



## ПОЛУЧЕНИЕ МАГНЕТИТА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

**С. З. Калаева, Н. Л. Маркелова, В. М. Макаров**

Калаева С.З., канд. техн. наук, доцент; Маркелова Н.Л., канд. техн. наук, доцент  
Кафедра «Охрана труда и природы», Ярославский государственный технический университет, Московский пр., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023  
E-mail: kalaevasz@ystu.ru, gurylevanl@ystu.ru

Макаров В.М., д-р техн. наук, профессор,  
ООО «Домен», ул. Индустриальная, 2, лит. А, оф. 24, д. Кузнечиха (Кузнечихинский С.О.), Ярославский район, Ярославская область, Российская Федерация, 150510  
E-mail: makarovvm@ystu.ru

### **Ключевые слова:**

магнетит, металлургическая пыль, отход техуглерода, осадок станции обезжелезивания воды, магнитная жидкость

На основании анализа литературных данных определено, что в результате расширения направлений применения магнитной жидкости требуется все больше магнетита для её получения. Наиболее распространенный способ получения магнетита химической конденсацией делает магнитную жидкость весьма дорогостоящей: один литр из химически чистых компонентов реализуется по стоимости, превышающей сорок тысяч рублей. Для её удешевления предложены способы высокотемпературного восстановления железосодержащих отходов (ЖСО) до магнетита. В качестве ЖСО возможно использование металлургической пыли, уловленной электрофильтрами, а восстановителем могут служить отходы активированного угля и технического углерода (сажи), коды которых включены в Федеральный классификационный каталог отходов (ФККО) и отражают значительное количество их образования. После смешения железосодержащих отходов, отходов активированного угля и технического углерода они подвергаются постепенному нагреву до температуры 900 °С. Указанные условия создают возможность появления ионов двухвалентного железа, которые, занимая вакантные места в кристаллической решетке оксида железа (III), способствуют образованию магнетита. Он идентифицирован рентгенографически и оценен показателем намагниченности насыщения по сравнению с природным магнетитом, который оказался по этому показателю практически идентичен. Полученные магнетиты растворялись в соляной кислоте и пересаживались гидроксидом аммония. Повторные определения намагниченности насыщения по своему уровню не показали различия. В суспензию магнетита при нагреве и перемешивании вводился диспергатор в виде олеиновой кислоты и дисперсионная среда – керосин. Намагниченность насыщения и стабильность полученной магнитной жидкости удовлетворяли условиям её применения для очистки воды от разлива нефти и нефтепродуктов.



## Введение

Потенциальная потребность в магнитной жидкости (МЖ), а следовательно, и в магнетите связана в первую очередь с её эффективностью при удалении нефти и нефтепродуктов с поверхности все более загрязняющихся ими водоемов [1-6]. Весьма продуктивным является использование магнитной жидкости для сепарации смеси материалов с различной плотностью, поскольку МЖ увеличивает свою плотность при увеличении напряженности внешнего магнитного поля [7, 8]. МЖ находит применение в амортизаторах автомобильной промышленности; замена обычных масел на магнитную жидкость на основе масла обеспечивает более комфортную езду при наличии неровностей на дороге за счет снижения амплитуды движения колес в вертикальной плоскости [9, 10]. Широкое распространение получили магнитожидкостные герметизаторы, которые являются наиболее распространенным техническим устройством с МЖ, которая удерживается в области сильного магнитного поля и образует жидкостную пробку, разделяющую два объема с разными средами или давлениями. Наиболее часто магнитожидкостные герметизаторы используются для разделения газовых сред или газовой среды и вакуума [11, 12]. С целью экономии используемой магнитной жидкости предпринимались попытки её регенерации [13], однако это требовало создание сильных магнитных полей и было связано с не всегда преодолимыми технологическими трудностями. Поэтому, например, уловленные омагниченные нефтепродукты нашли применение в качестве комплексного ингредиента резиновых смесей [14, 15]. Находит применение магнетит и для приготовления магнитных жидкостей на основе лечебных субстанций – декстране, растворе пенициллина и ряда других с целью доставки их под действием постоянного магнита в зону поражения [16, 17].

