

УДК 546.72 + 544.226 +574

МАГНІТНІ РІДИНИ. ОЧИЩЕННЯ ВОД ВІД НАФТОПРОДУКТІВ

І. В. Цихановська

Кандидат хімічних наук, доцент*

Контактний тел.: (057) 733-79-94

А. Ю. Денисова

Майстер виробничого навчання

Кафедра технології харчової промисловості**

Контактний тел.: 066-362-90-40

E-mail: 19nastyfa4ka19@mail.ru

Є. Я. Левітін

Доктор фармацевтичних наук, професор, завідувач кафедри

Кафедра неорганічної хімії

Національний фармацевтичний університет

вул. Блюхера, 4, Харків, Україна, 61002

Контактний тел.: (057) 67-92-07

E-mail: neorganic@ukrfa.kharkov.ua

М. Г. Ілюха

Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри*

Контактний тел.: (057) 7337994

В. П. Тимофєєва

Старший науковий працівник, старший викладач,

кандидат технічних наук*

Контактний тел.: (057) 7337994

О. В. Александров

Кандидат хімічних наук, доцент*

Контактний тел.: (057) 733-79-94

З. В. Барсова

Асистент*

Контактний тел.: (057) 733-79-94, 050-400-40-18

E-mail: zoya_barsova@mail.ru

*Кафедра хімії, нефтеорганічного синтезу

та хімічних технологій

**Українська інженерно-педагогічна академія

вул. Університетська, 16, м. Харків, Україна, 61003

У роботі представлена методика синтезу мелкодисперсного магнетиту, проведені дослідження його структури й магнітних характеристик. Розглянуто спосіб одержання магнітних рідин (МР), досліджено характер взаємодії їх компонентів і залежність основних властивостей МР від них. Запропонована технологічна схема очищення води від нафтопродуктів методом електромагнітної фільтрації

Ключові слова: синтез, магнетит, магнітні рідини (МР), нафтопродукти

В работе представлена методика синтеза мелкодисперсного магнетита, проведены исследования его структуры и магнитных характеристик. Рассмотрены способ получения магнитных жидкостей (МЖ), исследован характер взаимодействия их компонентов и зависимость основных свойств МЖ от них. Предложена технологическая схема очистки воды от нефтепродуктов методом электромагнитной фильтрации

Ключевые слова: синтез, магнетит, магнитные жидкости (МЖ), нефтепродукты

1. Вступ

Магнітні рідини (МР) знаходять застосування для розв'язку широкого спектра технологічних завдань [1]. Однієї з областей застосування МР є використання їх для очищення вод, забруднених нафтопродуктами методом електромагнітного фільтрування.

Застосовувані для розв'язку даного технологічного завдання МР, являють собою колоїдну систему, у якій дисперсійним середовищем служить органічний розчинник, а дисперсною фазою є твердий магнетит (Fe_3O_4). Стабілізація системи досягається за рахунок введення до складу МР поверхнево-активних речовин.

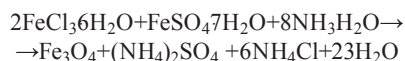
2. Мета роботи

Розробка способу очищення вод від нафтопродуктів.

3. Експериментальні дослідження

Основним компонентом МР є мелкодисперсний магнетит, що володіє задовільними магнітними характеристиками. З метою одержання магнетиту достатньому ступеня дисперсності нами був використаний метод осадження Fe_3O_4 з водяного розчину, що містить солі 2-х і 3-х валентного заліза.

Для одержання продукту, що відповідає по відносному змісту іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} сполуці магнетиту попередньо був розрахований матеріальний баланс реакції:



Синтез здійснювався шляхом поступового додання до розчину, що містить надлишок $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ розчину $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при постійній перемішуванні. Отриманий у даних умовах осад чорного кольору відповідає сполуці $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ має феромагнітні властивості і являє собою ферит типу шпінелі (магнетит).

Аналіз сполуки й магнітних властивостей отриманого продукту дозволяє підібрати оптимальне співвідношення кількостей іонів двох- і тривалентного заліза у вихідному розчині, яке склало 1:1,8. Надлишок іонів Fe^{2+} , у порівнянні зі стехіометричним, викликає, імовірно, частковим окисненням останніх, що поглинаються з повітря киснем [2]. Максимальний вихід продукту склав 95,3%.

Результати рентгенофазового дослідження свідчать про те, що зразки отриманого магнетиту є однофазними й містять тільки фазу Fe_3O_4 . Параметр решітки для цієї фази є зменшеним і становить $8,355\text{Å}$ (за літературним даними він помітно вище й для різних зразків магнетиту становить $8,39\text{--}8,40\text{Å}$) [3]. Причиною може бути дефектність структури: за результатами, проведених нами розрахунків, октаедричні порожнечі в цій шпінелі зайняті тільки на 87%. На рентгенограмі спостерігається розширення ліній, викликане як дисперсністю зразка, так і наявністю в ньому мікронапруг. Останні, швидше за все, обумовлені саме дефектністю структури. Розмір кристалитів становить $80\text{--}120\text{Å}$.

