

Особенности получения нанодисперсных и микронных никелевых порошков водородным восстановлением в вихревом магнитном поле

© 2016 г. В.М. Нгуен, Ю.В. Колюхов, Д.И. Рыжонков, С.И. Котов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 30.09.15 г., доработана 16.10.15 г., подписана в печать 19.10.15 г.

Исследованы кинетические закономерности протекания процессов восстановления нанодисперсных и микронных никелевых порошков водородом в неподвижном слое, в слое с наложением бегущего магнитного поля высокой мощности и в вихревом слое, создаваемом ферромагнитными телами под действием данного поля. Кинетические параметры процесса рассчитывали в условиях линейного нагрева и в изотермии с использованием моделей Фримена–Кэррола и Мак Кевана соответственно. С помощью таких методов, как термогравиметрия, рентгеновская дифрактометрия, измерение удельной поверхности по низкотемпературной адсорбции азота и электронная сканирующая микроскопия, были исследованы свойства исходных, промежуточных и конечных продуктов.

Ключевые слова: нанопорошки, никель, оксид, степень восстановления, неподвижный слой, магнитное поле, аппарат вихревого слоя, механоактивация, константы скорости, ферромагнитные рабочие тела, термогравиметрический анализ, удельная поверхность.

Нгуен В.М. – аспирант кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: chinhnhan88@gmail.com.

Колюхов Ю.В. – канд. техн. наук, доцент, зам. заведующего этой кафедрой. Тел.: (495) 955-00-49. E-mail: martensit@mail.ru.

Рыжонков Д.И. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, профессор-консультант той же кафедры НИТУ «МИСиС». Тел.: (495) 955-00-49. E-mail: diryzhonkov@mail.ru.

Котов С.И. – аспирант той же кафедры. E-mail: ukotov@yandex.ru.

Для цитирования: Нгуен В.М., Колюхов Ю.В., Рыжонков Д.И., Котов С.И. Особенности получения нанодисперсных и микронных никелевых порошков водородным восстановлением в вихревом магнитном поле // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 1. С. 4–11. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-4-11.

Nguyen V.M., Konyukhov Yu.V., Ryzhonkov D.I., Kotov S.I.

Some features of nanodispersed and micron-size nickel powders produced by hydrogen reduction in the eddy magnetic field

The study covers some kinetic regularities observed in hydrogen reduction processes of nanodisperse and micron-size nickel powders in a rigid layer, in a layer subjected to high power travelling magnetic field, and in an eddy layer created by ferromagnetic bodies subjected to such field. The process kinetic parameters were calculated both under the linear heating and in isothermal conditions using the Freeman–Carroll and McKewan models, respectively. The properties of the original, intermediary and final products were examined using such methods as thermogravimetric analysis, X-ray diffraction, measurements of the specific surface area by low temperature nitrogen adsorption and scanning electron microscopy.

Keywords: nanopowders, nickel, oxide, step of reduction, rigid layer, magnetic field, eddy layer device, mechanical activation, rate constants, ferromagnetic working bodies, thermo-gravimetric analysis, specific surface area.

Nguyen V.M. – postgraduate student, Department of functional nanosystems and high-temperature materials (FNS&HTM) of the National University of Science and Technology «MISIS» (Russia, 119049, Moscow, Leninsky pr., 4). E-mail: chinhnhan88@gmail.com.

Konyukhov Yu.V. – PhD. Sci. (Eng.), associate prof., Department of FNS&HTM NUST «MISIS». Tel.: (495) 955-00-49. E-mail: martensit@mail.ru.

Ryzhonkov D.I. – Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RANS, prof., Department of FNS&HTM NUST «MISIS». Tel.: (495) 955-00-49. E-mail: diryzhonkov@mail.ru.

Kotov S.I. – postgraduate student, Department of FNS&HTM NUST «MISIS». E-mail: ukotov@yandex.ru.

Citation: *Nguyen V.M., Konyukhov Y. V., Ryzhonkov D.I., Kotov S.I. Osobennosti polucheniya nanodispersnykh i mikronnykh nikel'evykh poroshkov vodorodnym vosstanovleniem v vikhrevom magnitnom pole. Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya. 2016. No. 1. С. 4–11. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-4-11.*

Введение

В настоящее время нанопорошки (НП) на основе никеля находят достаточно широкое применение в различных областях промышленности, в

технике, медицине и т.д. Например, в порошковой металлургии их используют для создания различных наноструктурных материалов, таких

как твердые сплавы с повышенными прочностью, износостойкостью и ударной вязкостью, дисперсно-упрочненные и модифицированные конструкционные сплавы с улучшенными физико-химическими и эксплуатационными характеристиками; в качестве катализаторов для синтеза нанотрубок из углеводородов, очистки отходящих газов, переработки промышленных отходов и т.д.

