

## ЗМІНА ДИСПЕРСНОСТІ ЧАСТИНОК СИНТЕТИЧНОГО МАГНЕТИТУ ВІД УМОВ ОСАДЖЕННЯ З ЗАЛІЗОСУЛЬФАТВІСНИХ РОЗЧИНІВ

Сергій Довголап<sup>1</sup>, Вячеслав Радовенчик<sup>2</sup>, Олена Отрох<sup>3</sup>,  
Олена Іваненко<sup>4</sup>, Тетяна Оверченко<sup>5</sup>

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ

<sup>1</sup> s.dovholap@gmail.com, orcid.org/0000-0002-2456-2249

<sup>2</sup> докт. техн. наук, dokeco@ukr.net, orcid.org/0000-0001-5361-5808

<sup>3</sup> otrox2204@gmail.com, orcid.org/0009-0006-1570-5558

<sup>4</sup> докт. техн. наук, olenka.vasaynovich@gmail.com, orcid.org/0000-0001-6838-5400

<sup>5</sup> канд. техн. наук, overchenko.tanya@gmail.com, orcid.org/0000-0002-5883-6228

DOI: 10.32347/2524-0021.2023.45.15-23

**Анотація.** В роботі проаналізовано проблеми реагентного методу очищення стічних вод підприємств машинобудівного профілю, та наведені переваги магнітосорбційного методу в порівнянні з реагентним методом. Магнітосорбційний метод, заснований на обробці рідини часточками феромагнітного матеріалу з ціллю сорбції на їх поверхні речовин, які підлягають вилученню, добре себе зарекомендував не тільки в очищенні стічних вод від домішок важких металів, а й від нафтопродуктів, ПАР, радіоізотопів, завислих речовин. Ефективність процесів очистки води залежить від властивостей частинок сорбенту таких як дисперсність, сорбційна ємність і магнітні властивості частинок. В роботі наведені результати по дисперсності частинок. Проведені дослідження зміни дисперсності частинок синтетичного магнетиту, отриманих при різних умовах, таких як час зберігання, температура, рН, співвідношення  $K=[Fe^{2+}]:[Fe^{3+}]$ , солевміст, природа осаджувача. Показано, що зі збільшенням часу зберігання кількість дрібних частинок менше 10 мкм зменшується, а великих – збільшується внаслідок проходження процесів рекристалізації. Визначено, що при 20 °С без впливу магнітного поля утворюється суспензія з максимальним вмістом частинок діаметром 10 мкм, при температурі 40 – 70 °С в суспензії переважають частинки з розміром 8 – 10 мкм, з підвищенням рН розчину кількість дрібних частинок в суспензії зростає. І, навпаки, зі збільшенням солевмісту крупність частинок збільшується зі зменшенням долі дрібних частинок майже вдвічі. Зазначено, що при  $K=0,8; 2,0$  в розчині формується найбільша кількість частинок (біля 60 %) з розміром 10 мкм. Показано, що з використанням NaOH формується максимальна кількість частинок крупніше 20 мкм.

**Ключові слова:** магнетит, магнітосорбційний метод, ферит, дисперсність, магнітна сепарація, феритний матеріал.

### ВСТУП

Одним зі стримувальних факторів широкого впровадження на підприємствах нових високоефективних технологій очистки стічних вод являється їх висока вартість. Тому на більшості підприємств машинобудівного профілю використовують традиційні реагентні методи очистки [1].

Існуючі реагентні методи дозволяють в повній мірі очистити стічну воду, але призводять до утворення забрудненого оксидного

матеріалу, який важко відділити від малорозчинних солей. Тож тверді відходи, які утворюються під час очищення, не знаходять практичного застосування. При цьому утворені сполуки не тільки не можливо використовувати в природоохоронних напрямках, а й необхідно захоронювати на спеціальних сховищах, будівництво і експлуатація яких є дорогим та небажаним. До того ж, при застосуванні реагентного методу виникає неприйнятне вторинне забруднення води [2].

Крім того, для застосування цих методів потрібне будівництво високооб'ємних споруд та значний термін технологічного циклу. Тому більш перспективним є методи фізико-хімічної очистки стічних вод, які дозволяють вирішити ці технологічні труднощі, а також зменшити засолення обробленої води та затрати реагентів на їх обробку. Одним з таких методів є магнітосорбційний метод, заснований на обробці рідини, яку очищують часточками феромагнітного матеріалу (магнетиту) з ціллю осадження на їх поверхню речовин, які підлягають вилученню [3]. Можливість в подальшому відокремлення феромагнітних частинок в магнітних фільтрах і сепараторах дозволяє значно скоротити період технологічного циклу та знизити об'єм отриманого осаду. На сьогоднішній день доведено ефективність даного методу, як при вилученні домішок важких металів [4], так і при очищенні стічних вод від нафтопродуктів, ПАР, радіоізоотопів, завислих речовин тощо. Особливу зацікавленість при переробці рідких відходів становлять травильні розчини, обсяги яких сягають 0,1 м<sup>3</sup>/т сталі [5].

