

Исследование характеристик прокатной окалины с магнитными свойствами для определения её эффективности использования в качестве адсорбента

С. А. Котов,^{*} З. В. Наумова,^{*} Т. С. Кудрявцева,[†] В. В. Давыдов,^{*} О. И. Сучкова^{*}

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

институт машиностроение, материалов и транспорта,

высшая школа физики и технологии материалов, Россия,

195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая улица, д. 29

(Поступила в редакцию 14.06.2025; подписана в печать 30.10.2025)

Одной из задач прикладной физики является разработка новых методов применения конденсированных сред, которые являются отходами различных производств. В этом случае решаются несколько задач, связанных как с экологией в различных её приложениях, так и с получением элементов из них с использованием физико-химических процессов. В работе рассмотрена прокатная окалина, которая в больших количествах образуется при работе металлургических предприятий. Один из возможных вариантов вторичного использования прокатной окалины (рециклинг) связан с возможностью её применения в качестве сорбента в системах очистки и фильтрации водных растворов. Рассмотрены морфологические, химические и фазовые особенности прокатной окалины для определения её потенциала сорбционной активности. С использованием спектральных исследований проведён сравнительный анализ магнитной и немагнитной фракций окалины, выявлены различия в содержании железосодержащих фаз и примесных элементов. Установлено, что микроструктура и состав материала определяются условиями его образования и напрямую влияют на адсорбционные характеристики. Присутствие магнетита и пористой структуры способствует формированию активной поверхности для осаждения на ней химически активных элементов, таких как фосфор, цинк и другие опасные элементы, которые не убираются механической фильтрацией из водных растворов. Представлены результаты экспериментальных исследований.

PACS: 81.70.Jb, 91.90.+p

УДК: 53.08, 54.06

Ключевые слова: железосодержащие фазы, спектроскопия, сорбционная способность, физико-химические свойств, магнетит, фракция, микроструктура.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие технологического прогресса неразрывно связано с увеличением выпуска промышленностью различной продукции [1, 2]. Промышленность Российской Федерации имеет один из ориентированных векторов в сторону сталелитейной отрасли (трубы для нефтяной и газовой отрасли, а также атомной энергетики, различные стальные конструкции для судостроения и прочие) [3, 4]. Исследования в области физики твердого тела, связанные со структурой и свойствами материалов, помогают решать многие сложные задачи в различных отраслях промышленности [2, 5–8].

В условиях увеличения производства, а также ухудшения экологического состояния окружающей среды важнейшим фактором для промышленных предприятий становится переработка (утилизация) отходов. В сталелитейной отрасли это болезненная проблема [9–11]. Стоит отметить, что при изготовлении 1 000 кг стали образуется порядка 500 кг различных отходов. Складирование и вывоз их на полигоны при ограничении места хранения, расходов на транспортировку и прочие становится крайне затратным и небезопасным при

большом их скоплении, которое может привести к серьезному загрязнению окружающей среды. Поэтому процессу вторичной переработке отходов на основе результатов различных исследований в области физики, химии и биологии в мире уделяется большое внимание [9, 11, 12].

В таких условиях приоритетное значение для многих промышленных предприятий приобретает реализация концепции замкнутого производственного цикла. В производстве продукции из стали данный подход предполагает не только повторное вовлечение побочных металлургических продуктов в хозяйственный оборот, но и минимизацию остаточных загрязнений окружающей среды. Согласно принципам данной концепции, все виды отходов в металлургическом производстве (аналогичные варианты рассматриваются в электронной промышленности, в частности при изготовлении фотоэлектрических преобразователей для солнечных панелей [5, 7] и других отраслях) рассматриваются как потенциально ценные вторичные ресурсы, подлежащие комплексной переработке с целью их дальнейшего промышленного или другого использования [9, 13].

В нашей работе рассматривается один из вариантов вторичной переработки прокатной окалины, которую достаточно сложно применить для дальнейшего производства стали. Предлагаемые в настоящее время методы производства стали с использованием вторич-

^{*}

[†] kudryavtseva.t@edu.spbstu.ru

ных материалов крайне затратны при их реализации, а использование окалина в отраслях строительной индустрии часто малоэффективно по сравнению с вторичными материалами от других производств. Поэтому целью работы является исследование свойств окалина с учетом наличия в ней магнетита для определения возможностей её применения в качестве сорбента для фильтрации различных сточных вод, включая металлургические предприятия.

1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОКАТНОЙ ОКАЛИНЫ

При горячей прокатке стали, проходящей под воздействием повышенных температур в условиях окислительной атмосферы, на поверхности металлических заготовок формируется окалина — продукт, состоящий из смеси железо-оксидных соединений [14]. Массовая доля образующейся окалина составляет от 2.5% до 3.0%, что эквивалентно 25–30 кг на каждую тонну переработанной стали. При большом производстве данного материала образуется в достаточном количестве для создания проблем.

