

DOI: 10.26730/1999-4125-2021-2-68-73

УДК 66.099.2

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МАГНЕТИТА НА СВОЙСТВА
МАГНЕТИТОВОГО ЯДРА****INFLUENCE OF THE NATURE OF MAGNETITE ON PROPERTIES OF THE
MAGNETITE CORE****Ушакова Елена Сергеевна,**

канд. техн. наук, доцент, e-mail: brels@list.ru

Elena S. Ushakova, C. Sc. in Engineering, associate professor**Черепова Анастасия Евгеньевна,**

студентка, e-mail: nastuach.httt@mail.ru,

Anastasia E. Cherepova, student**Ушаков Андрей Геннадьевич,**

канд. техн. наук, доцент, e-mail: elliat@mail.ru

Andrey G. Ushakov, C. Sc. in Engineering, associate professor

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия,
г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28, Vesennyaya St., Kemerovo, 650000, Russian
Federation

Аннотация:

В данной статье изучена актуальная тема получения магнетитового ядра: рассмотрена схема получения и влияние режима термообработки на свойства ядра. Приведена сравнительная характеристика различных видов магнетита и влияние их природы происхождения на свойства ядра. В результате проделанной работы в лабораторных условиях получено магнетитовое ядро с заданными физическими характеристиками, экспериментально подтверждены и сделаны выводы, как природа происхождения магнетита влияет на магнитные свойства полученного ядра.

Ключевые слова: аварийные разливы нефти, магнетит, ядро, магнитные свойства.

Abstract:

The technology of producing magnetite core and the effect of the heat treatment mode on the properties of the core are considered in the article. The comparative characteristics of different types of magnetite and the influence of their origin on the properties of the core are given. As a result of this work, the magnetite core with the specified physical characteristics was obtained in laboratory conditions+, it has been experimentally confirmed and concluded that the nature of the magnetite origin affects the magnetic properties.

Key words: emergency oil spills, magnetite, core, magnetic properties.

Введение

Загрязнение водных сред нефтью и нефтепродуктами – актуальная экологическая проблема как для Российской Федерации, так и для всего мира в целом [1]. Наиболее экологически безопасный способ борьбы с данной проблемой – это сорбционная очистка, которая, как и многие известные способы (сжигание на месте, использование нефтесборщиков и диспергентов др.), имеет свои положительные моменты и недостатки [2, 3].

Сегодня на современном рынке представлен

широкий ассортимент разного рода сорбентов (органические, неорганические, синтетические и многие др.), при помощи которых можно очищать окружающую среду от вредных соединений, в частности нефтепродуктов. Все они отличаются по составу, строению и заданным свойствам. Основным недостатком сорбентов можно считать сложность практического применения: при нанесении на разлив из-за небольшой массы они могут относиться ветром, при нахождении на водоеме могут обладать парусностью, а извлечение с водного пространства сорбента – до сих пор не