Ефективність процесів очистки води багато в чому залежить від властивостей дисперсних частинок. Для магнітних сорбентів такими являються дисперсність, сорбційна ємність і магнітні властивості частинок. І якщо двом останнім приділено достатньо уваги [3], то зміна дисперсності в процесі синтезу сорбентів досліджено недостатньо, що іноді ускладнює процес отримання речовин з необхідними властивостями.

Існуючі методи синтезу магнітних сорбентів [3, 6] дозволяють отримувати частинки феритів високої дисперсності. Однак в кожному конкретному випадку форма частинок

та їх розмір можуть значно змінюватися, так як багато в чому залежать від умов осадження (складу вихідних розчинів та умов їх нейтралізації).

### АКТУАЛЬНІСТЬ ДОСЛІДЖЕННЯ

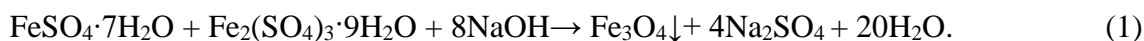
Вочевидь, залишається досить актуальною оптимізація процесу отримання частинок синтетичного магнетиту з застосуванням феритної технології для впровадження магнітосорбційної переробки металовмісних стоків підприємств машинобудівельного профілю.

### ФОРМУВАННЯ ЦІЛЕЙ СТАТТІ

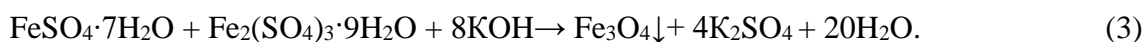
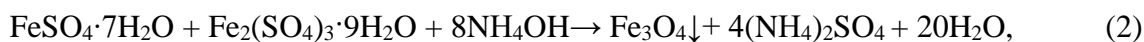
Мета роботи полягає у дослідженні дисперсності частинок синтетичного магнетиту, отриманих при різних умовах, таких як час зберігання, температура, рН, співвідношення [Fe<sup>2+</sup>]:[Fe<sup>3+</sup>], солеміст, природа осаджувача. Передбачалося знайти оптимальні умови водної конденсації феритного матеріалу для отримання магнітних частинок необхідної дисперсності для проведення сорбційних процесів.

### ОСНОВНА ЧАСТИНА

В роботі частинки магнетиту були отримані шляхом осадження з суміші розчинів солей заліза (II) і заліза (III), а гранулометричний склад визначали фотоелектричним методом [3]. Методика проведення експерименту передбачала приготування водного розчину FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O і Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O з концентрацією іонів заліза відповідно 5,59 і 11,17 г/л (16,76 г/л іонів заліза), що відповідає їхньому стехіометричному відношенню [Fe<sup>2+</sup>]:[Fe<sup>3+</sup>]=0,5 у складі природного магнетиту. Процес осадження за допомогою NaOH описується рівнянням:



Для визначення впливу осаджувача на зміну дисперсності частинок використовували NH<sub>4</sub>OH та KOH відповідно реакцій:



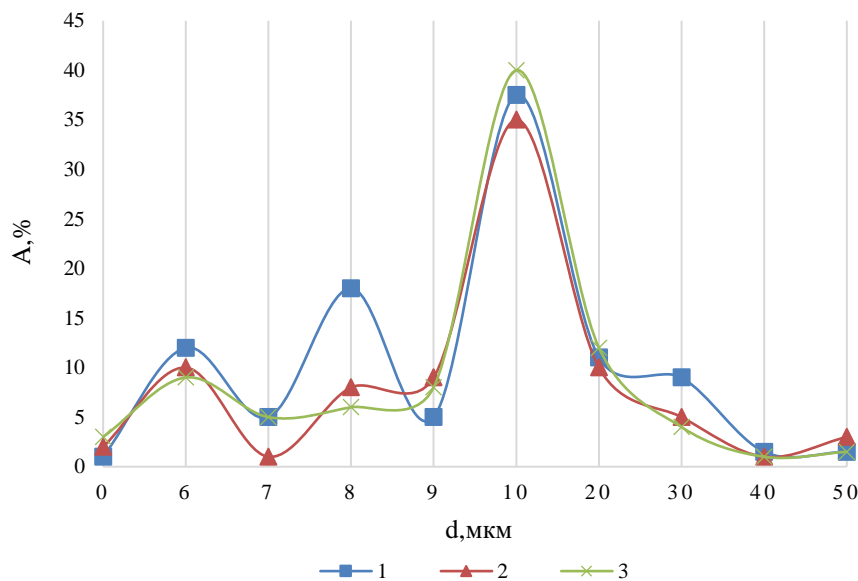
В подальшому співвідношення по іонам заліза змінювали до 0,8 (відповідно, 7,45 і 9,31 г/л); 1,4 (відповідно, 9,78 і 6,98 г/л); 2,0

