

УДК 537.6, 546.05

ФЕРРОМАГНИТНЫЕ ЖИДКОСТИ ДЛЯ ОЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ В МОРЯХ

Твердохлеб Артём Михайлович, Колягина Дарья Павловна,

Моисеева Вероника Юрьевна

ГБУ ДО ВСДЮТиЭ структурное подразделение «Кванториум»,

Волгоградская область, г. Волгоград

w_marika_w@mail.ru

Аннотация. Научно-исследовательская работа посвящена синтезу и исследованию нефтеочищающих свойств ферромагнитной жидкости. Были синтезированы и стабилизированы наночастицы магнетита методом химического соосаждения солей железа и на их основе получены коллоидные растворы ферромагнитной жидкости в керосине. Данная феррожидкость проявляет способность к эффективному очищению нефтяных загрязнений в морской воде.

Ключевые слова: магнетит; магнитные жидкости; очистка нефти.

Artem Tverdokhle, Darya Kolyagina, Veronika Moiseeva (Russia)

SYNTHESIS OF MAGNETIC LIQUIDS BASED ON IRON NANOPARTICLES

Abstract. The research work is devoted to the synthesis and study of the oil-refining properties of a ferromagnetic fluid. Magnetite nanoparticles were synthesized and stabilized by the method of chemical co-deposition of iron salts, and colloidal solutions of ferromagnetic liquid in kerosene were obtained on their basis. This ferrofluid exhibits the ability to effectively clean up oil pollution in sea water.

Keywords: magnetite; magnetic fluids; oil refining.

ВВЕДЕНИЕ

Вода занимает особое положение среди природных богатств Земли. Невозможно представить себе деятельность промышленных, сельскохозяйственных предприятий без использования воды, незаменима она и в бытовой жизни человека. Вода необходима всем: людям, животным, растениям. Для кого-то она является средой обитания. Человеческая деятельность часто вредит окружающей среде, и загрязнения водоемов не является исключением. Создавая новые способы улучшения своей жизни, люди приносят в жертву привычную и благоприятную жизнь других обитателей Земли – растений и животных.

Основными источниками загрязнения и засорения водоемов являются недостаточно очищенные сточные воды предприятий, до 16 млн. тонн нефти в год попадает в воду по халатности человека.

Мы хотим уделить особое внимание загрязнению вод, поскольку от их чистоты непосредственно зависит здоровье людей и качество их жизни.

Одним из самых развивающихся направлений прогрессивной науки считается нанохимия магнитных материалов. Проявление магнетизма известно человечеству с давних пор, впрочем, как раз магнитный феномен нанообъектов в данный момент – один из самых обсуждаемых в научных журналах, а тем более магнитные жидкости (МЖ). Благодаря уникальному набору физических свойств, управляемых магнитным полем, магнитные жидкости обнаружили обширное использование во всевозможных областях техники, медицины и экологии: для уплотнения валов и поршней, для вечной «смазки», для лечения и диагностики заболеваний, для обогащения нужных ископаемых и для сбора нефти. На сегодняшний день огромный интерес для исследователей представляет очистка сточных вод от нефтепродуктов с помощью магнитных жидкостей. В связи с этим, синтез магнитных жидкостей, и изучение ее качеств на вероятность очистки сточных вод, считается актуальной задачей.

Цель работы – синтез магнитной жидкости из солей железа и изучение ее нефтечищающих свойств на примере морской воды.

Для достижения данной цели необходимо было решить **ряд задач:**

1. произвести обзор научной литературы и патентной документации по данной тематике;
2. осуществить синтез магнетита методом химического соосаждения солей железа и получить коллоидный раствор магнитной жидкости;
3. изучить свойства полученной магнитной жидкости: ее способности смешивания с нефтью и удаления пятен с поверхности воды.

Актуальность полученных результатов.

Нами были синтезированы наночастицы магнетита методом химического соосаждения твердой фазы из растворов солей железа (II) и (III). Наночастицы магнетита Fe_3O_4 имеют широкий спектр применения – от магнитного разделения универсальных технических сред до приготовления материалов для биомедицины.

Методы исследования:

работа с научной литературой (книги, статьи), статистической и справочной информацией; отбор и анализ актуальной информации; химическая конденсация магнетита; изготовление магнитной жидкости; очистка морей нефтяными загрязнениями.

