

Научная статья
УДК 544.03
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.033

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ, И ИХ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ

Екатерина Николаевна Казимирская¹, Анна Владимировна Лихачева²

^{1,2}Беларусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

¹kazimirskaaekaterina@gmail.com

²alikhachova@mail.ru

Аннотация

Приведены результаты исследования физико-химических свойств синтезированных магнитных сорбентов. Показано, что процесс получения магнитных наночастиц оказывает влияние на механизм сорбции ими веществ. Исследовано влияние высокотемпературной обработки на физико-химические свойства полученных частиц. Были определены значения статической обменной ёмкости магнитных сорбентов по отношению к катионогенным поверхностно-активным веществам.

Ключевые слова:

магнитный сорбент, метод соосаждения, отход железной окалины, механизм сорбции

Для цитирования:

Казимирская Е. Н., Лихачева А. В. Изучение физико-химических характеристик материалов, полученных из железосодержащих отходов металлургической промышленности, и их сорбционных свойств // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 207–211. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.033.

Original article

STUDY OF THE PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF MATERIALS OBTAINED FROM IRON-CONTAINING WASTE FROM THE METALLURGICAL INDUSTRY AND THEIR SORPTION PROPERTIES

Ekaterina N. Kazimirskaya¹, Anna V. Likchacheva²

^{1,2}Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

¹kazimirskaaekaterina@gmail.com

²alikhachova@mail.ru

Abstract

The paper presents results of the study of the physico-chemical properties of synthesized magnetic sorbents are presented. It is shown that the process of obtaining magnetic nanoparticles affects the sorption mechanism of these materials. The effect of high-temperature treatment on the physico-chemical properties of the obtained particles is investigated. The values of the static exchange capacity of magnetic sorbents in relation to cationic surfactants were determined.

Keywords:

magnetic sorbent, coprecipitation, waste of iron scale, sorption mechanism

For citation:

Kazimirskaya E. N., Likchacheva A. V. Study of the physico-chemical characteristics of materials obtained from iron-containing waste from the metallurgical industry and their sorption properties // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 207–211. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.033.

Введение

В современных условиях развития общественного прогресса сточные воды (СВ) химических и нефтехимических производств являются наиболее опасными источниками загрязнения поверхностных водоёмов. Характерными загрязняющими веществами СВ являются ионы тяжёлых металлов (ИТМ) и различные органические вещества, входящие в состав нефти и нефтепродуктов

(НП). Минимизация негативного антропогенного воздействия на водные объекты возможна при усовершенствовании существующих, разработке новых методов и технологий очистки загрязнённых СВ от различных поллютантов.

Для снижения концентрации вредных веществ в воде до уровня ПДК широко применяют сорбционный метод очистки. Перспективным направлением в последнее время является использование накопленных и образующихся отходов различных производств (металлосодержащие гальваношламы (ГШ), полимеры (полиэтилен (ПЭ), полиэтиленттерефталат (ПЭТФ), шлаки и др.), одновременно представляющих ценные вторичные материальные ресурсы (ВМР), из которых возможно получать дешёвые сорбционные материалы (СМ) с уникальными свойствами. С целью повышения сорбционной активности отходы подвергают различным видам физико-химической модификации и обработки, например, использованная нами химическо-термическая обработка железосодержащей окалины позволяет получать наноразмерные сорбционные материалы, которые обладают магнитными свойствами.

Целью данной работы являлось определение физико-химических свойств магнитных сорбентов, полученных методом соосаждения из железосодержащих отходов производства.

Материалы и методы

Для анализа полученных магнитных сорбентов рассматривали следующие основные параметры: насыпная плотность, взаимодействие магнетита с водой, образование характерного «ёжика» при воздействии магнита, адсорбция по йоду [1], адсорбция по метиленовому голубому [2], статическая обменная ёмкость (СОЕ) магнитных сорбентов по отношению к катионогенным поверхностно-активным веществам ($COE_{\text{КПАВ}}$), СОЕ магнитных сорбентов по отношению к ионам хлора (COE_{Cl}).

Под насыпной плотностью различных сыпучих материалов понимают количество сыпучего продукта, которое находится в определённой единице объёма (г/см^3). Насыпная плотность полученного сорбента определяется по формуле

$$D = m/V, \quad (1)$$

где m — масса свободно засыпанного сорбента, г; V — объём, занимаемый сорбентом, см^3 .

