

КРАТКИЕ НАУЧНЫЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 621.002:621.182

*В. М. Макаров¹, С. З. Калаева¹, О. В. Волгина², А. В. Андриянова¹***ПОЛУЧЕНИЕ МАГНЕТИТА ДЛЯ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖЕЛЕЗО-ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ГАЛЬВАНОШЛАМОВ**

¹ Ярославский государственный технический университет, Российская Федерация, 150023, Ярославль, Московский пр., 88

² Санкт-Петербургский государственный университет, Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

Магнитная жидкость является перспективным материалом для широкого применения, которое сдерживается чрезвычайно высокой стоимостью, так как магнетит — её основа — синтезируется из химически чистых компонентов. Дешёвые источники получения магнетита расширят её использование в очистке воды и почвы от нефти и нефтепродуктов, разделении материалов по плотности, снижении виброактивности машин и других направлениях. Исследования показали, что для получения магнетита может быть использован гальваношлам, образующийся в результате электрокоагуляционной очистки промывных сточных вод после распространенных операций хромирования. Одновременное присутствие ионов хрома и железа обеспечивает при определённом температурном воздействии протекание окислительно-восстановительных процессов, приводящих к появлению ионов трёх- и двухвалентного железа, необходимых для синтеза магнетита ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$). В статье приведены результаты рентгеновских и магнитометрических исследований продуктов прокаливания гальваношлама до 1000°C . Показано, что прокаливание гальваношлама при температурах 400°C и выше приводит к появлению и росту содержания в нём Fe^{2+} и, как следствие, кристаллообразованию магнетита. Этот процесс сопровождается увеличением намагниченности насыщения образцов. Полученный материал может использоваться для синтеза магнитной жидкости. Библиогр. 6 назв. Ил. 4. Табл. 1.

Ключевые слова: магнетит, температура прокаливания, намагниченность насыщения, рентгеновские спектры.

*V. M. Makarov¹, S. Z. Kalaeva¹, O. V. Volina², A. V. Andriyanova¹***OBTAINING OF MAGNETITE FOR THE MAGNETIC FLUIDS USING IRON-CHROMIUM GALVANIC SLUDGE**

¹ Yaroslavl State Technical University, 88, Moskovskij prosp., Yaroslavl, 150023, Russian Federation

² St. Petersburg State University, 7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

Magnetic fluid is a promising material for wide application, which is constrained by the extremely high cost, as the magnetite — its basis is synthesized from the reactive raw materials. Search of cheaper sources for magnetite will extend its use for cleaning water and soil from oil petroleum product, separation of materials by density, reduction of vibratory activity of machines and a number of other areas. Studies have shown that the basis for the production of magnetite can be galvanostat resulting from electrocoagulation cleaning of wash wastewater after common operations of chrome plating. The simultaneous presence of ions of chromium and iron provides the flow of redox processes at temperature influence leading to the emergency of ions of three — and bivalent iron, necessary for the synthesis of magnetite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$). The results of X-ray and magnetometry studies of galvanic sludge decrepitation up to the 1000°C is shown in this article. It is shown that decrepitation of galvanic at the temperature 400°C and more leads to rise of iron containing in galvanic sludge and as a result grain formation of magnetic oxide of iron. The process is accompanied by the growth of magnetirability saturation of samples. The received material can be used for synthesis of magnetic fluid. Refs 6. Figs 4. Tables 1.

Keywords: magnetite, the temperature of annealing, powder XRD, magnetization.

Введение. Использование магнитных жидкостей (МЖ) для удаления нефтепродуктов с поверхности воды, разделения материалов по плотности, или вместо обычных минеральных масел в демпфирующих устройствах — исключительно перспективные инженерные направления, ставшие возможными благодаря значительному удешевлению МЖ, полученной с применением железосодержащих отходов производства, в частности, гальваношамов [1–3]. При температурном воздействии в гальваношламе происходят фазовые переходы оксидов железа с получением γ -формы [4]. Но для получения магнетита Fe_3O_4 , определяющего намагниченность насыщения МЖ, помимо гальваношлага, содержащего железо в трёхвалентной форме, требуется второй компонент с двухвалентным железом [5]. Целью данного исследования было получение магнетита только из одного гальваношлага, с контролем процесса образования магнетита рентгеноструктурным анализом.

Материалы и методы исследования. Для исследования был использован гальваношлаг, обезвоженный и высушенный до постоянной массы при 20°C , состав которого приведён в таблице. Анализ выполнен на приборе ЕДХ-800 Shimadzu методом рентгенофлуоресцентной энергодисперсионной спектроскопии (расчёт по фундаментальным параметрам, погрешность 20–30%). Гальваношлаг получен в результате очистки промывных сточных вод гальваники, содержащих шестивалентный хром и другие ионы тяжёлых металлов, электрохимическим (электрокоагуляционным) способом, где электроды изготовлены из стали (Ст3).

