НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 7, с. 808–812

УДК 546.7:546.284

ПРИМЕНЕНИЕ ПЕНОСТЕКЛА НА ОСНОВЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ И СТЕКЛОБОЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

© 2020 г. Н. П. Шабельская[1, *], Е. А. Яценко[1], Р. П. Медведев[1], Б. М. Гольцман[1], Е. В. Васильева[1], А. Н. Яценко[1], Ю. А. Гайдукова[1]

[1]*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, 346430 Россия*

**e-mail: nina_shabelskaya@mail.ru*

Поступила в редакцию 26.07.2019 г.
После доработки 05.12.2019 г.
Принята к публикации 23.01.2020 г.

Впервые предложен простой метод получения композиционного материала пеностекло/$CoFe_2O_4$. Показана принципиальная возможность использования золошлаковых отходов ТЭС и стеклобоя для получения ячеистых стекломатериалов, пригодных для применения в качестве носителя каталитически активного вещества. Полученные композиционные материалы изучены с применением рентгенофазового анализа, электронной микроскопии. Обсужден возможный механизм формирования структуры феррита кобальта(II) на поверхности пеностекла. Изучены фотокаталитические свойства синтезированного материала в процессе окислительной деструкции органического красителя в присутствии пероксида водорода. Установлено, что синтезированный носитель инертен в рассматриваемом каталитическом процессе. Композиционный материал пеностекло/$CoFe_2O_4$ проявляет высокую активность в изученных условиях: полное удаление органического красителя из раствора наступает через 210 мин от начала реакции.

Ключевые слова: пеностекло, золошлаковые отходы, стеклобой, феррит кобальта, окислительная деструкция, фотокатализаторы

DOI: 10.31857/S0002337X20070143

ВВЕДЕНИЕ

Вовлечение в процессы переработки вторичных сырьевых ресурсов приобретает в настоящее время особую актуальность в связи с истощением месторождений полезных ископаемых. Вопросам комплексной переработки вторичных ресурсов, рудного сырья и повышению экологической безопасности производства посвящен ряд исследований [1–3]. Ранее [3–6] была показана возможность получения различных пористых композиций на основе золошлаковых отходов и стеклобоя, что определяет перспективность применения подобных материалов в качестве носителей каталитически активных веществ. Феррит кобальта(II) $CoFe_2O_4$ является перспективным материалом, обладающим комплексом технически важных характеристик: это магнитный материал, который может быть использован в качестве электродов литий-ионных аккумуляторов [7, 8], фотокатализаторов [9–11], адсорбентов органических красителей [12, 13], металлов [14]. Получение композиций по типу магнитный/немагнитный материал с ферритом кобальта(II) в качестве магнитной составляющей широко обсуждается в научной литературе [15–17]. Фотокаталитические реакции используют в процессах водоподготовки для удаления органических красителей [18].

Целью данного исследования являлось изучение возможности получения композиционного материала пеностекло/феррит кобальта(II) и его применения в процессах фотокаталитической деструкции органического красителя под действием пероксида водорода. Поставленная цель позволяет найти комплексный подход к решению ряда важных технологических задач: использованию вторичных ресурсов и отходов для производства каталитически активных композиций в процессах очистки производственных стоков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза пеностекла была использована технология, описанная в [19]. В типичной процедуре смешивали (мас. %): 20 золошлаковых отходов ТЭС, 70 белого стеклобоя и 10 порообразова-

теля, в качестве которого использовали глицерин квалификации “ч.”. Из полученной шихты формовали образцы в виде кубов с длиной грани 20 мм. Полученные образцы загружали в разогретую до температуры 50–850°C электрическую муфельную печь и подвергали термообработке согласно температурно-временному режиму: нагрев до 850°C в течение 40 мин, вспенивание (5–30 мин), резкое охлаждение (фиксация структуры) до 750°C в течение 5 мин, медленное охлаждение с печью до комнатной температуры.