При воздействии на магнетит магнитом образуются характерные «ёжики», высота которых являлась критерием для сравнения намагниченности полученных магнитных сорбентов, подвергшихся высокотемпературной обработке при различных условиях.

Термическую обработку осуществляли путём прокаливания магнитных сорбентов, фиксирования и сравнения значений с исходными. Процесс осуществляли в муфельной печи в фарфоровых тиглях при температуре 300, 350 и 400 °С в течение 30 мин.

Получение магнетитового ядра состояло из нескольких стадий:

1. Выщелачивание ионов железа из отхода железной окалины раствором серной кислоты.
2. Осаждение магнетита из полученного раствора гидроксидом калия.
3. Сушка полученного материала в сушильном шкафу до постоянной массы, после чего он готов к термообработке
4. Термообработка магнитных сорбентов при температуре 300, 350 и 400 °С.

Результаты исследований

Образующийся при переработке отхода магнетит ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) отвечает за магнитные свойства полученного сорбента. В работе синтезировали два вида магнитных сорбентов: один получен из отхода железной окалины и представляет собой частицы магнетита, второй — путём осаждения частиц магнетита на поверхности активированного угля. Результаты исследования влияния температурной обработки на величину физико-химических свойств полученных частиц представлены в таблице.

Определено воздействие температуры (прокаливание при 300, 350 и 400 °С) на физико-химические характеристики разных видов сорбентов. Так, в ходе эксперимента выявлено, что

полученные магнитные сорбенты существенно не изменяют своих физико-химических характеристик при их температурной обработке, при этом наблюдается изменение окраски частиц магнитных сорбентов с чёрной матовой на ярко-бурую.

Результаты исследования физико-химических свойств магнитных сорбентов

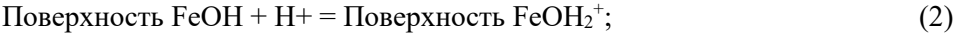
Сорбент	Температура обработки, °С	Насыпная плотность, г/см ³	Адсорбция		Высота «ёжика», мм	СОЕ _{КПАВ} , мг/г
			по йоду, %	по МГ, мг/г		
МС	105	0,786	6,34	23,27	5	165,02
	300	0,759	5,08	25,77	5	154,83
	350	0,741	2,54	25,69	5	134,85
	400	0,718	4,05	24,57	5	128,53
КМС	105	0,700	32,77	66,77	3	234,50
	300	0,683	35,47	67,15	1,5	237,8
	350	0,682	31,55	69,21	1,5	241,9
	400	0,648	30,45	66,65	1,5	245,2
АУ	–	0,727	58,27	72,24	–	285,2

Примечание. МС — магнитный сорбент, представляющий собой частицы Fe₃O₄; КМС — композиционный магнитный сорбент, полученный в результате осаждения Fe₃O₄ на поверхности активированного угля (АУ); АУ — активированный уголь; МГ — метиленовый голубой.

Известно, что адсорбция метиленового голубого даёт представление о поверхности сорбента, образованной порами с диаметром больше 1,5 нм. Йод адсорбируется в основном на поверхности пор с диаметром более 1 нм. Молекулы йода имеют небольшой размер и адсорбируются как на поверхности, так и в микро- и мезопорах. Невысокие значения адсорбции по йоду можно связать с микроразмерами полученных частиц (100–300 нм), вследствие чего они обладают меньшим количеством пор в сравнении с композиционным магнитным сорбентом, который получен из активированного угля и частиц магнетита.

Кроме того, были определены сорбционные свойства полученных сорбционных материалов по отношению к ионам хлора. Было установлено, что полученные магнитные сорбенты не обладают сорбционной активностью по отношению к ионам Cl[–].

По данным различных авторов, систематизированных в монографии [3], число гидроксильных групп на 1 нм² поверхности оксидов железа составляет для магнетита 5,0–5,2. В зависимости от pH среды поверхность оксидов железа может быть заряжена положительно или отрицательно вследствие протекания реакций [4]:



Кроме гидроксильных групп центрами адсорбции на поверхности магнетита могут быть координационно-ненасыщенные ионы Fe³⁺ и Fe²⁺, которые ведут себя как кислоты Льюиса и координируют молекулы с неподеленными электронными парами.