Для получения НП никеля применяют методы электрического взрыва проводников, плазмохимического синтеза и распыления расплава струей газа, которые являются высокоэнергетическими и, как правило, не позволяют контролировать свойства продукта в ходе его получения [1]. В связи с этим особую актуальность приобретает использование достаточно простых, экологически безопасных и энергоэффективных способов синтеза НП. Этим требованиям отвечает химико-металлургический метод, заключающийся в осаждении кислородсодержащих соединений металлов, отмывке, сушке, разложении и восстановлении [2], — достаточно простой, производительный, позволяющий отслеживать свойства продукта на каждой стадии его получения. Готовые НП характеризуются чистотой и узким распределением частиц по размерам. Кроме того, в качестве исходного сырья в данной технологии возможно применение отходов, в том числе техногенных [3].

Наиболее долгой и энергозатратной стадией процесса является восстановление из-за необходимости поддерживать заданную температуру до полного протекания реакций. Увеличение температуры восстановления приводит к интенсификации процессов спекания наночастиц и формированию порошков микронных размеров. Для получения НП никеля необходимо проводить восстановление нанодисперсных оксидов никеля в диапазоне температур 250—300 °С [4].

Использование установок с кипящим слоем [5] позволяет ускорить процесс восстановления за счет устранения диффузии через слой порошка, что имеет место в неподвижном слое. Однако даже в случае кипящего слоя при восстановлении газом вокруг отдельной твердой частицы формируется ламинарный слой, состоящий из газа-восстановителя и продуктов реакции [6], что приводит к замедлению процесса. Толщина диффузионного слоя может быть уменьшена за счет увеличения газового потока либо реагирующей поверхности.

Для интенсификации технологических процессов применяют методы механоактивации порошкообразных материалов в мельницах, дезинтеграторах и аналогичных измельчительных аппаратах, где помимо диспергирования наблюдаются такие эффекты, как деформация кристаллов, образование большого количества дефектов, локальный подъем температуры и давления, фазовые превращения, аморфизация, разрыв химических связей, ускорение процессов диффузии и т.д., приводящие к значительному повышению реакционной способности и, как следствие, к ускорению физико-химических процессов.

К эффективным разработкам в области механоактивации можно по праву отнести технологии, основанные на использовании энергии вращающегося (бегущего) магнитного поля высокой мощности. Такие установки получили название «аппараты вихревого слоя» (АВС) [7]. Принцип работы, заложенный в АВС, основан на одновременном воздействии на обрабатываемые материалы вращающегося магнитного поля и механических рабочих тел (иглолок), находящихся в смеси с обрабатываемыми веществами и вращающихся под действием этого поля.

В работах [8—10] изучали кинетику восстановления оксидов Fe, Co и других металлов при наложении бесконтактного магнитного поля с ферромагнитной металлической затравкой. Было показано, что скорость восстановления возрастает при формировании в смеси достаточного количества магнитных частиц, необходимого для обеспечения вращения, а температура начала восстановления снижается на 25—90 °С.

Цель работы — исследование влияния вихревого магнитного поля и эффекта механоактивации на кинетику процессов восстановления микронного и нанодисперсного порошков оксида никеля водородом, а также изучение свойств полученных продуктов.

Материалы и методики исследований

Нанопорошок NiO был получен прокаливанием при температуре 300 °С в течение 2 ч нанодисперсного Ni(OH)₂, синтезированного методом химического осаждения из 10 %-ного раствора Ni(NO₃)₂ щелочью при постоянном pH = 9. Перед прокаливанием осадок промывали дистиллированной водой до полной отмывки анионов и сушили при температуре 30 °С в муфельной печи. В ка-