(відповідно, 11,17 і 5,59 г/л); 2,6 (відповідно, 12,10 і 4,66 г/л). Суміш солей з співвідно-

шенням концентрацій  $[Fe^{2+}]:[Fe^{3+}] = 0,5$  осаджували розчином лугу при температурі 20...70 °С до рН=8 – 11. Отриману суспензію відстоювали протягом 30 хв., а потім шляхом декантації відмивали до нейтрального рН. Після промивки суспензію зберігали в закритому посуді під шаром дистильованої води.

Відомо [3], що навіть при збереженні структура магнетиту з часом змінюється. В глибоких шарах частинок магнетиту відбувається впорядкування кристалічної структури, в той час як у верхніх спостерігається

розпушування. В таких суспензіях можуть також спостерігатися процеси рекристалізації. Відповідно може змінюватися і дисперсність твердої фази. Проведені нами випробування показали (рис.1), що в свіжоосадженій суспензії магнетиту достатньо багато частинок з розміром менше 10 мкм. Процеси, які проходять в суспензії, приводять до того, що з часом кількість дрібних частинок зменшується, а великих – збільшується. Оскільки максимальна кількість частинок (40 – 45 %) мають розмір біля 10 мкм, тому частинки з меншим розміром будемо рахувати дрібними, а з більшим – великими.

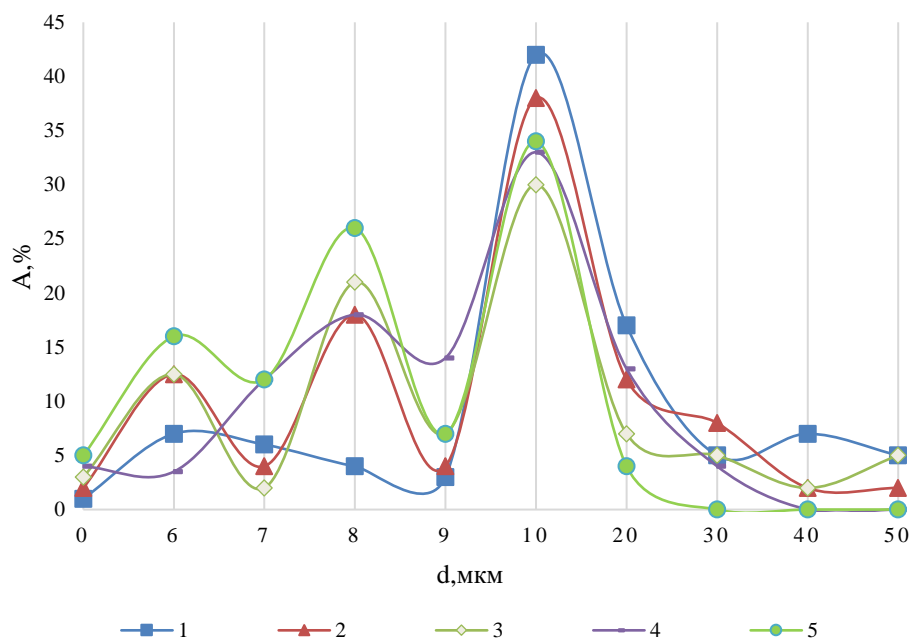


**Рис.1.** Залежність дисперсності частинок від часу старіння магнетиту  $K = 0,5$ : 1 – свіжоприготована суспензія, 2 – 1 день старіння, 3 – 2 дні старіння

