

УДК 669,628

Железорудный концентрат для очистки воды от нефти

Ю. А. МИРГОРОД¹, В. М. ФЕДОСЮК², С. Г. ЕМЕЛЬЯНОВ¹¹Юго-Западный государственный университет,
ул. 50 лет Октября, 94, Курск 305040 (Россия)

E-mail: yu_mirgorod@mail.ru

²ГНПО “Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению”,
Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси,
ул. П. Бровки, 17, Минск 220072 (Беларусь)

E-mail: fedosyuk@ifftp.bas-net.by

(Поступила 12.09.11; после доработки 10.12.11)

Аннотация

С использованием методов рентгеновской дифракции, СЭМ, РФА, ИК-спектроскопии и измерительной системы Cryogenic High Field Measurement System исследованы состав, строение, свойства порошков железной руды и концентрата Михайловского ГОК с целью его применения в качестве магнитного адсорбента для удаления нефти с поверхности воды. Показано, что удельная поверхность концентрата составляет $1.5 \text{ м}^2/\text{см}^3$, концентрат обладает гидрофобными свойствами вследствие образования на его поверхности углерода после пиролиза флотореагента и крахмала в результате сушки при $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Удельная магнитная насыщаемость концентрата в 2.3 раза превышает удельную магнитную насыщаемость чистого магнетита, что обусловлено проникновением атомов железа из оборудования в глубь частиц концентрата (1 мкм от поверхности) вследствие процессов добычи, дробления, сухой и мокрой магнитной сепарации и флотации при получении концентрата. Отмечено, что нефть обладает слабыми магнитными свойствами благодаря наличию в ней природных и техногенных магнитных веществ. При добавке 1–5 % концентрата удельная магнитная насыщаемость углеводородов достигает $0.6\text{--}3 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$. Обсуждаются способы применения концентрата.

Ключевые слова: порошки, железная руда, концентрат, удельная поверхность, удельная магнитная насыщаемость, фазовый переход Вервея, нефть, очистка воды

ВВЕДЕНИЕ

Проблема очистки воды от нефти становится все более актуальной в связи с участившимися случаями разлива нефти из танкеров и выброса ее из скважин. Так, 20 апреля 2010 г. произошла крупнейшая авария на нефтяной платформе транснациональной компании British Petroleum, в результате которой в воды Мексиканского залива попали сотни тонн нефти. Значительный ущерб был нанесен как окружающей среде, так и самой компании, которая затратила огромные средства на очистку залива и берегов и компенсацию убытков от загрязнений.

Известны различные методы очистки воды от загрязнений нефтепродуктами [1], в том числе с использованием смачивателей-диспергаторов, органических адсорбентов и др. С помощью диспергаторов нефть смачивается водой, распадается на мелкие слики и оседает в нижних слоях воды. Адсорбенты способны впитывать нефть в количествах, на порядок превышающих их массу, однако в этом случае необходимо решать проблемы сбора набухшего адсорбента и его регенерации.

Один из перспективных способов очистки воды от нефтепродуктов основан на использовании магнитного порошка. Распыляемый над нефтью магнитный порошок адсорбирует

на своей поверхности активные компоненты нефти. Благодаря магнитному порошку, нефть сама приобретает магнитные свойства, поэтому ее можно собирать с акватории с помощью магнитных приспособлений. Нефть прилипает к магниту за счет действия электромагнитного поля. Далее собранную таким образом нефть отделяют от магнитного порошка на магнитных сепараторах. Регенерированный магнитный порошок прокаливают и снова используют для очистки воды от нефти.

При этом нефть сама проявляет слабые магнитные свойства и в зависимости от месторождения может содержать до 150 г/т парамагнитного ванадия и 50 г/т ферромагнитного железа. Кроме того, в процессе добычи, перекачки и хранения нефти и вследствие эрозии и коррозии технологического оборудования в нее попадают железо и его оксиды.