Из полученных материалов выбирали для дальнейшего исследования образцы пеностекла с равномерно распределенной ячеистой структурой, без визуально наблюдаемых дефектов, с преобладанием пор размером 0.5–1.0 мм.

Для получения композиционных образцов полученное пеностекло измельчали и рассеивали на фракции. Для дальнейших экспериментов использовали фракцию не менее 0.75 мм и не более 1.5 мм. Синтез композиционного материала проводили с использованием технологии, подробно описанной в работе [20]. Для формирования феррита кобальта на поверхности пеностекла были использованы растворы с концентрацией 1.0 моль/л. Приготовление растворов проводили из реактивов $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ квалификации “х. ч.”. Пеностекло помещали в реакционный сосуд из нержавеющей стали, добавляли растворы нитрата железа(III) (50 мл) и нитрата кобальта(II) (25 мл), 15 мл 25%-ного водного раствора аммиака, затем 25 мл раствора лимонной кислоты с концентрацией 6.25 моль/л, выпаривали до образования сухого остатка и подвергали термообработке до полного разложения органической составляющей.

Фазовый состав изучали на рентгеновском дифрактометре ARL X’TRA (монохроматизированное CuK_α-излучение) методом сканирования по точкам (шаг 0.01°, время накопления в точке 2 с) в интервале углов 2θ от 15° до 70°. Микрофотографии образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе в Центре коллективного пользования “Нанотехнологии” Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова, ускоряющее напряжение составляло 30 кВ, рабочий ток зонда 1–10 пА.

Изучение фотокаталитической активности синтезированных материалов проводили на модельном растворе метилового оранжевого с концентацией 40 мг/л. В типичной процедуре 10 мл исходного раствора метилового оранжевого помещали в плоскодонную колбу, добавляли 0.0010 г синтезированного материала, 0.5 мл раствора серной кислоты с концентрацией 1 моль/л и 10 мл раствора пероксида водорода с концентрацией 3 мас. %. Полученную систему перемешивали и

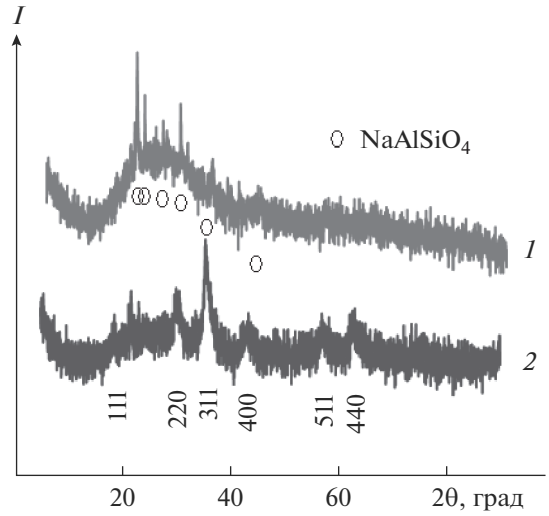


Рис. 1. Дифрактограммы образцов пеностекла (*1*) и композиционного материала пеностекло/$CoFe_2O_4$ (*2*) (индексированы линии, принадлежащие $CoFe_2O_4$).

помещали в темное пространство. Далее освещали галогенной лампой (2850 K, световой поток 1180 лм). Расстояние от лампы до реакционной системы – 10 см. Определение концентрации метилового оранжевого в растворе проводили фотоколориметрическим методом с помощью прибора КФК-2-УХЛ 4.2 через определенные интервалы времени. Расчет количества метилового оранжевого, подвергшегося каталитической деструкции (*P*), проводили по формуле

$$P = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100,$$

где C_0 – начальная концентрация раствора, мг/л; C – текущее значение концентрации раствора, мг/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам рентгенофазового анализа (рис. 1), полученный композиционный материал представляет собой алюмосиликат натрия с примерной формулой $NaAlSiO_4$ (PDF Number 000-19-1176) и $CoFe_2O_4$ со структурой кубической шпинели (PDF Number 000-01-1121), параметр элементарной ячейки $a = 0.839$ нм.

