



ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНЕТИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

**С. З. Калаева, Н. Л. Маркелова, А. М. Геннадьева, Р. Э. Калаев,
В. Е. Копылова**

Калаева С.З., канд. техн. наук, доцент; Маркелова Н.Л., канд. техн. наук, доцент; Геннадьева А.М., ассистент; Калаев Р.Э., магистрант; Копылова В.Е., магистрант
Институт химии и химической технологии, Ярославский государственный технический университет, Московский пр., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023
E-mail: kalaevasz@ystu.ru; gurylevanl@ystu.ru; gennadevaam@ystu.ru; ram0299@yandex.ru; kopilovave.17@edu.ystu.ru

Ключевые слова:

магнетит, отходы раскря листов (стружки) стали, магнитная жидкость, адсорбционная очистка сточных вод

В результате расширяющихся направлений применения магнитных жидкостей встает необходимость получения в большом количестве магнетита. Наиболее распространенным способом получения магнетита является химическая конденсация как из чистых компонентов, так и из железосодержащих отходов машиностроительных производств. Магнетит, полученный из отходов производства, не уступает по качеству магнетиту, полученному из чистых компонентов. Кроме того, себестоимость такого магнетита значительно ниже. В статье описывается электрохимический способ получения магнетита для очистки сточных вод гальванического производства из отходов раскря листов (стружки) стали. В качестве электролита был выбран раствор хлорида натрия. В статье приведены основные стадии получения электрохимического магнетита, результаты измерения намагниченности насыщения образцов дисперсного магнетита. Измерения проводились при комнатной температуре с использованием вибрационного магнитометра в магнитных полях до 1 Тл. Получен мессбауэровский спектр образца электрохимического магнетита. Магнетит, полученный электрохимическим методом, применялся при очистке промывных сточных вод гальванического производства в качестве адсорбента ионов меди. В работе представлен химизм процесса адсорбции ионов меди магнетитом и схема метода очистки. Исследования адсорбционной очистки сточных вод гальваники от ионов меди показали высокую эффективность 92,0-98,4%.

Введение

Наиболее распространенным способом получения магнетита является способ химической конденсации, использующий в качестве сырья смесь солей трех и двухвалентного железа, а в качестве защелачивающего реагента – гидроксид аммония [1-13]. Недостатками этого способа являются высокая стоимость исходных реагентов, как правила классификации «химически чистый» (ХЧ) и «чистый для анализа» (ЧДА).



Разработка и оптимизация методов получения магнетита с использованием в качестве исходного сырья промышленных отходов позволяют решать как задачу повышения экологической безопасности предприятий, так и задачу удешевления полученного материала - магнетита, пригодного для использования в ряде областей техники и технологии.

В работе магнетит был получен электрохимическим способом, который заключался в использовании электрохимического растворения отходов от раскроя листов (стружки) наиболее широко применяемой стали Ст3 при постоянном токе в нагретой электропроводящей среде. Для получения наночастиц магнетита электрохимическим способом в качестве электролита был выбран водный раствор хлорида натрия по следующему ряду причин: его высокая электропроводность, малое содержание примесей, нерастворимость магнетита в растворе электролита, а также относительно невысокая стоимость и доступность. Кроме того, ионы хлора оказывают активирующее действие на состояние поверхности электрода, увеличивая период работы до пассивации [14-16]. Суть способа заключается в проведении электролиза в растворе хлорида натрия (NaCl), предварительно подогретом до температуры, обеспечивающей проведение процесса ферритизации, при одновременном окислении образующихся промежуточных соединений (гидроксидов) кислородом подаваемого воздуха.

Методика эксперимента

Синтез магнетита состоит из следующих основных стадий:

1. Получение магнетита электрохимическим способом с использованием отходов Ст3 (стружки и обрезки) и раствора хлорида натрия (NaCl) в качестве электролита проводилось при следующих параметрах: концентрация р-ра NaCl – 0,5%, напряжение на электродах – 26 В, удельный расход воздуха – 52 л/ч·л, температура 60-90 °С.