Отримані дані дозволяють затверджувати, що синтезований магнетит вигідно відрізняється від магнетитів, синтезованих іншими авторами [4], відсутністю надлишку $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Однак розмір часток, отриманого магнетиту трохи більше, ніж відповідні параметри речовини, отриманого авторами ($\sim 70\text{Å}$).

Основною характеристикою феромагнітних матеріалів є намагніченість насичення J_s .

На рис. 2. наведена залежність намагніченості різних зразків магнетиту від прикладеного зовнішнього магнітного поля.

З рис. 2. випливає, що значення намагніченості насичення порошку природного Fe_3O_4 – 350 Гс і синтетичного – 340 Гс різняться не більше ніж на 3%. Незважаючи на зменшення намагніченості насичення порошкового матеріалу в порівнянні з монокристалічним на 30%, вона досить велика, що свідчить про його придатність для використання як компонента МР.

Для визначення змісту парамагнітних іонів Fe^{3+} був використаний метод ЕПР-спектроскопії. Спектр отриманий у сантиметровому діапазоні довжин хвиль і являє собою одиночну широку безструктурну лінію (ширина лінії на напіввисоті $\Delta H \approx 850\text{E}$), з g-фактором, близьким до значення $g \approx 2,2$, характерним для іонів 3d-елементів періодичної системи. Спектр ЕПР обумовлений наявністю в зразку іонів заліза, що перебувають у парамагнітному стані, відповідному до іона Fe^{3+} .

Концентрація цих іонів (65% щодо загальної кількості іонів Fe у зразку). Форма лінії є слабко асиметричною з меншою крутістю й більшою півшириною в області високих магнітних полів. Така форма є характерною для полідисперсних зразків. Спектр ЕПР отриманий на спектрометрі електронного парамагнітного резонансу Jes-me-3x (JEOL).

4. Приготування МР

У якості дисперсійного середовища був обраний гас, як легкодоступна недорога речовина, що добре розчиняє нафтопродукти різної сполуки.

Одержання МР здійснювалося шляхом інтенсивного перемішування при слабкій нагріванні протягом 30 хв. суміші розчинника, магнетиту й стабілізатора суспензії. У якості стабілізаторів були апробовані олеїнова кислота, солі олеїнової кислоти, сире талове масло, суміш нафтових кислот.

З метою встановлення характеру взаємодії компонентів МР один з одним були досліджені ІК-спектри магнетиту, одного з найбільш ефективних стабілізаторів суспензії (олеїнової кислоти) і готової магнітної рідини.

ІК-спектри були отримані на спектрофотометрі „Specord” в області $4000\text{--}400\text{см}^{-1}$. Зразки готувалися за стандартною методикою: для твердофазних матеріалів – таблетки КВг зі змістом досліджуваного речовини 2мг на 100г, для рідких – рідина, поміщена між пластинками КВг.

У спектрі поглинання магнетиту спостерігається інтенсивна смуга поглинання при 646см^{-1} з перегином при 624см^{-1} характерна для Fe–O зв'язку. Наявність широкої смуги середньої інтенсивності при $\sim 3400\text{см}^{-1}$, що характеризує валентні коливання O–H зв'язку пояснюється наявністю залишкової вологи в зразку магнетиту.

Смуги поглинання в ІК-спектрі олеїнової кислоти обумовлені наявністю в її молекулах гідроксильних груп (область $2950\text{--}2800\text{см}^{-1}$), карбонільному зв'язку (1645див^{-1}), а також зв'язки C=C (інтенсивна смуга при 1650см^{-1}).

В ІК-спектрі гасу спостерігаються смуги поглинання в областях $1464\text{--}1456$ і 1380см^{-1} , що свідчать про наявність CH_2 -груп, і смуга поглинання в області $2956\text{--}2924\text{см}^{-1}$, що є наслідком спільного поглинання CH_2 і CH_3 -груп.

Спектр поглинання МР являє собою суперпозицію спектрів її складових частин. Лінія поглинання Fe–O зв'язку при цьому не перетерплює помітних змін.

Порівняльний аналіз спектрів поглинання МР і її складових частин дозволяє зробити висновок про відсутність хімічної взаємодії між компонентами МР. Таким чином, утворення МР являє собою процес диспергування з наступною стабілізацією колоїдних часток молекулами ПАР. Цей висновок дозволяє зробити припущення про збереження частками магнетиту, що входять до складу МР, магнітних властивостей, характерних для компактного кристалічного стану.