Столь широкие возможности применения магнитной жидкости ограничиваются её высокой стоимостью (около 40 тыс. руб. за 1 дм<sup>3</sup>). Поиск дешевого исходного сырья для получения магнетита, составляющего основу стоимости магнитной жидкости, представляется весьма актуальной задачей [18].

В настоящей статье предлагается один из вариантов её решения путем замены способа получения магнетита химической конденсацией солей двух- и трехвалентного железа на термовосстановление с углеродом оксида трехвалентного железа, содержащегося в отходах.

## Методика эксперимента

Для получения магнетита в бисерной мельнице готовится композит: металлургическая пыль с электрофильтров (таблица 1), восстановитель и карбонат натрия в соотношении 1 : 0,5 : 0,3.



Таблица 1. Состав металлургической пыли

№ п/п	Наименование компонента	Результат измерения	Относительная погрешность при $P=0,95$	Методика измерения
1	Железо общее, %	56,000	$\pm 22,000$	ПНДФ 16.3.24-2000
2	Массовая доля влаги, %	0,630	$\pm 0,120$	ПНДФ 16.1:2.2:2.3:3:52-08
3	Медь, %	0,123	$\pm 0,040$	ПНДФ 16.3.24-2000
4	Нефтепродукты, %	0,080	$\pm 0,170$	ПНДФ 16.1:2.2:2.3:3:64-10
5	pH, ед. pH	11,30	$\pm 0,100$	ПНДФ 16.2:2.2:2.3:3:33-02
6	Хром, %	0,110	$\pm 0,020$	ПНДФ 16.3.24-2000
7	Цинк, %	18,800	$\pm 4,100$	ПНДФ 16.3.24-2000
8	Отсев на сите с ячейкой 63 мкм, %	1,500	$\pm 0,200$	-

Восстановитель – отходы активированного угля и отходы технического углерода из ФККО – Федерального классификационного каталога отходов. Карбонат натрия создает при последующем прокаливании инертную среду в виде углекислого газа. Время перемешивания 20 минут. Полученный композит загружается во вращающуюся трехзонную прокалочную печь: 1-я зона – нагрев до температуры не менее 900 °С; 2-я зона - выдержка при достигнутой температуре не менее одного часа; 3-я зона – охлаждение.

Оксид трехвалентного железа  $Fe_2O_3$  сохраняет кристаллическую структуру до 1565 °С, что на 26° выше температуры плавления железа (1539 °С). Он может выступать в качестве растворителя при образовании твердых растворов внедрения. При этом атомы растворенного вещества (в данном случае – углерода) могут располагаться в глубине кристаллической решетки (объемная диффузия), вдоль граней кристалла (с внутренней стороны) и вдоль граней кристалла с внешней стороны (поверхностная диффузия).

Малые атомные радиусы металлоида (для углерода 0,077 нм) по сравнению с атомными радиусами железа (0,126 нм) и кратчайшим расстоянием между ядрами соседних атомов 0,249 нм с ионным типом химических связей позволяют образоваться твердому раствору.

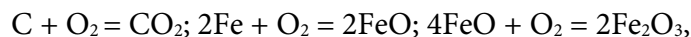
$Fe_2O_3$ , составляющий основную часть металлургической пыли, имеет гамма-модификацию, кристаллизуется в кубической решетке с параметром  $a=0,832$  нм и обладает ферромагнитными свойствами. При высокотемпературном воздействии на композит и наличии восстановительной среды возможно появление магнетита  $Fe_3O_4$  ( $Fe_2O_3 \cdot FeO$ ), который также образует с  $Fe_2O_3$  твердые растворы.

### Результаты и их обсуждение

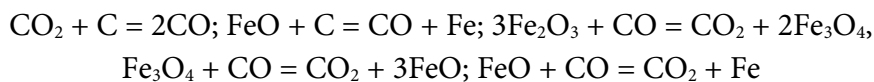
Предполагается, что в результате описанного механизма процессов диффузии атомов углерода в кристаллическую решетку  $Fe_2O_3$ , имеющую плотную гранцентрированную упаковку отрицательных кислородных ионов, между которыми образуются октаэдрические и тетраэдрические промежутки, создаются благоприятные условия для протекания следующих реакций:



окисления:



восстановления:



Из представленных реакций видно, что в результате окислительно-восстановительных процессов обеспечивается возможность получения магнетита.