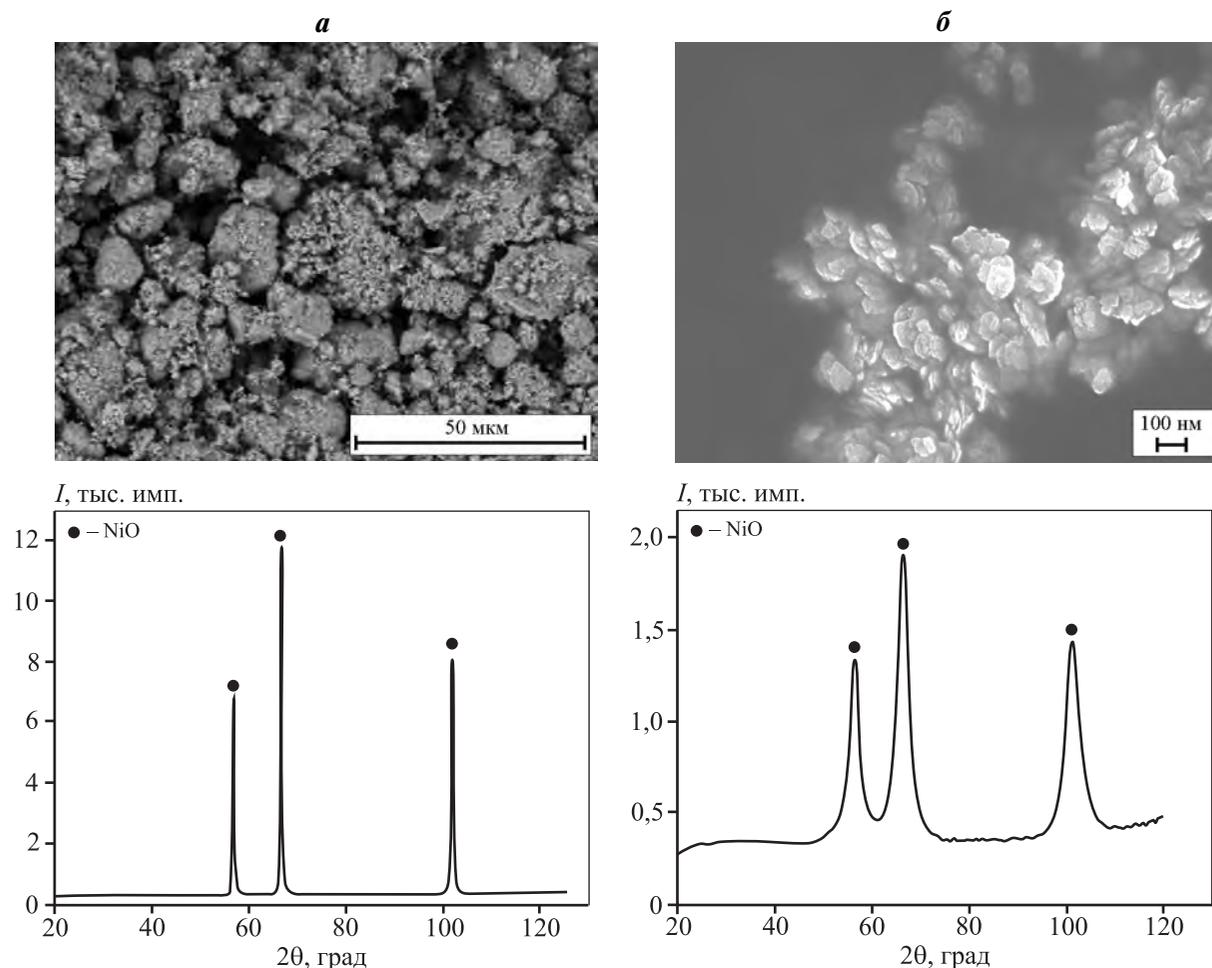


Рис. 1. Микрофотографии и рентгенограммы исходных порошков NiO
a – микронный; *б* – нанодисперсный

честве микрокристаллического NiO использовали порошок производства Уральского завода химреактивов (МРТУ 6-09-6600-70) (рис. 1).

Видно (см. рис. 1), что наночастицы формируются в виде тонких плоских чешуек, имеющих характерные размеры до 100 нм с толщиной до 10 нм. Микронный порошок NiO состоит из агрегатов с большим распределением по размерам (0,5–25 мкм). Удельная поверхность nano-NiO и микро-NiO составляет 145,2 и 6 м²/г соответственно. Рентгеновский анализ показывает, что в исходных образцах содержится чистая фаза NiO. Уширение пиков нанодисперсного NiO обусловлено его высокой дисперсностью.

Опыты по кинетике восстановления проводились в установке УАП-3 (производство ООО «Передовые технологии XXI века», г. Москва), дополнительно оснащенной печью сопротивления. Схема установки представлена на рис. 2.

АВС представляет собой магнитный индуктор

I с вставляемым внутрь реактором 4 из нержавеющей стали, внутри которого наводится мощное

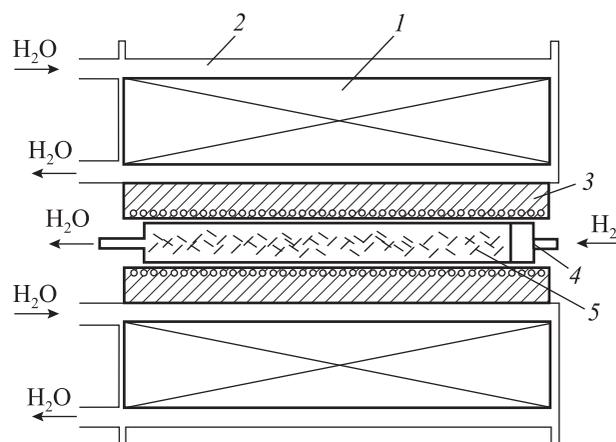


Рис. 2. Схема модифицированного АВС УАП-3
1 – катушка; *2* – контур водяного охлаждения; *3* – трубчатая печь электросопротивления; *4* – реактор из нержавеющей стали; *5* – ферромагнитные иглы

вращающееся электромагнитное поле, которое взаимодействует с рабочими телами (иголками) 5, приводя их в интенсивное движение, и формируется вихревой слой.