Вибір оптимальної сполуки МР зажадав дослідження залежності їх властивостей від типу застосованого ПАР й від співвідношення концентрацій магнетит: ПАР. У якості основних критеріїв оцінки

якості МР були обрані їхній седиментаційна стійкість і намагніченість насичення.

Таблиця 1

Седиментаційна стійкість і магнітні характеристики МР при використанні різних ПАР-стабілізаторів

Дисперсійне середовище	Гас				
	Олеат калію	Олеїнова кислота	Олеат амонію	Талов олія	Нафтені кислоти
Масова частка магнетиту, %	4,0	4,2	4,3	4,2	3,8
Відносна седиментаційна стійкість, %	120	100	102,5	85	91
Js, Гс	9,9	8,8	9,3	5,4	8,1

Седиментаційна стійкість зразків МР досліджувалася методом центрифугування. Зразки МР містилися в мірні пробірки й центрифугувались в полі 6000g протягом однієї години. Відносна седиментаційна стійкість розраховувалася відносно МР стабілізованої олеїнової кислотою.

Намагніченість насичення (Js) визначалася методом, описаним в [5].

Результати дослідження цих параметрів МР стабілізованих різними ПАР представлено в таблиці 1.

Отримані дані свідчать про те, що оптимальна комбінація стійкості й намагніченості насичення досягається у випадку використання як стабілізатора МР калієвої солі олеїнової кислоти.

У роботі також була досліджена залежність намагніченості насичення МР від масового співвідношення магнетит: ПАР. Як видно з табл. 2, цей параметр виявляє досить істотний вплив на магнітні характеристики МР. Залежність $J_s=f(n)$ носить екстремальний характер, досягаючи максимуму при $n=1,1$. Очевидно саме таке співвідношення магнетит: ПАР повинне дотримуватися в процесі синтезу МР.

Таблиця 2

Намагніченість насичення МР при різних масових співвідношеннях магнетиту: ПАР (1:n)

n	0,8	0,9	1	1,1	1,2
Js, Гс	2,1	6,7	9,6	9,9	5,6

Намагніченість насичення МР пропорційно збільшується зі збільшенням змісту в ній магнетиту. Підвищуючи концентрацію останнього можна досягти намагніченості насичення МР 30Гс.

З метою дослідження впливу іонізуючих випромінювань на властивості МР, зразки МР були піддані впливу електромагнітних полів рентгенівського діапазону. Опромінення проводилося в полі гальмового рентгенівського випромінювання на виході імпульсного прискорювача електронів. Параметри випромінювання: струм імпульсу 1,8 кА, напруга 0,35 кВ, тривалість імпульсу $8 \cdot 10^{-6}$ с. Опромінення проводилося десятьма імпульсами.

Порівняння ІЧ-Спектрів МР до й після опромінення показала відсутність помітних змін сполуки МР.

Підводячи підсумок дослідження основних властивостей МР можна зробити висновок про те, що найкращими технологічними характеристиками мають МР стабілізовані олеатом калію. Однак при промисловім виробництві МР можливе використання інших стабілізаторів суспензії. Застосування тої або іншої ПАР, а також вибір оптимальної концентрації магнетиту повинні визначатися економічною доцільністю. При синтезі МР необхідно дотримувати певної пропорції між вмістом магнетиту й ПАР, порушення якої приводить до істотного погіршення магнітних характеристик МР. МР розглянутих сполук можуть експлуатуватися в умовах підвищеної радіації.

Очищення вод від нафтопродуктів

Технологічний процес очищення води складається із двох основних стадій:

I. Введення в забруднену воду МР. Цей процес може здійснюватися об'ємним або поверхневим способом. При об'ємному способі вода, що містить нафтопродукти, подається в нижню частину апарата, постаченого роторною мішалкою. Туди ж при інтенсивному перемішуванні вводиться розрахована кількість МР. Отримана суміш видаляється з верхньої частини апарата. Процес відбувається безупинно. Об'єм апарата може варіюватися від 1 до 5 м³. При цьому його продуктивність становить 0,5-2,5 м³/хв відповідно. Поверхневий спосіб полягає в подачі МР у поверхневий шар забрудненої води, що рухається по каналу, через перфорований колектор, розташований перпендикулярно руху води. Цей спосіб є технологічно й економічно більш кращим, однак, об'ємний спосіб дозволяє досягати більш глибокого ступеня очищення.

На першій стадії відбувається розчинення нафтопродуктів у МР, яке забезпечується їхньою спорідненістю з рідиною-носієм (гас) і утворення системи, що містить дві фази – водну й магнітну органічну. Витрата МР варіюється залежно від ступеня забруднення води й становить 100-150 кг МР на тону нафтопродуктів, що втримуються у воді [6].