Физико-химические свойства прокатной окалина обусловлены соотношением и характеристиками её фазовых компонентов — оксидов железа со степенью окисления. Каждый из них обладает уникальными физическими и химическими параметрами, которые определяют общее поведение материала в различных технологических условиях.

Например, оксид FeO имеет наиболее низкую твёрдость — около 5 усл. ед., по сравнению с магнетитом (5.5–6.5) и гематитом (6.75). Температура плавления FeO составляет 1374°C, что несколько выше, чем у Fe₂O₃ (1350°C), но уступает магнетиту (1594°C), обладающему наибольшей термической устойчивостью среди всех трёх фаз [15].

Электропроводность фаз компонентов, формирующих данный твердый материал, различается существенно. Например, оксид Fe₃O₄ демонстрирует наибольшую проводимость (около 4×10^{-3} Ом·см), тогда как гематит и вюстит, напротив, являются плохими проводниками с сопротивлением в диапазоне 10^5 – 10^8 Ом·см. Это делает малоперспективным использовании данного материала в элементах для передачи электрической энергии, при этом магнетит является перспективным компонентом для применения в электрохимических процессах.

В физике твердого тела в ряде случаев интерес представляют магнитные свойства материала. Проведенные нами исследования показали, что окалина по причине своего состава проявляет комплексное поведение. Магнитная восприимчивость магнетита достигает $18.5 \div 10^9$ м³/кг, у гематита — 10.0×10^9 м³/кг, тогда как у FeO эти свойства выражены слабо. Влияние температуры на магнитные характеристики отражается в значениях критических температур: у гематита точка

Нееля — 950 К, у магнетита точка Кюри — 858 К, а у FeO точка Нееля существенно ниже — всего 198 К, поэтому быстрое снижение его ферромагнитных свойств происходит при нагревании. Такой разброс параметров создает ограничения в возможностях применения окалина в устройствах, связанных с намагниченностью и магнитной индукцией.

По кристаллической решетке окалина представляет собой очень широкий спектр структур. Оксид FeO кристаллизуется в орторомбической решётке, Fe₃O₄ — в кубической, а Fe₂O₃ — в ромбоэдрической. Параметры элементарной ячейки варьируются от компактной структуры гематита ($a = 5.04$ Å; $c = 13.74$ Å) до значительно более протяжённой у FeO ($a = b = c = 21.47$ Å). Эта особенность структуры окалина открывает возможность её использования в качестве сорбента.

Кроме того, каталитическая активность оксидов железа позволяет использовать их в широком спектре химических процессов. FeO применяется в реакциях синтеза аммиака и метана, а также в гидрогенизации масел. Магнетит показывает высокую активность при получении водорода из конверсионного газа. Гематит, в свою очередь, выступает катализатором в реакциях окисления углерода, диоксида серы, аммиака и углеводородов.

Фазовый состав, а также содержание примесей напрямую влияют на поведение материала при технологических воздействиях. Поэтому следующим этапом нашей работы стало проведение химического и рентгенофазового анализа, направленного на выявление структурных особенностей окалина и определение преобладающих фаз, что позволило оценить её потенциальную пригодность в качестве сорбционного материала.

2. КОМПЛЕКСНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОСТАВА ОКАЛИНЫ

В физике твердого тела исследование химического состава материала представляет собой ключевой этап в процессе его предварительной подготовки. Полученные данные влияют на выбор технологии по дальнейшей эксплуатации материала или его утилизации [9, 11, 13]. Химический анализ имеет, в том числе, первостепенное значение для обеспечения экологической безопасности, поскольку при рециклинге отходов необходимо предотвратить возможное загрязнение окружающей среды вредными веществами.

Исследование микроструктуры и химического состава образцов окалина проводилось методом электронной микроскопии с применением зондового анализа на энергодисперсионном микроанализаторе Oxford X-Max (рис. 1). Данный прибор является одним из основных инструментов для проведения исследований в физике твердого тела.

В статье для примера представлены результаты исследования образцов окалина от пластин неправиль-



Рис. 1. Энергодисперсионный микроанализатор Oxford X-Max

ной формы с толщиной (4.0 ± 0.3) мм. В ходе изучения магнитных характеристик материала было установлено неоднородное распределение магнитных свойств, что потребовало проведения раздельного анализа магнитной и немагнитной фракций, результаты которого представлены в табл. 1.

Анализ экспериментальных данных, отражающих химический состав магнитной и немагнитной фракций окарины, позволяет выявить различия, оказывающие влияние на их физико-химические характеристики. В частности, в немагнитной фракции содержание общего железа достигает 72.8%, в то время как в магнитной оно составляет 65.04%. Несмотря на более высокую концентрацию Fe в первом случае, наличие магнитных свойств определяется не только его количеством, но и фазовым распределением, а также степенью окисления.

