21, S. 133 - 141.

62. Ross L.W. Thermodynamics Functions of Nickel Carbonyl and Iron Pentacarbonyl./ L. W. Ross, F. H. Haynie, R. F. Hochmann. // J. Chem. Eng. Data, 1964, Vol. 9 №3, p.339 – 340.

63. Charlton H.E. Kinetics of the heterogeneous decomposition of iron pentacarbonyl / H.E. Charlton, J. H. Oxley // AIChE Journal, 1965, Vol.11, № 1, p. 79 – 84.

64. Кипнис А.Я. и др. Научн. – техн. конф. ЛТИ им. Ленсовета. Тезисы докл., М. – Л.: Химия, 1966.

65. Белозерский Н.А. Карбонилы металлов. / Н.А. Белозерский М.: Металлургиздат, 1958. 374 с.

66. Hagen A.P. High-Pressure Reactions of Small Covalent Molecules. 11.
Synthesis of Transition-Metal Carbonyls from Metal Oxides / A.P. Hagen, T.S. Miller,
D.L. Terrell, B. Hutchinson, R.L. Hance // Inorg. Chem., 1978, vol. 17. №5. pp. 1369 – 1370.

67. Gilbert A.G. The Vapor Pressure of Iron Pentacarbonyl. / A.G. Gilbert, K.G.P. Sulzmann // J. Electrochem. Soc. 1974. Vol. 121 №6. p. 832-834.

68. Межд. пат. №2001079587 A1. A process for the purification of organometallic compounds or heteroatomic organic compounds with hydrogenated getter alloys. G. Vergani, M.Succi. Опубл. 25.10.01.

69. Пат. 3252791 США. Separation of metal carbonyls by forming a cobalt complex salt that is insoluble in liquid nickel and iron carbonyl / P.B. Heinz, R.F.Galen. Опубл. 24.05.66.

70. Dewar J. The physical and chemical properties of iron carbonyl / J. Dewar, H. Jones //Process Roy. Soc. 1905. Vol 76. pp. 558-577.

Foord J.S. Surface-science investigations of the metallization of semiconductors by photochemical deposition and related techniques /, R.B. Jackman // J.Opt.Soc.Am. 1986. Vol. 3. № 5. pp. 806 – 811.

72. Hauchard C. Low-energy electron-induced decarbonylation of Fe(CO)<sub>5</sub> films adsorbed on Au(111) surfaces / C. Hauchard, P.A. Rowntree. // Can. J. Chem. 2011. Vol. 89.pp. 1163 – 1173.

73. Ebenhoch F.L. Pentacarbonyl Iron, Brochure / F. L. Ebenhoch BASF Aktiengesellschaft Ludwigshafen 1988.

74. 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.
75. Пат. №500692 С. Verfahren zur Herstellung von reinem Eisen. A. Mittasch, W Schubardt, С. Müller. Опубл. 24.05.1925.

76. G. Friedrich, F.L. Ebenhöch, B.Kühborth. Iron Pentacarbonyl // in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2005: Electronic Release.

77. Панченков Г.М. Расчет скоростей газовых химических реакций, протекающих в потоке. / Г.М. Панченков // Ученые зап. МГУ, 1955, вып. 174, С 53 – 74.

78. Charlton H.E. Kinetics of the heterogeneous decomposition of iron pentacarbonyl
/ H. E. Charlton, J. H. Oxley. // AIChE Journal, 1965, Vol.11, № 1, p. 79 – 84.

79. Gabor T. In Situ Electron-Microscopic Study of the Growth of Iron Whiskers by Chemical Vapor Deposition / T. Gabor, J.M. Blocher Jr. // J. Appl. Phys. 1969. Vol. 40. № 7. pp.2696 – 2704.

80. Gabor T. Nonequilibrium Chemical Reactivity of Polycrystallite Iron Foils./ T.
Gabor, J.M. Blocher Jr. // J. Vac.Sci. Tech., 1969. Vol 73. №6 pp. 73 – 78

81. Maruyama T. Iron-iron oxide composite thin films prepared by chemical vapor deposition from iron pentacarbonyl / T. Maruyama, Y. Shinyashiki // Thin Solid Films. 1998. Vol. 333 №1-2. p 203-206.