II. Відділення магнітної органічної фази. Здійснюється при пропусненні емульсії, що утворювався на першій стадії, через багатополосний магнітосборник у якому в сильно неодноріднім магнітнім полі відбувається відділення крапель магнітної органічної фази. Відділені нафтопродукти збираються в ємності-накопичувачі. Для відділення до 50кг нафтопродуктів у годину потрібна установка з потужністю електромагніту 0,5 кВт.

При витраті води, що очищається, 100 м³/год і вихіднім забрудненні 250 мг/л рівень забруднення після магнітосборника знижується 15-17 мг/л, що в чотири рази нижче, чим на виході з типової нафтопастки (60-70 мг/л) [7].

Подальше очищення води проводиться на вугільних фільтрах тонкого очищення, що дозволяють понизити зміст нафтопродуктів до рівня ПДК (0,3-0,05 мг/л).

Відпрацьована МР може бути регенована методом магнітоуправляємої зворотньоосмотичної регенерації.

Система апаратів магніторідинного очищення може бути стаціонарної або мобільної й застосовуватися в складі очисних споруджень ТЕЦ, нафтопереробних заводів, нафтових терміналів і акваторій портів. Вона може бути використана на великих автотранспортних підприємствах, складах нафтопродуктів, у місцях аварій, викидів, а також монтуватися на танкерах для локального очищення й ліквідації розливів нафти.

5. Висновки

Запропоновано технологію очищення вод від нафтопродуктів з використанням магнітної рідини. Дослідженні різні склади магнітних рідин. Показано можливість використання магнетиту в якості дисперсної фази магнітної рідини.

Література

1. Розенцвейг, Р. Феррогидродинамика [Текст] / Р. Розенцвейг. – М.: Мир. 1989. – 356с.
2. Блум, Є.Я. Магнітні рідини [Текст] / Блум Є.Я., Майорів М.М., Цебер
3. А.О. – Клуња: Зинатне. 1989. – 386с.
4. Бозорт, Р. Ферромагнетизм [Текст] : пер. с англ. – Кондорского Е.И., Лівшиця Б.Г. М.: Иностр. літер.1956. – 784с.
5. Черкасова, О.Г. Неорганічні матеріали [Текст] / Черкасова, О.Г., Харітонов Ю.Я., Гукасян С.Е. АН: СРСР., №4. 1991. – 770 с.
6. Левітін, Є.Я. Синтез, дослідження сполуки й властивостей дрібнодисперсного мідьмісткого ферита [Текст] / Левітін, Є.Я., Александров О.В., Онопрієнко Т.О., Цихановська І.В., Коваль А.О. // Східноєвропейський журнал передових технологій. – 2003. – №7. – С.76-78.
7. Застосування магнітних рідин для видалення нафтопродуктів із природних і стічних вод. Сборн. докл. Міжнародного конгресу. Екологія, технологія, економіка водопостачання й каналізації [Текст] / Кафтанив А.З., Слепцов В.Г., Онопрієнко Т.А. и др. Ялта. 1997. –112-113 с.
8. Роїв, Г.А., Очищення стічних вод і вторинне використання нафтопродуктів [Текст] / Роїв, Г.А., Юфін В.О. М: Надра. 1987. – 224с.

Abstract

The main component of the magnetic fluid is fine magnetite, which corresponds to the magnetic characteristics. To obtain adequate dispersion of magnetite we used deposition method magnetite from aqueous solution containing salts of two or ferric iron. The magnetite was investigated by X-ray diffraction analysis and electron paramagnetic resonance spectroscopy. The article is devoted to methods of small dispersal of magnetite, the study of the structure and magnetic characteristics. The article describes a method of obtaining magnetic fluids, the interaction of their components and the dependence of the magnetic properties of the liquid from them. The paper proposes the scheme of technological water from oil by electromagnetic filtration

Keywords: chemistry, oil, magnetic fluid, magnetite, ferric iron, technological water

УДК 621.039.7

ТРАНСПОРТИРОВКА РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ НА ПЛОЩАДКУ КОМПЛЕКСА "ВЕКТОР" И ПЗРО "БУРЯКОВКА"

В. В. Заец

Кафедра атомных электрических станций
и инженерной теплофизики

Национальный технический университет Украины "Киевский
политехнический институт"

пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056

Контактный тел.: 093-244-35-22

E-mail: vasyi.zaiets@yandex.ru

В статті представлено вивчення альтернативних маршрутів безпечного та надійного транспортування радіоактивних відходів на комплекс «Вектор» та ПЗРВ «Буряківка»

Ключові слова: радіоактивні відходи, комплекс «Вектор», ПЗРВ «Буряківка», Чорнобильська зона відчуження

В статье представлено изучение альтернативных маршрутов безопасной и надежной транспортировки радиоактивных отходов на площадку «Вектор» и на объект захоронения РАО в ПЗРО «Буряковка»

Ключевые слова: радиоактивные отходы, комплекс «Вектор», ПЗРО «Буряковка», Чернобыльская зона отчуждения