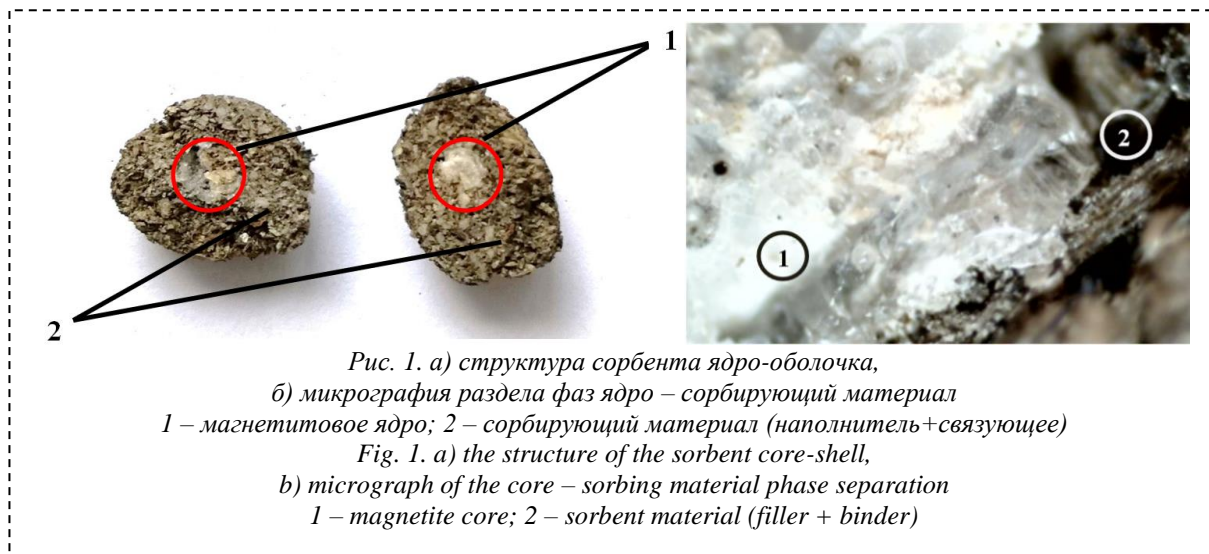


Рис. 1. а) структура сорбента ядро-оболочка,
б) микрография раздела фаз ядро – сорбирующий материал
1 – магнетитовое ядро; 2 – сорбирующий материал (наполнитель+связующее)
Fig. 1. a) the structure of the sorbent core-shell,
b) micrograph of the core – sorbing material phase separation
1 – magnetite core; 2 – sorbent material (filler + binder)

отработанный процесс [4, 5].

Сорбент, обладающий магнитными свойствами, отличается от классических сорбентов структурой, которая представляет собой ядро (магнитная составляющая) с нанесенной на него оболочкой (сорбирующим материалом) (рис. 1) [6]. За счет магнитных свойств ядра сорбент под действием электромагнита с легкостью может наноситься и извлекаться с водных сред [7, 8].

Введение ядра позволяет повысить управляемость и прочность сорбента в целом, а также легко извлекать его из золы при утилизации отработанного сорбента методом сжигания и использовать повторно.

Работа над разработкой таких ядер ведется на кафедре химической технологии твердого топлива Кузбасского государственного технического университета имени Т. Ф. Горбачева [8].

Цель работы: получение магнетитового ядра в лабораторных условиях и исследование магнитных свойств магнетитов различного происхождения.

Задачи

1. Анализ литературных данных и материалов по данной тематике.



Рис. 1. Характерное образование «ежика» при воздействии магнита на магнетит
Fig. 1. The characteristic formation of a "hedgehog" when a magnet acts on magnetite

2. Определение состава смеси для получения магнетитовых ядер.

3. Исследование физических характеристик ядер.

4. Определение свойств магнетита в зависимости от природы происхождения с целью получения магнетитового ядра.

Методики исследования

Для анализа магнетитов рассматривали следующие основные параметры: насыпная плотность, влажность, зольность, взаимодействие магнетита с водой, образование характерного «ежика» при воздействии магнита.

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

$$D = m/VD.$$

Определение содержания магнитной фракции проводили согласно ГОСТ 16589-86 «Руды железные типа железистых кварцитов. Метод определения железа магнетита» [9].

Влажность магнетитов определяли согласно ГОСТ 12764-73 «Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Метод определения влаги» [10], зольность (содержание органических примесей) по ГОСТ Р 55661-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение зольности» [11].

При воздействии на магнетит магнитом образуются характерные «ежика» (рисунок 2), высота которого являлась критерием для сравнения намагниченности разных видов магнетита.

Так как магнетитовое ядро в ходе получения углеродных сорбентов подвергают высоким температурам, все вышеперечисленные параметры

Таблица. Характеристики магнетита различной природы происхождения
Table. Characteristics of magnetite of various origins

Характеристика	Исходный магнетит		Прокаленный магнетит	
	синтетический	из золы углей	синтетический	из золы углей
Цвет	Черного матового	Черный блестящий	Ярко бурый	Черный блестящий
Запах	Нехарактерный запах	Не имеет	Не имеет	Не имеет
Насыпная плотность (кг/м ³)	1364±68,2	2242±100,9	1018±50,9	2242±100,9
Влажность (%)	0	0	0	0
Зольность (%)	98,98±4,9	99,75±5,0	-	-
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

определяли и для прокаленных образцов. Термическая обработка основана на прокаливании магнетита, фиксации и сравнении значений с исходными. Процесс осуществляли в муфельной печи в фарфоровых тиглях при температуре 900 °С в течение 30 минут.