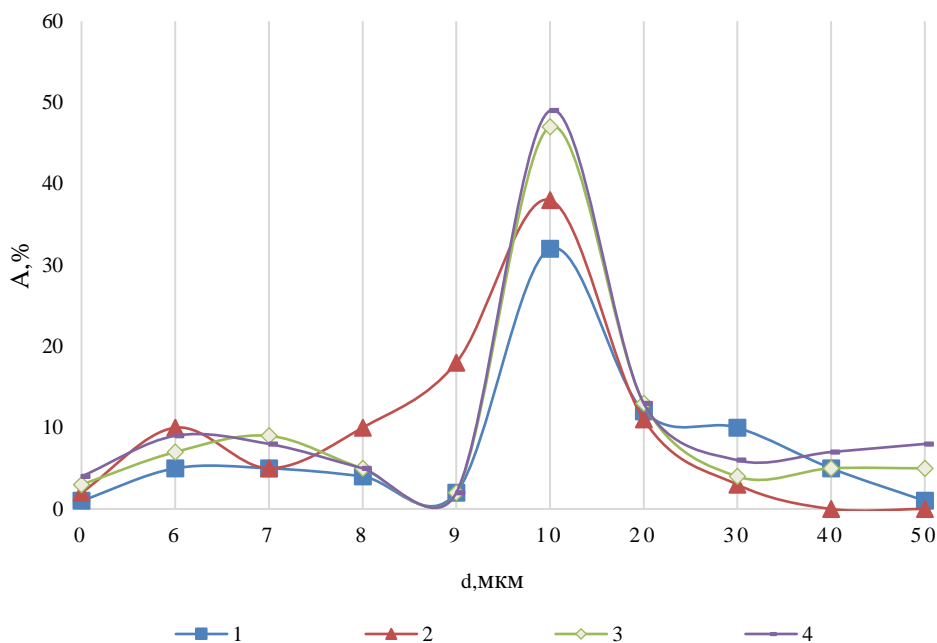
**Fig. 1.** Dependence of particle dispersion on the aging time of magnetite  $K = 0,5$ : 1 – freshly prepared suspension, 2 – 1 day of aging, 3 – 2 days of aging

Одним із факторів, який впливає на дисперсність магнітних частинок, являється температура. Як показали наші дослідження (рис. 2), при температурі 20 °С утворюється суспензія з максимальним вмістом частинок діаметром більше 10 мкм. Так при температурі 40 – 70 °С в суспензії переважають частинки з розміром 8 – 10 мкм. Потрібно також відмітити, що якщо при температурах 20 – 40 °С в розчині спостерігаються деяка кількість частинок, які досягли 65 мкм, то при температурі 70 °С максимальний розмір частинок не перевищує 30 мкм.

Досить суттєво впливає на дисперсність частинок магнетиту значення рН, при якому він осаджується. В проведених дослідях концентрація солей заліза в розчині відповідала стехіометричному коефіцієнту  $K = 0,5$ , а температура осадження підтримувалася на рівні 30 °С. Процес проводили при рН в діапазоні 8 – 11, як видно з рис. 3, з підвищенням рН розчину кількість дрібних частинок в суспензії зростає з відповідним зменшенням долі великих частинок.



**Рис.2.** Залежність дисперсності частинок від температури приготування магнетиту: 1 – 20 °С; 2 – 30 °С; 3 – 40°С; 4 – 50 °С; 5 – 70 °С  
**Fig. 2.** Dependence of particle dispersion on the temperature of magnetite preparation: 1 – 20 °С; 2 – 30 °С; 3 – 40°С; 4 – 50 °С; 5 – 70 °С

