

УДК 553.3

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ МАГНЕТИТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ ПРОИСХОЖДЕНИЯ

**Логунова М.В., Овчинникова Д.А., учащиеся 10 «а» класса школы №78,
Черепова А.Е. студентка гр. ХТ-181, Ушакова Е.С. к.т.н., доцент
Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово**

Техногенные аварии, связанные с разливами и сбросом нефти и нефтепродуктов в различные водоемы, происходят довольно часто. Появление тонкой пленки на поверхности воды в результате растекания нефти негативно сказывается на окружающей среде. При сборе нефтяных продуктов с поверхности водоемов актуальна проблема нанесения, управления и сбора сорбента с поверхности воды. На кафедре Химической технологии твердого топлива КузГТУ ведутся работы по получению магнитных сорбентов на основе углеродсодержащих отходов угольной, деревообрабатывающей промышленности (древесных опилок, стружки, муки; угольной пыли, мелочи и др.) и активного ила биологических очистных сооружений [1]. Подобный состав сорбента позволяет за счет введения в него магнетита с легкостью извлекать и управлять сорбентом после отработки с водного пространства, за счет использования магнитных полей.

Существует большое многообразие типов и разновидностей железистых кварцитов различных по методам происхождения, свойствам и составу. В связи с тем, что магнетит применяемый как один из компонентов сорбента нефти, должен соответствовать свойствам самого сорбента были изучены свойства магнитных оксидов железа с целью их дальнейшего применения в составе сорбентов на основе углеродсодержащих отходов промышленных предприятий.

Основные методы получения магнетита:

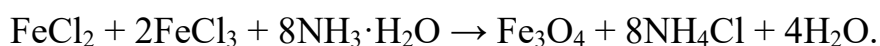
1. Природный (магнетит образуется в зоне контакта гранитных магм. (магм сиенитового и диоритового состава известняка). Магнетит – главная составная часть оксидных железных руд – железистых кварцитов, магнетитовых скарных и карбонатитовых руд, а также магнетитовых "чёрных морских песков". Крупные промышленные месторождения: железистые кварциты Кривого Рога (Украина); Курской Магнитной Аномалии; Магнитогорск; горы Высокая и Благодать (Урал). В скарных месторождения Дашкесан (Азербайджан), Кируна и Люосаваара в Северной Швеции; оз. Верхнее в США; п-ов Лабрадор в Канада; Бушвелд в ЮАР; Рудные горы в Саксонии [2]. Залежи магнетита образуются в зоне контакта гранитных магм, магм сиенитового, диоритового состава с известняками. В этих месторождениях он встречается в виде сплошных масс и вкраплений. Он находится в виде вкраплений в материнских породах или образует мощные пластовые залежи. Магнетит образуется в результате метаморфизма

соединений железа поверхностного происхождения под действием высокого давления и высокой температуры в глубинных условиях. Наблюдается образование магнетита и гематита в рудных жилах мезо зоны. В поверхностных условиях магнетит довольно устойчив, поэтому часто встречается в россыпях. Иногда он преобразуется в гематит (мартит) или в лимонит. Этому способствует наличие сульфидов, главным образом пирита, разрушение которых сопровождается образованием серной кислоты, которая усиливает процесс разложения магнетита.

2. Синтетический – оксид железа (II, III) Fe_3O_4 образующийся при сжигании порошкообразного железа в кислороде или на воздухе). Стандартной методикой синтеза дисперсных оксидов железа является совместное осаждение солей железа в щелочной среде. Альтернативными методами, как правило, более сложными в исполнении, но более универсальными, являются микроэмульсионный, сонохимический, СВЧ-процесс, электрохимический, электроэрозионный и плазмохимический методы [3]. Синтетический магнетит получают при прокаливании чистого железа в кислороде: как правило, для получения магнетита используют растворы двухвалентного железа, к которым добавляют щелочь. Образующийся при этом гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_2$ окисляют кислородом воздуха. Процесс проводят длительное время (5-11ч.) при повышенной температуре (50-100°C) в присутствии веществ, ускоряющих процесс, например, NH_4NO_3 (нитрат аммония). Общими признаками предлагаемого способа является использование сернокислого железа (II) и аммиачной воды для получения суспензии гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и последующее окисление полученной суспензии до образования магнетита [4]. Недостатками этого способа являются длительность процесса, высокие энергетические затраты, использование дополнительных реактивов, сложность регулирования процесса получения образцов с заданными магнитными характеристиками.