Известен порошкообразный сорбент [2] с размером частиц 0.015–0.5 мкм и удельной намагниченностью насыщения 30–70 А · м²/кг, содержащий 60–90 % ферромагнетиков и углеводородный гидрофобизатор (8.8–38.8 мас. % углерода, 0.2–1.2 мас. % водорода). Порошок получают плазмохимическим способом. При распылении ферромагнитного материала в плазменной дуге в область распыления подают углеводороды, в результате чего образуется сферический гидрофобный композит магнитного порошка.

В данной работе исследованы строение и свойства магнитного порошка железорудного концентрата – потенциального магнитного адсорбента нефти и нефтепродуктов. Концентрат получают на железорудных горно-обогатительных комбинатах (ГОК). Технология его получения включает последовательно процессы дробления железной руды, магнитной сепарации, обратной флотации катионными амфифилами, фильтрации и сушки. В процессе обратной флотации от руды отделяют не оксиды железа, а примесь (кварц). Флотацию кварца проводят в щелочной среде с применением ацетатных солей эфиров первичных моно- и диаминов при депрессии минералов железа щелочным крахмалом [3]. Оставшаяся пульпа обогащается минералами железа. Пульпу фильтруют, полученную пасту сушат для получения сухого концентрата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны порошок руды и “концентрат сушеный” Михайловского ГОК. Для моделирования нефти использована смесь парафина и вазелина (массовая доля 10 %), который добавлялся к парафину для придания углеводородной смеси пластичности. Идентификацию фаз в порошках руды и концентрата осуществляли с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М. Рентгеноструктурные исследования выполнены в $\text{CuK}\alpha$ -излучении при температуре около 300 К, в режиме съемки по точкам. Время набора информации в точке $\Delta t = 3$ с, шаг сканирования по углу $\Delta 2\theta = 0.03^\circ$. Размер частиц порошка руды и концентрата, элементный состав порошков определяли с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) с рентгеноспектральным анализатором LEO 1455 VP фирмы Carl Zeiss. В анализаторе узкий пучок (электронный зонд) диаметром 1 мкм сканирует поверхность порошка. Попадая в образец, электроны пучка выбивают электроны с оболочек атомов вещества и вызывают рентгеновское излучение. Идентификацию элементов проводили на основании характерного набора частот, их концентрацию – по интенсивности излучения. Для получения ИК-спектров флотореагента РА-14 (фирмы Tomah) его извлекали этиловым спиртом из образца порошка после фильтрации. Экстракт фильтровался через мембранные трековые фильтры. ИК-спектры флотореагента снимали на спектрофотометре Spectrum One. Магнитные исследования проводились с использованием универсальной измерительной системы Cryogenic High Field Measurement System [4]. Помимо обычных измерений магнитного момента в зависимости от магнитного поля и температуры использовали методику измерения магнитной восприимчивости после охлаждения в нулевом (ZFC) и малом (FC) магнитных полях.

Результаты и обсуждение

На снимке порошка концентрата (рис. 1) видно, что размер частиц порошка составляет 0.5–50 мкм. При условии, что все час-

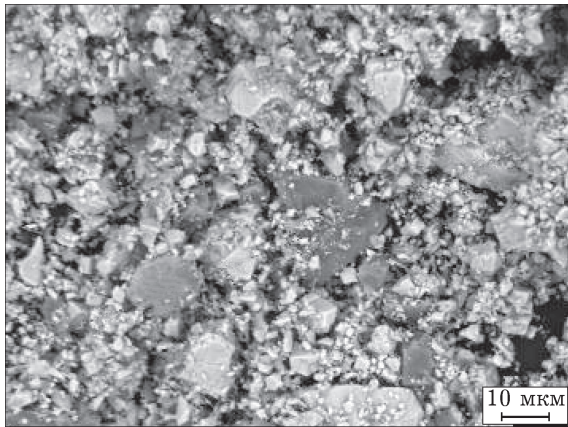


Рис. 1. РЭМ-изображение порошка концентрата железной руды.