АНАЛИЗ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ТЕМЕ ПРОЕКТА, ОБЗОР СУЩЕСТВУЮЩИХ РЕШЕНИЙ, ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как известно, магнитная жидкость состоит из дисперсной твердой магнитной фазы, дисперсионной среды и стабилизатора. Свойства магнитной жидкости определяются совокупностью характеристик, входящих в нее компонентов, варьируя которые, можно довольно в широких пределах изменять свойства МЖ. Магнитные наночастицы вследствие малости их размеров (5–15 нм) находятся в постоянном броуновском движении, что обеспечивает устойчивость к оседанию магнитных наночастиц и их равномерное распределение по объему жидкости. Для пространственной устойчивости коллоидных систем от слипания (агрегации) на основе магнитных частиц необходимо, чтобы сближение частиц вызывало появление сил отталкивания между ними. Это может достигаться двумя способами: либо путем введения в МЖ определенного количества стабилизатора ПАВ, либо за счет использования ионной жидкости в качестве несущей. Часто в качестве классического стабилизатора для магнитных жидкостей используется олеиновая кислота.

Своеобразие магнитной жидкости заключается в сочетании высокой текучести и намагниченности – в десятки тысяч раз большей, чем у обычных жидкостей, так как каждая наночастица представляет собой постоянный магнит. Под действием теплового движения частицы перемещаются беспорядочно, а под действием магнитного поля происходит ориентация магнитных моментов частиц, при этом изменяются реологические свойства золя. Такое поведение может позволить применять магнитную жидкость в прикладных задачах.

На сегодняшний день изучению синтеза магнитной жидкости и применению ее в различных областях медицины и техники посвящено много научных работ [1-4].

Важной областью применения магнитной жидкости является экологическая промышленность. Магнитную жидкость можно применять для сбора нефтепродуктов. Огромный интерес для исследователей представляет

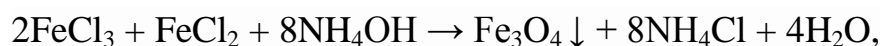
очистка сточных вод от нефтепродуктов с помощью магнитных жидкостей. В основе процесса лежит принцип омагничивания нефтепродуктов путем добавления магнитной жидкости в сточные воды и последующего отделения омагниченных нефтепродуктов специальными магнитными системами.

Значимость работы заключается в возможности применения полученных результатов на практике для создания магнитных жидкостей, которые будут отвечать современным требованиям. По данной причине проделанная нами работа имеет актуальность на сегодняшний день.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

1. Синтез магнетита Fe₃O₄

Метод получения магнетита основан на реакции:



проводимой при нагревании. Полное осаждение образующихся частиц магнетита происходит только при достаточно большом, полуторакратном избытке осадителя. Таким образом, сущность метода химической конденсации магнетита заключается в его осаждении из солей железа (II) и (III) избыточным количеством раствора гидроксида аммония.

При проведении работ использовали исследовательское оборудование: вакуумный цилиндр, верхнеприводную мешалку, сушильный шкаф, лабораторные аналитические весы, нагревательную плиту, химическую посуду.

Для нас было важно изучить несколько способов получения магнетита и магнитных жидкостей. Нами были **выбраны 3 методики**:

с использованием хлорида железа (II), хлорида железа (III) и добавлением олеиновой кислоты и соляной кислоты [4];

сульфата железа(II), хлорида железа (III) и олеиновой кислоты [5];

сульфата железа(II), хлорида железа (III) и лимонной кислотой.

Ниже представлены методики проведения экспериментов [6].

