

УДК 541.1

**ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ МАГНИТНЫХ СИСТЕМ***Грабовский Ю. П.<sup>1</sup>, Лисин А. В.<sup>2</sup>*

ENVIRONMENTAL PROTECTION AT SYNTHESIS OF NANO-DISPERSED MAGNETIC SYSTEMS

Grabovsky Y. P., Lisin A. V.

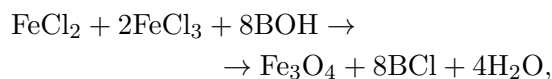
The article describes problems of utilization of stock solution after separation of nano-disperse particles of magnetite at synthesis of magnetic liquids. The advisability of high-purity basic materials usage is confirmed. New technical solutions which allow not only to reduce the expanses on magnetic fluids production but also to exclude any environmental pollution are suggested.

Keywords: magnetic liquid, synthesis, nano-dispersed particles, magnetite, utilization, oleic acid.

Процесс получения нанодисперсных магнитных систем или магнитных жидкостей (МЖ) широко освещен в научной и патентной литературе [1–5]. Такие системы содержат нанодисперсные магнитные частицы, размер которых не превышает 3–25 нм. Они могут быть диспергированы в различных жидких средах, причем агрегативная устойчивость таких систем обеспечивается присутствием стабилизатора, образующего защитную оболочку вокруг частиц дисперсной фазы.

В качестве дисперсной фазы обычно используют частицы магнетита. Проведенный анализ известных способов синтеза МЖ показал, что в большинстве случаев для получения нанодисперсных частиц магнетита используется метод химического осаждения путем добавления щелочи к раствору, содержащему соли двух- и трехвалентного железа. В качестве солей железа чаще всего используют хлориды, а в качестве щелочи обычно применяют  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Именно такие реактивы были использованы на пилотной установке синтеза МЖ на керосиновой основе [4], предназначенной для применения в процессе разделения немагнитных материалов по плотности.

Механизм образования частиц магнетита (без стадии образования гидроксидов) можно записать следующим уравнением:



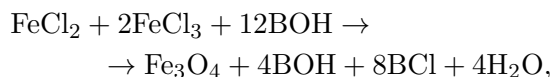
где В =  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ .

Вместе с тем известно, что количество щелочи, вводимое для осаждения частиц магнетита в 1,5 раза выше, чем это требуется по стехиометрии. Этот факт подтверждается в рекомендациях по организации промышленного производства технических магнитных жидкостей [5]. В описаниях же большинства авторских свидетельств и патентов этот момент опускается, и, в лучшем случае, упоминается, что щелочь вводится в избытке по сравнению с требуемым количеством по стехиометрии. В примерах конкретного выполнения способов [2, 3] избыток щелочи может достигать и больших величин, а именно 1,6–1,7. Так как количество щелочи, подаваемое на осаждение магнетита, превышает стехиометрически необходимое как минимум в 1,5 раза, то маточный раствор будет содержать большое количество свободной щелочи, что следует учитывать при его утилизации.

<sup>1</sup>Грабовский Юрий Павлович, д-р техн. наук, старший научный сотрудник ОАО «НИПИгазпереработка»; e-mail: yug.magmater@gmail.com.

<sup>2</sup>Лисин Антон Валентинович, инженер технологического отдела ОАО «НИПИгазпереработка»; e-mail: AVLisin@nipigas.ru.

Следовательно, реальный процесс образования частиц магнетита отвечает уравнению



где В = Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Так как затраты на производство МЖ достаточно высоки, то до сих пор не ослабевает интерес к проблеме снижения ее себестоимости за счет использования более дешевого сырья. Так, в одном из патентов [6] в качестве сырья предлагают использовать травильные растворы, содержащие двухвалентное железо (отходы металлургических производств). В другом случае [7] предлагается использовать в качестве двухвалентного железа отходы производства титановых белил, а в качестве трехвалентного — железосодержащие отходы завода «Северсталь» (г. Череповец), содержащие кроме окислов железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и FeO, окислы Ca, Si, Mg, Mn, Al, Zn, а также Cr, Cu, Pb и Ni.