тицы имеют кубическую форму и указанный размер ребер куба, расчетная удельная поверхность порошка изменяется в пределах $0.12\text{--}1200\text{ м}^2/\text{см}^3$. Оптимальная концентрация гексилamina в процессе обратной флотации составляет 250 г/т порошка [3]. Гексиламин адсорбируется на поверхности порошка плотным слоем, площадью 0.2 нм^2 на одну молекулу [5]. При равномерном распределении амина в порошке пульпы мономолекулярным слоем

и плотности порошка концентрата, равной 5000 кг/м^3 [3], расчетная удельная поверхность порошка составит около $1.5\text{ м}^2/\text{см}^3$, что сопоставимо с данными, полученными на основании экспериментальных значений размера частиц концентрата ($0.12\text{--}1200\text{ м}^2/\text{см}^3$). Это свидетельствует о том, что содержание очень мелкой фракции в порошке незначительно, что также подтверждается результатами РЭМ-исследований.

Порошок концентрата содержит небольшое количество флотореагента амина, оставшегося после проведения фильтрации. Об этом свидетельствуют данные ИК-спектров пленки экстракта порошка концентрата после фильтрации, на которых отмечаются типичные для аминов полосы поглощения: $3200\text{--}3400$, $3000\text{--}2800$, $1700\text{--}1400$, $1200\text{--}1400$, $1000\text{--}700\text{ см}^{-1}$. Эти полосы, в частности, совпадают с полосами поглощения ИК-спектра гексилamina Национального бюро стандартов США [6]. После сушки при температуре 800 °C флотореагент и крахмал, адсорбированные на частицах порошка, превращаются в углерод, который придает порошку концентрата гидрофобность.

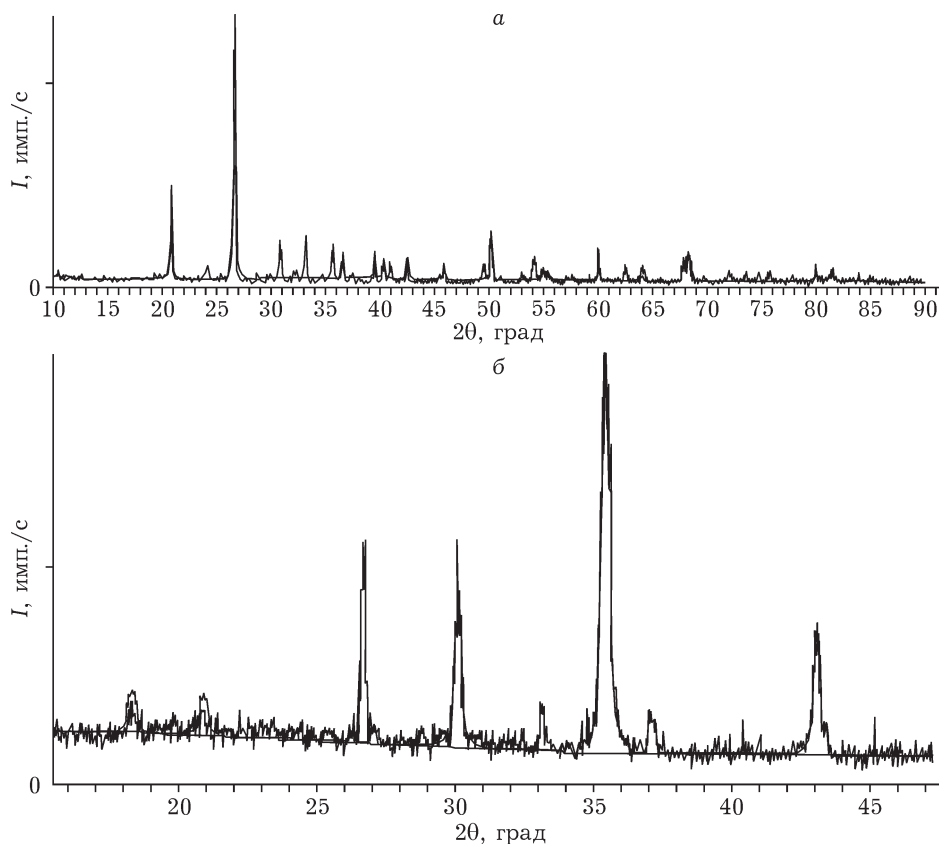


Рис. 2. Рентгеновская дифракция порошков руды (а) и концентрата (б).