Более высокая доля кислорода в магнитной окарине (33.61% против 23.84% в немагнитной) указывает на образование оксидов с большей степенью окисления. В её структуре могут преобладать такие фазы как магнетит (Fe_3O_4) или маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), известных своей ферромагнитной природой при комнатных температурах.

В составе немагнитной окарины выявлено большее количество элементов, не обладающих ферромагнитными свойствами. Алюминий (0.76%) и хром (0.58%), включёнными в кристаллическую решётку, способны ослаблять магнитный отклик материала. Повышенное содержание кремния (1.71%) также способствует подавлению ферромагнитной активности, поскольку силикатные включения нарушают магнитное упорядочение. В магнитной фракции содержание Si заметно ниже и составляет лишь 0.37%, что благоприятствует формированию стабильных ферромагнитных фаз.

Марганец, присутствующий в обеих фракциях, проявляет различную концентрацию: в магнитной окарине его уровень составляет 0.83%, в немагнитной — 0.32%.

Кроме того, только в магнитной фракции обнаружено присутствие кальция (0.15%), вероятно, связанное с включением шлаковых остатков, формирующихся при термической обработке стали.

Различие в химическом составе отражает не только особенности исходного материала, но и технологические параметры его получения. Факторы, влияющие на степень окисления и фазовый состав — температура нагрева, состав среды, скорость охлаждения и условия отделения окарины — могли способствовать формированию различающихся по свойствам фракций. Все это создает сложности с дальнейшим использованием этого материала в изделиях, в том числе для создания специальных покрытий, включая элементы твердотельной электроники.

С другой стороны, полученные данные позволяют отметить следующее. Содержание железа и степень его окисленности в окарине напрямую зависят от факторов, которые влияют на формирование активных поверхностей и сорбционных центров, пригодных для взаимодействия с загрязнителями. Валентные состояния железа (Fe^{2+} и Fe^{3+}) участвуют в образовании оксидных фаз с отличающимися механизмами сорбции, например, ионный обмен и комплексообразование. Такое разнообразие активных центров расширяет диапазон потенциально сорбируемых веществ — от тяжёлых металлов до органических соединений. В результате, корректное определение химического состава окарины становится необходимым условием для прогнозирования её эффективности в конкретных условиях очистки водных сред.

3. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВНЕШНЕГО И КОНТАКТНОГО СЛОЯ ОКАРИНЫ

Как ранее было отмечено, в случае использования окарины в качестве сорбента необходимо провести исследование её внешней и контактной поверхностей. На рис. 2 представлены результаты данных исследований.

С использованием микроскопа была исследована микроструктура окарины и проведен сравнительный анализ внешней и контактной поверхностей. На изображениях первой группы (а) визуализируется плотный поверхностный слой, частично обладающий рыхлой текстурой. Неоднородность поверхности отчетливо выражена, это обусловлено воздействием агрессивной внешней среды — потоков охлаждающей воды и резких температурных градиентов.

При переходе к более высоким степеням увеличения (от 100 до 2 мкм) становится различима зернистая микроструктура, свидетельствующая о неупорядоченном росте кристаллитов. Подобная морфология, как правило, свойственна гематитовым структурам, известным склонностью к формированию крупных и чётко очерченных зёрен.

Во второй серии микрофотографий (б), отображающих контактную поверхность прокатной окарины,