Получение магнетитового ядра состояло из нескольких стадий:

1. Приготовление однородной смеси магнетит + связующее + добавки.

Для этого подготавливали смесь, содержащую 90% жидкого стекла, 5% магнетита и 5% добавок, позволяющих получить сферообразную форму ядер. Важно соблюдать последовательность введения компонентов и тщательно перемешивать полученную смесь.

2. Гранулирование в растворе полимеризатора и выдерживание определенного времени до получения необходимой прочности ядер.

В предварительно заполненную емкость с раствором полимеризатора вводили каплями полученную смесь на расстоянии 3-3,5 см над поверхностью. При меньшем расстоянии капли остаются на поверхности, а при большем – капли при ударе о поверхность теряют необходимую сферическую форму. После того как необходимое количество заготовок ядер было приготовлено, партию выдерживали в растворе для набора необходимой прочности от 10 минут до 2 часов, после извлечения из раствора их подвергали сушке.

3. Сушка.

Осуществить сушку возможно двумя способами: при комнатных условиях (18-22 °С) или в сушильном шкафу (100 °С). Отличие заключается

в продолжительности процесса сушки, при комнатных условиях удаление влаги занимает от одних до двух суток, при температуре 100 °С для полного высушивания требуется 60 минут. Далее ядра готовы к термообработке.

4. Термообработка.

Осуществляли в муфельной печи, где ядра подвергают высокотемпературной обработке от 20 °С до 900 °С. Температурный режим термообработки должен способствовать формированию формы, которая не будет изменяться при дальнейшем нагревании. Для определения оптимальной температуры были проведены опыты. Часть гранул подвергали обработке в нагретой муфельной печи, и при достижении температуры 300 °С гранулы теряли свою сферическую форму и превращались в бесформенную массу. Другую часть гранул помещали в холодную муфельную печь с температурой 20 °С с дальнейшим постепенным нагреванием вплоть до 900 °С. В результате гранулы сохраняли свои первоначальную физическую форму и при этом приобретали необходимую прочность.

После всех вышеперечисленных стадий ядра полностью затвердели и готовы к нанесению сорбирующего материала, в том числе смеси отходов животноводческих, деревообрабатывающих предприятий, биологических очистных сооружений сточных вод и т.д. Процесс осуществляли методом окатывания в барабанном грануляторе.

Для определения характеристик магнетитовых ядер изучали параметры: средний

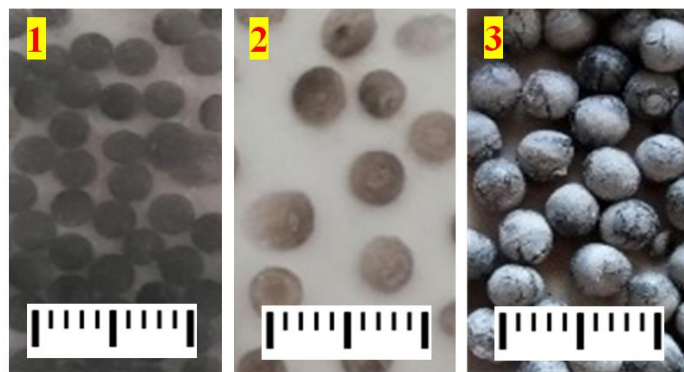


Рис. 4. Вид магнетитовых ядер в процессе получения:

1. В растворе полимеризатора (до сушки); 2. После сушки при температуре 100° (сушка); 3. После высокотемпературной обработки

Fig. 4. Type of magnetite cores in the process of obtaining:

1. In the solution of the polymerizer (before drying); 2. After drying at a temperature of 100° (drying); 3. After high temperature treatment

диаметр, масса, плотность, насыпная плотность и намагниченность

Диаметр определяли расчетным методом согласно формуле:

$$D = D_{ср} \rho$$

где $D_{ср}$ – диаметр по трем направлениям, мм³мм³мм.

Плотность рассчитывали в соответствии с формулой:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

где m – масса ядер, V – объем, занимаемый ядрами.