 Phillips J. Iron Pentacarbonyl Decomposition over Grafoil. Production of Small Metallic Iron Particles. / J. Phillips, B. Clausen, J.A. Dumesic. // J. Phys.Chem., 1980.
 Vol. 84 pp.1814 – 1822.

83. Phillips J. Iron pentacarbonyl decomposition over Grafoil: II. Effect of sample outgassing on decomposition kinetics. / J. Phillips, J.A. Dumesic. // Applications of Surface Science, 1981. Vol. 7, pp. 215-230/

84. Cireasa R. An experimental study on iron thin films obtained by laser pyrolysis of iron pentacarbonyl vapour. / R. Cireasa, R Alexandrescu, I. Voicu, I. Morjan, G. Pugna.
// Surf. Coat. Tech., 1996. Vol. 80. pp. 229 – 232.

85. Foord J.S. Surface-science investigations of the metallization of semiconductors by photochemical deposition and related techniques / J.S. Foord, R.B. Jackman. // J.Opt.Soc.Am. 1986. Vol. 3. № 5. pp. 806 – 811.

86. Foord J.S. Chemical vapour deposition on silicon: in situ surface studies. / J.S.Foord, R.B.Jackman. // Chem. Phys. Lett., 1984. Vol. 112. №2. pp. 190 – 194.

87. van Worterghem J. Formation and chemical stability of metallic glass particles prepared by thermolysys of Fe(CO)<sub>5</sub> / J. van Wonterghem, S.M Mørup, S.W. Charles, S. Wells, J. Villadsen // Hyperfine Interact.1986. Vol. 27 № 1. p. 333-336.

88. Suslick K.S. Sonochemical synthesis of amorphous iron./ K.S. Suslick, S.-B. Choe, A.A. Cichowas, M.W. Grinstaff. // Nature, 1991. Vol. 353. pp. 414 – 416.

89. Lane P.A. The use of 1,2,3,4,5 pentamethylcyclopentadiene as an in situ growth modifier chemical for the chemical vapour deposition of iron from iron pentacarbonyl. / P.A. Lane, P.J. Wright. // Jour. Cryst. growth, 1999. Vol. 204. pp. 298 – 301.

90. Rüge. M. Eulerian and Lagrangian prediction of iron-pentacarbonyl decomposition in turbulent flows. /, M. Sommerfeld. // J. Aerosol. Sci., 1993. Vol. 24. Suppl.1. pp. 345 – 346.

91. Ширяев В.И. Электронно-лучевое зонное плавление железа / В.И. Ширяев.
// "Получение, обработка и свойства чистых металлов" / Материалы II республиканского совещания. Харьков: ХФТИ, 1966, с.60-65.

92. Каменецкая Д.С. Структура и свойства особо чистого железа и его сплавов / Д.С. Каменецкая, Ю.В. Мойш, И.Б. Пилецкая. В.И. Ширяев. // Высокочистые вещества, 1987, №2, с.26-33.

93. Ажажа В.М. Рафинирование железа физическими методами. / В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко, Н.Н. Пилипенко // Вопросы атомной науки и техники. 2001. №2 Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. С. 107-109.

94. Белозеров Ю.С. Получение высокочистого железа методом разложения пентакарбонила железа. / Ю.С. Белозеров, А.Д. Буланов // Тез. докл. XXI Всероссийской конференции молодых ученых-химиков. Н.Новгород, 2018. С. 210-211.

95. Заявка на изобретение RU 2005114795. Способ получения высокообогащенных изотопов железа / Е.В. Елисеев [и др.]. № 2005114795/150; заявл. 14.05.2005; опубл. 20.11.2006, 1 с.

96. Schäfer H. Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf α-Eisenoxyd und die Auswertung der Reaktionsgleichgewichte. / H. Schäfer. // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. Vol 259, №1-4. P. 53-74.