На рис. 2 приведены микрофотографии образцов пеностекла и композиционного материала.

Процесс формирования материала может быть представлен состоящим из следующих стадий.

1. Образование малорастворимых гидроксидов кобальта(II) и железа(III) при взаимодействии с гидроксидом аммония:

$$Co(NO_3)_2 + 2NH_4OH = Co(OH)_2 + 2NH_4NO_3,$$

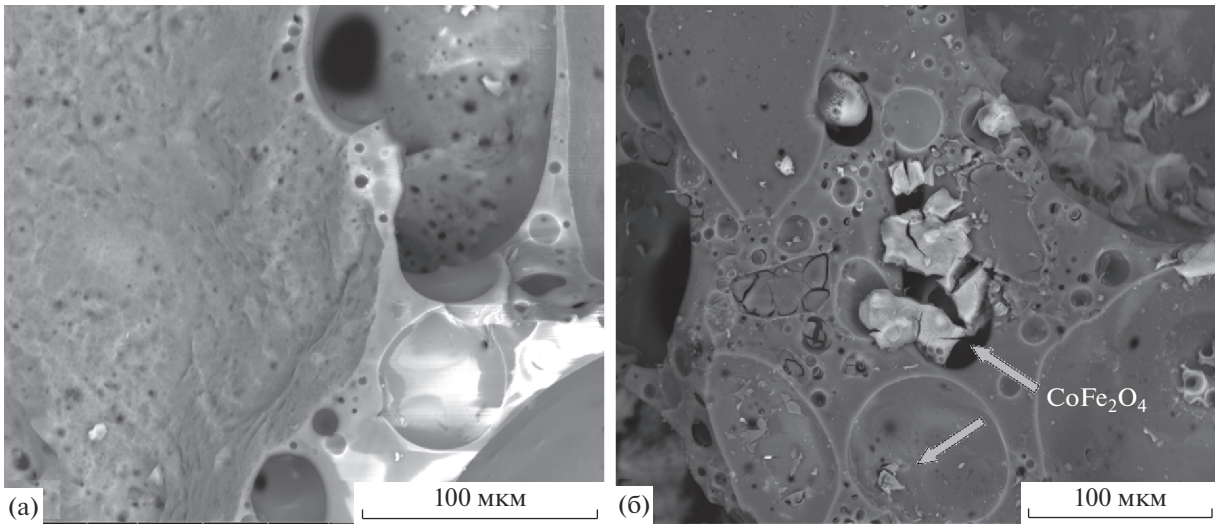


Рис. 2. Микрофотографии пеностекла (а) и композиционного материала пеностекло/$CoFe_2O_4$ (б).

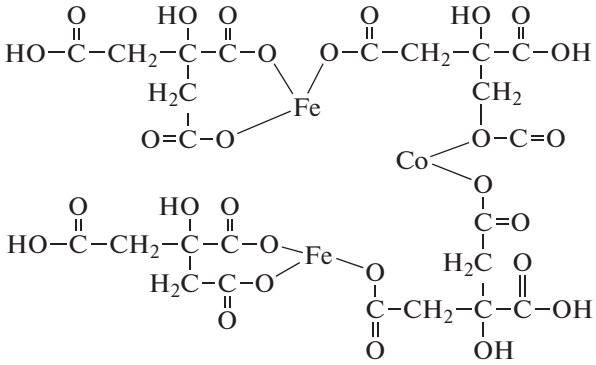
$$Fe(NO_3)_3 + 3NH_4OH = Fe(OH)_3 + 3NH_4NO_3.$$

2. Растворение гидроксидов в избытке гидроксида аммония:

$$Co(OH)_2 + 2NH_4OH = (NH_4)_2[Co(OH)_4],$$

$$Fe(OH)_3 + NH_4OH = (NH_4)[Fe(OH)_4].$$

3. При введении в систему раствора лимонной кислоты возможно образование на поверхности пеностекла комплексного соединения $Co[Fe_2(C_6H_6O_7)_4]$



При дальнейшей термообработке прекурсоры разлагаются с интенсивным выделением газообразных веществ и формированием конечного продукта реакции

$$Co[Fe_2(C_6H_6O_7)_4] + 18O_2 =$$
$$= CoFe_2O_4 + 24CO_2 + 12H_2O.$$

Подобный механизм реакции был предложен в [21] для синтеза оксидных соединений.