При этом протекают следующие реакции:

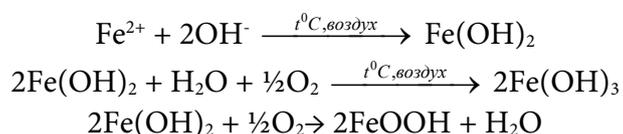
1.1. Диссоциация воды: $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

1.2. На аноде:

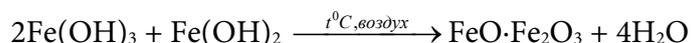
а) растворение анода из Ст3: $\text{Fe}^0 - 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$,

б) образование кислорода: $4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2 + 4\bar{e}$;

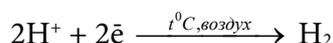
1.3. Последовательное образование гидроксидов 2- и 3-валентного железа и оксигидроксида железа при барботаже воздуха:



1.4. Ферритизация, обусловленная кислотным характером гидроксида железа трехвалентного и основным характером гидроксида железа двухвалентного:

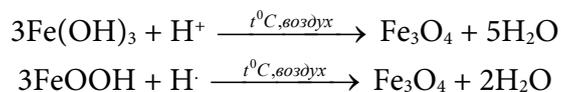


1.5. На катоде идет образование водорода, который препятствует окислению 2-валентного железа до 3-валентного:





1.6. В катодном пространстве также происходят реакции восстановления гидроксида железа 3-валентного и оксигидроксида железа водородом:



2. Отстаивание суспензии магнетита с применением постоянных магнитов и удаление отстоявшейся воды;

3. Сушка при 100 °С в течение трех часов.

Синтезированный таким образом порошок представлял собой, согласно данным рентгеновской дифрактометрии, магнетит со средним размером частиц ~13 нм.

Результаты и их обсуждение

В работе были проведены измерения намагниченности насыщения образцов дисперсного магнетита, полученного описанным выше способом. Измерения проводились при комнатной температуре с использованием вибрационного магнитометра в магнитных полях до 1 Тл. Ошибка измерений составляла 4%. Наибольшая намагниченность насыщения $I_s = 282$ кА/м зарегистрирована для образца, полученного при 80 °С. Следует заметить, что магнетит, полученный электрохимическим способом из отходов раскря листов (стружки) стали, обладает несколько более высокой намагниченностью и более дешев по сравнению с дисперсным магнетитом, полученным на основе промышленных отходов методом химической конденсации. Мессбауэровский спектр образца, полученного при температуре 80 °С, приведен на рис. 1. Исследование проводилось при комнатной температуре.

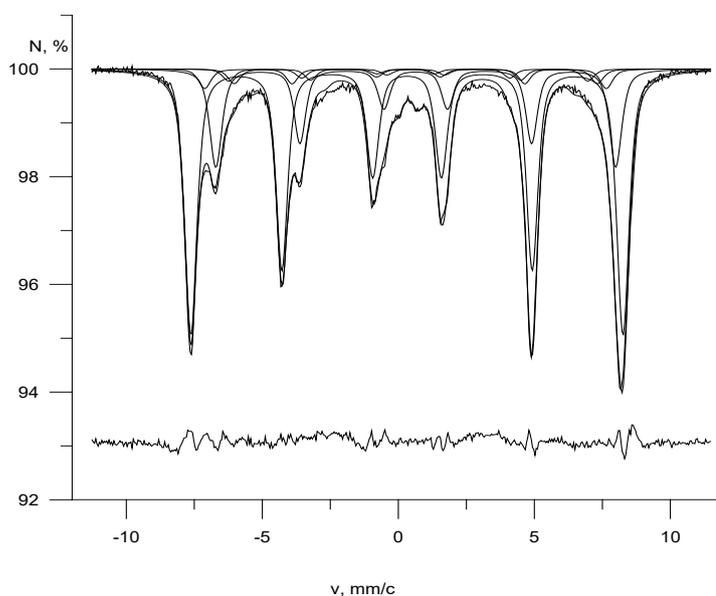


Рис. 1. Мессбауэровский спектр образца электрохимического магнетита

Обработка спектров с использованием программы «Спектр» проводилась, исходя из их конфигурации, в предположении шести секстетов. Полученные для образца магнетита параметры этих секстетов приведены в табл. 1.

Здесь $H_{эф}$ – поля на ядрах железа; δ – изомерный сдвиг мессбауэровской линии; ϵ – квадрупольное смещение компонент спектра; S – площадь парциального спектра.