По данным РФА, порошок руды содержит 13.5 мас. % Fe_2O_3 и 86.5 мас. % SiO_2 . Концентрат имеет следующий состав, мас. %: Fe_3O_4 63.7, Fe_2O_3 3.9, SiO_2 32.4 (рис. 2, а, б). Пики, указанные для Fe_2O_3 , соответствуют ромбоэдрическому $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS карта № 33-0664). На рентгенограмме порошка руды нет пиков, соответствующих $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS карта № 39-1346) и Fe_3O_4 (JCPDS карта № 89-4319) с кубической шпинельной структурой. Для порошка концентрата пик (311) на 36° совпадает с пиком (311) Fe_3O_4 стандарта (JCPDS карта № 89-4319) на том же угле, но остальных пиков, характерных для этого стандарта, не обнаружено.

Для идентификации в порошке руды магнетита Fe_3O_4 исследован фазовый переход Вервея. Обнаружено, что переход металл – диэлектрик у магнетита происходит при температуре около 120 К (температура Вервея), сопротивление при этом изменяется на два порядка. Магнетит относится к соединениям со смешанной валентностью железа и при комнатной температуре кристаллизуется в инвертированную кубическую шпинельную структуру с тетраэдрическими А-узлами, занятыми Fe^{+3} , и октаэдрическими В-узлами с равным числом случайно распределенных катионов Fe^{+3} и Fe^{+2} . Спины электронов в А-узлах расположены антипараллельно спинам в В-узлах. Ниже температуры Вервея происходит упорядочение ионов Fe^{+3} и Fe^{+2} в плоскости (001)_c по октаэдрическим углам, а кубическая структура переходит в моноклинную, которая состоит из четырех ромбоэдрически искаженных кубических ячеек [7]. Из данных рис. 3, а следует, что для порошка руды переход Вервея осуществляется при 125 К. На рис. 3, б показано обратное изменение температуры порошка концентрата, температура Вервея для которого также равна 125 К. Скачок удельной намагниченности при фазовом переходе для порошка руды равен $0.08 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, а для концентрата он в 120 раз больше и составляет $9.5 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$.

Интересные результаты получены при исследовании полевой зависимости намагниченности порошков руды и концентрата (рис. 4). Удельная намагниченность насыщения концентрата оказалась равной $150 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, что значительно больше по сравнению с таковой для чистого магнетита. Так, удельная намаг-

ниченность насыщения чистого магнетита при 0 К равна $98 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, а при комнатной температуре – $92 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ [8]; для порошка руды эта величина равна $7.5 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$. Таким образом, удельная намагниченность насыщения порошка концентрата в 20 раз превышает удельную намагниченность порошка руды и в 1.6 раза – чистого магнетита. Попытаемся найти объяснение этому интересному явлению.

Теория магнитных тел основана на их доменной структуре. В случае массивного ферромагнетика доменная структура возникает в результате минимизации суммарной энергии, в которую входят обменная энергия, минимальная при параллельном расположении спинов электронов, и энергия кристаллографической анизотропии, обусловленной наличием в кристалле осей “легкого” и “трудного” намагничивания. Минимизируется магнитостатическая энергия, связанная с наличием магнитных полюсов внутри и на поверхности образца. Замыкание магнитных потоков доменов уменьшает число полюсов в образце