Экспериментально полученные зависимости скорости разложения органического красителя под действием пероксида водорода приведены на рис. 3. Согласно полученным данным, проведение реакции в присутствии только пеностекла не приводит к очистке водного раствора от примеси. Это позволяет сделать вывод об инертности полученного носителя в рассматриваемом каталитическом процессе. Синтезированный композиционный материал пеностекло/$CoFe_2O_4$ проявляет высокую активность в рассматриваемых условиях: полное удаление органического красителя из раствора наблюдали уже через 210 мин от начала реакции (рис. 3).

По окончании процесса полученный композиционный материал был выведен из реакционной системы при помощи магнита (рис. 4) и использован повторно. Испытания показали, что активность полученного композиционного мате-

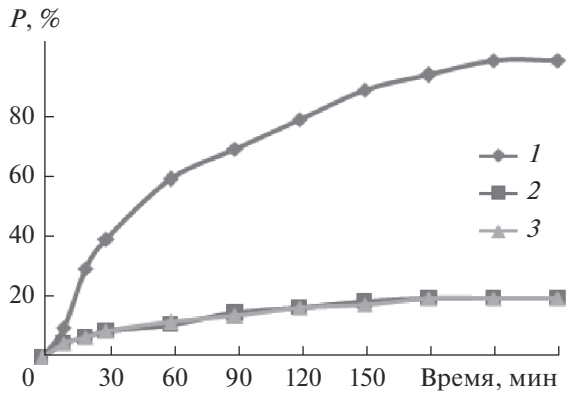


Рис. 3. Зависимости степени разложения органического красителя от времени протекания реакции: *1* – в присутствии катализатора пеностекло/$CoFe_2O_4$, *2* – в присутствии носителя (пеностекло), *3* – без катализатора.

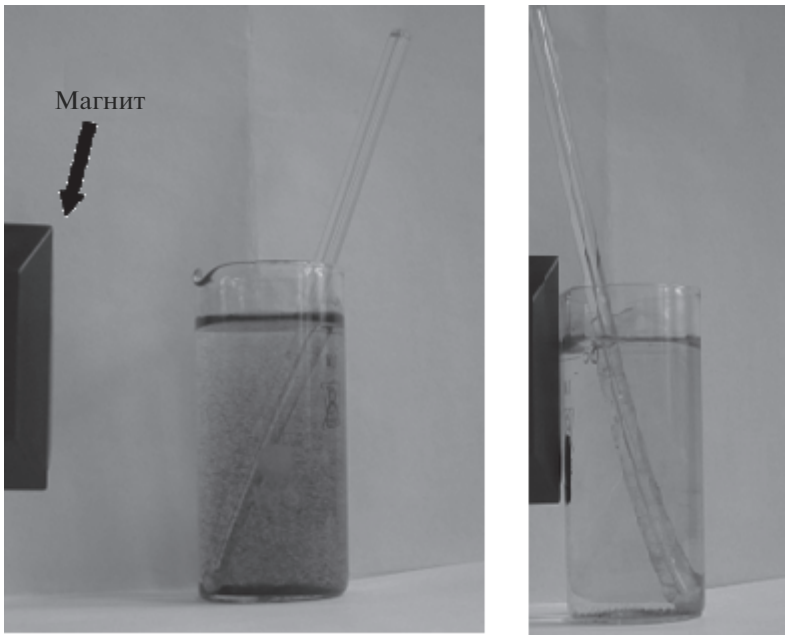


Рис. 4. Магнитная сепарация композиционного материала пеностекло/$CoFe_2O_4$.

риала пеностекло/$CoFe_2O_4$ не снижается даже после 5 циклов.