Таблица 1. Параметры мессбауэровского спектра образца электрохимического магнетита

Неэквивалентные положения ионов железа	$H_{\text{эф}}$, кЭ	δ , мм/с	ϵ , мм/с	S , мм/с
A ₁	493,30±0,06	0,3184±0,0006	-0,0029±0,0005	0,643 ±0,004
B ₁	456,50± 0,18	0,6407±0,0023	-0,0002±0,0016	0,2382±0,0019
A ₂	458,5±1,1	0,3184±0,0006	-0,054±0,007	0,0477±0,0028
B ₂	414,7±1.1	0,6407±0,0023	0,001±0,010	0,0357±0,0019
A ₃	410,0±1,2	0,3184±0,0006	0,046±0,013	0,0293±0,0014
B ₃	369,8±1,2	0,6407±0,0023	-0,113±0,014	0,0239±0,0013

Заметим, что проведенная обработка дала очень высокое совпадение «теоретического» и экспериментально полученного спектра образца электрохимического магнетита. Судя по значению эффективных полей на ядрах железа и интенсивности соответствующих парциальных спектров, эффективные магнитные поля на ядрах ^{57}Fe парциальных спектров A₁ и B₁ соответствуют ионам железа, относящимся к внутренней области частицы и находящимся в А- и В-местах кристаллической решетки магнетита. Пары эффективных магнитных полей A₂, B₂ и A₃, B₃ относятся, по-видимому, к ионам железа в поверхностном слое частицы магнетита. Площади, соответствующие этим секстетам существенно ниже, чем в случае A₁, B₁.

Эффективные магнитные поля A₃ и B₃, соответствующие секстетам наименьшей интенсивности относятся, по всей вероятности, к ионам железа, находящимся на самой поверхности частицы. Они, судя по соответствующим значениям ϵ , по симметрии лигандного окружения отличаются от ближайших ионов железа поверхностного слоя. Видимо только большое время регистрации описываемых спектров, обеспечившее большую статистику, позволило различить эти два типа поверхностных ионов железа.

Оценка размеров частиц на основании соотношения интенсивности «поверхностных» и «внутренних» секстетов по методике [17] показала, что эти размеры в пределах погрешности согласуются с данными рентгеновской дифрактометрии и составляют (13±2) нм.

Полученный электрохимическим методом магнетит был применен при очистке промывных сточных вод гальванического производства в качестве адсорбента ионов меди.

Частицы магнетита $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ в водном растворе за счет ионно-электростатических, магнитных и молекулярных сил находятся в оболочке, состоящей из гидроксильных ионов и гидроксидов железа, образуя сверхмицеллярный агрегат [18].

Химизм процесса адсорбционной очистки сточных вод гальваники от ионов меди представлен следующими уравнениями:

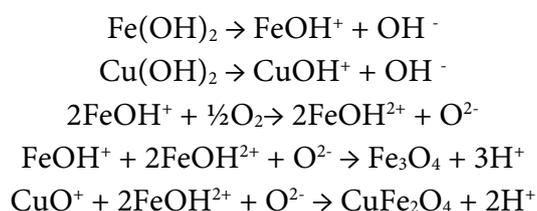




Схема метода сорбционной очистки представлена на рис. 2.

Для определения параметров адсорбционной очистки провели пять опытов в трех повторностях с использованием полученного электрохимическим способом магнетита при соотношении ионов меди к магнетиту как 1:1; 1:3; 1:6; 1:12; 1:16 соответственно. Перемешивание сточной воды и сорбента проводили на лабораторном встряхивателе в течение 5 минут. Результаты опытов сведены в табл. 2.

На основе табл. 2 была построена гистограмма, которая отражает зависимость степени очистки от массы загрузки сорбента, представленная на рис. 3.

