

Бажанова Анна Геннадьевна

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МАГНЕТИТА ДЛЯ
СИНТЕЗА МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ**

05.17.03. – «Технология электрохимических процессов и защита от
коррозии»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Ярославский государственный технический университет» на кафедре «Охрана труда и природы» и в ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» на кафедре «Технология электрохимических производств».

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор
Балмасов Анатолий Викторович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
Галанин Сергей Ильич

кандидат химических наук, доцент
Хоришко Борис Алексеевич

Ведущая организация:

ГОУ ВПО «Вятский государственный
университет» (г. Киров)

Защита состоится _____ 20 г. в _____ часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.02 в ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу 153000 г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7, ауд. Г 205

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ивановского государственного химико-технологического университета по адресу: 153000 г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 10.

Автореферат разослан

_____ 20 г.

Ученый секретарь
совета д.т.н., доцент

_____ Е.П. Гришина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Магнитные жидкости (МЖ) – это искусственно синтезированный материал, обладающий уникальным сочетанием текучести и способности взаимодействовать с магнитным полем. Они представляют собой устойчивую коллоидную систему частиц магнитномягкого материала, стабилизированного поверхностно-активными веществами в жидкости-носителе. Магнитные жидкости могут применяться в динамических гасителях вибрации, в качестве среды для разделения материалов по плотности, для изготовления невытекающих смазок, компонента герметизирующих систем, для удаления разливов нефти и нефтепродуктов с поверхности воды и ряде других направлений использования. Однако высокая стоимость МЖ, изготавливаемых из реактивного сырья, затрудняет возможность их широкого применения. При этом вопросам технологии получения МЖ не уделено достаточного внимания. Практически все известные способы получения магнетита для магнитной жидкости отличаются трудоемкостью, длительностью процессов и применением опасных веществ. В последнее время получили развитие новые перспективные направления синтеза дисперсных оксидов металлов, одним из которых является электрохимический способ. Основные его преимущества – возможность получения чистых продуктов и управления их дисперсностью путем регулирования электрических параметров процесса электролиза. Поэтому актуальным представляется исследование возможности электрохимического получения магнетита для магнитных жидкостей. Однако данные по использованию анодного растворения железа в процессе синтеза магнитных жидкостей отсутствуют в литературе. Имеющиеся в литературе сведения по получению магнетита в процессе электрохимического растворения железа в нейтральных и близких к нейтральным водных растворах, малочисленны и противоречивы. Поэтому исследование процесса анодного окисления железа в условиях, обеспечивающих получение высокодисперсного магнетита, являющегося основным компонентом магнитных жидкостей, является актуальной задачей.

Цель работы – установление закономерностей анодного растворения железа в низкоконтрированных растворах хлорида натрия и разработка основ технологии электрохимического получения магнетита для синтеза магнитных жидкостей.

Поставленная цель достигалась путем решения следующих **задач**:

1. Изучение электрохимических процессов, протекающих на границе электрод-раствор хлорида натрия при получении магнетита.
2. Исследование состава, структуры и магнитных свойств твердой фазы, образующейся в процессе электрохимического растворения углеродистой стали в условиях, обеспечивающих протекание процесса ферритизации.
3. Изучение влияния электрического и гидродинамического режимов процесса электрохимического получения магнетита на его физико-химические свойства.
4. Исследование возможности замены листового анода на засыпной стружечный в процессе электрохимического получения магнетита.

5. Разработка процесса синтеза магнитных жидкостей с магнетитом, полученным электрохимическим способом.
6. Проведение испытаний МЖ на основе керосина с целью очистки поверхности воды от нефтепродуктов и выдача технологических рекомендаций для проектирования опытной нефтеловушки.

Научная новизна результатов исследования:

- Впервые показано, что основным продуктом анодного растворения углеродистой стали в низкоконтрированных растворах хлорида натрия при повышенных температурах является высокодисперсный магнетит;
- Установлено, что снижение концентрации хлорида натрия с 1 до 0,2 % масс. обеспечивает повышение намагниченности насыщения магнетита, полученного при анодном растворении стали, в 1,5 раза;
- Показано, что повышение температуры раствора хлорида натрия до 80 °С способствует увеличению скорости анодного окисления и намагниченности насыщения полученного магнетита;
- Впервые синтезированы магнитные жидкости, содержащие магнетит, полученный электрохимическим способом, которые по своим свойствам не уступают магнитным жидкостям с магнетитом, полученным из реактивного сырья.

Новизна предложенной технологии электрохимического получения магнетита для синтеза магнитных жидкостей подтверждена патентом РФ № 2363064.

Практическая значимость.

- Разработан высокоэффективный электрохимический способ получения магнетита для синтеза магнитных жидкостей;
- Предложена конструкция электролизера для получения магнетита путем анодного растворения стальной или чугуной стружки;
- Синтезированы магнитные жидкости с магнитной фазой, полученной электрохимическим способом, пригодные для сбора нефтепродуктов с поверхности воды. Технология сбора отработана на лабораторной и опытно-промышленной установках. Выданы технологические рекомендации для проектирования промышленной установки по получению МЖ и модернизации промышленных нефтеловушек;
- Синтез МЖ на основе керосина с магнетитом, полученным электрохимическим способом, позволяет снизить в 1,5 раза стоимость по сравнению с МЖ, полученными из железосодержащих отходов методом химической конденсации.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования электрохимических закономерностей получения магнетита путем анодного окисления углеродистой стали.
2. Результаты изучения состава, структуры и магнитных свойств магнетита, образующегося в процессе электрохимического растворения стали в условиях, созданных для процесса ферритизации.
3. Экспериментальные данные по эффективности работы различных моделей электрохимических реакторов для получения магнетита с засыпным стружечным анодом.

4. Сравнительные характеристики магнитных жидкостей с магнетитом, полученным электрохимическим способом и способом химической конденсации.
5. Результаты испытания МЖ на углеводородной основе с магнетитом, полученным электрохимическим способом, для очистки поверхности воды от нефтепродуктов на лабораторной и опытно-промышленной установках.

Достоверность результатов работы обеспечивалась применением современных физико-химических методов исследований, воспроизводимостью экспериментальных данных в пределах заданной точности. Выводы, сделанные по результатам работы, являются достоверными, научные положения аргументированы и прошли апробацию на научных конференциях и в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК.

Личный вклад автора. Автором лично получены, обработаны и систематизированы экспериментальные данные, приведенные в данной работе. Постановка цели и задач исследования, анализ, обсуждение экспериментальных данных проведены совместно с научным руководителем. Подготовка публикаций и заявок на изобретение проведена с соавторами публикаций.

Работа выполнена при поддержке грантами аспирантов в ГОУ ВПО «Ярославский государственный технический университет» в 2008 и 2009 годах, при поддержке НИОКР по программе «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» («У.М.Н.И.К.») Государственного Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в 2007 и 2008 годах.