97. Schäfer H. Über den Transport der Metalle Eisen und Nickel mit der Reaktion Me+2HCl = MeCl<sub>2</sub>g + H<sub>2</sub> und über die Stabilität der gasförmigen Subchloride FeCl und NiCl. / H. Schäfer, K.Etzel. // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1959. Vol 301, №3-4. P. 137-153.

98. Schäfer H. Nachweis eines Homogenitätsbereichs beim kristallisierten Eisen(III)chlorid./ H. Schäfer, L. Bayer // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1953. Vol 272, №5-6. P. 265-273.

99. Schäfer H. Über den Transport des Bodenkörpers im Temperaturgefälle mit Hilfe heterogener Gleichgewichte. / H. Schäfer, H.Jacob, K. Etzel. // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1956. Vol 286, №1-2. P. 27-41.

100. Rolsten R. Über die Darstellung von Reinstmetallen aus ihren Jodiden. / R.
Rolsten // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1960. Vol 305, №1-2. P.
25-39.

101. Loonam A.C. Principles and Applications of the Iodide Process. / A.C. Loonam // Journal of the Electrochemical Society, 1959. Vol. 106, №3. P. 238-244.

102. Yoon K.B. Isolation and Spectral Characteristics of Ferric Iodide./ K.B. Yoon,
J.K. Kochi. //Zeitschrift f
ür anorganische und allgemeine Chemie, 1988. Vol 561, №1.
P. 174-184.

103. . Schäfer H. Das gasförmige Eisen(III)-jodid und die Gleichgewichte im System
Eisen-Jod. / H. Schäfer, W.J.Hönes // Zeitschrift für anorganische und allgemeine
Chemie, 1956. Vol 288, №1-2. Р. 62-80.

104. . Hieber W. Eisencarbonyljodide. / W.Hieber, H.Lagally // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1940. Vol 245, №3. P. 295-304.

105. Lange G. Reaktionen von Metallcarbonylen mit Halogenaziden. / G.Lange, K.Dehnicke. // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1966. Vol 344, №3-4. P. 167-178.

106. Kruck T. Über pentakoordinierte Metall(0)trifluorphosphine des Eisens, Rutheniums und Osmiums. / T.Kruck, A.Prasch. // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1968. Vol 356, №3-4. P. 118-131.

107. The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. / ed.M.J O'Neil. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2013., p. 532

108. Gavva, V.A. Melting point of high-purity germanium stable isotopes / V.A.
Gavva, A.D. Bulanov, A.M. Kut'in, A.D. Plekhovich, M.F.Churbanov // Physica B:
Condensed Matter. - 2018. - V. 537. P. 12 - 14.

109. Магомедов М. Н. О тепловом расширении кристаллов изотопов лития / М.
Н. Магомедов // Теплофизика высоких температур. 2009. Т. 47. №. 2. С. 238-241.

110. Коган В.С. Изотопические эффекты в структурных свойствах твердых тел /
В.С. Коган. // Успехи физических наук, 1962. Т. 78, №. 4. С. 579-617.

111. Davies G. Nickel Isotope Effects in the 1.4 eV Centre in Synthetic Diamond / G.
Davies, A.J. Neves, M.H. Nazaré // Europhysics Letters – 1989 – V. 9, № 1, P. 47-52.

112. Суханов. М.В. Теплофизические свойства и кристаллическая структура особо чистого моноизотопного <sup>80</sup>Se. / М.В. Суханов, А.Д. Плехович, Т.В. Котерева, А.М. Гибин, А.М. Потапов, А.М. Кутьин, М.Ф. Чурбанов. // Доклады Академии Наук, 2016. Т. 466, №3. С. 302-305.

113. Khasanov R. Iron isotope effect on the superconducting transition temperature and the crystal structure of  $FeSe_{1-x}$ . / R. Khasanov, M. Bendele, K. Conder, H.Keller, E Pomjakushina, V. Pomjakushin. // New Journal of physics, 2010. Vol 12, 073024.