Полученные образцы были подвергнуты рентгенографическим исследованиям с помощью настольного порошкового дифрактометра Bruker «DZ Phaser» с кобальтовым анодом. Результаты идентификации магнетита, полученного при прокаливании металлургической пыли и активированного угля с карбонатом натрия, представлены в таблице 2.

**Таблица 2.** Результаты дифрактометрического исследования прокаленной смеси металлургической пыли и активированного угля

№ п/п	Градус на оси абсцисс	Вещество	Химическая формула	Относительная высота пиков рентгенограммы
1	32,400	Гематит	$\alpha \cdot Fe_2O_3$	11,29
2	35,410	Магнетит, гематит	$Fe_3O_4; \alpha \cdot Fe_2O_3$	30,98
3	41,656	Магнетит, гематит	$Fe_3O_4; \alpha \cdot Fe_2O_3$	100,00
4	50,700	Магнетит, гематит	$Fe_3O_4; \alpha \cdot Fe_2O_3$	19,41
5	63,720	Магнетит, гематит	$Fe_3O_4; \alpha \cdot Fe_2O_3$	14,13
6	67,820	Магнетит, гематит	$Fe_3O_4; \alpha \cdot Fe_2O_3$	15,78
7	74,800	Магнетит, гематит	$Fe_3O_4; \alpha \cdot Fe_2O_3$	25,09

Из таблицы 2 видно, что прошло восстановление оксида железа до магнетита, а имеется некоторая часть неферромагнитной фазы  $\alpha \cdot Fe_2O_3$ . Однако данные по намагниченности насыщения, представленные в таблице 3, показали величину этого показателя лишь немного ниже, чем у природного магнетита, что говорит о значительном преобладании фазы  $Fe_3O_4$ .

**Таблица 3.** Намагниченность насыщения образца, полученного восстановлением металлургической пыли активированным углем

Виды образцов для испытания	Образец из природного магнетита	Образцы, отобранные из одной партии магнетитсодержащей композиции				
		1	2	3	4	5
Намагниченность насыщения, кА/м	406,80	396,50	398,20	386,40	389,30	392,20

Результаты дифрактометрического исследования образца, полученного прокаливанием смеси металлургической пыли и отходов технического углерода с карбонатом натрия, приведенные в таблице 4, показывают наличие только фазы  $Fe_3O_4$ .

**Таблица 4.** Результаты дифрактометрического исследования прокаленной смеси металлургической пыли и отхода технического углерода

№ п/п	Градус на оси абсцисс	Вещество	Химическая формула	Относительная высота пиков рентгенограммы
1	17,962	Магнетит	$Fe_3O_4$	9,91
2	29,579	Магнетит	$Fe_3O_4$	28,54
3	34,842	Магнетит	$Fe_3O_4$	100,00
4	36,452	Магнетит	$Fe_3O_4$	7,88
5	42,321	Магнетит	$Fe_3O_4$	22,11
6	52,500	Магнетит	$Fe_3O_4$	6,87
7	55,958	Магнетит	$Fe_3O_4$	25,41
8	61,442	Магнетит	$Fe_3O_4$	29,35
9	72,650	Магнетит	$Fe_3O_4$	3,99

Также снят мёссбауэровский спектр. Ядрам железа, находящимся в октаэдрическом положении, соответствует секстет с параметрами эффективного магнитного поля 36,8 кА/м, изомерным сдвигом 0,64 мм/с; в тетраэдрическом – 39,2 кА/м и 0,32 мм/с. Соответственно, значение изомерного сдвига отражает валентность железа, откуда следует, что в октаэдрическом положении находятся ионы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ .

Большая полнота восстановления оксида трехвалентного железа до магнетита в этом случае связана, очевидно, с тем, что нанометровые частицы металлургической пыли контактируют с нанометровыми частицами технического углерода, обеспечивая большую поверхность взаимодействия. По результатам, приведенным в таблице 5, видно, что в этом случае намагниченность насыщения даже несколько превышает этот показатель для природного магнетита.