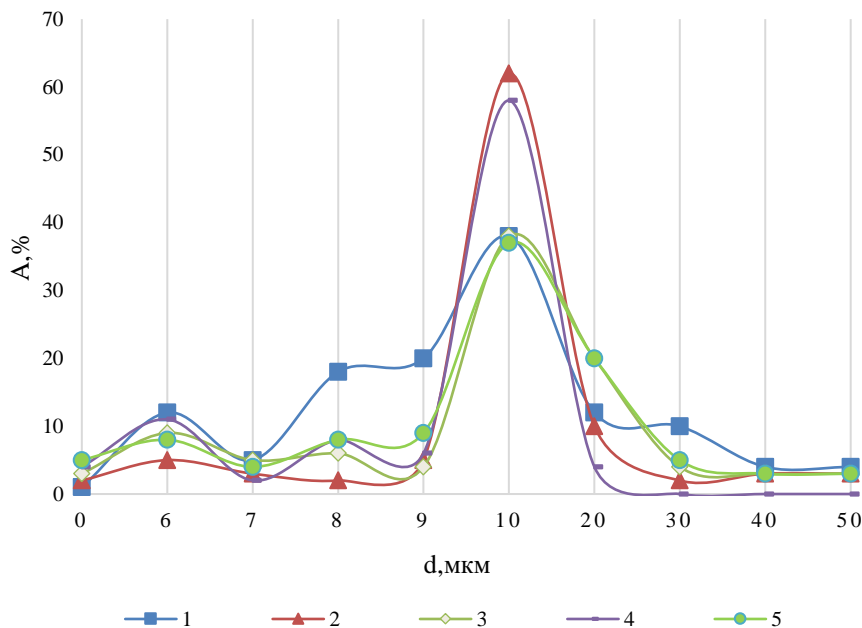


**Рис.3.** Залежність дисперсності частинок від рН осадження магнетиту: 1 – рН = 8; 2 – рН = 9; 3 – рН = 10; 4 – рН = 11  
**Fig. 3.** Dependence of particle dispersion on pH of magnetite deposition: 1 – рН = 8; 2 – рН = 9; 3 – рН = 10; 4 – рН = 11

Раніше [7] було досліджено залежність магнітної сприйнятливості магнетиту та його сорбційна здатність від співвідношення концентрацій іонів заліза (II) і (III) при синтезі магнетиту. Для дослідження цього впливу на розмір частинок в отриманих суспензіях готували розчини солей заліза з врахуванням, щоб загальна концентрація іонів заліза в розчині була постійна і дорівнювала 16,76 г/л. Як було встановлено нашими подальшими дослідженнями (рис. 4), при  $K=0,8$  і  $K=2,0$  в розчині формується найбільша кількість частинок з розміром 10 мкм (біля 60 %), тоді як при інших співвідношеннях ця величина не перевищує 40 %. Щоправда, при  $K=0,5$  і  $K=1,4$  це компенсується наявністю частинок з розміром 30 і навіть 50 мкм, тоді як при  $K=2,0$  частинки крупніше 35 мкм взагалі відсутні.

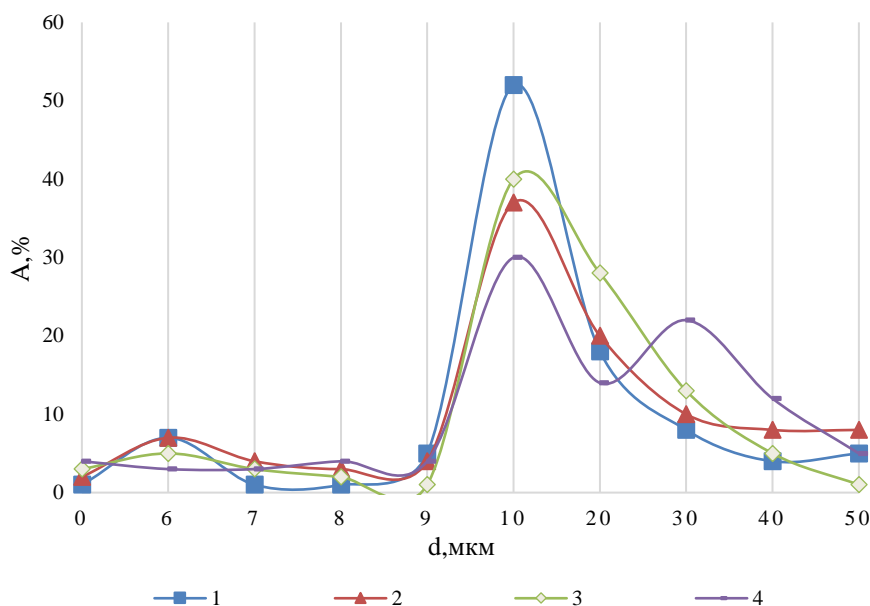
Встановлено також, що збільшення концентрації вихідних розчинів супроводжується збільшенням долі дрібних і зменшенням долі великих частинок. Штучна зміна солевмісту шляхом додавання  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  показала (рис. 5), що зі збільшенням його концентрації крупність частинок збільшується зі зменшенням долі дрібних частинок майже вдвічі.

Описані вище дослідження проводилися при впливі таких факторів як: температура, концентрація і співвідношенні компонентів у вихідних розчинах. Враховуючи наявність у частинок магнетиту магнітних властивостей, можна передбачити, що накладання магнітного поля буде значно впливати на дисперсність суспензії. Для цього осадження магнетиту проводили наступним чином. Спеціально передбачену скляну ємність, яка містила водний розчин суміші солей заліза, розміщали в робочий простір намагнічувальної системи [3].