Эксперимент А

Для выполнения первого эксперимента с хлоридом железа (II), хлоридом железа (III) и олеиновой кислотой первым делом необходимо сделать из Fe^{3+} - Fe^{2+} . Для этого приготовили 1М раствор FeCl_3 и добавили в него стальную вату до полного насыщения. Жидкость изменила свой цвет на зеленый, что означало, что мы получили FeCl_2 . Далее отфильтровали полученную смесь и разбавили дистиллированной водой до 300 мл. Собрали установку для дальнейшего синтеза магнетита (см. прил.1). Она состояла из: стакана 1 л, мешалки с верхним приводом, делительной воронки и нагревательной плитки. Слили два раствора солей железа и при быстром перемешивании (400об/мин) по каплям добавляли 100 мл 25% водного раствора аммиака. Полученная суспензия была черного цвета, что означало окисление ионов железа. После 2-ух часов перемешивания смеси и добавления по каплям аммиака, приготовили смесь, состоящую из 2,5 мл олеиновой кислоты, 3,3 мл воды и 1,6 мл аммиака. Полученный раствор добавили в нашу смесь. В данном случае у нас получилось, что олеиновая кислота на поверхности частиц магнетита образует мицеллы, тем самым обеспечивая стабилизацию и предотвращая их слипание. Дальше смесь перемешивали в течение 30 минут. Понижали рН среды до нейтральной, путем добавления соляной кислоты. После данных манипуляций выпал осадок магнетита. Отфильтровали данную смесь, промыли спиртом, откакуумировали и высушили в сушильном шкафу при 100°C до получения сухого магнетита в течение 2,5 часов [4].

Эксперимент В

Для выполнения второго эксперимента с использованием сульфата железа (II), хлорида железа (III) и олеиновой кислоты нами было выбрано две методики [5].

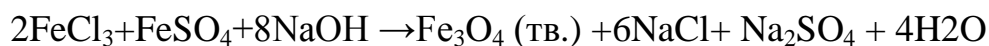
1. К 50 мл. 25%-ного водного раствора аммиака при интенсивном перемешивании приливали 80 мл водного раствора, содержащего 13г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 23 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Полученный черный осадок магнетита Fe_3O_4 промывали дистиллированной водой до нейтральной среды ($\text{pH} = 7$) и при нагревании

обрабатывали 2 мл олеиновой кислоты. Затем сушили в сушильном шкафу. Гидрофобизированный олеиновой кислотой Fe₃O₄ диспергировали в керосине.

2. К 80 мл водного раствора, содержащего 13 г FeSO₄ * 7H₂O и 23 г FeCl₃*6H₂O и 2,2 мл концентрированной соляной кислоты в 80 мл воды, при нагревании до 95 градусов и интенсивном перемешивании приливали 100 мл водного раствора, содержащего 8 г олеата натрия и 14 г гидроксида натрия. Осадок отделяли декантацией и промывали дистиллированной водой до pH=7 и диспергировали.

Эксперимент С

Собрали установку, состоящую из стакана, нагревательной плитки и верхнеприводной мешалки (прил.1). В стакан объемом 500 мл добавили 0,56 г FeSO₄*7H₂O, 1,08 г FeCl₃*6H₂O и 50 мл H₂O, перемешали на мешалке при 300 об/мин и нагревании до 60°C в течение 30 минут. При достижении нужной температуры скорость повысили до 1500 об/мин и влили в раствор 15 мл нагретого до 60°C 1,5 М NaOH для смещения уровня кислотности до pH=11. При этом наблюдалось почернение магнетита. Далее продолжали нагрев в течение 30 минут. Процесс синтеза можно описать следующей реакцией:



Для устранения низкой агрегативной устойчивости, через 30 минут непрерывного нагрева ввели 5г раствора лимонной кислоты, повысили температуру до 80°C и непрерывно перемешивали в течение 90 минут. После завершения синтеза, раствор промыли дистиллированной водой. Процедуру промывки повторяли до нейтрального pH. Высушили в сушильном шкафу при 150°C [6]. Получившийся порошок растирали в ступке до измельчения.

2. Синтез магнитной жидкости

Из готового магнетита.

Для получения магнитной жидкости необходимо смешать ее с керосином. Чтобы проверить, как себя будет вести магнетит в керосине, приготовили стандартную магнитную жидкость на основе готовых наночастиц магнетита.

Взяли 5г готового порошка и 5г аммиака, при нагревании 60°C добавили 3,5 г олеиновой кислоты. После чего стабилизировали до pH 6-7 с помощью соляной кислоты (HCl). Далее нагревали нашу смесь в течение 30 минут, после чего отделили магнетит от воды и высушили. Когда магнетит превратился в порошок, смешали ее с керосином и, постепенно нагревая, перемешивали. Затем добавили в порошок керосин в соотношении 3:2 и нагревали при 90°C в течение 1,5 ч. Магнитная жидкость получилась с образованием шипов (см. прил. 2).