Таким образом, применение синтезированных образцов пеностекло/$CoFe_2O_4$ в качестве каталитически активных материалов для очистки водных растворов от примесей органических красителей является перспективным направлением. Следует отметить, что полученные материалы позволяют существенно снизить стоимость каталитически активных соединений (феррита кобальта(II)) за счет использования более дешевого носителя, полученного на основе золошлаковых отходов ТЭС и стеклобоя. Полученные результаты открывают широкий спектр возможностей синтеза материалов, перспективных для применения в системах очистки сточных вод промышленных предприятий, использующих в производственных циклах органические красители, на основе отходов химической и угольной промышленности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые предложен простой метод получения композиционного материала пеностекло/$CoFe_2O_4$. Показана возможность использования золошлаковых отходов ТЭС и стеклобоя для получения ячеистых стекломатериалов, пригодных в качестве носителя каталитически активного вещества.

Изучены фотокаталитические свойства синтезированного материала в процессе окислительной деструкции органического красителя в присутствии пероксида водорода. Показана высокая активность синтезированного материала: полное удаление органического красителя из водного раствора достигается через 210 мин от начала протекания реакции.

Полученные результаты могут служить ориентиром для выбора способа получения нетоксичных материалов, перспективных для применения в системах водоподготовки и обеспечения экологической безопасности промышленных предприятий, использующих в производственном процессе органические красители.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-19-00455 “Разработка технологии комплексной защиты трубопроводов для нефти и газа, эксплуатируемым в условиях Дальнего Востока России”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Федоров В.А., Потолоков Н.А., Менщикова Т.К., Бреховских М.Н.* Физико-химические особенности получения высокочистых мышьяксодержащих веществ из различного сырья // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 10. С. 1048–1056. https://doi.org/10.7868/S0002337X17100049
2. *Федоров В.А., Потолоков Н.А., Менщикова Т.К., Бреховских М.Н.* Гидридный метод получения высокочистого мышьяка // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 10. С. 1092–1098. https://doi.org/10.1134/S0002337X18100068
3. *Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г., Васильева М.Н., Симонова Н.С.* Рециклинг отходов флотации молибденовых руд Сорского ГОКа в производстве

ячеистой теплоизоляционно-конструкторской керамики // Обогащение руд. 2017. № 1(367). С. 40–45. https://doi.org/10.17580/or.2017.01.08