**Рис. 4.** Залежність дисперсності частинок від  $K$ : 1 –  $K=0,5$ ; 2 –  $K=0,8$ ; 3 –  $K=1,4$ ; 4 –  $K=2,0$ ; 5 –  $K=2,6$

**Fig. 4.** Dependence of particle dispersion on  $K$ : 1 –  $K=0.5$ ; 2 –  $K=0.8$ ; 3 –  $K=1.4$ ; 4 –  $K=2.0$ ; 5 –  $K=2.6$



**Рис.5.** Залежність дисперсності частинок від солевмісту: 1 – без Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 – 1 г/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 – 5 г/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 4 – 50 г/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**Fig. 5.** Dependence of particle dispersion on salt content: 1 – without Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 – 1 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 – 5 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 4 – 50 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

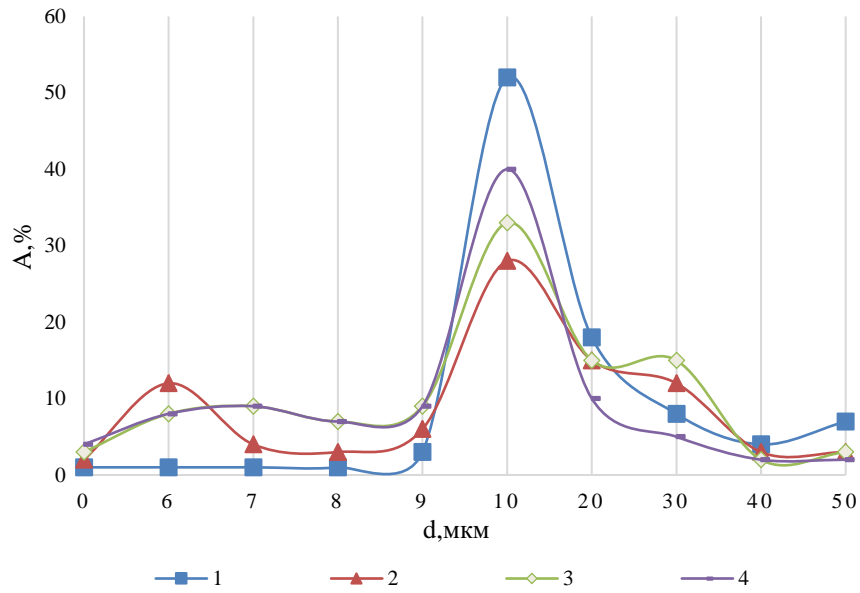
Шляхом подачі струму в соленоїд в робочому об'ємі створювалося магнітне поле з напругою від 0 до 76,5 кА/м. При перемішуванні проводили осадження магнетиту розчином луку при рН=9,5. Після осадження суспензію витримували біля 10 хв, після чого подачу струму припиняли, проводили відмивання магнетиту в магнітному полі. Як видно з рис. 6, суспензія з максимальним вмістом частинок діаметром 10 мкм утворюється без впливу магнітного поля. При підвищенні напруги поля крупність частинок спочатку збільшується, а після напруги 75,5 кА/м знову починає зменшуватися. Інтенсивне перемішування розчину в процесі осадження також дозволяє отримувати більш дрібні частинки.

Випробовування впливу осаджувача на дисперсність осаджувальних частинок показано на рис.7. Якщо в якості осаджувача використовувати розчин аміаку, то відносно

NaOH кількість дрібних частинок збільшується, а великих незначно зменшується. При використанні їдкою калію кількість частинок крупніше 20 мкм значно знижується по відношенню з NaOH і аміаком.