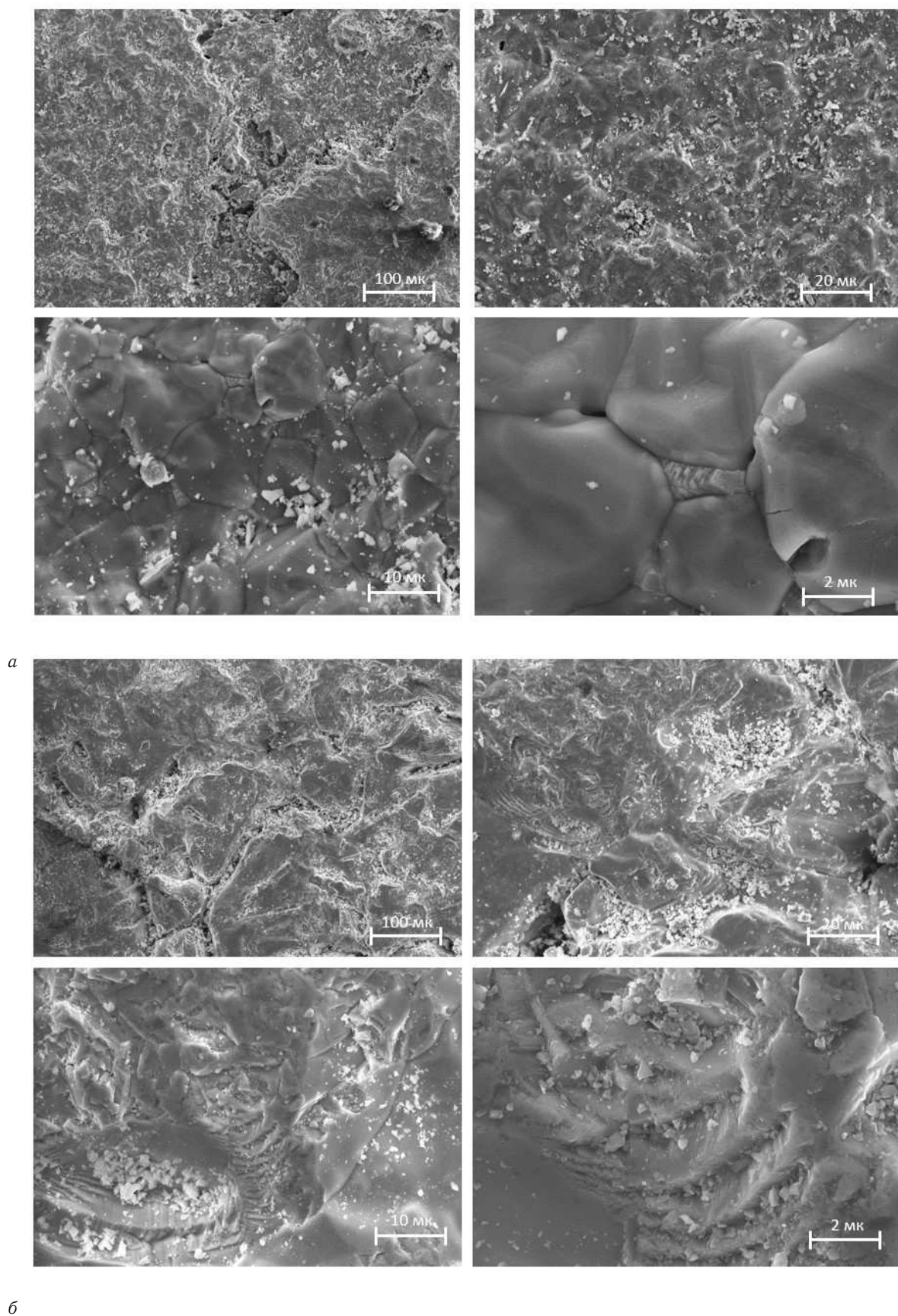


Рис. 2. Фото микроструктуры прокатной окалины: *a* — внешней стороны; *б* — контактной стороны

Таблица 1. Сравнительный химический состав магнитной и немагнитной прокатной окалины

Элемент	Немагнитная окалина, % (масс.)	Магнитная окалина, % (масс.)
Fe(общ)	72.8	65.04
O	23.84	33.61
Al	0.76	-
Si	1.71	0.37
Cr	0.58	-
Mn	0.32	0.83
Ca	-	0,15

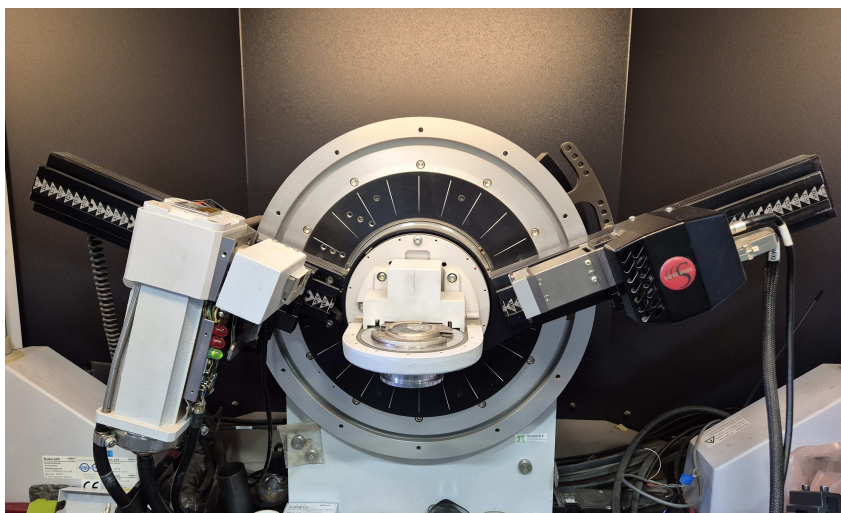


Рис. 3. Дифрактометр BRUKER D8 Advance

наблюдаются слоистые образования и волнообразная текстура, особенно чётко выраженная при увеличении 10 и 2 мкм. Данная картина характерна для зоны металл–оксид, где протекают процессы межфазной диффузии атомов железа и кислорода, которые способствуют направленному росту кристаллической решётки. Поверхность здесь отличается гладкостью и равномерностью зерен, с морфологией, присущей магнетиту. Такая кристаллическая организация свидетельствует о высоком уровне фазовой упорядоченности и компактности материала в области, прилегающей к металлической подложке.