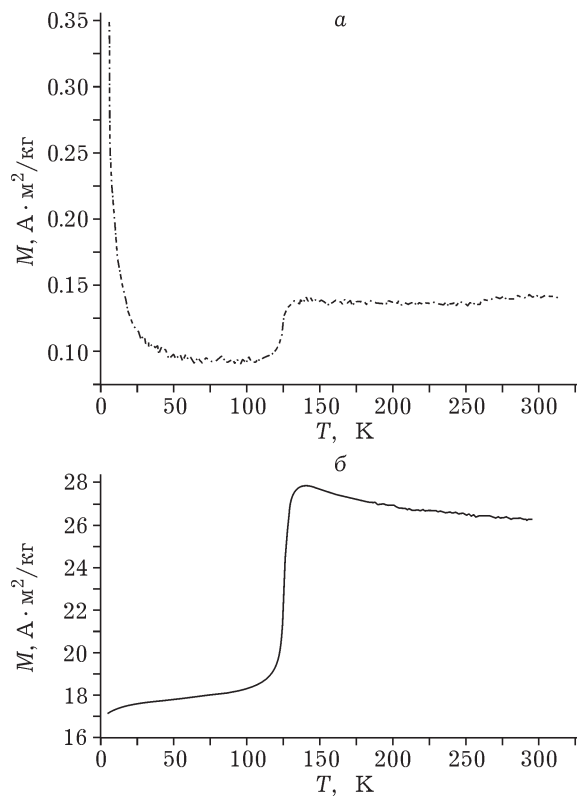


Рис. 3. Фазовый переход Вервея на кривых зависимости удельной намагниченности (M) от температуры порошков руды (а) и концентрата (б).

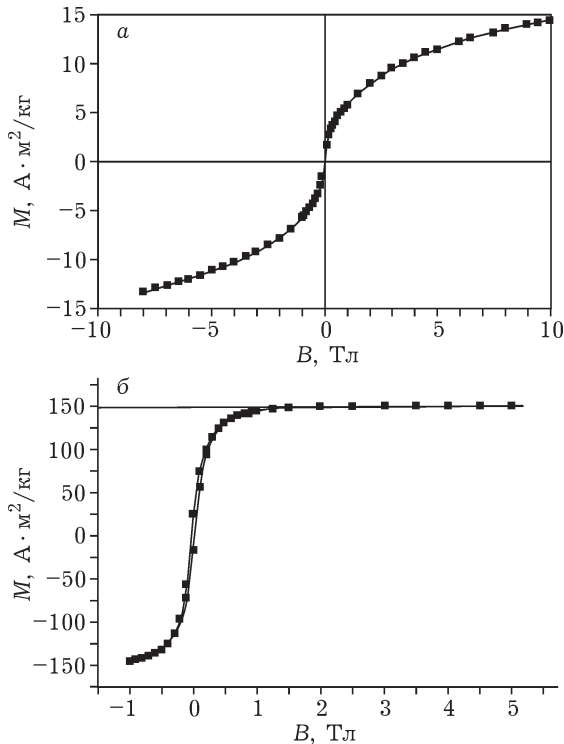


Рис. 4. Зависимость удельной намагниченности (M) от приложенного поля (B) для порошков руды (а) и концентрата (б).

и связанную с этим магнитостатическую энергию. Домены, которые представляют собой области ферромагнетика, спонтанно намагниченные до насыщения, располагаются преимущественно вдоль направлений “легкого” намагничивания. Размер домена в магнитных материалах пропорционален фактору $A^{1/2}/M_s$, где $A^{1/2}$ – константа, обусловленная перечисленными видами энергий; M_s – теоретическая максимальная намагниченность [9], которую можно отождествлять с удельной намагниченностью насыщения порошков.