Апробация результатов работы. Основные результаты работы докладывались на Всероссийской студенческой научно-технической школы-конференции «Инженерные науки – защите окружающей среды» 2006г., г. Тула, ТулГУ; XII, XIII Международной Плесской конференции по нанодисперсным магнитным жидкостям 2006г., 2008г., г. Плесь; на Всероссийском смотре-конкурсе научно-технического творчества студентов высших учебных заведений «Эврика-2006», г. Новочеркасск; на школе-семинаре «Подготовка, управление инновационными научно-техническими проектами и способы коммерциализации научно-технической продукции» в ГОУ ВПО «Южно-Российский Государственный университет экономики и сервиса», 2007г., г. Шахты; семинаре «Использование нанотехнологий при утилизации широкого спектра промышленных и бытовых отходов», 2008г., г. Москва, ЗАО «Концерн Наноиндустрия»; 4-ой науч.-практич. конференции «Актуальные проблемы экологии Ярославской области» 2008г., г. Ярославль.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 17 работ, в том числе 9 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, получен 1 патент РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 138 страницах, содержит 7 таблиц, 44 рисунка и состоит из введения, 6 глав, выводов, списка литературы, включающего 198 наименования и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и задачи исследований, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе диссертационной работы приведены литературные данные, касающиеся свойств магнитных жидкостей, различных способов получения их магнитной фазы, закономерности электрохимического растворения железа в щелочных, нейтральных и кислых водных растворах. Рассмотрено влияние хлорид- и сульфат-ионов на скорость растворения железа, пассивация железа в слабощелочных и нейтральных хлоридных средах. Установлено, что электрохимический способ получения магнетита для синтеза магнитных жидкостей не применялся.

Во второй главе приведено описание объектов и методов исследования. Объектами исследования явились электроды из стали Ст3, стальная (сталь 3) и чугунная (чугун СЧ-15-30) стружка. Поляризационные измерения в исследуемых растворах электролитов проводили в потенциодинамическом и потенциостатическом режимах с использованием вращающегося дискового электрода (ВДЭ). Поляризацию рабочего электрода осуществляли от потенциостата ПИ-50-1. В качестве задатчика потенциала использовали программатор ПР-8. Ток и потенциал регистрировали на самопишущем двухкоординатном потенциометре ПДА-1. Скорость вращения дискового электрода (400-3600 об/мин) задавалась двигателем, контроль числа оборотов осуществлялся с помощью цифрового тахометра ТЦ-3М.

Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. Для уменьшения омической ошибки при измерении потенциала анода под током использовался капилляр Луггина, который подводился к электроду на расстояние, равное его внешнему диаметру (50 мкм). Контроль между капилляром и исследуемой поверхностью осуществляли с помощью отсчетного микроскопа МПБ-2.

рН растворов измеряли с помощью иономера ЭВ-74, в качестве индикаторного электрода использовали стеклянный электрод (ЭСА-45-11), а в качестве вспомогательного – хлоридсеребряный (ЭВЛ-1М4).

Исследование магнитных свойств полученной магнитной фазы и магнитных жидкостей было проведено на вибрационном магнитометре. Питание вибратора осуществлялось от низкочастотного генератора сигналов ГЗ-112. Рентгенографические исследования образцов проводили, снимая дифрактограммы на рентгеновской установке УРС – 50 ИМ с СОК α излучением, $\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$. Дифрактограммы обрабатывались посредством специализированной компьютерной программы GlrDif. В соответствии с выходными данными, полученными с помощью программы SYSTAT PeakFit 4.11, рассчитывался средний размер частиц в агрегате.

Морфологию образующихся порошков исследовали путем фотографирования с помощью просвечивающего электронного микроскопа марки ЭМВ-100Л (ускоряющее напряжение 50 кВ, разрешение – 3 ангстрема) и микроскопа биологического исследовательского марки МБИ-6 в режиме просвечивания при увеличении 9х7 с использованием светофильтра марки ЖСА-1. Полученные электролизом оксиды металлов измельчались с помощью ультразвукового диспергатора марки УЗДН-А в среде спирта в течение 1 минуты при частоте генератора 22 кГц.

Мёссбауэровские исследования проводились на установке ядерного γ -резонанса, собранного на основе анализатора NTA-1024 и электродинамической установки, работающей в режиме постоянных ускорений.

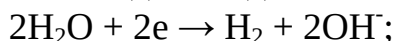
Для калибровки спектрометра использовался спектр ядер ^{57}Fe в гематите $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Регистрация Мёссбауэровских спектров проводилась при температуре 300 К.

Третья глава посвящена исследованию возможности использования анодного растворения железосодержащих материалов для получения магнетита, применяемого в синтезе магнитных жидкостей.

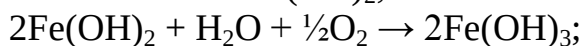
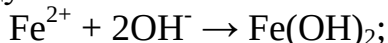
Суть способа заключалась в анодном растворении стали в растворе NaCl и окислении промежуточных продуктов электрохимического процесса кислородом подаваемого воздуха. При этом основным процессом на аноде является реакция растворения железа:



На катоде – выделение водорода, приводящее к подщелачиванию раствора:



При взаимодействии продуктов анодной и катодной реакции происходит образование гидроксида железа (II), который частично окисляется кислородом воздуха:



Образующиеся гидроксиды двух и трехвалентного железа взаимодействуют с образованием магнетита:



При реализации процесса анодного растворения железа для получения магнетита целесообразно использовать растворы с низкой концентрацией NaCl, т. к. образующийся мелкодисперсный магнетит обладает большой адсорбционной способностью и при использовании концентрированных растворов резко возрастает количество воды, необходимое для его отмывки от NaCl.

Поляризационные кривые электрода из стали Ст3 представлены на рис. 1.