Следует подчеркнуть, что в травильных растворах (отходах металлургического производства) также кроме соли двухвалентного железа всегда содержатся заметные количества солей других тяжелых металлов и свободная кислота. Поэтому перед осаждением частиц магнетита необходимо провести парциальное окисление двухвалентного железа до трехвалентного, обеспечив при этом оптимальное соотношение Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>. Наличие свободной кислоты в исходном растворе приведет к повышенному расходу щелочи на осаждение магнетита.

Присутствие в исходном растворе ионов других металлов перед осаждением магнетита, несомненно, должно отразиться на кинетике образования магнетита [8] и, что не менее важно, на магнитных характеристиках образующихся частиц. Возможно поэтому авторы работ [6, 7] обходят стороной вопросы о качестве МЖ, применимости ее в каком-либо конкретном процессе и утилизации маточного раствора.

Подтверждение вышесказанному можно найти в работе [9]. В ней для осаждения частиц магнетита используют отходы гальванического производства и травильные растворы. Образовавшуюся суспензию после добавления щелочи необходимо обрабатывать переменным магнитным полем с частотой

50 Гц в течение не менее 45 мин. В то же время образование магнетита в тех же условиях при использовании чистых солей заканчивается в течение 1-2 мин.

Кроме того в известном способе получения МЖ методом пептизации [1] с применением промышленных стоков, предложенном американскими исследователями еще в 1973 г., большинство примеров конкретного осуществления способа выполнены с использованием солей двух- (FeCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O) и трехвалентного (FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O) железа. При этом подчеркивается необходимость высокого качества используемых реактивов — олеиновой кислоты и керосина. По-видимому, только использование химически чистых реактивов позволяет получать качественные МЖ.

Не отрицая возможность получения магнитных дисперсных наносистем вышеперечисленными способами [6, 7], следует заметить, что ни о каком упрощении самого процесса синтеза магнитных жидкостей и удешевлении полученного продукта не может быть и речи. При этом остается нерешенной задача по утилизации маточного раствора.

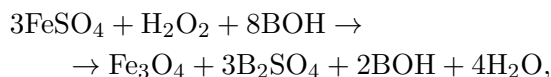
Утилизация маточного раствора после выделения нанодисперсных частиц магнетита является одной из важных задач при синтезе МЖ, которая, в конечном счете, может заметно повлиять на себестоимость продукции. Последующие стадии синтеза магнитной жидкости — стабилизация нанодисперсных частиц магнетита и пептизация стабилизированных частиц магнетита в дисперсионной среде — в гораздо меньшей степени влияют на себестоимость МЖ.

В литературе при описании даже промышленных способов получения МЖ не рассматриваются проблемы очистки сточных вод и утилизации солей, присутствующих в них. Разнообразие состава маточного раствора предопределяет необходимость индивидуального подхода к проблеме его утилизации. Выбор метода утилизации маточного раствора должен проводиться с учетом требований к экологической чистоте и рентабельности процесса получения МЖ. Эффективными приемами, позволяющими улучшить экологические и экономические показатели процесса синтеза МЖ, являются: использование для осаждения нанодисперсных частиц только сульфата двухвалентного железа при высокой чистоте всех используемых реактивов, снижение расхода щелочи при осаждении магнетита и утилизация маточного рас-

твора с получением дополнительной товарной продукции.

Возможность снижения расхода щелочи при осаждении частиц магнетита вытекает из результатов работы [10], где в ряде случаев осаждение гидроокисей при синтезе ферритов проводили стехиометрическим количеством щелочи.

Проведенные исследования показали, что количество щелочи, подаваемое на осаждение высокодисперсных частиц магнетита можно сократить примерно в 1,5 раза, если для осаждения частиц магнетита использовать соль двухвалентного железа, например,  $\text{FeSO}_4$ , а для парциального окисления его использовать перекись водорода. В этом случае процесс образования магнетита следует представить в виде уравнения



где  $\text{В} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ .

В этом случае перекись водорода выступает в виде двух  $\text{OH}$ -групп, что позволяет в полтора раза снизить расход щелочи, подаваемой на осаждение, в два раза снизить содержание щелочи в маточном растворе и на 25 % уменьшить содержание серноокислой соли.