По данным об удельной намагниченности образцов можно судить о массовой доле магнитной компоненты в их составе:

$$\varphi_m = \sigma / \sigma_s$$

где φ_m – массовая доля магнитного материала (в нашем случае магнетита); σ – удельная намагниченность насыщения образца; σ_s – удельная намагниченность насыщения магнетита. Из результатов измерений удельной намагниченности концентрата следует, что в исследуемых образцах присутствует вещество с большей удельной намагниченностью, нежели у магнетита. По-видимому, в порошках руды и концентрата содержится небольшое

количество чистого железа, удельная намагниченность насыщения которого, по данным различных исследователей, изменяется в пределах 225–245 $A \cdot m^2/kg$ [10]. В процессах дробления, сухой и мокрой магнитной сепарации детали из железа дробилок и сепараторов, соприкасающиеся с рудой, истираются и попадают в порошок руды и концентрата. Рентгенограммы стандартного железа (JCPDS карта 87-0721) имеют рефлексы (110), (200) на углах 44.78 и 65.03°. Эти же рефлексы – (110) 35.1°, (200) 42° – наблюдаются и для порошка руды (см. рис. 2, а). В случае порошка концентрата рефлекс (110) 36° значительно уменьшен, а рефлекс (200) исчезает и вместо него появляется рефлекс (400), соответствующий Fe_3O_4 . В явном виде фаза чистого железа в концентрате, по данным РФА, не обнаружена.

На рис. 5, а, б показано изменение содержания элементов в порошках по линии сканирования размером 112.95 мкм, выполненное с помощью рентгеновского анализатора. Определены элементы Fe, Si, O, Mg, Al, K в 200 точках, которые находятся на расстоянии 0.568 мкм друг от друга. Видно, что на рентгенограмме порошка руды выделяются шесть областей с преобладающим содержанием кремния и только две области, преимущественно содержащие железо. В случае порошка концентрата (см. рис. 5, б), напротив, наблюдаются пять областей с преобладающим содержанием железа и только две – с преобладающим содержанием кремния.

Определено среднее массовое отношение содержания железа и кислорода $m(Fe)/m(O)$ в порошке концентрата на линии сканирования (табл. 1). Для Fe_3O_4 эта величина составляет 2.62. Для чистых фаз оксидов отношение $m(Fe)/m(O)$ равно 2.3 (Fe_2O_3), 2.6 (Fe_3O_4), 3.5 (FeO). Из данных табл. 1 следует, что для всех пяти областей сканирования отношение $m(Fe)/m(O)$ выше, нежели для Fe_3O_4 и других оксидов железа. Другими словами, на 60% линии сканирования порошок концентрата в областях размером 1 мкм значительно обогащен железом. Например, в области 77.76–111.24 мкм содержание железа в порошке концентрата по сравнению с чистым Fe_3O_4 в среднем в 18 раз больше. Вычисленные значения будут еще больше, если учесть, что кислород в этих областях сканирования входит