В результате растворения анода из Ст3 и перехода в раствор двухвалентного железа происходит восстановление шестивалентного хрома. При выделении на катоде водорода идёт защелачивание водной среды. Обогащение гидроксильными ионами переводит все тяжёлые металлы в осадки-гидроксиды — гальваношлагамы. В этих осадках всегда доминируют гидроксиды трёхвалентного железа, а остальные тяжёлые металлы присутствуют в меньших количествах. Среди них преобладает гидроксид хрома.

Содержание основных элементов в гальваношламе в пересчёте на оксиды

Элементы	Fe	Cr	Ca	Zn	Ni	Cu	Pb
Содержание, %	58 ± 2	$6,2 \pm 1,0$	$5,8 \pm 1,0$	$4,5 \pm 0,8$	$1,2 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,1$	$0,44 \pm 0,10$

Образец гальваношлага был подвергнут терморентгенографическим исследованиям при температурах 20, 50, 80, 105, 200, 300, 400, 500, 700 и 900°C с помощью исследовательского комплекса на базе дифрактометра Rigaku «Ultima IV» с термоприставками.

Результаты исследования. Рентгеновские спектры приведены на рис. 1. Видно, что при температурах 20, 50, 80 °С гальваношлам аморфен и имеет частицы размером менее 3–5 нм.

При температуре 105 °С начинает увеличиваться концентрация кристаллических структур в зависимости от температуры. Судя по появлению многочисленных рентгеновских отражений, этот процесс существенно интенсифицируется с увеличением температуры прокаливания. При 105 °С рентгеновский спектр фиксирует появление магнетита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (32,4°), и образец приобретает свойства магнито-мягкого материала, что фиксируется также намагнитченностью насыщения (рис. 2), которую определяли на вибрационном магнитометре.

Обсуждение. При 300 °С появляется рентгеновское отражение, характерное для гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (38,7°). При 400 °С фиксируется появление магнетита (41,6°) и гематита (28,3°). При 500 °С интенсивность отражений, характеризующих гематит и магнетит, резко возрастает (47,9, 58,2, 63,7, 74,8°). Следует отметить, что, начиная с 41,6°,

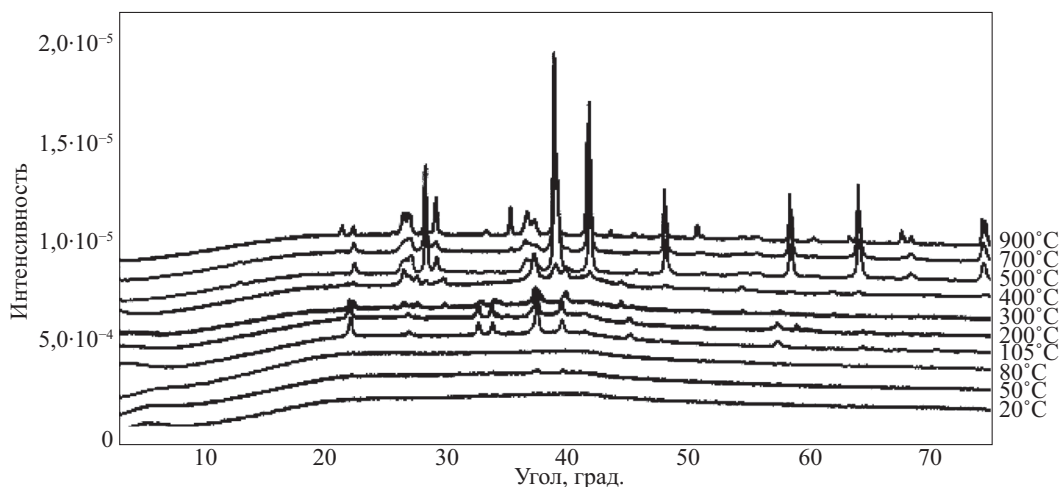


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, обработанных при различных температурах