Для одной загрузки реактора использовалось ~20 г материала, а масса ферромагнитных игл составляла 50–60 г.

Производительность генератора водорода САМ-1 — 80 л/ч. Газ осушался с помощью системы с силикагелем.

Для установления экспериментальных условий проведения процессов восстановления исходные образцы нанодисперсного и микронного оксида никеля были исследованы термогравиметрическим (ТГ) методом с помощью термоанализатора SDT Q600 (TA Instruments, США) в условиях линейного нагрева со скоростью 5 °С/мин в интервале температур 25–475 °С.

Рентгеновский анализ образцов был проведен на рентгеновском дифрактометре «Дифрей» (АО «Научные приборы», г. Санкт-Петербург). При этом выполнялся как качественный, так и количественный фазовый анализ. В качестве источника рентгеновского излучения использовалась рентгеновская трубка с анодом из Cr (рабочий ток — до 6 мА, напряжение — до 30 кВ). Средний размер частиц (D_{cp} , м) вычисляли по методу Селякова — Шеррера [11]. Его расчет по данным измерения удельной поверхности осуществляли по формуле

$$D_{cp} = 6/(\rho S), \quad (1)$$

где ρ — плотность исследуемого образца, кг/м³; S — удельная поверхность, м²/кг.

Микрофотографии нанодисперсных образцов были получены с помощью полевого эмиссионного растрового электронного микроскопа JSM-6700F (JEOL, Япония).

Измерение удельной поверхности исходных, промежуточных и конечных образцов проводилось на установке NOVA 1200 (Quantachrome Instruments, США) методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота.

Кинетические кривые восстановления для изотермических условий были получены гравиметрическим методом анализа с помощью прецизионных весов.

Расчет энергии активации процессов восстановления в неизотермических условиях осуществляли разностно-дифференциальным методом с использованием модели Фримена—Кэрола [12].

Основное уравнение неизотермической кинетики имеет вид [13]

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{b} f'(\alpha) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (2)$$

где α — степень восстановления, доли ед.; T — температура, К; A — предэкспоненциальный множитель, с⁻¹; b — скорость нагрева, К/с; E — энергия активации, Дж/моль; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); $f'(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ — функция зависимости скорости реакции от степени восстановления; n — порядок реакции.

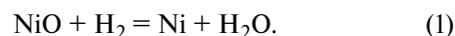
Константы скоростей протекания реакций в изотермических условиях (k , м/с) рассчитаны по кинетическому уравнению, соответствующему модели Мак Кевана [14]:

$$D_{cp} d_O [1 - (1 - \alpha)^{1/3}] = k\tau, \quad (4)$$

где d_O — доля кислорода в оксиде; τ — время, с.

Результаты исследований и их обсуждение

Анализ ТГ-кривых, полученных в ходе восстановления водородом микронного NiO, показывает, что процесс протекает в два этапа (рис. 3). На первом этапе в диапазоне температур от 275 до 330 °С происходит сама химическая реакция восстановления:



Максимальная удельная скорость процесса зафиксирована при температуре $t_{\max 1} = 316$ °С, и ее значение составило $V_{\max 1} = 166,6 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹.

На втором этапе в диапазоне температур от 330 до 370 °С величина $V_{\max 2}$ достигает $39,0 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹ при $t_{\max 2} = 341$ °С. Раздвоение пика является следствием того, что крупные частицы оксида восстанавливаются дольше и позже, чем мелкие.

Процесс восстановления нанодисперсного NiO водородом протекает в один этап (см. рис. 3), характеризующий металлизацию однородного оксида никеля, в диапазоне $t = 240 \div 310$ °С с максимальной удельной скоростью $V_{\max 3} = 203,8 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹ при $t_{\max 3} = 280$ °С.

По результатам ТГ-анализа в условиях линейного нагрева очевидно, что процесс восстановления нанодисперсного NiO протекает с более высокой максимальной удельной скоростью при более низкой температуре по сравнению с микронным образцом.

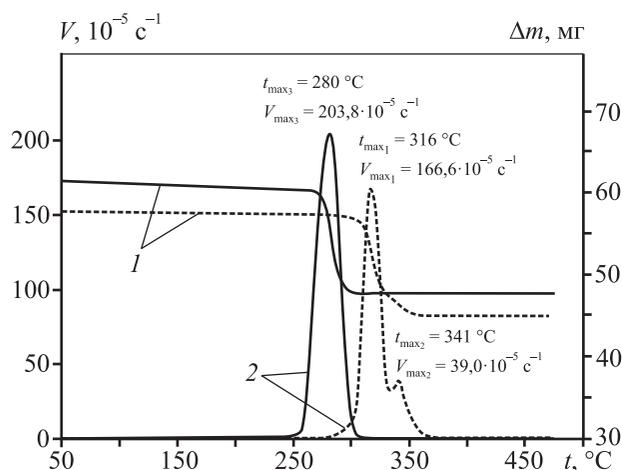


Рис. 3. ТГ-кривые восстановления микронного и нанодисперсного NiO в атмосфере водорода
Сплошные кривые – нано, штриховые – микро
1 – изменение массы образца (Δm); 2 – удельная скорость восстановления (V)

По данным ТГ-анализа разностно-дифференциальным методом были рассчитаны энергии активации процессов восстановления: $E_a = 74$ и 43 кДж/моль для микро-NiO и нано-NiO соответственно — для нанодисперсных частиц величина E_a оказалась почти в 2 раза меньше.