Привлекательность электрофизических процессов синтеза дисперсных оксидов железа обуславливается дешевизной, а также широкими возможностями по автоматизации. При получении, как правило, используются железо, никель, кобальт и их оксиды. Недостатком чистых металлов является то, что их намагничивание падает по мере окисления поверхности, находящейся в контакте с атмосферным кислородом. Однако есть подкласс веществ – ферритов. Они имеют общую формулу $\text{Me-Fe}_2\text{O}_3$, где Me – двухвалентный ион металла. Наиболее часто встречающимся представителем данной группы является магнетит ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Главные преимущества магнетита – относительно низкая восприимчивость к окислению, высокие магнитные свойства и низкая стоимость.

Схематически процесс получения синтетического магнетита можно записать так:



Полное выпадение осадка происходит при значениях pH в интервале от 8 до 14. Форма и состав частиц зависит от типа соли (хлориды, сульфаты,

нитраты), соотношения $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, температуры проведения реакции, pH, а также от типа основания и скорости перемешивания. Основные преимущества осаждения – высокая производительность, простота исполнения и аппаратного оформления, доступность и дешевизна используемых реагентов [5].

3. Из золы сжигания углей

Уголь состоит из органического и минерального вещества, богат углеродом. При сжигании углей минеральные компоненты преобразуются в золу и шлак, которые складываются как отходы энергетического производства в золоотвалах (техногенных месторождениях). Однако эти скопления минерального вещества можно эффективно применять для получения магнетита.

Железо в углях содержится главным образом в составе минералов пирита (FeS_2) и сидерита (FeCO_3). Значительное его количество находится в форме железоорганических соединений. При сжигании углей происходит термохимическое преобразование всех этих соединений в минерал магнетит (Fe_3O_4). Находясь в расплавленном, распылённом и взвешенном в струе дымовых газов состоянии, капли магнетита приобретают форму шариков. Размеры магнетитовых шариков (магнетит – ферромагнетик) колеблются от 20 до 100 мкм. Их содержание в золе от 3 до 16%, а ежегодное «производство», по ориентировочным подсчетам, для теплоэлектростанций Российской Федерации составляет десятки тысяч тонн [6].

Таким образом, в качестве магнитной составляющей нефтесорбентов рассматривается магнетит, полученный синтетическим методом по ТУ 6-14-1009-79 (ООО «Анкер») и из золы сжигания углей (Инжиниринговый центр ИГУ по переработке техногенного сырья).

Цель работы – исследование свойств магнетита, позволяющих использовать его в качестве магнитной составляющей в нефтесорбентах.

Основные определяемые характеристики магнетита: цвет, запах, насыпная плотность, влажность, зольность, взаимодействие магнетита с водой, образование характерного «ежика» при воздействии магнита, намагниченность.

При воздействии на магнетит магнитом образуются характерные «ежики» (рисунок 1), высота которого может быть критерием для сравнения намагниченности разных видов магнетита.

Под насыпной плотностью (кг/м^3) различных сыпучих материалов понимают количество сыпучего продукта, которое находится в свободно засыпанном состоянии в определённой единице объема. Насыпная плотность заданного порошка или любой сыпучей смеси (D) определяется отношением массы свободно засыпанного порошка (m) к объему этого порошка (V) по формуле:

$$D = m/V.$$

Определение содержания магнитной фракции проводили согласно ГОСТ 16589-86 «Руды железные типа железистых кварцитов. Метод

определения железа магнетита».

Влажность магнетитов определяли согласно ГОСТ 12764-73 «Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Метод определения влаги», зольность (содержание органических примесей) по ГОСТ Р 55661-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение зольности».

В случае использования нефтесорбентов для сбора разливов в водоемах важным фактором является поведение магнетита при контакте с водой.

В связи с тем, что в составе нефтесорбента магнетит может подвергаться воздействию высоких температур, вышеуказанные испытания проводились также с образцами магнетитов, прокаленных при температуре 800 °С в течение 30 минут (таблица).