114. Liu R.H. A large iron isotope effect in  $SmFeAsO_{1-x}F_x$  and  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2/R.H.$ Liu, T. Wu, G. Wu, H. Chen, X.F. Wang, Y.L. Xie, J.J. Ying, Y.J. Yan, Q.J. Li, B.C. Shi, W.S. Chu, Z.Y. Wu, X.H. Chen. // Nature, 2009. Vol. 459, pp. 64 – 67.

115. Shirage P.M. Inverse Iron Isotope Effect on the Transition Temperature of the (Ba, K) Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> Superconductor / P.M. Shirage, K. Kihou, K. Miyazawa, C.-H. Lee, H. Kito, H. Eisaki, T. Yanagisawa, Y. Tanaka, A. Iyo. // Physical Review Letters, 2009. Vol. 103, №25, 257003

116. Schnelle W.Heat capacity of germanium crystals with various isotopic composition / W. Schnelle, E. Gmelin // Journal of Physics: Condensed Matter. 2001. Vol. 13, № 27, p. 6087-6094.

117. Geballe T.H. Isotopic and Other Types of Thermal Resistance in Germanium /
T.H. Geballe, G.W. Hull // Physical Review. 1958. Vol. 110, № 3, p. 773-775.

118. Bigeleisen J., Equilibrium isotope effects / J.Bigeleisen, M.W. Lee, F. Mandel // Annual Reviews of Physical Chemistry. 1973. Vol. 24 p. 407-440.

119. Жернов А.П. Влияние изотопического беспорядка на теплопроводность германия в области максимума / А.П. Жернов. // Физика твердого тела, 1999. Т. 41, № 7. С. 1185-1189.

120. Инюшкин А.В. Теплопроводность моноизотопного монокристаллического <sup>29</sup>Si в интервале температур 2.4 – 410 К / А.В Инюшкин, А.В. Талденков, А.В. Гусев, А.М. Гибин, В.А. Гавва, Е.А. Козырев. // Физика твердого тела, 2013. Т.55, № 1 С.202-206.

121. Bulatov A.S. Longitudal Ultrasound Velocity and Attenuation in Isotopically Enriched Cadmium / A.S. Bulatov, G.P Kovtun, V.S. Klochko, A.V. Korniets, D.A. Solopikhin, A.P. Scsherban' // Metallofiz. Noveishie Tehnol. , 2018, Vol. 40, №11. C. 1465-1473.

122. Балдохин Ю.В. Окисление железа. Эффект различного изотопного содержания / Ю.В. Балдохин, Ю.Д. Перфильев, Л.А. Куликов, М.А. Бурназян, Ю.А. Пустов. // Известия РАН. Серия физическая. 2015. Т.79, №8, .1188-1191.

123. Ludwig G.W. Magnetic Moment of <sup>57</sup>Fe. / G.W Ludwig, H.H. Woodbury // Phys.Rev., 1960. Vol. 117, №5. P. 1286-1287.

124. Созин А.Ю. Идентификация примесей в пентакарбониле железа методом хромато-масс-спектрометрии. / А.Ю. Созин, Т.Г. Сорочкина, О.Ю. Чернова, Л.Б. Нуштаева. // Аналитика и контроль, 2016. Т. 20, №3. С. 236-241.

125. Mahmoudi H. A review of Fischer Tropsch synthesis process mechanism, surface chemistry and catalyst formulation. /, M. Mahmoudi, O. Doustdar, H. Jahangiri, A. Tsolakis, S. Gu, M.L. Wyszynski // Biofuels engeneering, 2017. Vol. 2, №1. P. 11-31.

126. C.L.Yaws, M.A.Satyro. Vapor Pressure – Inorganic Compounds. // in The Yaws
Handbook of Vapor Pressure: Antoine Coefficients (Second Edition). Elsevier Inc.
2015. pp. 315 – 322.

127. Степанов В.М. Термодинамика межфазного распределения примесей при получении высокочистых веществ. / В.М. Степанов, А.Н. Колесников. Нижний Новгород, 2013. – 212 с.

128. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Определение и корреляция / Под ред. Когана В.Б. Пер. с англ. Л.: Химия, 1971. 704 с.

129. Морачевский А.Г. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений: экспериментальные данные и методы расчета. / А.Г. Морачевский, И.Б. Сладков, СПб: Химия, 1996. – 312 с.

Свойства веществ. / под ред. Вилиткевича А.Г. Хабаровск, изд-во ДВГГУ,
 2011. – 388 с.

131. Трошин О.Ю. Равновесие жидкость – пар в системе GeF<sub>4</sub> – примеси алканов
C<sub>1</sub> – C<sub>4</sub>. / О.Ю. Трошин, А.Д. Буланов, Т.Г. Сорочкина, А.Н. Колесников //
Неорган. материалы, 2015, Т. 51, №7, С. 785 – 788.

 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.

 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.

134. Кнаке О. Механизм испарения / О. Кнаке, И.Н. Странский // Успехи физических наук. 1959. Т.68. №6. С. 261–305.

Ивановский М.Н. Испарение и конденсация металлов. / М.Н.Ивановский,
 В.П. Сорокин, В.И. Субботин. М.: Атомиздат. 1976. 216 с.

136. Кириллов Ю.П. Влияние диффузии на глубину очистки веществ дистилляцией / Ю. П. Кириллов, Л. А. Кузнецов, В. А. Шапошников, М. Ф. Чурбанов. // Неорган. материалы, 2015, том 51, № 11, с. 1177–1182.

137. . 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, Т.55, №11, 2019. с 1241-1247.

138. Knyazev A.V. Structural and magnetic properties of Ni-Zn and Ni-Zn-Co ferrites.
/ A.V.Knyazev, I. Zakharchuk, E. Lähderanta, K.V. Baidakov, S.S. Knyazeva, I.V. Ladenkov. //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2017. Vol.435. P. 9–14.

139. B.N.Kodess, H.Hope. Anomalous thermal expansion in alpha-titanium // Acta Crystallographica Section A - Foundation and Advances, 2015, Vol 71, P. 316.

140. Шелест В.В. Роль ангармонизма в системах со спиновым кроссовером. /
В.В. Шелест, А.В.Христов, Г.Г.Левченко. // Физика низких температур, 2016. Т.
42, № 6. С. 644-654.

141. Chase, M.W., Jr., NIST-JANAF Themochemical Tables, Fourth Edition / M.W. Chase, Jr. // J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, 1998, 1-1951.

142. Колмогоров А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов / А.Н.
Колмогоров. // Известия АН СССР Серия математическая , Т.1. №3. 1937. С.
355—359.

143. Johnson W.A. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth / W.A. Johnson, R. F. Mehl // Trans. AIME, 135, 1939, p. 416.

144. Беленький В.З. Геометрико-вероятностные модели кристаллизации / В.З. Беленький – М.: Наука, 1980.

145. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ //Пер. с англ. К. А. Печерская; Под ред. Б. В. Ерофеева. М.: Мир. 1969. С. 263.

146. Кутьин А.М. Кинетика кристаллизации стекол (TeO<sub>2</sub>)<sub>1-х</sub>(MoO<sub>3</sub>)<sub>х</sub>по данным ДСК / А.М. Кутьин, А.Д. Плехович, А.А.Сибиркин // Неорганические материалы, 2015. Т.51, №12. С. 1385-1392.

147. Хек К. Магнитные материалы и их применение. / Под ред. Л.Ш.Казарновского. М.: Энергия, 1973, 304с

148. А.А.Преображенский, Е.Г.Бишард. Магнитные материалы и элементы. -М.:Высшая школа, 1986, 352 с.

149. Кекало И.Б. Физическое металловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами. / И.Б. Кекало Б.А.Самарин. - М.: Металлургия, 1989, 496 с.

150. Таблицы физических величин. Справочник. / Под ред. акад. И.К.Кикоина. -М.:Атомиздат, 1976, 1008 с

151. Смитлз К.Дж. Металлы: Справочник / К.Дж.Смитлз - М.: Металлургия, 1980, 447 с.