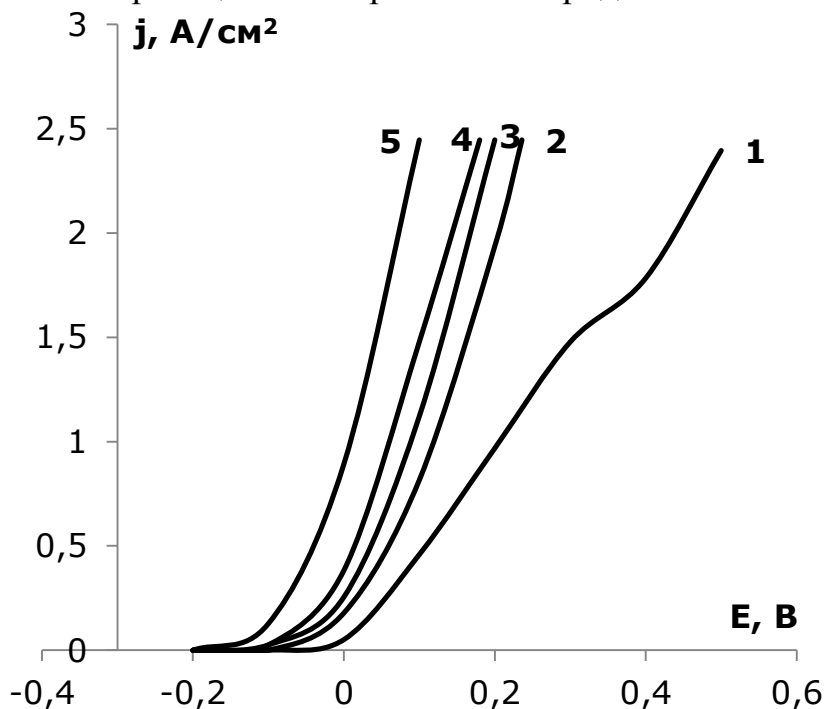


Рис. 1. Анодные потенциодинамические (50 мВ/с) поляризационные кривые на стальном (Ст3) ВДЭ в растворе 1% NaCl при различных скоростях вращения, об/мин:
1 – 0; 2 – 400;
3 – 900; 4 – 1600;
5 – 2500.
T = 298 К.

Их вид характерен для процессов, протекающих с активационным контролем скорости. Однако наблюдаемая зависимость анодной плотности тока от скорости вращения дискового электрода, нелинейная в координатах $j = \bar{\omega}$,

свидетельствует о смешанном диффузионно-кинетическом контроле процесса анодного растворения. Подтверждением этому служит величина энергии активации реакции анодного растворения железа, определенная температурно-кинетическим методом, которая составляет 21 кДж/моль.

Исследование зависимости скорости анодного растворения стали и намагниченности насыщения получаемого магнетита от условий проведения процесса (Рис. 2) показало, что скорость анодного растворения закономерно увеличивается с ростом плотности тока, концентрации и температуры раствора хлорида натрия. В то же время увеличение намагниченности насыщения образующегося магнетита наблюдается при снижении плотности тока и концентрации раствора NaCl. Исходя из этого были определены наиболее приемлемые параметры проведения процесса: $C_{\text{NaCl}} = 0,3-0,4 \%$, $j = 1,5-2 \text{ А/дм}^2$, $t = 75-80 ^\circ\text{С}$.

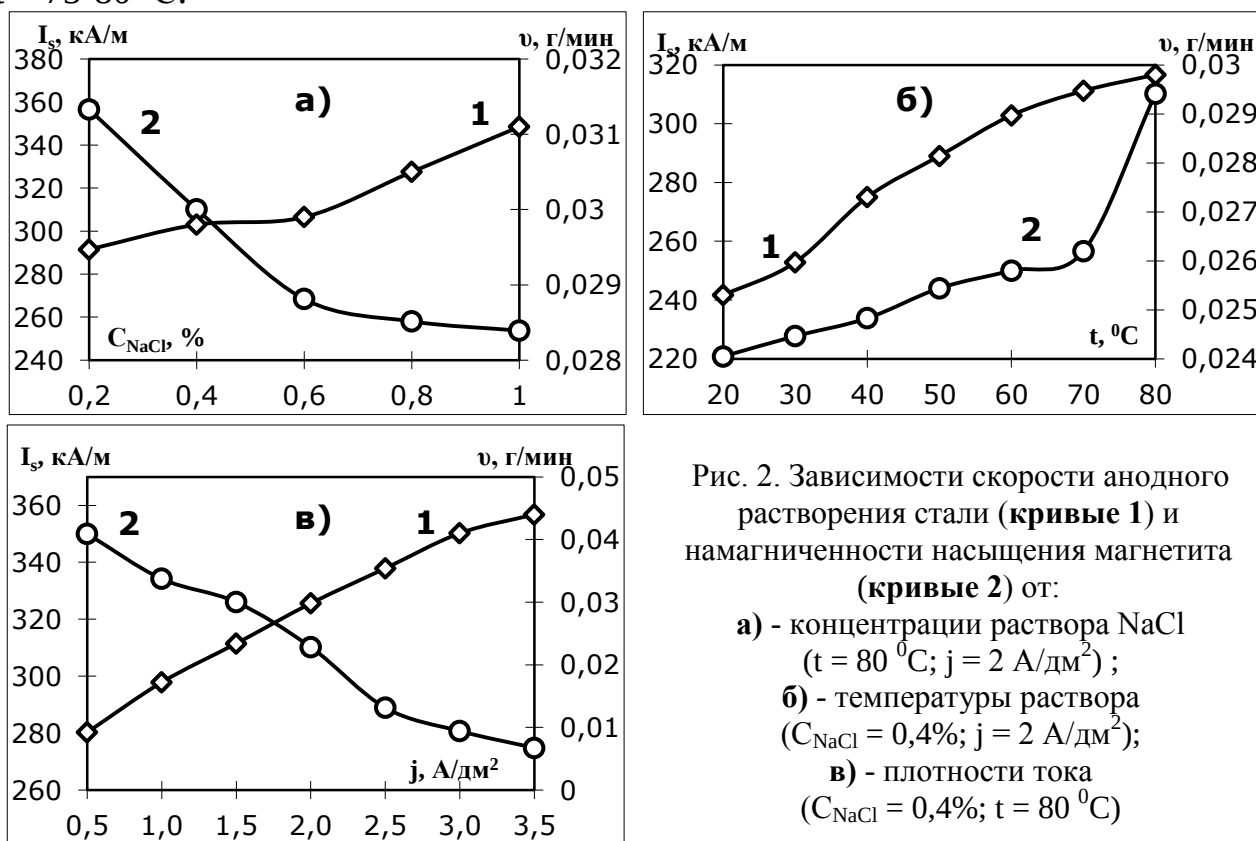


Рис. 2. Зависимости скорости анодного растворения стали (кривые 1) и намагниченности насыщения магнетита (кривые 2) от:

- а) - концентрации раствора NaCl ($t = 80 ^\circ\text{C}$; $j = 2 \text{ А/дм}^2$);
- б) - температуры раствора ($C_{\text{NaCl}} = 0,4\%$; $j = 2 \text{ А/дм}^2$);
- в) - плотности тока ($C_{\text{NaCl}} = 0,4\%$; $t = 80 ^\circ\text{C}$)

При данных условиях получен магнитный порошок черного цвета с намагниченностью насыщения $I_s = 310 \text{ кА/м}$, который исследовали методами рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии для установления возможности его использования в процессе синтеза магнитной жидкости.

Особенности дифрактограммы магнитной фазы (рис. 3) соответствуют дисперсному магнетиту со средним диаметром частиц 13 нм. Как следует из гистограммы распределения частиц по размерам (рис. 4), магнитные частицы, полученные электрохимическим способом, имеют размер до 40 нм, что является обязательным условием для дальнейшего получения магнитных жидкостей.