Из магнетита, полученного в эксперименте А

Взвесили полученный магнетит и смешали с керосином (85% керосина от массы полученного магнетита). Полученный раствор нагревали в течение часа при температуре 90°C для исключения расслоения.

В результате, у нас получилась магнитная жидкость с выраженными шипами (см. прил. 3), которые, к сожалению, спустя 5 дней расслоилась. Это вероятно связано с тем, что полученный магнетит осел под действием силы тяжести. Но зато следующий эксперимент оказался успешным.

Из магнетита, полученного в эксперименте В

1. Выход второго эксперимента составил 6,8 г порошка, поэтому мы добавили 4,5 г керосина. Дальнейшие действия описаны в предыдущем методе. Полученная МЖ оказалась стабильной и с явно выраженными шипами (см. прил. 4).

2. Выход составил 10 г, добавили 6,7 г керосина. Методика проведения описана выше. (прил. 4)

Из магнетита, полученного в эксперименте С

Готовили магнитную жидкость по методу, описанному в методе А. результат не давал явных шипов, и магнитная жидкость расслоилась через неделю (см. прил. 5)

Поэтому, для дальнейших опытов, было решено использовать магнитную жидкость, приготовленную в эксперименте В.

3. Изучение свойств получившихся растворов. Очистка нефти

Огромная задача по очистке разливов нефти в океанах и морях десятилетиями ложилась на плечи промышленности, правительства и защитников окружающей среды. Уборка почти всегда сложна. Чтобы удалить нефть из воды, требуется много времени, ресурсов и денег, а очистка часто бывает лишь частично успешной. Однако, сегодня на помощь приходят ученые, разрабатывающие новую методику, сочетающую нанотехнологии и магнетизм [7,8].

Мы хотим предложить простой способ очистки нефти с помощью ферромагнитной жидкости и особой конфигурации постоянных магнитов (магнитной сборки Халбаха).

Сборка Халбаха.

Представляет собой особую конфигурацию постоянных магнитов, характеризующаяся тем, что магнитное поле с одной из её сторон практически полностью отсутствует, а на другой стороне в два раза интенсивнее (см. прил.6)

Очистка нефти.

При смешении ферромагнитной жидкости (эксперимент В) и нефти, смесь приобретает магнитные свойства за счет содержащихся в ней магнитных наночастиц, поэтому её можно собрать с помощью магнитной сборки Халбаха.

Чтобы увидеть наш метод в действительности, мы приготовили морскую воду, капнули немного нефти и магнитной жидкости (см. прил. 7). Перемешали ее палочкой чтобы они смешались и поднесли сверху магнит, предварительно обернув его в пакет для того, чтобы не испачкать. При поднесении магнита, мы увидели, что вся смесь из МЖ и нефти собралась на магните.

В результате, полученную ферромагнитную жидкость можно рекомендовать для очистки сточных вод от нефтяных загрязнений.

ОПИСАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ

В результате работы выяснили, что магнитная жидкость, полученная по методике, описанной в эксперименте С, не дает положительных результатов. Возможно, это связано с неправильным выбором стабилизатора (лимонной кислоты). Поэтому дальнейшие работы велись с МЖ, полученной по методике, описанной в эксперименте В. При очистке нефти с морской водой, эксперимент удался, и практически вся магнитная жидкость+нефть были собраны с поверхности воды. Небольшое количество упало на дно. Но это можно предотвратить путем распыления магнитной жидкости на поверхность загрязнения.

ВЫВОДЫ

В результате проведённой работы мы изучили три метода синтеза магнитной жидкости и выбрали лучший из них. В качестве солей железа использовали FeSO_4 и FeCl_3 , в качестве стабилизатора - олеиновую кислоту и керосин в качестве растворителя. Полученная магнитная жидкость стабильна и образует явно выраженные шипы. Синтезированная нами магнитная жидкость с задачей по очистке нефтяного загрязнения справилась.