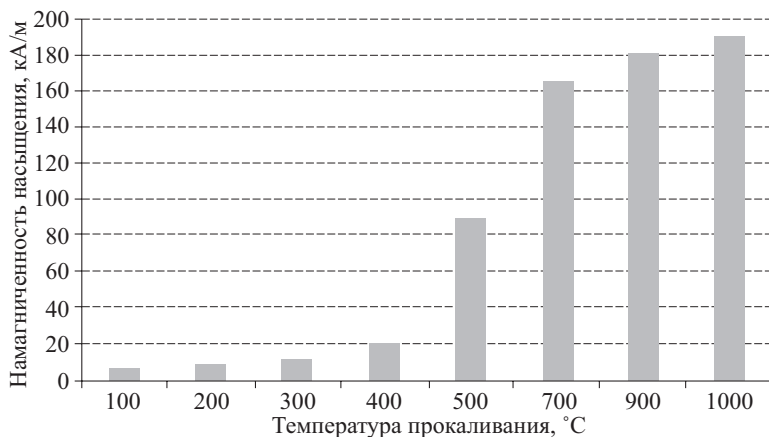


Рис. 2. Зависимость намагнитченности насыщения термообработанного гальваношлама от температуры прокаливания

рентгеновское отражение не разделяет Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Увеличение содержания Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в этой смеси можно зафиксировать по росту величины намагниченности насыщения, как это показано на рисунке, а образование большего количества магнетита — по увеличению содержания двухвалентного железа (рис. 3), определённого химическим методом.

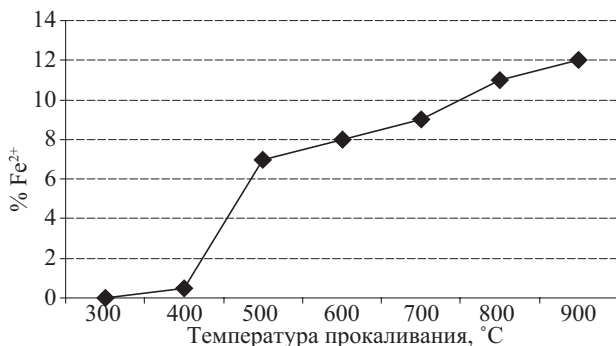


Рис. 3. Влияние температуры прокаливания на рост содержания двухвалентного железа

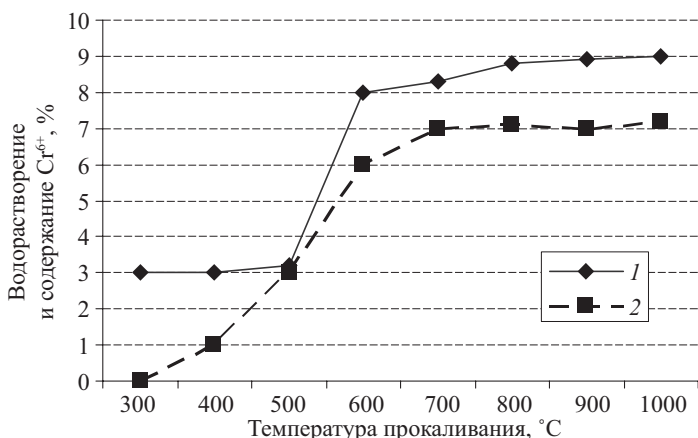


Рис. 4. Влияние температуры прокаливания: содержание водорастворимых соединений (1); содержание шестивалентного хрома (2)

Присутствие двухвалентного железа, а значит, и возможность образования магнетита можно объяснить окислительно-восстановительным процессом, связанным с присутствием и окислением трёхвалентного хрома в шестивалентный. Появление соединений шестивалентного хрома с увеличением температуры прокаливания подтверждается наличием и ростом его содержания в водорастворимых соединениях.

Таким образом, в результате температурного воздействия на гальваношлам, содержащий соединения трёхвалентного хрома в виде гидроксидов и оксидов, становится возможным получение магнетита, пригодного для получения магнитных жидкостей, используемых для удаления нефтепродуктов с поверхности воды [6].

Авторы выражают искреннюю благодарность ресурсному центру СПбГУ, возглавляемому Олегом Грунским, за совместную и плодотворную работу.