На рис. 5а приведен Мёссбауэровский спектр магнитного материала, полученного электрохимическим способом. Для сравнения приведен спектр магнетита (Fe_3O_4) с размером частиц около 1 мкм, полученного из реактивного сырья, (рис. 5б).

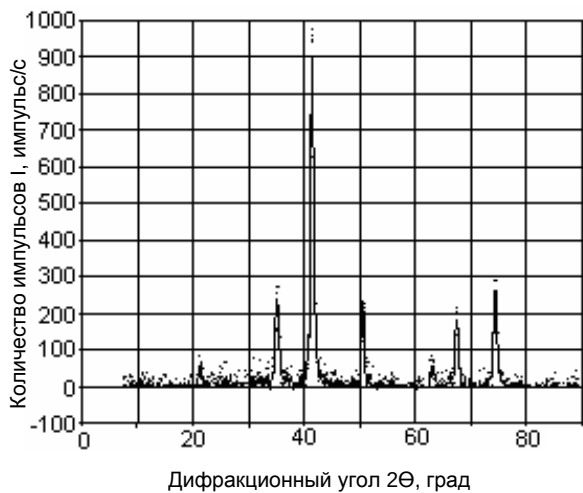


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма образца дисперсного магнитного материала, полученного электрохимическим способом

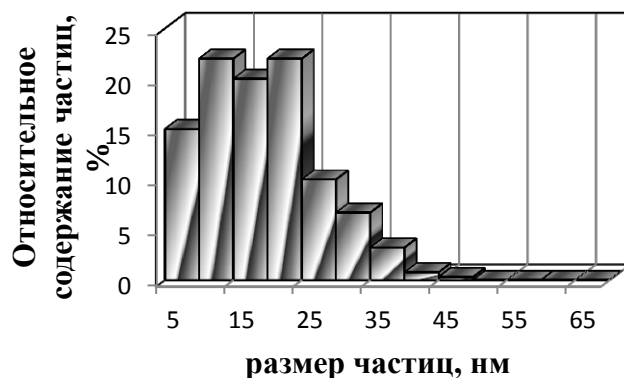


Рис. 4. Гистограмма распределения частиц по размерам дисперсного магнитного материала, полученного электрохимическим способом

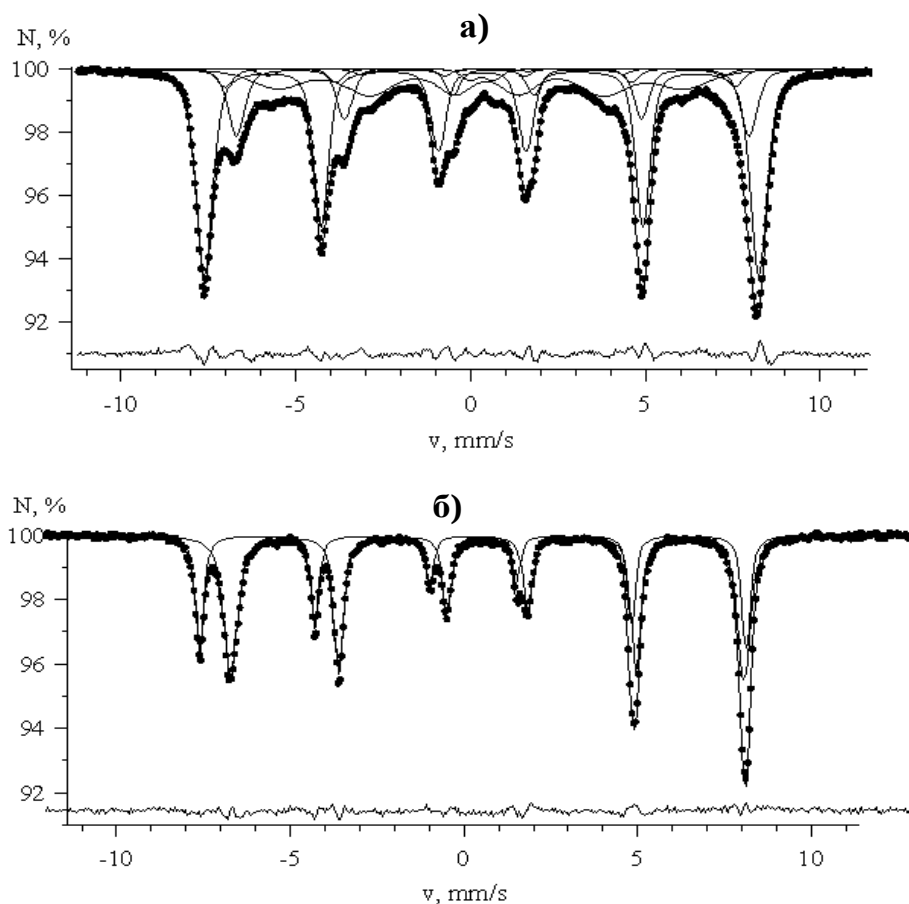
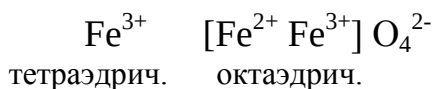


Рис. 5.
Мёссбауэровские спектры магнитных частиц, полученных:
а) – электрохимическим способом,
б) – химической конденсацией из реактивного сырья

На спектре чистого магнетита ядер железа, находящимся в октаэдрическом положении (В-узлы), соответствует секстет с параметрами эффективного магнитного поля 460 кЭ и изомерным сдвигом 0,64 мм/с. Железу, находящемуся в тетраэдрическом положении (А-узлы), соответствует секстет с параметрами эффективного магнитного поля 490 кЭ и изомерным сдвигом 0,32 мм/с. Значение изомерного сдвига отражает валентность иона железа. Следовательно, в октаэдрическом положении находятся ионы двух- и трехвалентного железа, а в тетраэдрическом – ион трехвалентного железа, что соответствует структурной формуле чистого магнетита Fe_3O_4 , которая представляет собой обращенную шпинель:



На спектре образца, представленного на рисунке 5а, октаэдрическому и тетраэдрическому секстету соответствует секстет с такими же параметрами, как и у образца чистого магнетита. Уменьшение интенсивности линий октаэдрического секстета и увеличение интенсивности линий тетраэдрического отражает уменьшение размеров частиц, что вполне согласуется с результатами рентгеновской дифрактометрии (рис. 3).

Спектр магнитных частиц, полученных электрохимическим способом при вышеуказанных параметрах ($C_{\text{NaCl}} = 0,3-0,4 \%$, $j = 1,5-2 \text{ А/дм}^2$, $t = 75-80 \text{ }^\circ\text{C}$), соответствует спектру чистого магнетита, т. е. образующиеся магнитные частицы соответствуют дисперсному магнетиту.