Обсуждение результатов

Магнитные свойства ядру придает минерал черного цвета магнетит ($FeO \cdot Fe_2O_3$) [2-3], содержание железа в котором достигает порядка 72,4% [12]. Использование магнетита позволит применять сорбент и в суровых арктических условиях, так как при экстремально низких температурах этот минерал не теряет своих свойств [13, 14].

В работе использовались два вида магнетита различной природы происхождения: один получен синтетически и соответствует ТУ 6-14-1009-79 [15], второй – из золы сжигания углей инжиниринговым центром Иркутского государственного университета по переработке техногенного сырья.

Магнетит, полученный синтетически, имеет черный матовый цвет и нехарактерный запах, отличные от магнетита из золы сжигания углей. Также синтетический магнетит обладает гидрофобными свойствами и имеет пылящие частицы, что не характерно для образца магнетита, полученного из золы сжигания углей. Характеристики магнетитов представлены в таблице.

Также определено воздействие температуры

(прокаливание при 900 °С) на физические характеристики разных видов магнетита. Так в ходе эксперимента выявлено, что магнетит из золы сжигания углей не меняет своих физических свойств после прокаливания в отличие от магнетита, полученного синтетически. Синтетический магнетит изменяет свою окраску с черной матовой на ярко бурую, теряет запах, и изменяет значение насыпной плотности в меньшую сторону

По представленным в таблице данным можно сделать вывод, что магнетит, производимый синтетически, обработан гидрофобным органическим составом, так как не смачивается и не тонет при контакте с водой в исходном виде и теряет эти свойства после нагрева до 900°С, при этом теряет по массе до 1,5%.

С одной стороны, наличие гидрофобных свойств у магнетита – положительный фактор, однако после прокаливания, например, при пиролизе (одна из основных стадий получения углеродных сорбентов) он теряет свои магнитные свойства (рисунок 3), что негативно скажется в итоге на свойствах самих магнетитовых ядер. Кроме того, наличие пылящих частиц в магнетите может оказать негативное влияние на организацию промышленного производства.

Магнетитовые ядра представляли собой магнитные образования в форме сферы от светло-серого до темно-серого цвета (рис. 4). Размер от 0,35×0,30×0,13 до 0,38×0,36×0,20 мм, масса магнетитовых ядер – 0,016-0,018 г, плотность – 924-982 кг/м³, насыпная плотность – 1,421-1,502 кг/м³.

Определено влияние термической обработки на магнетитовое ядро. Так при резком помещении ядер в разогретую муфельную печь при температуре 100-300°С магнетитовые ядра увеличиваются в размере (вспучиваются), тем

самым становятся менее прочными, а при температуре 600-700 °С ядра расплавляются. Но если ядра подвергать постепенному нагреву в печи от 20-900 °С, они сохраняют сферическую форму и прочность.

В связи с тем, что прокаленный синтетический магнетит теряет свои магнитные свойства, имеет смысл предположить, что и магнетитовое ядро под воздействием температуры будет обладать более низкими характеристиками. Также синтетический магнетит обладает гидрофобными свойствами, что затруднит приготовление исходной смеси для получения магнетитовых ядер. Наиболее качественными

магнитными свойствами обладает магнетит, полученный из золы сжигания углей, он не теряет свои свойства при повышении температуры, имеет однородный состав, соответственно, магнетитовое ядро с использованием этого образца магнетита будет обладать достаточными магнитными свойствами.