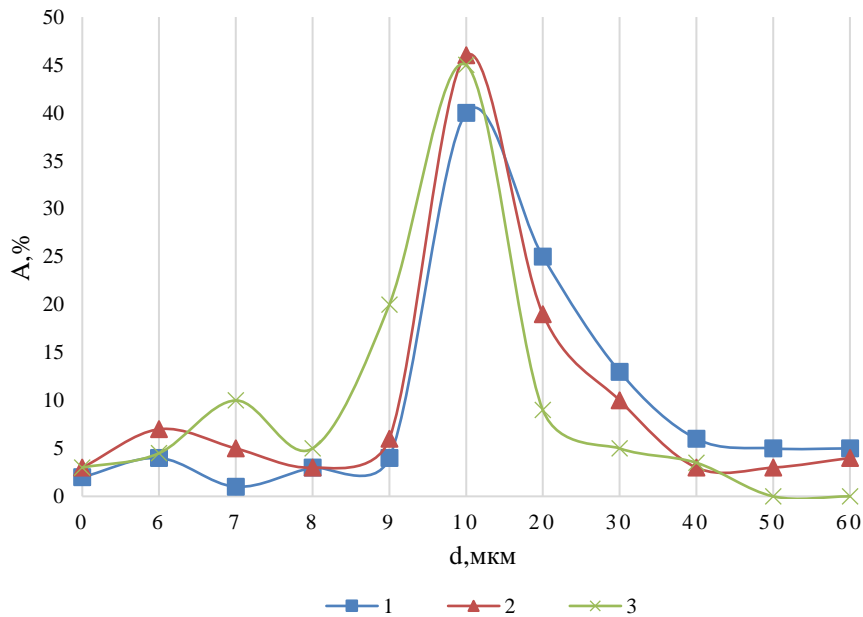
## ВИСНОВКИ

Таким чином, підсумовуючи приведені вище результати, можна зробити висновок про можливість оптимізації умов осадження магнетиту з метою отримання частинок магнітних сорбентів різної дисперсності. В той же час, отримання магнетиту в певних умовах (рН > 9, температури більше 25 – 30 °С, К=0,5 – 2,8, сумарна концентрація іонів заліза у вихідних розчинах більше 1 г/л) не супроводжується суттєвими змінами дисперсності частинок.



**Рис.6.** Залежність дисперсності частинок від напруги магнітного поля:  
1 – 0 кА/м; 2 – 8,5 кА/м; 3 – 25,5 кА/м; 4 – 76,5 кА/м

**Fig. 6.** Dependence of particle dispersion on magnetic field strength:  
1 – 0 kA/m; 2 – 8.5 kA/m; 3 – 25.5 kA/m; 4 – 76.5 kA/m



**Рис.7.** Залежність дисперсних частинок від природи осаджувача:  
1 – NaOH; 2 – NH<sub>4</sub>OH; 3 – KOH

**Fig. 7.** Dependence of dispersed particles on the nature of the precipitant:  
1 – NaOH; 2 – NH<sub>4</sub>OH; 3 – KOH

## ЛІТЕРАТУРА

1. **Trus I., Radovenchyk I., Halysh V., Skiba M., Vasylenko I., Vorobyova V., Hlushko O., Sirenko L.** Innovative Approach in Creation of Integrated Technology of Desalination of Mineralized Water // *Journal of Ecological Engineering*. 2019.20(8). 107–113. <https://doi.org/10.12911/22998993/110767>
2. **Gomelya M., Hrabitchenko V., Trokhymenko A., Shabliy T.** Research into ion exchange softening of highly mineralized waters // *Easten–Europeen journal of Enterprise Technologies*. 2016. 4/10(82). P. 4–9. <https://doi.org/10.15587/1729–4061.2016.75338>
3. **Радовенчик В. М., Іваненко О. І., Радовенчик Я. В., Крисенко Т. В.** Застосування феритних матеріалів в процесах очищення води: монографія. Біла Церква: Видавництво О. В. Пшонківський, 2020. 215 с.
4. **Хохотва О., Бутченко Л., Гомеля М.** Використання модифікованих і композиційних феритних сорбентів для селективного вилучення  $\text{Cu}^{2+}$  // *Технічні науки та технології*. 2018. 1. С. 264–272. <http://tst.stu.cn.ua/article/view/134785>
5. **Фролова Л. А.** Використання відпрацьованих травильних розчинів для виробництва жовтих залізооксидних пігментів // *Modern problems of Metallurgy*. 2019. 1(21). С. 82–86. <https://doi.org/10.34185/1991-7848.2018.01.13>
6. **Самченко Д., Кочетов Г., Васильєв О., Дереча Д., Скірта Ю., Ластівка О.** Енергоощадна технологія переробки відпрацьованих травильних розчинів з одержанням феромагнітних сполук // *Екологічна безпека та природокористування*. 2022. 43(3). 22–34. <https://doi.org/10.32347/2411–4049.2022.3.22–34>
7. **Гончарук В. В., Радовенчик В. М., Гомеля М. Д.** Отримання та використання високодисперсних сорбентів з магнітними властивостями: монографія // Київ: Графіка, 2003. 264 с.
8. **Ivanenko O., Radovenchyk V., Overchenko T., Radovenchyk I.** Integrated use of magnetite in environmental protection measures // *ScienceRise*. 2020. 5. 57–65. <http://doi.org/10.21303/2313–8416.2020.001462>.