Для изучения влияния вихревого магнитного поля и эффекта механоактивации в АВС на кинетику процессов восстановления микро- и нанодисперсного NiO на основе ТГ-анализа были выбраны экспериментальные температуры 250 и 280 °С. Опыты проводили в условиях неподвижного слоя без переменного магнитного поля и с наложением поля (без участия игл), а также в вихревом слое.

На рис. 4 приведены кинетические кривые восстановления порошков нано- и микро-NiO. Рассчитанные значения констант скорости (k) представлены в табл. 1.

Видно (см. рис. 4), что кривые, описывающие процесс восстановления в магнитном поле, во всех случаях проходят несколько ниже кривых, полученных без наложения магнитного поля. В литературе отсутствует описание подобного явления применительно к процессу восстановления оксидов. В настоящее время влияние внешнего магнитного поля на физико-химические процессы — такие, как, например, физическая и химическая адсорбция, десорбция на поверхности твердых тел в гетерогенных системах, изучено недостаточно. Тем не менее в ряде работ отмечается воздействие магнитного поля на адсорбцию—десорбцию газообразных ре-

агентов в процессах на поверхности твердого тела [15, 16]. В нашем случае наложение магнитного поля может сказываться на способности адсорбции водорода на поверхности частиц оксида никеля. Затруднение подвода восстановителя к реакционной поверхности частиц приводит к отставанию скорости восстановления в магнитном поле.

Восстановление нанодисперсных образцов в вихревом слое идет со скоростью в 4–5 раз боль-

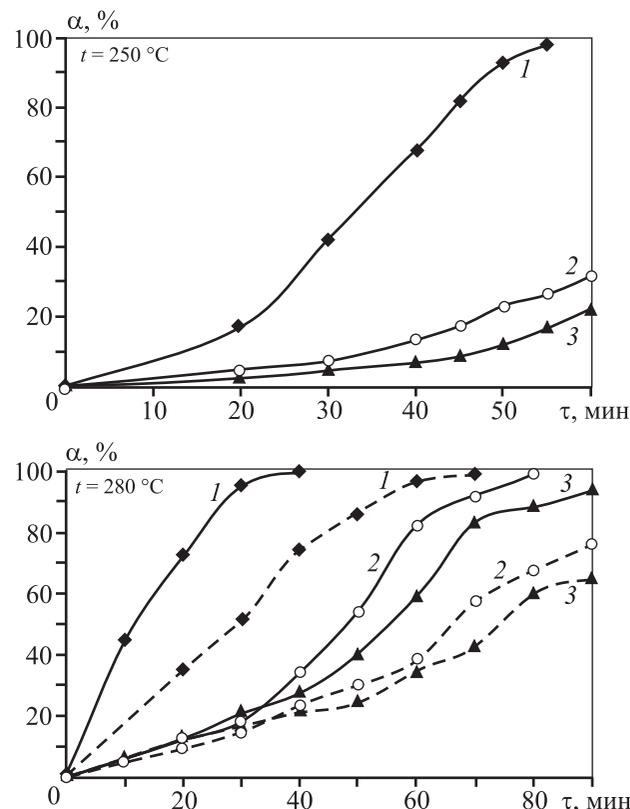


Рис. 4. Графики временной зависимости степени восстановления в АВС образцов нано- и микро-NiO

Сплошные кривые – нано, штриховые – микро
1 – вихревой слой; 2 – неподвижный слой без магнитного поля; 3 – неподвижный слой с магнитным полем

Таблица 1. Константы скорости восстановления порошка NiO для различных условий

Вид слоя	$k \cdot 10^{13}$, м/с		
	250 °С		280 °С
	нано-NiO	нано-NiO	микро-NiO
Неподвижный без поля	7,4	26,4	14,7
Неподвижный с полем	4,3	21,6	12,8
Вихревой	38,5	109,6	49,7

шей, чем в неподвижных слоях. Например, при $t = 250$ °С процесс фактически заканчивается после 1 ч обработки. Степень превращения в неподвижных слоях за 1 ч при указанной температуре достигает только 20–30 %. Увеличение скорости восстановления в вихревом слое объясняется существенным влиянием на процесс эффекта механоактивации. Механоактивация в вихревом слое приводит к локальному нагреву обрабатываемого материала, стимулирующему частицы к химической реакции, а также снижает влияние диффузионного слоя в ходе восстановления благодаря интенсивному перемешиванию.