Таким образом, полученное в лабораторных условиях магнетитовое ядро обладает заданными магнитными свойствами, тем самым позволяет управлять и контролировать нахождение нефтесорбента на поверхности водоема.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Безмянников Т.И. Экспериментальное исследование сорбента для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов / Т.И. Безмянников, А.Р. Валеев, Р.М. Каримов, Н.А. Фарвазова // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2019. – №1. – С. 24-27.
2. Якубовский С.Ф. Получение сорбента для сбора нефти и нефтепродуктов при их разливах путем утилизации отходов агропромышленного комплекса / С.Ф. Якубовский, Ю.А. Булавка, Е.И. Майорова // Вестник полоцкого государственного университета. – 2017. – Серия В. – №11. – С. 84-89.
3. Магнитные сорбенты на основе наночастиц оксидов железа для выделения и концентрирования органических соединений / В.В. Толмачева, В.В. Апяри, Е.В. Кочук, С.Г. Дмитриенко // Журнал аналитической химии. – 2016. – Т. 71. – № 4. – С. 340-341.
4. Хрестенко Р.В., Азаров В.Н. Требования к сорбентам для сбора разливов и проливов нефтепродуктов в городской среде / Р.В. Хрестенко, В.Н. Азаров // Инженерный вестник Дона. – 2019. – №6. – 9 с.
5. Разработка технологии получения сорбентов на основе бентонитовых глин для систем очистки воды / А.В. Кошелев, Н.В. Веденева, В.А. Заматырина, Е.И. Тихомирова, Е.В. Скиданов // Вода и экология: проблемы и решения. – 2018. – № 2 (74). – С. 32-39.
6. Формирование наночастиц состава $YFeO_3 - CaZr(Ti)O_3$ со структурой «ядро-оболочка» последовательным осаждением и $YFeO_3$ с методом печины / Е.И. Копейченко, И.В. Салманов, В.О. Миттова, М.В. Бережная, И.Я. Миттова // Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2017. – №3. – С. 11 – 16
7. Черепова А.Е., Ушакова Е.С. Ликвидация разливов нефти и нефтепродуктов при помощи сорбентов в арктических условиях / А.Е. Черепова, Е.С. Ушакова // Труды XXIV Международного научного симпозиума студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоении недр». – 2020. – Т.1. – С. 649-650.
8. Синтез наночастиц магнетит–золото, имеющих структуру типа ядро–оболочка / П.Г. Рудаковская, Е.К. Белоглазкина, А.Г. Мажуга, Н.Л. Клячко, А.В. Кабанов, Н.В. Зык // Вестник Московского университета. – 2015. – том 56, № 3. – С. 181-189.
9. ГОСТ 16589-86 Руды железные типа железистых кварцитов. Метод определения железа магнетита. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 5 с;
10. ГОСТ 12764-73 Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Метод определения влаги. – М.: Изд-во стандартов, 1974. – 3 с;
11. ГОСТ Р 55661-2013 Топливо твердое минеральное. Определение зольности. – М.: Изд-во стандартов, 2014. – 5 с;
12. Ушакова Е.С., Сунчугашева Е.А., Ушаков А.Г. Влияние природы магнетита на процесс получения и свойства магнитных углеродных сорбентов / Е.С. Ушакова, Е.А. Сунчугашева, А.Г. Ушаков // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2019. – №2. – С. 77-86.

13. Никифоров В.Н. Влияние размеров и поверхности на магнетизм наночастиц магнетита и маггемита / В.Н. Никифоров, А.Н. Игнатенко, В.Ю. Ирхин // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2017. – Т. 151. – №2. – С. 356-363.

14. Матюхин П.В. Основные физико-механические характеристики магнетита, подвергнутого воздействию высоких давлений прессования / П.В. Матюхин, Р.Н. Ястребинский, А.В. Широков // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2016. – №2. – С. 189-195.

TU 6-14-1009-79. Порошок магнитный черный / [Электронный ресурс] / Режим доступа: <https://docplan.ru/Data2/1/4293731/4293731083.pdf> .

REFERENCES

1. Bezymyannikov T.I. Eksperimental'noe issledovanie sorbenta dlya likvidacii avarijnyh razlivov nefiti i nefteproduktov / T.I. Bezymyannikov, A.R. Valeev, R.M. Karimov, N.A. Farvazova // Transport i hranenie nefteproduktov i ugle-vodorodnogo syr'ya. – 2019. – №1. – S. 24-27.

2. Yakubovskij S.F. Poluchenie sorbenta dlya sbora nefiti i nefteproduktov pri ih razlivah putem utilizacii othodov agropromyshlennogo kompleksa / S.F. Yakubovskij, Yu.A. Bulavka, E.I. Majorova // Vestnik polockogo gosudarstvennogo universiteta. – 2017. – Seriya V. – №11. – S. 84-89.