**Таблица 5.** Намагниченность насыщения образца, полученного восстановлением металлургической пыли отходом технического углерода

Виды образцов для испытаний	Образцы, отобранные из одной партии магнетитсодержащей композиции				
	1	2	3	4	5
Намагниченность насыщения, кА/м	400,20	401,13	405,20	407,10	402,30

С образцами магнетита обоих типов была приготовлена магнитная жидкость. Для этого они растворялись в соляной кислоте с отфильтрованием некоторого нерастворимого осадка и переосаждались аммиачной водой. Промытая до pH=8-9 суспензия смешивалась при температуре 95 °С с олеиновой кислотой и жидкостью-носителем, в качестве которой в данном случае был керосин (рис. 1). Характеристика полученной магнитной жидкости приведена в таблице 6.

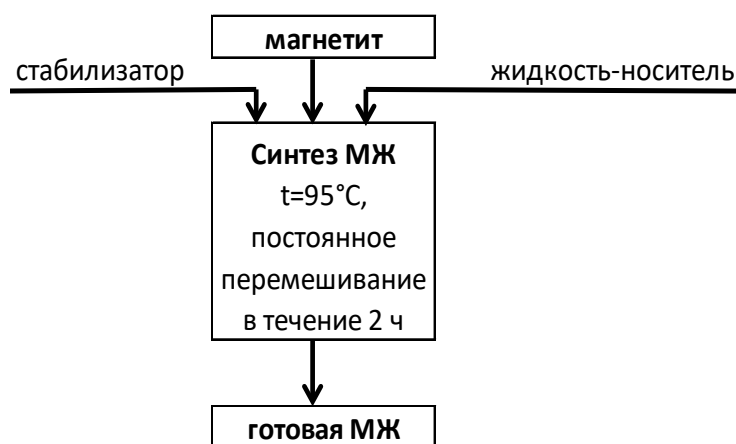


Рис. 1. Блок-схема синтеза магнитной жидкости

Таблица 6. Характеристики МЖ

№ образца	Восстановитель	Жидкость-носитель	Объемная доля магнетита, %	Намагниченность насыщения, кА/м
МЖ-1	Активированный уголь	Керосин	5,10	15,6
МЖ-2	Отход технического углерода	Керосин	6,00	16,81

Магнитные жидкости с такой величиной намагниченности насыщения вполне пригодны для очистки поверхности воды от загрязнений нефтью и нефтепродуктами.

### Литература

1. Морозов Н.А., Казаков Ю.Б. Нанодисперсные магнитные жидкости в технике и технологиях. Иваново: ИГЭУ, 2011. 264 с.
2. Gordeev V.A., Maslov G.V., Okhulkov S.N., Osmekhin A.N. On Developing a Magneto-rheological Transformer That Operates in Orthogonal Magnetic Fields. *Journal of Machinery Manufacture and Reliability*. 2014. V. 43. N 2. P. 99–103. DOI: 10.3103/S105261881402006X
3. Беляев Е.С., Ермолаев А.И., Титов Е.Ю., Тумаков С.Ф. Магнитореологические жидкости: технологии создания и применение: монография. Под ред. А.С. Плехова. Нижний Новгород: Нижегород. гос. техн. ун-т им. Р.Е. Алексеева, 2017. 94 с.
4. Хоанг Ч.Т., Юрмазова Т.А., Вайтулевич Е.А. Магнетит с модифицированной поверхностью для водочистки. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2019. Т. 330. № 8. С. 163-172. DOI: 10.18799/24131830/2019/8/2222
5. Лебедев А.В., Лысенко С.Н., Гилеев В.Г. Магнитная жидкость, стабилизированная полиметилсилоксаном, остается жидкой без несущей среды. *Коллоидный журнал*. 2020. Т. 82. № 3. С. 339-345. DOI: 10.31857/S0023291220030064
6. Pshenichnikov A.F., Elfimova E.A., Ivanov A.O. Magnetophoresis, Sedimentation, and Diffusion of Particles in Concentrated Magnetic Fluids. *Journal of Chemical Physics*. 2011. V. 134. N 18. P. 184508 DOI: 10.1063/1.3586806
7. Антоненко Т.С., Брик А.Б., Пономар В.П., Дудченко Н.А. Преобразование слабомагнитных минералов (гематит, гетит) в магнетит в водной среде солей железа (II). *Мінералогічний журнал*. 2018. Т. 40. № 2(196). С. 36-44. DOI: 10.15407/mineraljournal.40.02.036
8. Калаева С.З., Макаров В.М., Шипилин М.А., Бажанова А.Г., Захарова И.Н., Яманин И.А., Ершова А.Н. Синтез и применение магнитной жидкости. *Сб. науч. трудов Всерос. науч. конф. «Физико-*