Скорость восстановления образцов микронного размера почти в 2 раза меньше нанодисперсных ввиду их меньшей удельной площади реакционной поверхности. Эффект механоактивации при использовании вихревого слоя позволяет увеличить скорость восстановления микропорошков в 3–4 раза.

Результаты определения удельной поверхности и среднего размера частиц восстановленных при

$t = 280$ °С порошков в различных условиях представлены в табл. 2.

Удельная поверхность восстановленных образцов значительно меньше, чем у исходного оксида никеля. Это объясняется протеканием процесса коагуляции восстановленных металлических частиц при высоких температурах. У образцов, полученных при восстановлении в магнитном поле, по сравнению с образцами, полученными без поля, величина S больше. Обработка материалов в вихревом поле приводит к образованию крупных гранул.

Расчет среднего размера частиц конечных продуктов по данным измерения удельной поверхности и методу Шеррера дает сравнительно близкие результаты. При этом самыми дисперсными являются частицы, полученные в неподвижном слое с наложением магнитного поля.

Как уже отмечалось, в магнитном поле формируются более мелкодисперсные частицы, чем в неподвижном слое без наложения поля, что также подтверждается результатами электронно-микроскопического анализа (рис. 5, а, б). Данный эффект

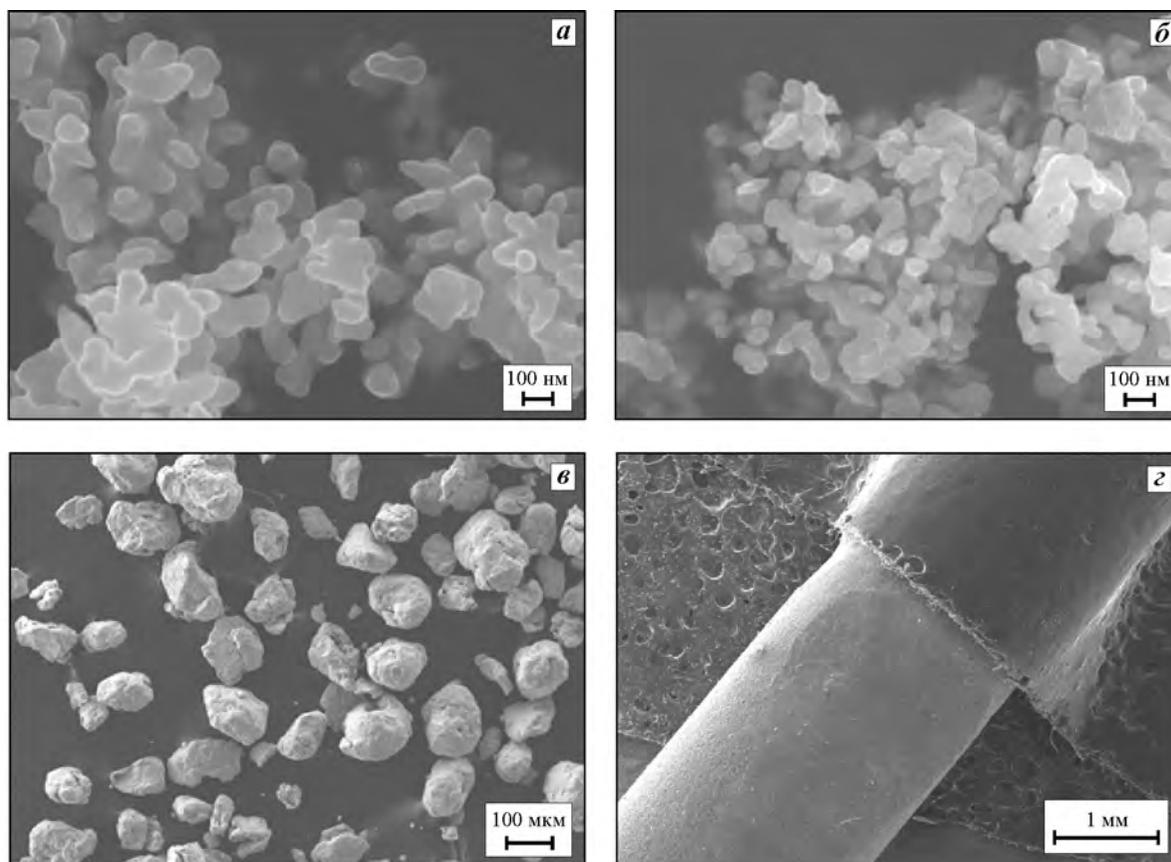


Рис. 5. Микрофотографии конечных продуктов восстановления нанодисперсного NiO (а–в) и фрагмента ферромагнитного рабочего тела (д)

а – в неподвижном слое без магнитного поля; б – в неподвижном слое с полем; в – в вихревом слое