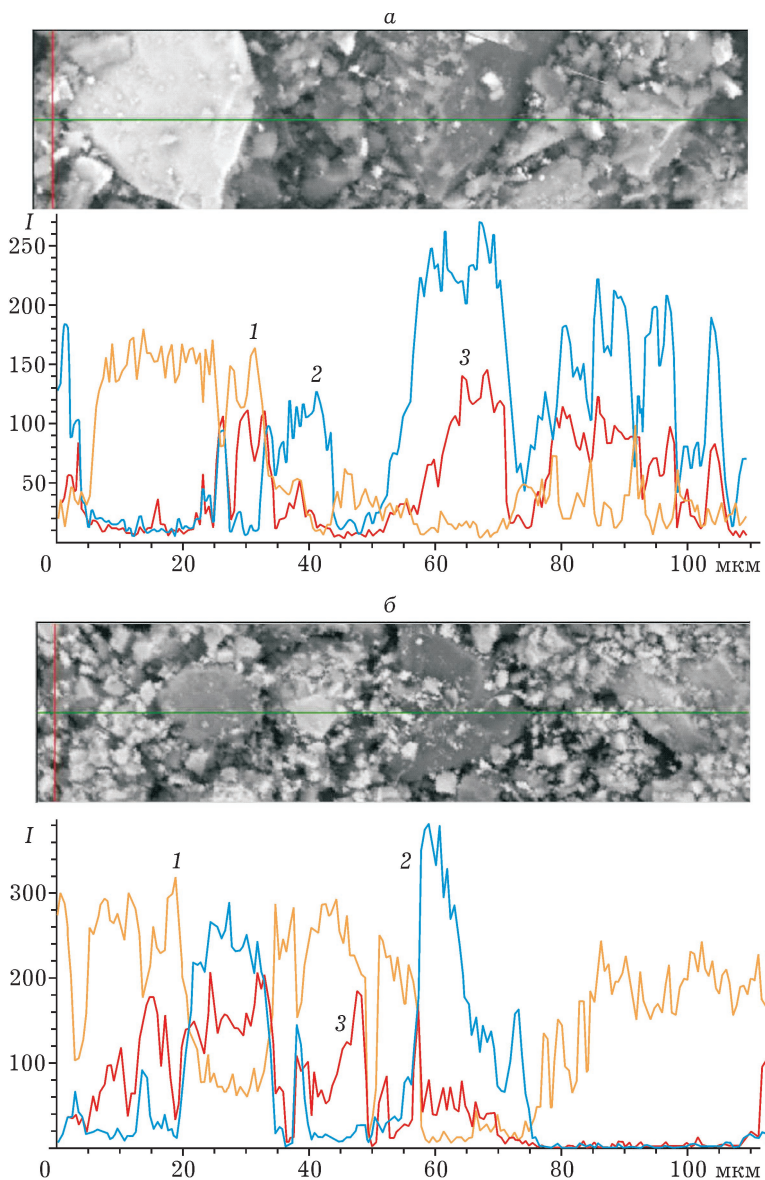


Рис. 5. Зависимость концентрации железа (1), кремния (2) и кислорода (3) по линиям сканирования порошков руды (а) и концентрата (б).

ТАБЛИЦА 1

Обогащение порошка концентрата железом по сравнению с содержанием железа в Fe_3O_4 по линии сканирования электронным пучком диаметром 1 мкм (см. рис. 5, б). Интервал сканирования 0.568 мкм, всего 200 точек

Область сканирования, мкм	$\varphi_{\text{Fe}_x\text{O}_y} = m(\text{Fe})/m(\text{O})$	$\varphi_{\text{Fe}_x\text{O}_y}/\varphi_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	Обогащение железом по линии сканирования, %
0–12.49	4.95	2.0	11.0
34.62–44.26	3.92	1.5	8.5
51.08–56.19	4.66	1.8	4.5
70.95–77.76	4.10	1.6	6.0
77.76–111.24	47.3	18.0	30.0

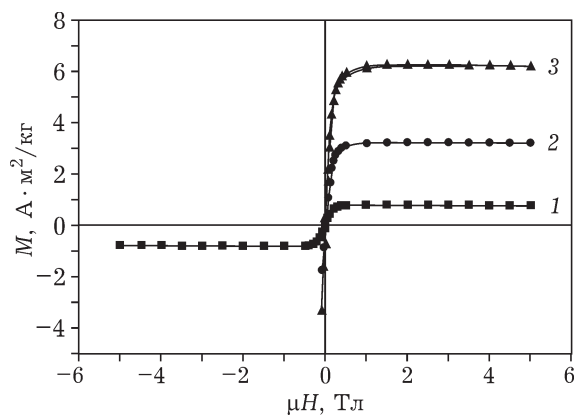


Рис. 6. Зависимость удельной намагниченности (M) от величины приложенного поля (μH) для композита, состоящего из парафина, вазелина и концентрата. Содержание концентрата, %: 1 (1), 5 (2), 10 (3).

и в состав кварца. Такое насыщение поверхности частиц концентрата железом значительно улучшает его магнитные свойства, что и наблюдается в эксперименте по определению удельной намагниченности насыщения.