Для определения стабильности протекания электрохимического процесса были проведены исследования зависимости плотности тока от времени в потенциостатическом режиме ($E_a = 40 \text{ мВ}$) в ячейке проточного типа. Скорость подачи электролита составляла 80 и 220 мл/мин. Как видно из рис. 6, в начальный период времени наблюдается увеличение плотности тока за счет растравливания металла и увеличения истинной поверхности электрода. С увеличением скорости потока электролита улучшается удаление продуктов анодного окисления железа, что приводит к некоторому увеличению силы тока при одном и том же потенциале (кривая 2, рис. 6). Пассивация анода, наступающая примерно через 1 час после начала электролиза, препятствует эффективному протеканию процесса. Одним из способов уменьшения влияния пассивирующих слоев является периодическое изменение полярности электродов. При катодной поляризации пассивного электрода происходит восстановление металла, входящего в состав оксида, а также разрушение оксидного слоя выделяющимся водородом. Как следует из рис. 6, изменение полярности электродов нужно проводить с периодичностью не менее чем 1 раз за час электролиза.

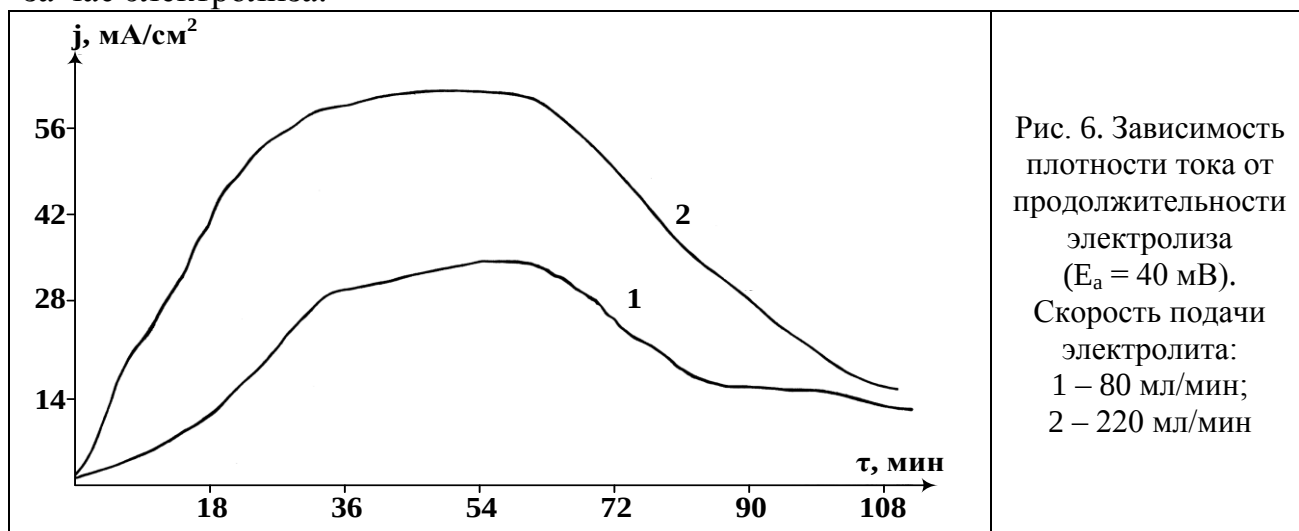


Рис. 6. Зависимость плотности тока от продолжительности электролиза ($E_a = 40 \text{ мВ}$). Скорость подачи электролита: 1 – 80 мл/мин; 2 – 220 мл/мин

Основной анодной реакцией процесса электрохимического получения магнетита является растворение стального анода с образованием ионов железа Fe^{2+} . В процессе синтеза магнитной жидкости для успешной стабилизации суспензии магнитных частиц необходимо, чтобы значение pH суспензии магнетита находилось в пределах от 7,5 до 8,5. В ходе процесса анодного растворения стали в зависимости от условий его проведения меняется конечное значение pH раствора. Для нашего случая это связано с тем, что основной

катодной реакцией является выделение водорода, приводящее к увеличению pH раствора. Поэтому требуется определить такие параметры проведения электролиза, при которых достигаются необходимые для стабилизации магнетита значения pH.

На рис. 7 представлены зависимости конечного значения pH от плотности тока при различном времени пребывания жидкости в межэлектродном пространстве. Расстояние между электродами – 10 мм. Как следует из рис. 6, с увеличением плотности тока время, необходимое для достижения pH, обеспечивающего стабилизацию магнетита, уменьшается.

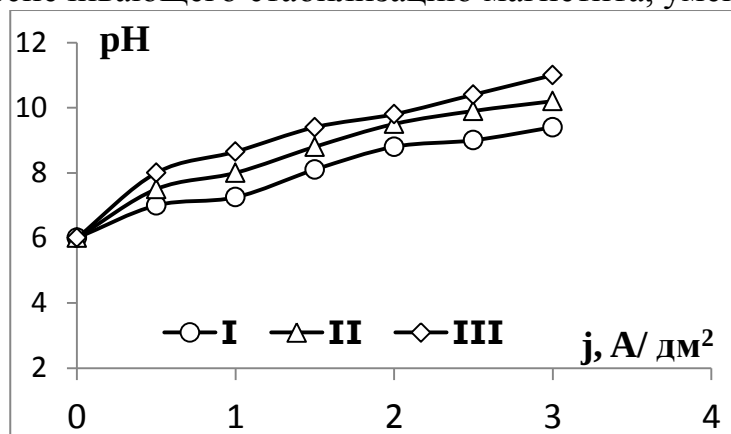


Рис. 7. Зависимость pH от плотности тока при различной продолжительности процесса растворения:
I – 30 с, II – 70 с,
III – 120 с.

В четвертой главе исследован процесс получения магнетита при замене листового анода из стали Ст3 на анод из металлической стружки.

Исследовались три модели электрохимических реакторов (рис. 8) – с электродом осевого поля (I), электродом радиального поля (II) и с коаксиально расположенными электродами (III).