Таблица

Результаты исследований свойств магнетитов

Характеристика	Исходный магнетит		Прокаленный магнетит	
	синтетический	из золы углей	синтетический	из золы углей
Цвет	Черного матового	Чёрный блестящий	Ярко бурый	Чёрный блестящий
Запах	Нехарактерный запах	Не имеет	Не имеет	Не имеет
Насыпная плотность (кг/м³)	1364	2242	1018	2242
Влажность (%)	0	0	0	0
Зольность (%)	98,98	99,75	-	-
Взаимодействие магнетита с водой	Плавает на поверхности	Оседает на дно	Оседает на дно	Оседает на дно
Фракционный состав	Присутствуют пылящие частицы магнетита	Однородный состав, отсутствуют пылящие частицы	Присутствуют пылящие частицы магнетита	Однородный состав, отсутствуют пылящие частицы

По результатам анализа образцов можно сделать вывод, что магнетит, производимый синтетически, обработан гидрофобным органическим составом, так как не смачивается и не тонет при контакте с водой, при нагреве теряет по массе до 1,5% и меняет цвет на бурый.

С одной стороны, наличие гидрофобных свойств у магнетита – положительный фактор, однако после прокалки (в случае получения углеродных сорбентов пиролиз – одна из основных стадий) теряет свои магнитные свойства (рисунок 2) и гидрофобность, что негативно скажется в итоге на свойстве самих магнитных сорбентов. Кроме того, наличие пылящих частиц в магнетите может оказать влияние на организацию охраны труда на промышленном производстве, а уменьшение насыпной плотности приведет к удорожанию этапа транспортировки отработанного сорбента на место

переработки и регенерации.



Рис. 1. Характерное образование «ежика» при воздействии магнита на магнетит

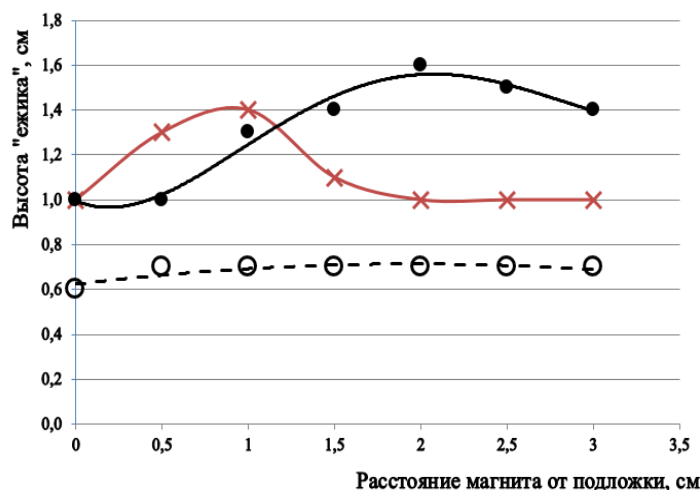


Рис 2. Графики изменения намагниченности магнетитов в зависимости от расстояния до магнита (подложка оргстекло толщиной 5 мм):
— — — синтетический; — — — из золы углей;
— — — синтетический после прокалки

Таким образом, более экономично и эффективно использовать магнетиты из золы углей, так как себестоимость их ниже, чем синтетических; они не пылят (не будут создавать запыленность н производстве) и не изменяют свойства после нагрева.

Список литературы:

1. Брюханова Е.С. Процессы получения нефтесорбента пиролизом гранул на основе древесных отходов и органического связующего в слоевых аппаратах // диссерт. ... канд. техн. наук, - Томск, 2012. – 152 с.
2. Магакьян И.Г. Рудные месторождения: промышленные типы месторождений металлических полезных ископаемых. – М., 1955. – С. 14-72.
3. Катасонов П.А. Структура и химический состав магнетита, синтезированного в плазмохимическом процессе / П.А. Катасонов, Р.А. Гарифуллин, В.П. Пронин // Журнал «Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена» 2013. - С.83
4. Рохленко Д.А. Химические реактивы и препараты / Д.А. Рохленко, В.А. Сокол, А.В. Бромберг. – М., 1969. – С. 455-462.
5. Толмачева В.В. Магнитные сорбенты на основе наночастиц оксидов железа для выделения и концентрирования органических соединений / В.В. Апяри, Е.В. Кочук, С.Г. Дмитриенко // Журнал аналитической химии, 2016. – том 71, № 4. – С. 340–341.
6. Сысолятин А.С. Получение силиката натрия из золы уноса/ А.С. Сысолятин, А.Р. Богомолов// Тезисы докл. VII Всероссийской конференции «Россия молодая» (КузГТУ им. Т.Ф. Горбачева 21-24 апреля 2015). Кемерово, 2015. – С. 83.