Дальнейшие исследования показали, что расход щелочи на стадии осаждения высокодисперсных частиц магнетита можно сократить до полного отсутствия ее в маточном растворе. В этом случае стабилизацию высокодисперсных частиц магнетита следует проводить с использованием соли жирной кислоты, например, олеата аммония, либо олеиновую кислоту необходимо подавать в виде раствора в органической жидкости [11].

Продолжая исследования по утилизации маточного раствора, было установлено, что если в маточный раствор после экстракции стабилизированных частиц магнетита углеводородным растворителем добавить окись кальция или  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и выделить из него осадок  $\text{CaSO}_4$ , то полученный щелочной раствор можно повторно использовать для синтеза высокодисперсных частиц магнетита. Для этого его добавляют к парциально окисленному раствору двухвалентного железа. Такое техническое решение позволяет решить сразу две задачи: снизить затраты на получение магнетита путем многократного

использования щелочи и утилизировать маточный раствор с получением дополнительного продукта — гипса [12].

## Выводы

Разработана безотходная технология синтеза магнитной жидкости. Увеличена рентабельность процесса за счет использования для осаждения магнетита только сульфата двухвалентного железа, снижения расхода щелочи при осаждении магнетита и содержания ее в маточном растворе. Показана возможность повторного использования щелочи и получения дополнительного продукта — гипса. Найденные технические решения защищены патентами РФ [11, 12].

## Литература

1. *Khalafalla S. E., Reimers G. M.* Magnetic fluids. Pat. 3843540 (USA), 1973.
2. *Бибик Е. Е., Лавров И. С., Грибанов Н. М. и др.* Способ получения феррожидкостей. А.с. № 568598 /СССР/ // Открытия. Изобретения. Пром. образцы. Товарные знаки. 1977. № 30.
3. *Матусевич Н. П., Рахуба В. К., Самойлов В. Б.* Способ получения ферромагнитной жидкости. А.с. № 833545 /СССР/ // Открытия. Изобретения. Пром. образцы. Товарные знаки. 1981. № 20.
4. *Farkas J.* A Pilot-Plant Process for Manufacturing Kerosene-Base Ferromagnetic Fluid // Separation Science and Technology. 1983. Vol. 18. № 9. P. 787–802.
5. *Фертман В. Е.* Магнитные жидкости, Минск: Вышэйшая школа, 1988. 184 с.
6. *Соловьева Ж. Ф.* Способ получения концентрата магнитной жидкости // Патент РФ № 2016430, МПК5 Н 01 F 1/28; Заявл. 09.01.1992; Оpubл. 15.07.1994.
7. *Шипилин М. А., Макаров В. М., Калаев С. В. и др.* Мессбауэровские исследования магнитных жидкостей. 13-я Международная Плесская конференция по нанодисперсным магнитным жидкостям. Сборник научных трудов. Плес, 2008, С. 57–61.
8. *Вайнштейн И. А., Конвисар В. И., Кленышева Л. Д., Хворост Н. Ф.* Влияние солевого состава на кинетику образования магнетита, его магнитную восприимчивость и механическое обезвоживание // ЖПХ. 1982. Т. 55. Вып. 1. С. 133–138.
9. *Калаева С. З., Манаков В. М., Шипилин А. М. и др.* Способ получения магнитной жидкости // Патент РФ № 2276420,

- МПК5 Н 01 F 1/28; Заявл. 06.12.2004; Оpubл. 10.05.2006.
10. *Чалый В. П.* Закономерности образования, состав, структура и свойства осадков гидроксидов металлов. Дисс. ... д-ра хим. наук. Киев, 1968.
11. *Грабовский Ю. П., Лисин А. В.* Способ получения магнитной жидкости // Патент РФ № 2399978, МПК5 Н 01 F 1/28; Заявл. 20.11.2008; Оpubл. 27.05.2010.
12. *Грабовский Ю. П., Лисин А. В.* Способ получения магнитной жидкости // Патент РФ № 2384906, МПК5 Н 01 F 1/28; Заявл. 20.11.2008; Оpubл. 20.03.2010.

Ключевые слова: магнитная жидкость, синтез, нанодисперсные частицы, магнетит, утилизация, олеиновая кислота.

---

Статья поступила 16 января 2012 г.  
Институт проблем машиноведения РАН, г. Санкт-Петербург  
© Грабовский Ю. П., Лисин А. В., 2012