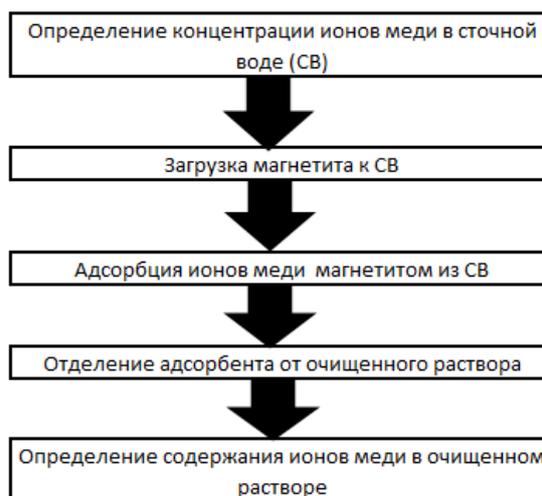


Рис. 2. Схема метода адсорбционной очистки на магнетите сточных вод гальваники от ионов меди

Таблица 2. Определение наилучшей массы загрузки сорбента

Начальная концентрация иона меди в сточной воде, мг/дм ³	1250				
Соотношения ионов меди к магнетиту	1:1	1:3	1:6	1:12	1:16
Концентрация ион меди после очистки, мг/дм ³	800	950	220	100	100
Степень очистки, %	24	36,4	82	92	92

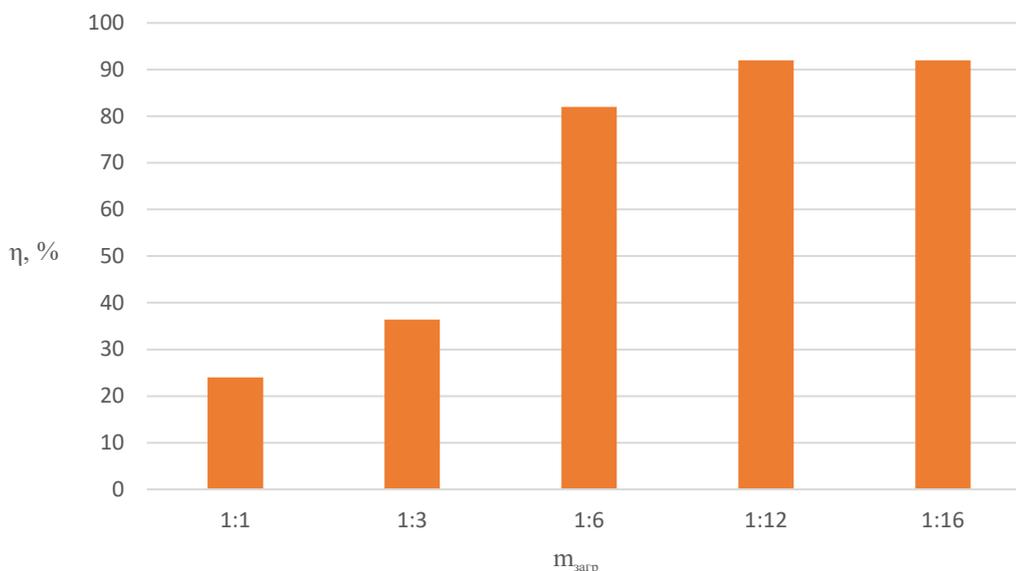


Рис. 3. Гистограмма «Степень очистки стоков от массы загрузки сорбента»

Как видно из рис. 3, максимальная степень очистки наблюдается при загрузке сорбента к ионам меди в стоках 1:12. Дальнейшее повышение массы загрузки нецелесообразно, так как видимого увеличения степени очистки не наблюдается.



Определившись с массой загрузки сорбента, встала необходимость найти достаточное время процесса адсорбции. Для этого были проведены опыты при времени взаимодействия сточной воды с магнетитом в течение 5, 10, 15 и 25 минут. Результаты опытов сведены в табл. 3.

Таблица 3. Определение достаточного времени для адсорбционной очистки

Время взаимодействия сорбента и сточной воды, мин	5	10	15	25
Концентрация иона меди после очистки, мг/дм ³	100	20	85	93
Степень очистки, %	92	98,4	93,2	92,6

Из табл. 3 видно, что достаточным и оптимальным временем для адсорбционной очистки на магнетите сточных вод гальванических производств от ионов меди является 10 минут.

Таким образом, магнетит, синтезированный электрохимическим способом из отходов раскроя листов (стружки) стали, можно использовать как адсорбент для очистки промывных сточных вод гальванического производства от ионов меди с эффективностью 92–98,4%.