4. *Яценко Е.А., Гольцман Б.М., Косарев А.С., Карандашова Н.С., Смолий В.А., Яценко Л.А.* Синтез пеностекла с использованием шлаков и глицериновой порообразующей смеси // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 2. С. 199–205.
5. *Praxedes F.M., Teixeira J.V.U., da Luz P.T.S., Fernandez O.J.C., Figueira B.A.M., Araujo S.M.S.D.* Use of Industrial Residues for Production of Cellular Glasses of Low Environmental Impact // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. № 065513.
6. *da Silva R.C., Kubaski E.T., Tenorio-Neto E.T., Lima-TenorioM.K., Tebcherani S.M.* Foam Glass Using Sodium Hydroxide as Foaming Agent: Study on the Reaction Mechanism in Soda-Lime Glass Matrix // J. Non-Cryst. Solids. 2019. V. 511. P. 177–182.
7. *Sener T., Kayhan E., Sevim M., Metin Ö.* Monodisperse $CoFe_2O_4$ Nanoparticles Supported on Vulcan XC-72: High Performance Electrode Materials for Lithium-Air and Lithium-Ion Batteries // J. Power Sources. 2015. V. 288. P. 36–41.
8. *Liu X., Wu N., Cui C., Zhou P., Sun Y.* Enhanced Rate Capability and Cycling Stability of Core/Shell Structured $CoFe_2O_4$/Onion-Like C Nanocapsules for Lithium-Ion Battery Anodes // J. Alloys Comp. 2015. V. 644. P. 59–65.
9. *Li M.R., Song C., Wu Y., Wang M., Pan Z.P., Sun Y., Meng L., Han S.G., Xu L.J., Gan L.* Novel Z-Scheme Visible-Light Photocatalyst Based on $CoFe_2O_4$/BiOBr/Graphene Composites for Organic Dye Degradation and Cr(VI) Reduction // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 478. P. 744–753.
10. *Heidari M.R., Varma R.S., Ahmadian M., Pourkhosravani M., Asadzadeh S.N., Karimi P., Khatami M.* Photo-Fenton like Catalyst System: Activated Carbon/$CoFe_2O_4$ Nanocomposite for Reactive Dye Removal from Textile Wastewater // Appl. Sci.-Basel. 2019. V. 9. № 5. P. 963.
11. *Sun M.J., Han X.L., Chen S.G.* Synthesis and Photocatalytic Activity of Nano-Cobalt Ferrite Catalyst for the Photo-Degradation Various Dyes under Simulated Sunlight Irradiation // Mater. Sci. Semicond. Proc. 2019. V. 91. P. 367–376.
12. *dos Santos J.M.N., Pereira C.R., Pinto L.A.A., Frantz T., Lima E.C., Foletto E.L., Dotto G.L.* Synthesis of a Novel $CoFe_2O_4$/Chitosan Magnetic Composite for Fast Adsorption of Indigotine Blue Dye // Carbohydrate Polymers. 2019. V. 217. P. 6–14.
13. *Olusegun S.J., Freitas E.T.F., Lara L.R.S., Stumpf H.O., Mohallem N.D.* Effect of Drying Process and Calcination on the Structural and Magnetic Properties of Cobalt Ferrite // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 7. P. 8734–8743.
14. *Georgiou Y., Papadas I.T., Mouzourakis E., Skliri E., Armatas G.S., Deligiannakis Y.* Mesoporous Spinel $CoFe_2O_4$ as an Efficient Adsorbent for Arsenite Removal from Water: High Efficiency via Control of the Particle Assemblage Configuration // Environ. Sci.-Nano. 2019. V. 6. № 4. P. 1156–1167.
15. *Ren F., Zhu G., Ren P., Wang K., Cui X., Yan X.* Cyanate Ester Resin Filled with Graphene Nanosheets and $CoFe_2O_4$-Reduced Graphene Oxide Nanohybrids as a Microwave Absorber // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 351. P. 40–47.
16. *Huang S., Xu Yu., Xie M., Xu H., He M., Xia Ji., Huang L., Li H.* Synthesis of Magnetic $CoFe_2O_4$/g-C_3N_4 Composite and Itsenhancement of Photocatalytic Ability under Visible-Light // Colloids Surf. A. 2015. V. 478. P. 71–80.
17. *Лисневская И.В., Левшина Н.А.* Влияние условий получения и порога перколяции на свойства магнитоэлектрических композитов цирконат-титанат свинца–феррит кобальта-никеля // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 8. С. 899–906. https://doi.org/10.1134/S0002337X18080110
18. *Ma Yu., Wang Q., Xing Sh.* Insight into the Catalytic Mechanism of γ-Fe_2O_3/$ZnFe_2O_4$ for Hydrogen Peroxide Activation under Visible Light // J. Colloid Interface Sci. 2018. V. 529. P. 247–254.
19. *Смолий В.А., Косарев А.С., Яценко Е.А., Гольцман Б.М.* Физико-химические особенности получения ячеистых стекломатериалов на основе стеклобоя и золошлаковых отходов теплоэнергетики // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Сер.: Технические науки. 2018. № 3(199). С. 112–118.
20. *Семченко В.В., Шабельская Н.П., Кузьмина Я.А.* Синтез и каталитические свойства наноразмерного феррита цинка // Успехи современного естествознания. 2018. № 4. С. 36–41.
21. *Gabriel C., Raptopoulou C.P., Drouza C., Lalioti N., Salifoglou A.* Synthesis, Spectroscopic, Structural and Magnetic Studies of New Binary Cr(III)–Citrate pH-Specific Structural Variants from Aqueous Media // Polyhedron. 2009. V. 28. P. 3209–3220.