4. ФАЗОВАЯ СТРУКТУРА МАГНИТНОЙ И НЕМАГНИТНОЙ ФРАКЦИЙ

Микроструктурные различия между внешней и контактной сторонами окалины напрямую коррелируют с её фазовым составом. Это делает возможным не только выделение магнитной фракции, но и прогнозирование её эффективности при использовании в сорбционных технологиях, направленных на очистку водных сред.

Фазовый состав прокатной окалины был определён

методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра BRUKER D8 Advance, изображенного на рис. 3. На данном оборудовании были получены дифрактограммы для каждого типа окалины (магнитной, немагнитной) с внешней и контактной стороны образца (рис. 4, 5, 6, 7).

Результаты анализа спектров представлены в табл. 2.

По результатам исследования образцов, магнитной и немагнитной окалины, установлено, что доминирующей фазой выступает гематит, содержащийся в количестве от 85.9% до 97,8%. Наибольшее содержание его отмечено в контактном слое вне зависимости от ее магнитных свойств. Объясняется это равномерными условиями образования фазы на границе металл–оксид, где процессы окисления окалины протекают более равномерно.

На внешнем слое немагнитной окалины содержится магнетит в количестве 14.1%, в магнитной фракции на внешнем слое магнетита не было обнаружено. В контактных слоях магнетита существенно меньше, вероятно, в силу повышенного окисления. Данная фаза имеет важное значение, так как имеет поверхностную активность для сорбционных процессов.