Таблица 2. Результаты измерения удельной поверхности и среднего размера частиц порошков Ni, восстановленных при температуре 280 °С

Вид порошка	Условия восстановления	Время обработки τ , ч	Удельная поверхность S , м ² /г	Средний размер частиц $D_{\text{ср}}$, нм	Средний размер частиц по Шерреру $D_{\text{Шерр}}$, нм
Нано	Исходный NiO	–	145,2	6	7
	Неподвижный слой без магнитного поля	1,5	7,3	92	76
	Неподвижный слой с полем	1,5	10,9	63	65
Микро	Исходный NiO	–	6,0	150	–
	Неподвижный слой без магнитного поля	2,5	1,5	450	–
	Неподвижный слой с полем	2,5	1,8	375	–

может быть следствием возникновения перемешивания частиц после образования достаточного количества магнитной массы. Перемешивание несколько замедляет процесс спекания и коагуляции. Средний размер частиц, по данным электронной микроскопии, при восстановлении при $t = 280$ °С составляет 58 и 83 нм соответственно с наложением поля и без магнитного воздействия.

На рис. 5, *г* представлен фрагмент рабочего тела с частично зачищенной поверхностью. Анализ фотографии позволяет предположить, что процесс восстановления протекает по всему объему слоя перемешиваемого порошка оксида никеля. Образованные частицы металлического никеля налипают на иголки, затем в результате соударения иголок между собой и о стенку реактора происходят сколы слоя налипания, формируются свободные плотные крупные частицы размером 10–100 мкм (рис. 5, *в*). Полученные гранулы с таким размером целесообразно использовать для порошковой металлургии и других целей.

Выводы

1. Разработана экспериментальная установка для исследования кинетики восстановления кислородсодержащих соединений металлов в условиях вращающегося магнитного поля и вихревого слоя, вызванного вращением рабочих тел.

2. Показано, что энергия активации процесса восстановления нанодисперсных частиц NiO почти в 2 раза меньше по сравнению с микрочастицами.

3. Установлено не отмеченное ранее в литературе явление замедления процесса восстановления NiO в реакторе в неподвижном слое нано- и мик-

роразмерных порошков при наложении магнитного поля.

4. Выявлено, что процесс восстановления в вихревом слое протекает в 3–5 раз интенсивнее, чем в неподвижных слоях без переменного магнитного поля и с полем, как для нанодисперсного, так и для микронного NiO. В процессе восстановления происходит укрупнение частиц с образованием гранул размером до 100 мкм и более, которые целесообразно использовать для порошковой металлургии. Применение вихревого слоя позволяет понизить температуру протекания процесса восстановления оксида никеля. Процесс восстановления идет интенсивно уже при 250 °С для нанодисперсного оксида и при 280 °С для микронного.

Литература

1. Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы: Учеб. пос. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.
2. Конохов Ю.В., Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л. Получение нанопорошков железа из железорудного сырья // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2005. No. 3. С. 11–15.
3. Михайлов И.Ю., Конохов Ю.В., Рыжонков Д.И., Костицын М.А. Получение молибденовых нанопорошков из отходов нефтехимической промышленности // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2012. No. 3. С. 51–56.
4. Сидорова Е.Н., Дзидзигури Э.Л., Левина В.В. Дисперсные характеристики нанопорошка никеля // Металлы. 2008. No. 6. С. 78–82.
5. Шамро Э.А., Вязьмин О.А., Евланов С.Ф. Кинетика процесса газового восстановления промышленной закиси никеля в кипящем слое // Цвет. металлы. 1970. No. 12. С. 10–14.