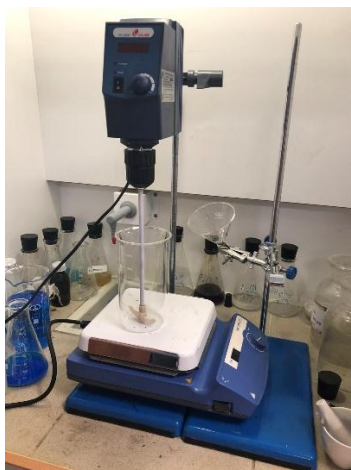
В связи с этим намечены дальнейшие пути развития работы:

Использовать другие растворители, сделав МЖ более доступной и экологичной.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Пат. 2391729 С1 (РФ) Способ получения магнитной жидкости/ Кавалева С.З., Зиядин К., Макаров В.М., Шилин А.М. и др. – 2010
2. С.А. Новопашин, М.А. Серебрякова, С.Я. Хмель Методы синтеза магнитных жидкостей.- Теплофизика и аэромеханика, том 22, № 4.- 2015,17с.
3. Ёрматов А.А. Магнитная жидкость: прорыв нанотехнологий в машиностроение / XXI Международная научная конференция «Современные техника и технологии»/ - 2014, с. 631-635.
4. Синтез магнитной жидкости [Электронный ресурс].- Making ferrofluid from scratch.- Режим доступа: <https://www.youtube.com/watch?v=6L8yUY-doNc> , свободный.- 2019.
5. Пат. 2024085 Н01F1/28 (РФ) Способ получения магнитной жидкости/ Шмелева Л.А., Королев В.В., Дюповкин Н.И. и др.- 1994
6. Прядко, А. Синтез наночастиц магнетита методом соосаждения и исследование влияния лимонной кислоты на их магнитные свойства / А. Прядко, С. В. Синявский; науч. рук. Р. А. Сурменев // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Изд-во ТПУ, 2021, с. 208-210.
7. Долгополова, В. Л. Способы очистки морских акваторий от нефтяных загрязнений / В. Л. Долгополова, О. В. Патрушева. — Текст: непосредственный // Молодой ученый. — 2016. — № 29 (133). — С. 229-234.
8. Коршунова Т.Ю., Логинов О.Н. Нефтяное загрязнение водной среды: особенности, влияние на различные объекты гидросферы, основные методы очистки// ЭКОБИОТЕХ .- 2019.- №2 (2) .- С.157-174.

№1



Установка для синтеза магнетита

№2



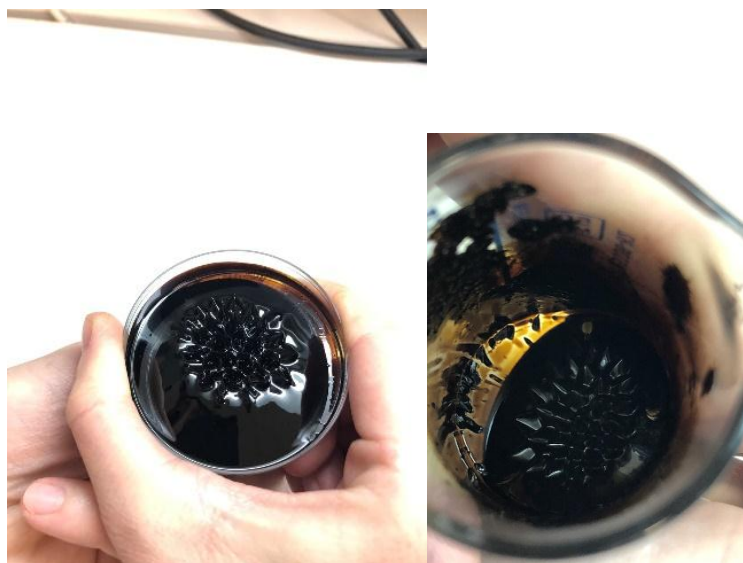
Образование шипов из готовой МЖ

№3



Образование шипов МЖ, полученной методом А

№4



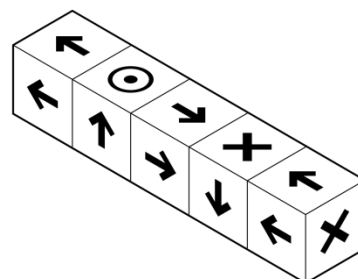
Образование шипов МЖ, полученной методом В

№5



МЖ, полученная методом С

№6



Магнитная сборка Халбаха из неодимовых магнитов

№ 7



Опыт с морской водой