Удельная намагниченность насыщения композита концентрата с парафином и вазелином увеличивается пропорционально росту концентрации магнитного порошка. Так, при 1 %-м содержании концентрата удельная намагниченность композита составляет $0.6 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ (рис. 6), а при 5 %-м – уже $3 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$. При содержании концентрата 10 % в углеводородах удельная намагниченность насыщения композита должна достичь $7.5 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выпускаемый горно-обогатительными комбинатами “концентрат сушеный” (90 долл. США/т) можно использовать для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды. Частицы порошка концентрата имеют размеры $0.5\text{--}50 \text{ мкм}$, средняя удельная поверхность составляет $1.5 \text{ м}^2/\text{см}^3$. По этому показателю концентрат относится к адсорбентам со средней эффективностью. Концентрат совмещается с нефтью благодаря его гидрофобности. Его поверхность покрыта углеродом, который получается из флотореагента и крахмала на технологической стадии сушки. Наши исследования показали, что удельная намагниченность

насыщения концентрата равна $150 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, что в 2.3 раза выше удельной намагниченности магнетита. Аномалия магнитных свойств концентрата по сравнению с порошком руды проявляется и в скачке удельной намагниченности при фазовом переходе Вервея, который для концентрата оказался в 120 раз выше. По-видимому, это связано с проникновением атомов железа в глубь поверхности концентрата. Обогащение железом происходит на технологических стадиях добычи, дробления, сухой и мокрой магнитных сепараций и флотации. Методами рентгеновской дифрактометрии, рентгеноспектрального анализа и магнитометрии показано, что поверхность частиц порошка концентрата в 2–18 раз обогащена железом на расстоянии 1 мкм вглубь по сравнению с его содержанием в магнетите. Такая, еще не известная технологам, вынужденная модификация “концентрата сушеного” в технологическом процессе улучшает продукцию ГОК для получения сплавов и применения его в качестве магнитного адсорбента.

При добавлении 1–5 % концентрата в смесь парафина с вазелином образуется композит с удельной намагниченностью насыщения $0.6\text{--}3 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$. Нефть проявляет слабые магнитные свойства вследствие природного содержания в ней железа, ванадия и техногенных железа и его оксидов, появляющихся в ее составе в результате добычи и транспортировки. Распыляемый над нефтью магнитный концентрат адсорбирует на своей поверхности активные компоненты нефти. Кроме того, с помощью магнитного концентрата нефть приобретает дополнительные магнитные свойства, что позволяет собирать ее с акватории с помощью магнитных приспособлений. Нефть прилипает к магниту нефтесборника на расстоянии за счет действия электромагнитного поля. Далее нефть отделяют от магнитного порошка на магнитных сепараторах. Регенерированный магнитный порошок обжигают для удаления нефти и снова используют для очистки воды от нефти. Кроме очистки поверхности воды от нефти, концентрат можно применять для очистки побережий, пляжей, подъема тяжелых нефтепродуктов со дна водоемов, очистки технологических растворов (смазочно-охлаждающих жидкостей).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Миргород Ю. А. Водно-углеводородные системы в науке и технике. Курск: ГТИ, 2001, 245 с.
- 2 Пат. 2083584 РФ, 1997.
- 3 Северов В. В. Разработка процесса обратной флотации железистых кварцитов с использованием катионных и неионогенных собирателей: Дис. ... канд. техн. наук. Москва: МИСиС, 2011. 27 с.
- 4 Миргород Ю. А., Борщ Н. А., Реутов А. А., Юрков Г. Ю., Федосюк В. М. // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82. С. 1261–1267.
- 5 Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982, 400 с.
- 6 URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- 7 Толочко О. В., Ли Д.-В., Чой Ч.-Дж., Ким А., Ариф М. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. С. 30–36.
- 8 Handbook of Magnetic Materials / К. Н. J. Buschow (Ed.). Vol. 16. Amsterdam: Elsevier, 2006.
- 9 Чернавский П. А. // Рос. хим. журн. 2002. Т. XLVI. С. 19–32.
- 10 Аплеснин С. С., Баринов Г. И. // Физика тв. тела. 2007. Т. 49. С. 1858–1861.