6. Рыжонков Д.И., Арсентьев П.П., Яковлев В.В. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1989.
7. Логвиненко Д.Д., Шеляков О.П. Интенсификация технологических процессов в аппаратах с вихревым слоем. Киев: Техника, 1976.
8. Рыжонков Д.И., Аникин Ю.А., Костырев С.Б., Васильев А.В., Михайлов М.А. Учет внешней диффузии при восстановлении оксидов железа в вихревом слое // Изв. вузов. Чер. металлургия. 1988. No. 11. С. 16–18.
9. Костырев С.Б., Рыжонков Д.И., Горчаков Ю.А. Кинетика восстановления железо-никель (II) — медных (II) оксидных смесей во вращающем электромагнитном поле // Изв. вузов. Чер. металлургия. 1990. No. 5. С. 101–102.
10. Чернавский П.А., Казак В.О., Панкина Г.В., Перов Н.С. Влияние внешнего магнитного поля на кинетику восстановления Co_3O_4 // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. No. 1. С. 121–125.
11. Уманский Я.С., Скаков Ю.А. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982.
12. Eli S. Freeman, Benjamin Carroll. The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics: The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate // J. Phys. Chem. 1958. Vol. 62. P. 394–397.
13. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел / Пер. с англ. В.Б. Охотникова, А.П. Чупахина. М.: Мир, 1983; Brown M., Dollimore D., Galwey A. Reactions in the solid state. Amsterdam: Elsevier scientific publishing company, 1980.
14. McKewan W.M. Kinetics of iron oxide reduction // Trans. Met. Soc. AIME. 1960. Vol. 218. P. 2–6.
15. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978.
16. Андреев Д.В. Исследование влияния сверхпроводящего состояния ВТСП-оксидов на низкотемпературную адсорбцию простых газов: Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: ИК СО РАН, 2000.
4. Sidorova E.N., Dzidziguri E.L., Levina V.V. Dispersnye kharakteristiki nanoporoshka nikelya [Dispersion characteristics of nickel nanopowder]. *Metally*. 2008. No. 6. P. 78–82.
5. Shamro E.A., Vyaz'min O.A., Evlanov S.F. Kinetika protsessa gazovogo vosstanovleniya promyshlennoi zakisi nikelya v kipyashchem sloe [Kinetics of industrial nickel oxide gas reduction in a fluidized bed]. *Tsvetnye metally*. 1970. No. 12. P. 10–14.
6. Ryzhonkov D.I., Arsent'ev P.P., Yakovlev V.V. Teoriya metallurgicheskikh protsessov [Theory of metallurgical processes]. Moscow: Metallurgiya, 1989.
7. Logvinenko D.D., Shelyakov O.P. Intensifikatsiya tekhnologicheskikh protsessov v apparatakh s vikhrevym sloem [Intensification of technological processes in vortex bed equipment]. Kiev: Tekhnika, 1976.
8. Ryzhonkov D.I., Anikin Ju.A., Kostyrev S.B., Vasil'ev A.V., Mihailov M.A. Uchet vneshnei diffuzii pri vosstanovlenii oksidov zheleza v vikhrevom sloe [Registration of external diffusion in the reduction of iron oxides in a vortex bed]. *Izv. vuzov. Chernaya metallurgiya*. 1988. No. 11. P. 16–18.
9. Kostyrev S.B., Ryzhonkov D.I., Gorchakov Ju.A. Kinetika vosstanovleniya zhelezo-nikel' (II) — mednyh (II) oksidnyh smesei vo vrashchayushchem elektromagnitnom pole [The reduction kinetics of iron-nickel (II) - copper (II) oxide mixtures in a rotating electromagnetic field]. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya*. 1990. No. 5. P. 101–102.
10. Chernavskii P.A., Kazak V.O., Pankina G.V., Perov N.S. Vliyaniye vneshnego magnitnogo polya na kinetiku vosstanovleniya Co_3O_4 [Influence of an external magnetic field on the kinetics of Co_3O_4 reduction]. *Kinetika i kataliz*. 2014. Vol. 55. No. 1. P. 121–125.
11. Umanskii Ja.S., Skakov Ju.A. Kristallografiya, rentgenografiya i elektronnaya mikroskopiya [Crystallography, radiography and electron microscopy]. Moscow: Metallurgiya, 1982.
12. Eli S. Freeman, Benjamin Carroll. The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics: The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate. *J. Phys. Chem*. 1958. Vol. 62. P. 394–397.
13. Brown M., Dollimore D., Galwey A. Reactions in the solid state. Amsterdam: Elsevier scientific publishing company, 1980.
14. McKewan W.M. Kinetics of iron oxide reduction. *Trans. Met. Soc. AIME*. 1960. Vol. 218. P. 2–6.
15. Buchachenko A.L., Sagdeev R.Z., Salihov K.M. Magnitnye i spinovye efekty v himicheskikh reaktsiyah [Magnetic and spin effects in chemical reactions]. Novosibirsk: Nauka, 1978.
16. Andreev D.V. Issledovanie vliyaniya sverhprovodyashchego sostoyaniya VTSP-oksидov na nizkotemperaturnuyu adsorbtsiyu prostykh gazov [Investigation of the influence of the HTSC oxides superconducting states on low temperature adsorption of simple gases]: PhD Chemistry thesis. Novosibirsk: IK SO RAN, 2000.

References

1. Ryzhonkov D.I., Levina V.V., Dzidziguri E.L. Nanomaterialy: Uchebnoye posobie [Nanomaterials: Textbook]. Moscow: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2012.
2. Konyukhov Yu.V., Ryzhonkov D.I., Levina V.V., Dzidziguri E.L. Poluchenie nanoporoshkov zheleza iz zhelezorudnogo syr'ya [Preparation of iron nanopowders from the iron ore]. *Izv. vuzov. Chernaya metallurgiya*. 2005. No. 3. P. 11–15.
3. Mikhailov I.Yu., Konyukhov Yu.V., Ryzhonkov D.I., Kostitsyn M.A. Poluchenie molibdenovykh nanoporoshkov iz otkhodov neftekhimicheskoi promyshlennosti [Production of molybdenum nanopowders from petrochemical industry waste]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2012. No. 3. P. 51–56.