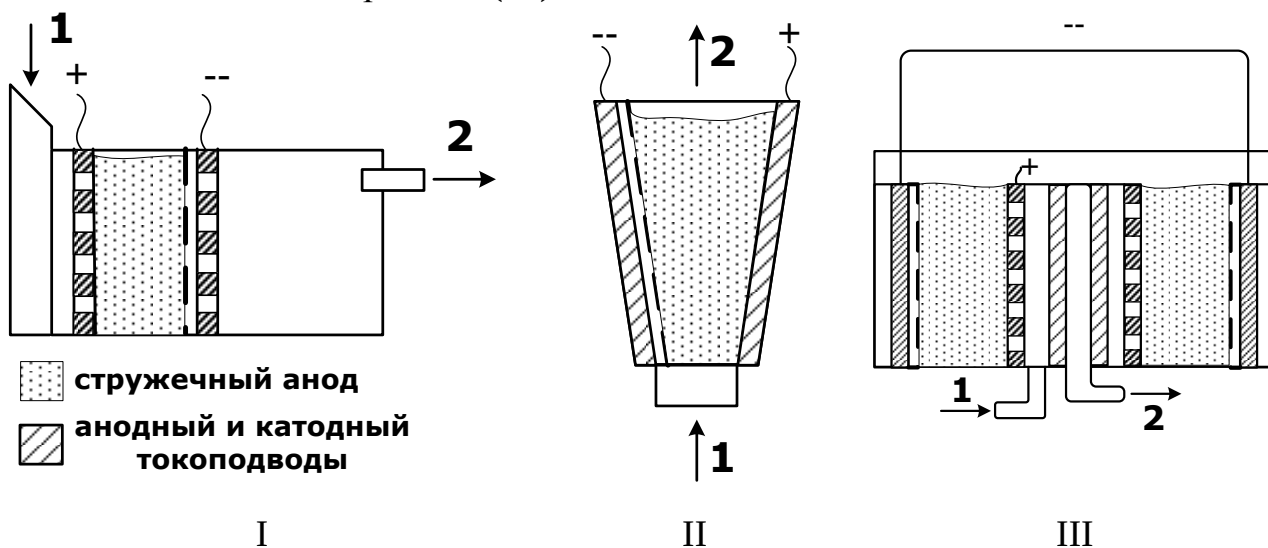


Рис. 8. Модели электрохимических реакторов с засыпным стружечным анодом:

1 – подача раствора электролита; 2 – отвод суспензии магнетита

Показано (Рис. 9), что скорость растворения стружки (v) зависит от удельной поверхности стружечного анода, скорости течения электролита в электродном пространстве и токовой нагрузки. С увеличением удельной поверхности засыпки, скорости подачи раствора, силы тока скорость растворения увеличивается. Результаты проведенных экспериментов позволили заключить, что величина предпочтительной порозности засыпного слоя составляет 0,45 – 0,55, при этом наблюдается наибольшая скорость растворения стальной стружки.

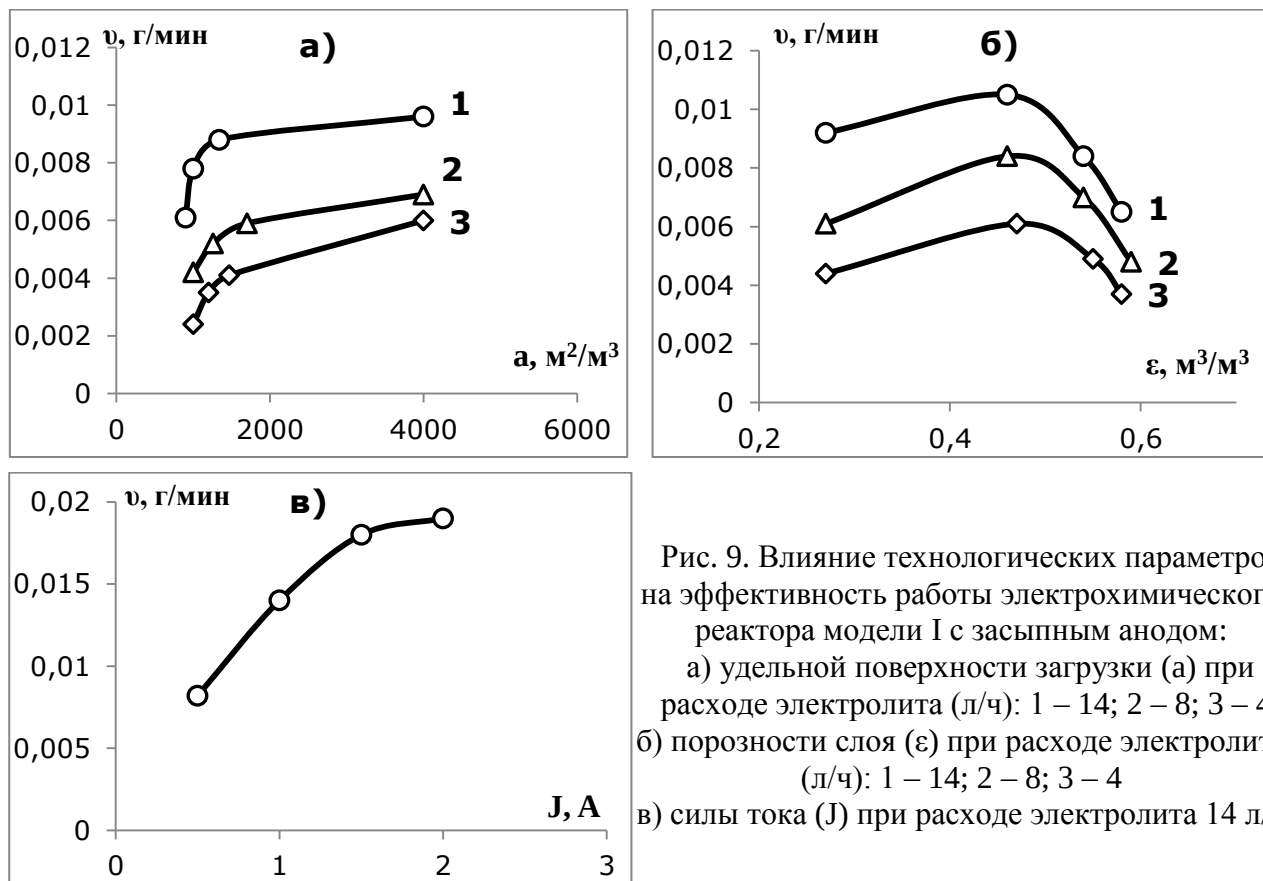


Рис. 9. Влияние технологических параметров на эффективность работы электрохимического реактора модели I с засыпным анодом:
 а) удельной поверхности загрузки (a) при расходе электролита (л/ч): 1 – 14; 2 – 8; 3 – 4;
 б) порозности слоя (ϵ) при расходе электролита (л/ч): 1 – 14; 2 – 8; 3 – 4
 в) силы тока (J) при расходе электролита 14 л/ч

При сравнении эффективности работы различных моделей электрохимических реакторов: с электродом осевого поля, электродом радиального поля и с коаксиально расположенными электродами установлено, что наибольшую производительность обеспечивает применение реактора с электродом осевого поля.

Пятая глава посвящена синтезу магнитной жидкости с магнетитом, полученным разработанным электрохимическим способом.

В процессе синтеза магнитной жидкости с целью повышения намагниченности насыщения водная суспензия магнетита была обработана в различных электромагнитных аппаратах. В качестве стабилизатора коллоидной системы выбрана олеиновая кислота, способная хемосорбироваться на поверхности магнетита.

Получение магнитной жидкости на основе керосина происходило по стадиям, указанным на рис. 10.