- химические и прикладные проблемы магнитных дисперсных наносистем». 14-17 сентября 2009 г. Ставрополь: СГУ, 2009. С. 7-10.*
9. **Албагачиев А.Ю., Данилов В.Д.** Магнитная жидкость в режиме гидродинамической смазки сферических поверхностей. *Вестник Брянского государственного технического университета*. 2016. № 3(51). С. 90-93. DOI: 10.12737/22017
  10. **Казаков Ю.Б., Страдомский Ю.И., Морозов Н.А., Перминов С.М.** Герметизаторы на основе нанодисперсных магнитных жидкостей и их моделирование. Под общ. ред. Ю.Б. Казакова. Иваново: ИГЭУ, 2010. 180 с.
  11. **Морозов Н.А., Казаков Ю.Б.** Нанодисперсные магнитные жидкости в технике и технологиях. Иваново: ИГЭУ, 2011. 264 с.
  12. **Пшеничников А.Ф., Лебедев А.В., Радионов А.В., Ефремов Д.В.** Магнитная жидкость для работы в сильных градиентных полях. *Коллоидный журнал*. 2015. Т. 77. № 2. С. 207-213. DOI: 10.7868/S0023291215020159
  13. **Курбатов А.А., Морозов Н.А., Страдомский Ю.И., Щелькалов Ю.Я.** Моделирование процесса регенерации магнитной жидкости из омагниченных нефтепродуктов. *Вестник ИГЭУ*. 2003. Вып. 1. С. 26-30.
  14. **Соловьева О.Ю., Калаева С.З., Макаров В.М., Коротаева Т.А., Ершова А.Н.** Утилизация омагниченных нефтепродуктов в резиновых смесях и резинах. *Экология и промышленность России*. 2010. № 12. С. 22-23.
  15. **Makarov V.M., Kalaeva S.Z., Markelova N.L., Tyukina L.A., Dubov A.Y.** Production of nanodisperse magnetite for polymer compositions to be used for various purposes. *Magneto hydrodynamics*. 2018. V. 54. N 1-2. С. 141-145. DOI: 10.22364/mhd.54.1-2.25
  16. **Ершова А.Н., Калаева С.З., Макаров В.М., Захарова И.Н., Гуцин А.Г., Шипилин М.А., Шипилин А.М.** Получение магнитных жидкостей для медицинских технологий. *Сб. науч. тр. 14-й Международ. Плесской конф. по нанодисперсным магнитным жидкостям*. Плес, 7-10 сентября 2010 г. С. 270-273.
  17. **Калаева С.З., Ершова А.Н., Гуцин А.Г., Макаров В.М.** Новые способы получения магнитных жидкостей для инновационных медицинских технологий. *Матер. XVI Международ. науч.-практ. конф. «Технологическое образование как фактор инновационного развития страны»*. 4-8 октября 2010 г. Ярославль: ЯГПУ им. К.Д. Ушинского, 2010. С. 276-277.
  18. **Makarov V.M., Kalaeva S.Z., Kruchina M.A., Markelova N.L., Zakharova I.N., Ezhov A.A., Shipilin A.M.** Production of magnetite-containing composite based on iron hydroxide from underground waters to synthesize magnetic fluids. *Magneto hydrodynamics*. 2018. V. 54. N 1-2. P. 137-140. DOI: 10.22364/mhd.54.1-2.24

*Поступила в редакцию 19 января 2021 г.*

*Принята к опубликованию 22 марта 2021 г.*