3. Magnitnye sorbenty na osnove nanochastic oksidov zheleza dlya vydeleniya i koncentrirovaniya organicheskikh soedinenij / V.V. Tolmacheva, V.V. Apyari, E.V. Kochuk, S.G. Dmitrienko // Zhurnal analiticheskoy himii. – 2016. – T. 71. – № 4. – S. 340-341.

4. Hrestenko R.V., Azarov V.N. Trebovaniya k sorbentam dlya sbora razlivov i pro-livov nefteproduktov v gorodskoj srede / R.V. Hrestenko, V.N. Azarov // In-zhenernyj vestnik Dona. – 2019. – №6. – 9 s.

5. Razrabotka tekhnologii polucheniya sorbentov na osnove bentonitovykh glin dlya sistem ochistki vody / A.V. Koshelev, N.V. Vedeneeva, V.A. Zamatyrina, E.I. Tihomirova, E.V. Skidanov // Voda i ekologiya: problemy i resheniya. – 2018. – № 2 (74). – S. 32-39.

6. Formirovanie nanochastic sostava $YFeO_3 - CaZr(Ti)O_3$ so strukturoj «yadro-obolochka» posledovatel'nym osazhdeniem i $YFeO_3$ c metodom pechini / E.I. Kopejchenko, I.V. Salmanov, V.O. Mittova, M.V. Berezhnaya, I.Ya. Mittova // Vestnik VGU, Seriya: Himiya. Biologiya. Farmaciya. – 2017. – №3. – S. 11 – 16

7. Cherepova A.E., Ushakova E.S. Likvidaciya razlivov nefiti i nefteproduktov pri pomoshchi sorbentov v arkticheskikh usloviyah / A.E. Cherepova, E.S. Ushakova // Trudy XXIV Mezhdunarodnogo nauchnogo simpoziuma studentov i molodyh uche-nyh imeni akademika M.A. Usova «Problemy geologii i osvoenii nedr». – 2020. – T.1. – S. 649-650.

8. Sintez nanochastic magnetit–zoloto, imeyushchih strukturu tipa yadro–obolochka / P.G. Rudakovskaya, E.K. Beloglazkina, A.G. Mazhuga, N.L. Klyachko, A.V. Kabanov, N.V. Zyk // Vestnik Moskovskogo universiteta. – 2015. – tom 56, № 3. – S. 181-189.

9. GOST 16589-86 Rudy zheleznye tipa zhelezistykh kvarcitov. Metod opredeleniya zheleza magnetita. – M.: Izd-vo standartov, 1986. – 5 s;

10. GOST 12764-73 Rudy zheleznye, koncentraty, aglomeraty i okatyshe. Metod opredeleniya vlagi. – M.: Izd-vo standartov, 1974. – 3 s;

11. GOST R 55661-2013 Toplivo tverdoe mineral'noe. Opredelenie zol'nosti. – M.: Izd-vo standartov, 2014. – 5 s;

12. Ushakova E.S., Sunchugasheva E.A., Ushakov A.G. Vliyanie prirody magnetita na process polucheniya i svojstva magnitnykh uglerodnym sorbentov / E.S. Ushako-va, E.A. Sunchugasheva, A.G. Ushakov // Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. – 2019. – №2. – S. 77-86.

13. Nikiforov V.N. Vliyanie razmerov i poverhnosti na magnetizm nanochastic magnetita i maggemitita / V.N. Nikiforov, A.N. Ignatenko, V.YU. Irhin // Zhurnal eksperimental'noj i teoreticheskoy fiziki. – 2017. – T. 151. – №2. – S. 356-363.

14. Matyuhin P.V. Osnovnye fiziko-mekhanicheskie harakteristiki magnetita, podvergnutogo vozdejstviyu vysokih davlenij pressovaniya / P.V. Matyuhin, R.N. Yastrebinskij, A.V. Shirokov // Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shuhova. – 2016. – №2. – S. 189-195.

15. TU 6-14-1009-79. Poroshok magnitnyj chernyj / [Elektronnyj resurs] / Rezhim dostupa: <https://docplan.ru/Data2/1/4293731/4293731083.pdf> .

Поступило в редакцию 05.12.2021

Received 05 December 2021