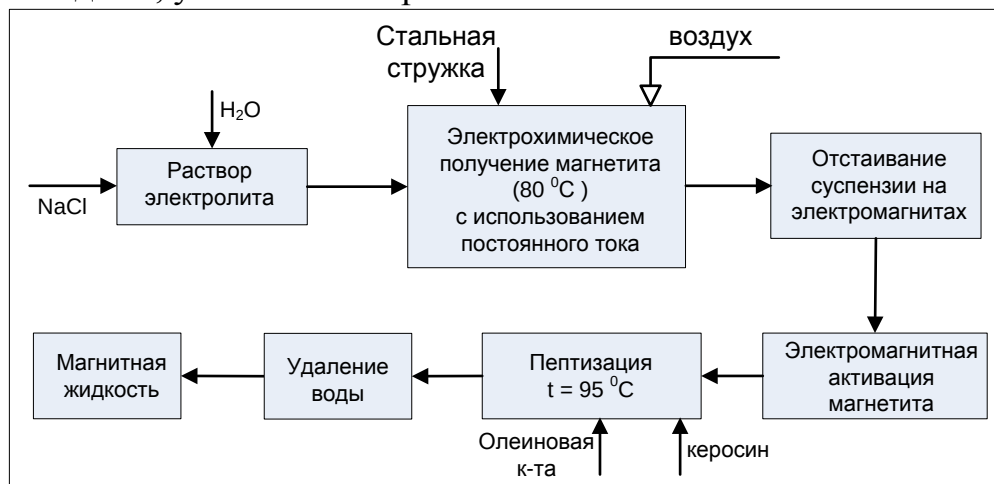


Рис. 10. Блок-схема получения магнитной жидкости на основе керосина с магнитной фазой, полученной электрохимическим способом

Свойства полученных магнитных жидкостей представлены в табл. 1. Магнитные жидкости, полученные электрохимическим способом, не уступают по своим магнитным характеристикам промышленным магнитным жидкостям, полученным химической конденсацией, и являются пригодными для использования в процессе очистки воды от нефтепродуктов, где намагниченность насыщения должна быть не менее 10 кА/м.

Таблица 1

Характеристика полученных магнитных жидкостей

№ образца	Жидкость -носитель	Стабильность, сутки	Плотность, кг/м ³	Объемная доля магнетита, %	I _s , кА/м
МЖХ-1	керосин	704	933	4,8	10,3
МЖХ-2	керосин	720	985	6,4	11,4
МЖЭ-3	керосин	712	987	6,0	11,2
МЖЭ-4	керосин	716	970	5,4	10,6
МЖ-5	керосин	-	937	5,1	11,6

МЖХ-1,2 – магнитные жидкости на основе керосина с магнитной фазой, полученной химическим способом с использованием железосодержащих отходов (ЖСО); МЖЭ-3,4 – магнитные жидкости на основе керосина с магнетитом, полученным электрохимическим способом; МЖ-5 – промышленные магнитные жидкости на основе керосина, полученные химической конденсацией из реактивного сырья.

Шестая глава посвящена изучению эффективности применения магнитных жидкостей на основе керосина с магнетитом, полученным электрохимическим способом, для удаления нефтепродуктов (НП) с поверхности воды. Исследования проводились совместно с Ивановским государственным энергетическим университетом на кафедре электромеханики на лабораторной установке.

Смешение НП с магнитной жидкостью осуществлялось путем разлива МЖ или ее распылением. Для диффузии МЖ в НП давалась выдержка различной продолжительности. Смесь НП и МЖ под действием магнитного поля втягивалась в зазор магнитосборника (МС) и откачивалась оттуда насосом в емкость. В качестве НП использовались веретенное масло и сырая нефть высотой слоя до 9 мм. Объем вводимой МЖ производился из его отношения к объему НП, который следовало собрать, как 1:10.

Из полученных данных следует, что магнитная жидкость на основе керосина с магнетитом, полученным электрохимическим способом, пригодна для использования при очистке воды от нефтепродуктов при эффективности сбора 95%; время выдержки до сбора смеси НП с МЖ при толщине слоя до 9 мм составляет от 3 до 7 минут.

Разработана лабораторная установка, моделирующая работу промышленной нефтеловушки при использовании магнитной жидкости с устройством для непрерывного сбора ОНП. Сбор НП происходил при вращении полого барабана, внутренняя поверхность которого покрыта постоянными магнитами. Для высоты слоя НП до 10 мм наиболее приемлемыми параметрами очистки являются – соотношение МЖ:НП=1:7, время выдержки после нанесения МЖ – 10 минут, скорость вращения барабана – 30 об/мин. Эффективность очистки достигает 96%. Концентрация НП в

очищенной воде – не более 8 мг/дм³ по сравнению с промышленными нефтеловушками 50-70 мг/дм³ и флотаторами – 20-30 мг/дм³.

На основании проведенной работы составлены технологические рекомендации для проектирования установки для получения магнитной жидкости на основе керосина, а также ТУ на магнитную жидкость. По разработанным чертежам ООО «ФЕРОС» изготовлена опытно-промышленная нефтеловушка, высокая эффективность которой подтверждена актом испытаний.

Экономический эффект разработанной технологии электрохимического получения магнетита для 10 тонн МЖ в год по сравнению с химической конденсацией из железосодержащих отходов составляет 2 184 тыс. руб.

ОСНОВНЫЕ ИТОГИ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Исследовано анодное растворение углеродистой стали (Ст3) в условиях, обеспечивающих получение магнетита. Установлено, что в низкоконцентрированных (0,2 - 1 %) растворах хлорида натрия растворение стали протекает со смешанным диффузионно-кинетическим контролем скорости процесса.
2. Методами рентгеновской дифрактометрии, электронной микроскопии и Мёссбауэровской спектроскопии установлено, что при электрохимическом способе получения образуются магнитные частицы, соответствующие дисперсному магнетиту (Fe_3O_4) со средним размером 13 нм.
3. Изучено влияние параметров электрохимического процесса на скорость анодного растворения стали Ст3 и магнитные свойства получаемого магнетита. Установлено, что намагниченность насыщения образующегося магнетита снижается с ростом концентрации хлорида натрия, плотности тока и с уменьшением температуры раствора электролита. Определены условия электрохимического получения высокодисперсного магнетита: концентрация раствора хлорида натрия 0,3-0,4%, анодная плотность тока – 1,5-2 А/дм², температура раствора – 75-80 °С.
4. Проведены исследования процесса получения магнетита при замене листового анода на металлическую стружку. Установлено, что величина поляризующего тока и равномерность работы стружечного засыпного электрода определяются геометрическими характеристиками электрода – долей площади поперечного сечения твердой и жидкой фазы (пористостью слоя) и внутренней поверхностью пор в единице объема электрода (удельной поверхностью засыпки). Величина предпочтительной порозности засыпного слоя составляет 0,45 – 0,55, при этом наблюдается наибольшая скорость растворения стальной стружки.
5. Синтезированы магнитные жидкости на основе керосина с магнитной фазой, полученной электрохимическим способом, которые по свойствам не уступают промышленным магнитным жидкостям, полученным химической конденсацией. Полученные магнитные жидкости могут использоваться для очистки воды от нефтепродуктов.
6. Созданы и испытаны лабораторные нефтеловушки для удаления нефтепродуктов с поверхности воды, эффективность которых составляет более 94 %. На основании разработанных технологических рекомендаций ООО «ФЕРОС» (г. Ярославль) изготовлена опытно-промышленная