## REFERENCES

1. **Trus, I., Radovenchyk, I., Halysh, V., Skiba, M., Vasylenko, I., Vorobyova, V., Hlushko, O., & Sirenko, L. (2019)** Innovative Approach in Creation of Integrated Technology of Desalination of Mineralized Water. *Journal of Ecological Engineering*, 20(8), 107–113. <https://doi.org/10.12911/22998993/110767>
2. **Gomelya, M., Hrabitchenko, V., Trokhymenko, A., & Shabliy, T. (2016)** Research into ion exchange softening of highly mineralized waters. *Easten–Europe journal of Enterprise Technologies*, 4/10(82), 4–9. <https://doi.org/10.15587/1729–4061.2016.75338>
3. **Radovenchyk, V. M., Ivanenko, O. I., Radovenchyk, Y. V., & Krysenko, T. V. (2020)** *Application of ferrite materials in water treatment processes: monograph*. Bila Tserkva: O. V. Pshonkivskyi Publishing House. [in Ukrainian]
4. **Khokhotva, O., Butchenko, L., & Gomelia, M. (2018)** The use of modified and composite ferritic sorbents for selective extraction of  $\text{Cu}^{2+}$ . *Technical Sciences and Technology*, (1(11)), 264–272. Retrieved from <http://tst.stu.cn.ua/article/view/134785> [in Ukrainian]
5. **Frolova, L. A. (2019)** *Vykorystannya vidpratsovanykh travyl'nykh rozchyniv dlya vyrobnytstva zhovtykh zalizooksydnykh pihmentiv*. *Modern problems of Metallurgy*, 1(21), 82–86. <https://doi.org/10.34185/1991-7848.2018.01.13> [in Ukrainian]
6. **Samchenko, D. N., Kochetov G. M., Vasiliev, A., Derecha, D. A., Skirta, Y. B., & Lastivka, O. V. (2022)**. Energy-saving technology for processing of exhausted etching solutions with obtaining of ferromagnetic compounds. *Environmental Safety and Natural Resources*, 43(3), 22–34. <https://doi.org/10.32347/2411–4049.2022.3.22–34> [in Ukrainian]
7. **Goncharuk, V. V., Radovenchyk, V. M., & Gomelya, M. D. (2003)** *Otrymannya ta vykorystannya vysokodyspersnykh sorbentiv z mahnitnyimi vlastyvostyamy: monograph*. Kyiv: Grafika. [in Ukrainian]
8. **Ivanenko, O., Radovenchyk, V., Overchenko, T., & Radovenchyk, I. (2020)** Integrated use of magnetite in environmental protection measures. *ScienceRise*, 5, 57–65. <http://doi.org/10.21303/2313–8416.2020.001462>



## Change in dispersion of synthetic magnetite particles from the conditions of precipitation from iron sulfate-containing solutions

*Sergiy Dovholap, Vyacheslav Radovenchyk, Olena Otrokh, Olena Ivanenko, Tetiana Overchenko*

**Abstracts.** The paper analyzes the problems of the reagent method of wastewater treatment of machine–building enterprises, and the advantages of the magnetic sorption method in comparison with the reagent method are presented. The magnetosorption method, based on the treatment of a liquid with particles of a ferromagnetic material with the aim of sorption on their surface of substances to be extracted, has proven itself well not only in the purification of wastewater from impurities of heavy metals, but also from petroleum products, surfactants, radioisotopes, and suspended substances. The efficiency of water purification processes depends on the properties of the sorbent particles, such as dispersion, sorption capacity and magnetic properties of the particles. The paper presents the results on the dispersion of particles. Changes in the dispersion of synthetic magnetite particles obtained under various conditions, such as storage time, temperature, pH,  $K=[Fe^{2+}]:[Fe^{3+}]$  ratio, salt content, and nature of the precipitant, were studied. It is shown that with an increase in storage time, the number of small particles less than 10  $\mu m$  decreases, and the number of large particles increases due to recrystallization processes. It has been determined that at 20 °C without the influence of a magnetic field, a suspension with a maximum content of particles with a diameter of 10  $\mu m$  is formed, at a temperature of 40 – 70 °C particles with a size of 8 – 10  $\mu m$  prevail in the suspension, and with an increase in the pH of the solution, the number of small particles in the suspension increases. Conversely, with an increase in salt content, the particle size increases with a decrease in the fraction of small particles by almost half. It is noted that at  $K = 0.8; 2.0$ , the largest number of particles (about 60 %) with a size of 10  $\mu m$  are formed in the solution. It is shown that the maximum number of particles larger than 20  $\mu m$  is formed using NaOH.

**Key words:** magnetite, magnetosorption method, ferrite, dispersion, magnetic separation, ferrite material.

*Стаття надійшла до редакції 19.11.2023*