Нековалентная иммобилизация молекул-модификаторов на оксидах железа характеризуется лёгкостью и простотой осуществления. Молекулы, в зависимости от природы и структуры, адсорбируются и удерживаются на активных центрах поверхности оксидов железа за счёт электростатических, донорно-акцепторных, гидрофобных взаимодействий и/или образования водородных связей.

С учётом механизма сорбции полученных магнитных сорбентов были исследованы СОЕ магнитных сорбентов (МС) по отношению к катионогенным ПАВ (см. табл.). Таким образом, синтезированные МС характеризуются высокими значениями СОЕ по отношению к КПАВ.

Выводы

В работе использовались два вида магнитных сорбентов, синтезированных различным путём: один представляет собой наночастицы магнетита, полученного из железосодержащих отходов производства модифицированным методом Массара, второй — путём осаждения частиц магнетита на поверхности активированного угля. Исследования во втором случае проводились для установления возможности получения композиционного магнитного сорбента из немагнитной матрицы растительного происхождения и частиц магнетита, полученных из железосодержащих отходов.

Магнитные свойства ядру придает магнетит ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) — минерал чёрного цвета, содержание железа в нём достигает порядка 72,4 %. Использование магнетита позволит управлять перемещением сорбента, что значительно увеличит область его применения.

Установлено, что температура прокаливания в интервале 300–400 °С существенного влияния на физические характеристики магнитных сорбентов не оказывает. Наблюдалось незначительное изменение насыпной плотности и внешнего вида сорбента.

При исследовании взаимодействия магнитных сорбентов с водой было установлено, что они обладают гидрофильными свойствами и при погружении частиц сорбента в воду стремительно опускаются на дно. В связи с тем, что композиционный магнитный сорбент обладает более слабыми магнитными свойствами в сравнении с магнитным сорбентом, следует предположить, что необходимо изменить соотношение активированного угля и частиц магнетита.

Полученные в лабораторных условиях магнитные сорбенты обладают заданными магнитными свойствами и тем самым позволяют управлять и контролировать нахождение сорбента в обрабатываемой среде.

Определённые значения $\text{COE}_{\text{КПАВ}}$ полученных магнитных сорбентов подтверждают, что данные МС являются перспективными сорбционными материалами и могут быть использованы для очистки сточных вод от органических веществ.

Список источников

1. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дроблёный. Технические условия. М., 2003. С. 4.
2. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. Изменённая редакция, изм. № 4, 5. М., 1993. С. 5.
3. Cornell R. M., Schwertmann U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. P. 664.
4. Магнитные сорбенты на основе наночастиц оксидов железа для выделения и концентрирования органических соединений / В. В. Толмачева [и др.] // Журнал аналитической химии. 2016. Т. 71, № 4. С. 339–356.

References

1. *GOST 6217-74. Ugol aktivnyj drevesnyj droblennyj. Texnicheskie usloviya* [GOST 6217-74. Crushed active charcoal. Technical conditions]. Moscow, 2003, pp. 4.
2. *GOST 4453-74. Ugol aktivnyj osvetlyayushhij drevesnyj poroshkoobraznyj. Texnicheskie usloviya* [GOST 4453-74. Charcoal is an active lightening powdered wood. Technical conditions.]. Moscow, 1993, pp. 5.
3. Cornell R. M., Schwertmann U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. Weinheim, Wiley-VCH, 2003, pp. 664.
4. Tolmacheva V. V., Apyari V. V., Kochuk E. V., Dmitrienko S. G. Magnitnye sorbenty na osnove nanochastich oksidov zheleza dlya vydeleniya i koncentrirovaniya organicheskix soedinenij [Magnetic sorbents based on iron oxide nanoparticles for isolation and concentration of organic compounds]. *Zhurnal analiticheskoy khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 2016, Vol. 71, No. 4, pp. 339–356. (In Russ).

Информация об авторах

Е. Н. Казимирская — аспирант;

А. В. Лихачева — кандидат химических наук, доцент.

Information about the authors

E.N. Kazimirskaya — Postgraduate Student;

A. V. Likchacheva — PhD (Chemistry), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 06.03.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 06.03.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.