нефтеловушка, высокая эффективность которой подтверждена актом испытаний.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. Ерехинская (Бажанова), А. Г. Электрохимический способ получения магнитной жидкости для очистки воды от нефтепродуктов. / А. Г. Ерехинская, В. М. Макаров, С. З. Калаева // Проблемы региональной экологии. – 2010. – № 4 – С. 92-94.
2. Бажанова, А. Г. Электрохимический способ получения наночастиц магнетита из железосодержащих отходов / А. Г. Бажанова, В. М. Макаров, С. З. Калаева, И. Н. Захарова, А. М. Шипилин, М. А. Шипилин // Экология и промышленность России. – 2009. – №9. – С. 16-17.
3. Бажанова, А. Г. Определение характера функциональных групп на поверхности магнетита / А. Г. Бажанова, В. М. Макаров, С. З. Калаева // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. - № 10. – С. 151-152.
4. Бажанова, А. Г. Утилизация омагниченного нефтепродукта как модифицирующей добавки в битумный материал / А. Г. Бажанова, В. М. Макаров, С. З. Калаева, О. П. Филиппова, А. М. Сыроварова // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. - № 10. – С. 146-148.
5. Ерехинская (Бажанова), А. Г. Переработка железосодержащих отходов с получением наночастиц для изготовления магнитной жидкости / А. Г. Ерехинская, В. М. Макаров, С. З. Калаева, И. Н. Захарова, А. М. Шипилин, Ю. И. Страдомский, Н. А. Морозов, А. М. Бегунов, Н. И. Воронина // Нанотехника. – 2007.- № 11.- С. 66-69.
6. Ерехинская (Бажанова), А. Г. Нанотехнология получения магнитных жидкостей из железосодержащих отходов / А. Г. Ерехинская, В. М. Макаров, С. З. Калаева // Нанотехника. – 2008. - №3(15). – С. 80-82.
7. Ерехинская (Бажанова), А. Г. Магнитные жидкости из отходов производства / А. Г. Ерехинская, В. М. Макаров, С. З. Калаева, И. Н. Захарова, А. М. Шипилин, А. М. Бегунов, Н. И. Воронина // Экология и промышленность России.- 2007. – № 7 – С. 8-9.
8. Ерехинская (Бажанова), А. Г. Синтез и применение магнитных жидкостей из железосодержащих отходов на основе керосина / А. Г. Ерехинская, В. М. Макаров, С. З. Калаева, И. Н. Захарова, А. М. Шипилин // Известия Тульского государственного университета. Науки о Земле. – 2007.- Вып. 1. – С. 76-79.
9. Ерехинская (Бажанова), А. Г. Исследование эффективности сбора нефтепродуктов с поверхности воды с помощью магнитной жидкости из отходов / А. Г. Ерехинская, В. М. Макаров, С. З. Калаева, И. Н. Захарова, А. М. Шипилин, Ю. И. Страдомский, Н. А. Морозов // Известия Тульского государственного университета. Экология и рациональное природопользование. – 2006.- Вып. 8.- С. 237-239.
10. Пат. № 2363064 РФ МПК⁷: Н 01 F 1/28. Способ получения магнитной жидкости / Ерехинская (Бажанова) А. Г., Макаров В. М., Шипилин А. М., Захарова И. Н., Калаева С. З., Бажанов Н. Н., Шипилин М. А. - № 2008102680; опубл. 27.07.2009, Бюл. № 21.

11. Ерехинская (Бажанова), А. Г. Магнитные жидкости из железосодержащих отходов / А. Г. Ерехинская, В. М. Макаров, С. З. Калаева, И. Н. Захарова, А. М. Шипилин // XII Международная Плесская конференция по магнитным жидкостям: Сб. научн. тр. – Плес, 2006. – С. 32-35.
12. Ерехинская (Бажанова), А. Г. Утилизация железосодержащих отходов производства для синтеза магнитных жидкостей / А. Г. Ерехинская, С. З. Калаева, О. В. Ладыгина // XIII Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современная техника и технология»: Труды в 3-х томах – Томск, 2007. – Т. 3. – С. 109-111.
13. Ерехинская (Бажанова), А. Г. Переработка железосодержащих отходов в магнитные жидкости / А. Г. Ерехинская, В. М. Макаров, С. З. Калаева, И. Н. Захарова, А. М. Шипилин // 3-я Международная конф. По проблемам горной промышленности, строительства и энергетики: матер. конф. – Тула, 2007. – С. 422-424.
14. Ерехинская (Бажанова), А. Г. Электрохимический способ получения магнитной жидкости для очистки воды от нефтепродуктов / А. Г. Ерехинская, В. М. Макаров, С. З. Калаева // Высокие технологии в экологии: труды 11-й Международной научно-практической конференции. – Воронеж, 2008. – С. 180-182.
15. Ерехинская (Бажанова), А. Г. Исследование процесса сбора нефтепродуктов с поверхности воды с помощью магнитной жидкости из отходов / А. Г. Ерехинская, В. М. Макаров, С. З. Калаева, А. М. Шипилин // XIV Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современная техника и технология»: Труды в 3-х томах – Томск, 2008. – Т. 3. – С. 219-221.
16. Ерехинская (Бажанова), А. Г. Электрохимический способ получения наночастиц магнетита из железосодержащих отходов для синтеза магнитных жидкостей / А. Г. Ерехинская, В. М. Макаров, С. З. Калаева, А. М. Шипилин, М. А. Шипилин // XIII Международная Плесская конференция по нанодисперсным магнитным жидкостям: Сб. научн. тр. – Плес, 2008. – С. 50-54.
17. Ерехинская (Бажанова), А. Г. Мессбауэровские исследования магнитных жидкостей / А. Г. Бажанова, В. М. Макаров, С. З. Калаева, И. Н. Захарова, А. М. Шипилин, М. А. Шипилин, С. В. Васильев, В. С. Русаков // XIII Международная Плесская конференция по нанодисперсным магнитным жидкостям: Сб. научн. тр. – Плес, 2008. – С. 57-61.

Автор выражает глубокую благодарность доктору технических наук, профессору кафедры «Охрана труда и природы» ГОУ ВПО «Ярославский государственный технический университет» **Макарову Владимиру Михайловичу** за помощь, оказанную при выполнении работы и полезное обсуждение ее результатов.