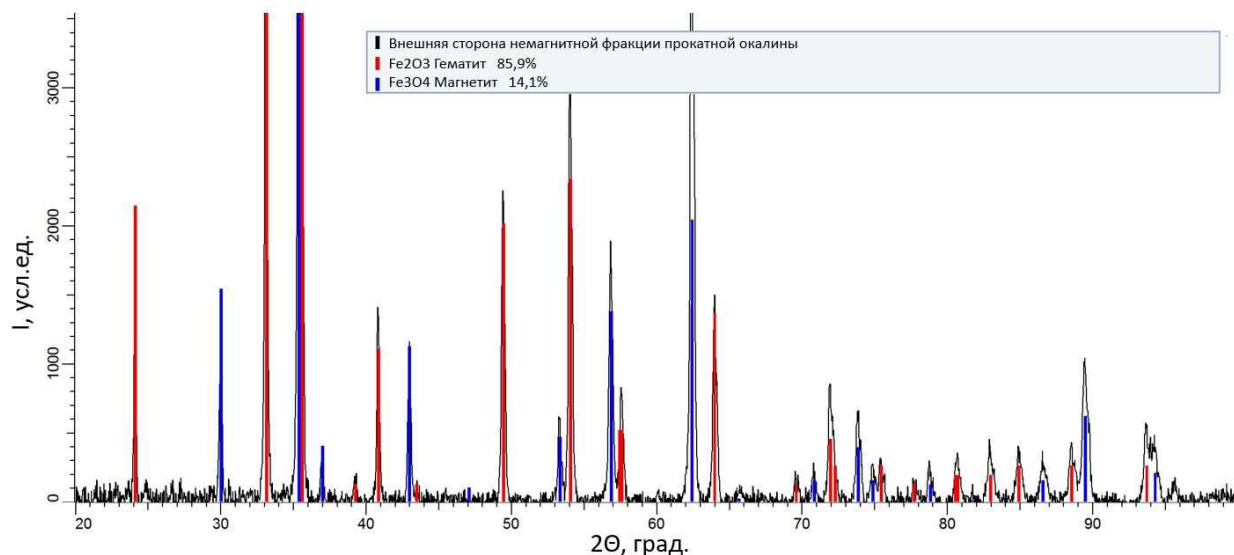


Рис. 4. Внешняя сторона немагнитной фракции прокатной окалины

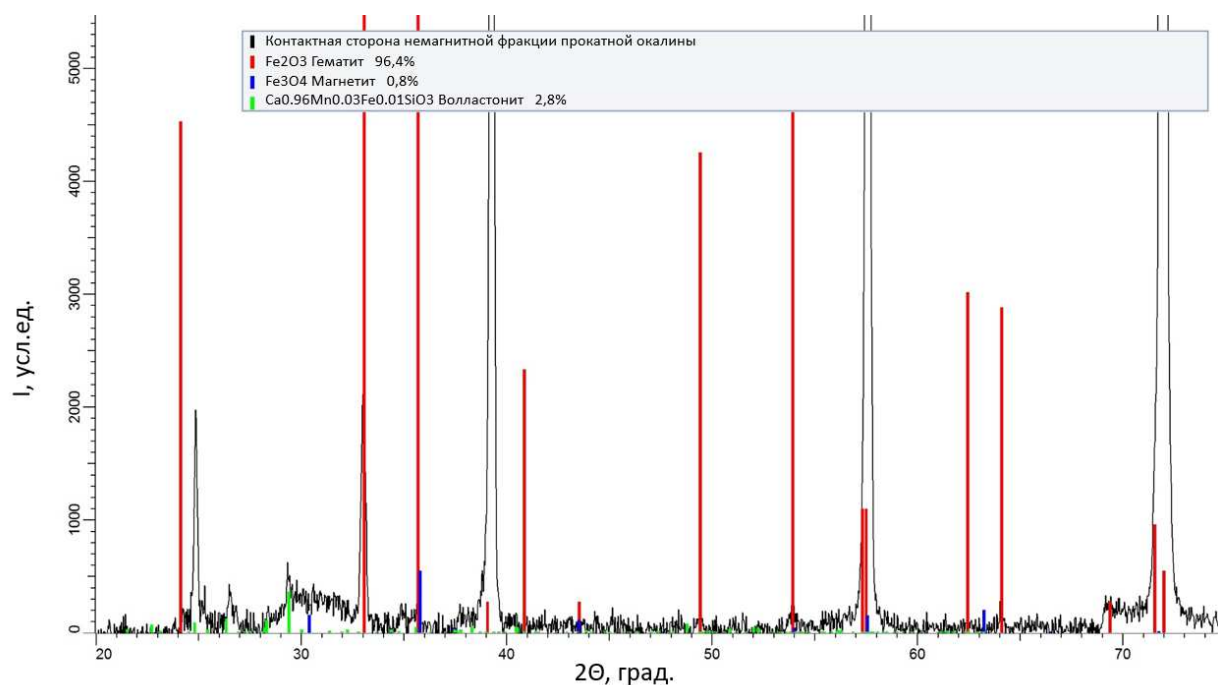


Рис. 5. Контактная сторона немагнитной фракции прокатной окалины

Определенный на внешней стороне магнитной фракции оксид железа обладает магнитными свойствам. На внешней стороне окалины количественно этой фракции больше (12.6%), чем на контактной (2.04%). Эта метастабильная фаза оксида железа не является основной при стандартных условиях и обычно формируется в очень узком диапазоне температур и при определенных условиях роста кристаллов. Из-за характерной мелкодисперсной структуры такая фаза имеет высокую удельную поверхность, что указывает на вы-

сокий потенциал использования окалины в качестве сорбционного материала.

Отмечено присутствие волластонита (CaSiO_3), встречающегося исключительно в контактном слое немагнитной окалины в малых количествах (2.8%). Его наличие может быть связано с попаданием примесей в окалину из охлаждающей воды при прокатке стали или взаимодействием с огнеупорными материалами.