Литература

1. Калаева С. З., Макаров В. М., Шипилин А. М. Магнитные жидкости из железосодержащих отходов // Вторичные ресурсы. 2002. № 5. С. 28–30.
2. Яманин И. А., Калаева С. З., Яманин А. И., Чабуткин Е. К., Жаров А. В. Амортизатор с управляемыми демпфирующими свойствами // Труды междунар. конф. «Двигатель-2010», посв. 180-летию МГТУ им. Н. Э. Баумана. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2010. С. 136–139.
3. Калаева С. З., Макаров В. М., Шипилин А. М., Захарова И. Н., Ерехинская А. Г., Безунов В. Н., Воронина Н. Н., Клемина А. С. Способ получения магнитной жидкости. Патент РФ 2307856. Опубл. 10.10.2007. Бюл. № 28.
4. Калаева С. З., Шипилин М. А., Макаров В. М., Ерехинская А. Г., Васильев С. В., Захарова И. Н., Русаков В. С., Шипилин А. М. Мёссбауэровские исследования магнитных жидкостей // Труды 13 Междунар. Плесской конф. по нанодисперсным магнитным жидкостям. Плёт, 2008. С. 57–61.
5. Калаева С. З., Макаров В. М., Шипилин А. М. О возможности использования гальванощламов при изготовлении магнитных жидкостей // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45, вып. 7. С. 66–67.
6. Калаева С. З., Морозов Н. А., Страдомский Ю. И., Макаров В. М., Шипилин А. М., Захарова И. Н. Магнитные жидкости для поддержания чистоты поверхностных водоёмов // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49, вып. 3. С. 91–93.

References

1. Kalaeva S. Z., Makarov V. M., Shipilin A. M. Magnitnye zhidkosti iz zhelezosoderzhashchikh otkhodov [Magnetic fluids from waste iron]. *Vtorichnye resursy* [Secondary resources], 2002, no. 5, pp. 28–30. (In Russian)
2. Iamanin I. A., Kalaeva S. Z., Iamanin A. I., Chabutkin E. K., Zharov A. V. Amortizator s upravlyаемymi dempfiroiushchimi svoystvami [The shock-absorber with the operated damping properties]. *Trudy mezhdunar. konf. "Dvigatel'-2010", posv. 180-letiiu MGTU im. N. E. Baumana* [Proc. Int. Conf. "Engine 2010", dedicated to the 180th anniversary of Bauman MSTU]. Moscow, Publishing House of the MSTU. Bauman, 2010, pp. 136–139. (In Russian)
3. Kalaeva S. Z., Makarov V. M., Shipilin A. M., Zakharova I. N., Erekhinskaia A. G., Begunov V. N., Voronina N. N., Klemina A. S. Sposob polucheniia magnitnoi zhidkosti [A method for producing a magnetic fluid]. Patent 2307856 RF. Publ. 10.10.2007. Bull. no 28. (In Russian)
4. Kalaeva S. Z., Shipilin M. A., Makarov V. M., Erekhinskaia A. G., Vasil'ev S. V., Zakharova I. N., Rusakov V. S., Shipilin A. M. Messbauerovskie issledovaniia magnitnykh zhidkosteii [Mössbauer study of magnetic fluids]. *Trudy 13 Mezhdunar. Plesskoi konf. po nanodispersnym magnitnym zhidkostiam* [Proc. 13th Int. Plyos Conf. Nanodisperse Magnetic Fluids]. Plyos, 2008, pp. 57–61. (In Russian)
5. Kalaeva S. Z., Makarov V. M., Shipilin A. M. O vozmozhnosti ispol'zovaniia gal'vanoshlamov pri izgotovlenii magnitnykh zhidkosteii [On the possibility of using galvanic in the manufacture of magnetic fluids]. *Izv. vuzov. Ser. Khimiia i khim. tekhnologiia* [Proceedings of the universities. Ser. "Chemistry and Chemical Engineering Technology"], 2002, vol. 45, iss. 7, pp. 66–67. (In Russian)
6. Kalaeva S. Z., Morozov N. A., Stradomskii Iu. I., Makarov V. M., Shipilin A. M., Zakharova I. N. Magnitnye zhidkosti dlia podderzhaniia chistoty poverkhnostnykh vodoemov [Magnetic fluids to maintain the cleanliness of the surface water bodies]. *Izv. vuzov. Ser. Khimiia i khim. tekhnologiia* [Proceedings of the universities. Ser. "Chemistry and Chemical Engineering Technology"], 2006, vol. 49, iss. 3, pp. 91–93. (In Russian)

Статья поступила в редакцию 18 апреля 2016 г.

Контактная информация

Макаров Владимир Михайлович — доктор технических наук, профессор;

e-mail: makarovvm@yustu.ru

Калаева Сахиба Зияддиновна — кандидат технических наук; e-mail: kalaevasz@yustu.ru

Волина Ольга Владимировна — кандидат химических наук; e-mail: olgavolina@gmail.com

Андриянова Алёна Валерьевна — магистрантка.

Makarov Vladimir Mikhailovich — Doctor of Engineering Sciences, Professor;

e-mail: makarovvm@yustu.ru

Kalaeva Sakhiba Ziyaddinovna — PhD; e-mail: kalaevasz@yustu.ru

Volina Olga Vladimirovna — PhD; e-mail: olgavolina@gmail.com

Andriyanova Alyona Valerievna — student of Master's degree.