Литература

1. Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Красков М.С. Магнитные жидкости. М.: Химия, 1989. 240 с.
2. Uheida A., Iglesias M., Fntas C., Hidalgo M., Salvado V., Zhang Y., Muhammed M. Sorption of palladium (II), rhodium (III), and platinum (IV) on Fe₃O₄ nanoparticles. *J. Colloid and Interface Sci.* 2006. V. 301. N 2. P. 402-408.
3. Егунова О.Р., Герман С.В., Врабие Я.А., Штыков С.Н.. Синтез монодисперсного магнетита. *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2015. Т. 15. Вып. 4. С. 10-14. DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-4-10-14.
4. Марнаутов Н.А., Комиссарова Л.Х., Татиколов А.С., Ларкина Е.А., Елфимов А.Б., Васильков О.О. Разработка оптимального способа получения однородных по химическому составу и размерам наночастиц магнетита для биомедицинских целей. *Успехи современного естествознания.* 2017. № 6. С. 23-27.
5. Калаева С.З., Н.Л. Маркелова, В.М. Макаров. Получение магнетита восстановлением железосодержащих отходов. *От химии к технологии: шаг за шагом.* 2021. Т. 2. № 1. С. 79-85. DOI: 10.52957/27821900_2021_01_79.
6. Патент РФ № 2750429. Способ получения магнетита / Бибанева С.А., Пасечник Л.А., Скачков В.М. Опубл. 28.06.2021. Бюл. № 19.
7. Патент РФ № 2433956. Способ получения магнетита / Краузе Э., Рем В. Опубл. 20.11.2011. Бюл. № 32.
8. Патент РФ № 2461519. Способ получения магнетита с развитой поверхностью / Икаев А.М., Агаева Ф.А., Авгузарова В.А., Есиева Л.К., Дзараева Л.Б. Опубл. 20.09.2012. Бюл. № 26.
9. Патент РФ № 2610506. Способ получения наночастиц магнетита (варианты) / Гришечкина Е.В., Досовицкий А.Е., Михлин А.Л. Опубл. 13.02.2017. Бюл. № 5.
10. Gordeev B.A., Maslov G.V., Okhulkov S.N., Osmekhin A.N. On Developing a Magneto-rheological Transformer That Operates in Orthogonal Magnetic Fields. *Journal of Machinery Manufacture and Reliability.* 2014. V. 43. N 2. P. 99-103. DOI: 10.3103/S105261881402006X.
11. Беляев Е.С., Ермолаев А.Т., Титов Е.Ю., Тумаков С.Ф. Магнитореологические жидкости: технологии создания и применение: монография. М.: Нижегород. гос. техн. ун-т им. Р.Е. Алексеева, 2017. 94 с.



12. **Хоанг Ч.Т., Юрмазова Т.А., Вайтулевич Е.А.** Магнетит с модифицированной поверхностью для водоочистки. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* 2019. Т. 330. № 8. С. 163-172. DOI: 10.18799/24131830/2019/8/2222.
13. **Лебедев А.В., Лысенко С.Н., Гилеев В.Г.** Магнитная жидкость, стабилизированная полиметилсилоксаном, остается жидкой без несущей среды. *Коллоидный журнал.* 2020. Т. 82. № 3. С. 339-345. DOI: 10.31857/S0023291220030064.
14. **Ротинян А.Л., Тихинов К.И., Шошина И.А.** Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1981. 424 с.
15. **Улиг Г.Г., Ревн Р.У.** Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Л.: Химия, 1989. 456 с.
16. **Кеше Г.** Коррозия металлов. М.: Metallurgizdat, 1984. 400 с.
17. **Захарова И.Н., Николаев В.И., Шипилин А.М.** Об оценке размеров наночастиц с помощью эффекта Мессбауэра. *Журнал физики твердого тела.* 2001. Т. 43. Вып. 8. С. 1455-1457.
18. **Чан Туан Хоанг, Юрмазова Т.А., Вайтулевич Е.А.** Магнетит с модифицированной поверхностью для водоочистки. *Изв. Томского политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов.* 2019. Т. 330. № 8. С. 163-172. DOI: 10.18799/24131830/2019/8/2222.

Поступила в редакцию 28.09.2021

Принята к опубликованию 09.12.2021