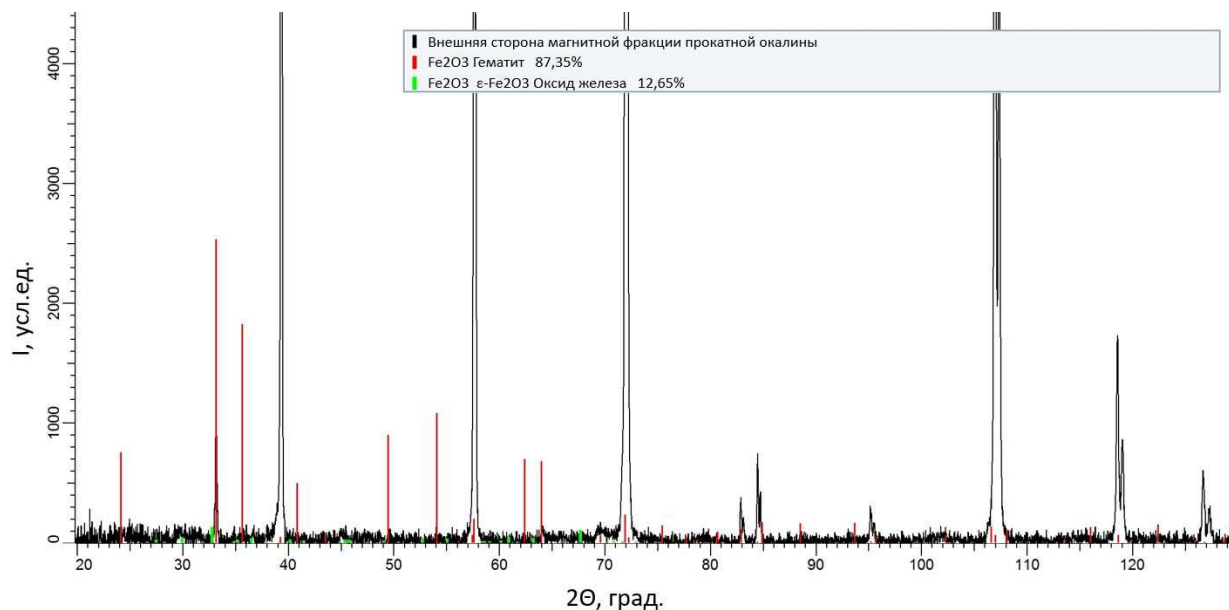


Рис. 6. Внешняя сторона магнитной фракции прокатной окалины

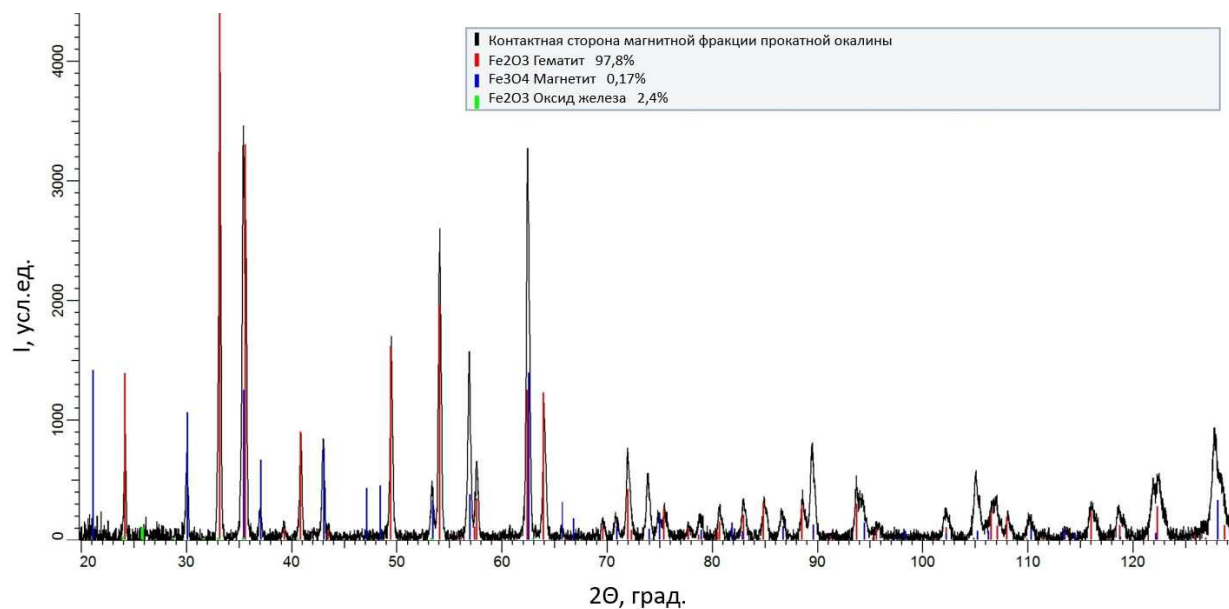


Рис. 7. Контактная сторона магнитной фракции прокатной окалины

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты и их анализ показали, что окалина представляет собой неоднородный по составу материал, как это часто встречается в физике, в котором сочетаются железосодержащие фазы с различной степенью окисления. Отчетливо прослеживается взаимосвязь между фазовым и элементным составом данного материала и его потенциальной активностью как сорбента.

С точки зрения физики твёрдого тела, наибольший

интерес представляет магнетит (Fe_3O_4), обладающий смешанным валентным состоянием железа и высоко-развитой поверхностью, что способствует формированию активных центров сорбции. Он способен активно захватывать загрязняющие вещества, включая ионы тяжёлых металлов. Его способность к обмену с ионами раствора делает эту фазу особенно ценной в задачах очистки. Гематит (Fe_2O_3), напротив, более стабилен к внешним воздействиям, но из-за плотной структуры и меньшей удельной поверхности его участие в сорбционных процессах ограничено.

Таблица 2. Сравнительный химический состав магнитной и немагнитной прокатной окалины

Фаза	Немагнитная окалина		Магнитная окалина	
	Внешняя сторона	Контактная сторона	Внешняя сторона	Контактная сторона
	Содержание, %			
Гематит	85.9	96.4	87.35	97.8
Магнетит	14.1	0.8	-	0.17
Волластонит	-	2.8	-	-
Оксид железа	-	-	12.65	2.04

Рентгенофазовый анализ позволил идентифицировать доминирующие фазы на основе анализа интенсивности и положения дифракционных максимумов в спектрах. Сканирующая электронная микроскопия с зондовым микроанализом предоставила дополнительную информацию о морфологии поверхности и элементном составе. Эти физические методы являются ключевыми для оценки пригодности различных типов окалины для реализации задач сорбции загрязняющих веществ из водных растворов.

Таким образом, возможность эффективного приме-

нения прокатной окалины в качестве сорбционного материала тесно связана с её фазовым составом, текстурой поверхности и магнитными свойствами составляющих фаз. Комплексное физическое и химическое исследование этих параметров позволяет не только оценить функциональный потенциал данного материала, но и в дальнейшем сформировать подходы к его направленной модификации с целью повышения сорбционной эффективности за счет перераспределения компонентов в магнитных и немагнитных фазах.

- [1] Давыдов В.В., Мязин Н.С., Дудкин В.И., Гребеникова Н.М. // ЖТФ. **88**. № 12. 1885 (2018).
- [2] Костик Н.Р., Сипатдинов А.М., Бобыль А.В., Эрк А.Ф. // Электротехнологии и электрооборудование в АПК. **68**. № 3 (44). 86 (2021).
- [3] Gumenyuk L.A., Skutin V.S., Tsemenko V.N., Ganin S.V. // Metal Science and Heat Treatment. **64**. N 9-10. 598 (2023).
- [4] Давыдов В.В., Давыдов Р.В., Кирюхин А.В. и др. // Атомная энергия. **132**. № 5. 268 (2022).
- [5] Буджемила Л., Алешин А.Н., Малышкин В.Г. и др. // ФТТ. **64**. Вып. 11. 1695 (2022).
- [6] Овчаренко А.М. // Физика твердого тела. **67**. Вып. 3. 419 (2025).
- [7] Шпейзман В.В., Николаев В.И., Поздняков А.О. и др. // ЖТФ. **90**. № 7. 1168 (2020).
- [8] Tsemenko V.N., Tolochko O.V., Kol'tsova T.S. et al. // Metal Science and Heat Treatment. **60**. N 1-2. 24 (2018).
- [9] Das B., Prakash S., Reddy P.S.R., Misra V.N. // Resour. Conserv. Recycl. **50**. 40 (2007).
- [10] Sista K.S., Dwarapudi S., Nerune V.P. // ISIJ Int. **59**. N 5. 787 (2019).
- [11] Chokshi Y., Sompura N., Dutta S.K. // Mater. Sci. Eng. Int. J. **2**. N 5. 144 (2018).
- [12] Терехов С.В. // Физика твердого тела. **66**. Вып. 4. 516 (2024).
- [13] Магомедов М.Н. // Физика твердого тела. **65**. Вып. 5. 734 (2023).
- [14] Kochi G., Zhang Z., Wang D. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. **143**. 2297 (2021).
- [15] Самсонов Г.В. и др. Физико-химические свойства окислов: справочник. М.: Металлургия, 1978. 472 с.

Investigation of the characteristics of rolled scale with magnetic properties to determine its effectiveness as an adsorbent

S. V. Kotov, Z. V. Naumova, T. S. Kudryavtseva^a, V. V. Davydov, O. I. Suchkova

Peter the Great Saint Petersburg Polytechnic University,
Institute of Mechanical Engineering, Materials and Transport, Higher School of Physics and Technology of Materials
Saint Petersburg, 195251, Russia
E-mail: ^akudryavtseva.t@edu.spbstu.ru

One of the tasks of applied physics is to develop new methods for the use of condensed media, which are waste from various industries. In this case, several problems are solved, both related to ecology in its various applications, and to the production of various elements using physico-chemical processes. The paper considers rolling scale, which is formed in large quantities during the operation of metallurgical enterprises. One of the possible options for recycling

rolled scale (recycling) is related to the possibility of its use as a sorbent in liquid purification and filtration systems. Morphological, chemical, and phase features of rolled scale are considered to determine its potential for sorption activity. Using spectral studies, a comparative analysis of magnetic and non-magnetic fractions was carried out, and differences in the content of iron-containing phases and impurity elements were revealed. It is established that the microstructure and composition of the material are determined by the conditions of its formation and directly affect the adsorption characteristics. The presence of magnetite and a porous structure contributes to the formation of an active surface for the deposition of chemically active elements on it, such as phosphorus, zinc and other dangerous elements that are not removed by mechanical filtration

PACS: 81.70.Jb, 91.90.+p

Keywords: iron-containing phases, spectroscopy, sorption capacity, physico-chemical properties, magnetite, fraction, microstructure.

Received 14 June 2025.

Сведения об авторах

1. Котов Сергей Анатольевич — доцент, кандидат технических наук, доцент.
2. Наумова Зарина Викторовна — ассистент; e-mail: naumova_zv@spbstu.ru.
3. Кудрявцева Татьяна Сергеевна — студент; e-mail: kudryavtseva.t@edu.spbstu.ru.
4. Давыдов Вадим Владимирович — профессор, доктор физ.-мат. наук, e-mail: davydov_vadim66@mail.ru.
5. Сучкова Ольга Игоревна — студент, e-mail: olgasuchkova2000@mail.ru.