ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1996
Seria: GÓRNICTWO z. 231 Nr kol. 1349

Zbigniew TAJCHMAN

Zakład Przeróbki Kopalin, Ochrony Środowiska i Utylizacji Odpadów
Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

METODY OTRZYMYWANIA CIECZY FERROMAGNETYCZNYCH

Streszczenie. W artykule przedstawiono metody otrzymywania cieczy ferromagnetycznych, które stanowią medium do procesu wzbogacania w separatorach magnetycznych, a także uwarunkowania termodynamiczne stosowanych metod.

THE METHODS FOR PRODUCTION OF FERROMAGNETIC LIQUIDS

Summary. In the paper are described the methods for production of ferromagnetic liquids which are used in mineral processing in magnetic separators. The methods currently not used because of economy are presented and the methods now a days used. The thermodynamics conditions of the used methods are given too.

1. Wstęp

Występujący w ostatnich latach kryzys surowców związany jest ze zmniejszeniem się ilości złóż łatwo dostępnych i bogatych w poszukiwane surowce.. Powoduje to konieczność eksploatacji złóż o gorszych parametrach, a także wpłynęło na rozwój zainteresowań problemem jak najszerszej utylizacji surowców wtórnych i odpadowych. Wykorzystanie istniejących i wciąż powstających nowych złomów, zwałów i innych surowców odpadowych podyktowane jest również coraz ostrzejszymi wymaganiami stawianymi przez ochronę środowiska. Ponieważ klasyczne metody przeróbcze nie zawsze były wystarczająco efektywne, rozpoczęto badania nad nowymi metodami wzbogacania i modyfikacją metod już stosowanych.

Na przełomie lat sześćdziesiątych i siedemdziesiątych opatentowano w USA [1,2] metody produkcji stabilnej zawiesiny mikronowych cząstek magnetytu w nafcie, którą nazwano koloidem ferromagnetycznym o podatności magnetycznej blisko 1000 razy większej od najlepszych cieczy paramagnetyczych. Umożliwiało to rozdział w klasycznych separatorach MHS

mieszanin substancji niemagnetycznych o ciężarach właściwych rzędu od kilku do kilkunastu Mg/m^3, a zatem w zakresie, w którym żadna z dotychczasowanych metod nie mogła być skuteczna.

Prowadzone w Zakładzie Przeróbki Kopalin, Ochrony Środowiska i Utylizacji Odpadów AGH badania [4] najpierw wycinkowo, a obecnie bardziej kompleksowo zajęły się możliwością wykorzystania cieczy ferromagnetycznych, można sformułować następująco:

- opracowanie technologii rozdzielania różnych materiałów, ze szczególnym uwzględnieniem stopów metali nieżelaznych metodami separacji magnetycznej z użyciem cieczy ferromagnetyczneych,
- opracowanie nowych technologii poprzez inwersję własności fizykochemicznych powierzchni ziarn za pomocą cieczy ferromagnetycznych, a następnie przeprowadzenie procesów wzbogacania,
- badania nad wykorzystaniem cieczy ferromagnetycznych jako nowego medium do budowy specjalnych filtrów magnetycznych do oczyszczania, takich jak oleje silnikowe i transformatorowe.

2. Otrzymywanie układów koloidalnych metodami związanymi ze zmianą stopnia dyspersji

Ogólnie każde medium koloidalne składa się z trzech podstawowych elementów:
- fazy rozproszonej,
- środka dyspergującego,
- fazy nośnej.

W przypadku cieczy ferromagnetycznej (ferrokoloidu) fazę rozproszoną stanowią drobnozdyspergowane cząstki magnetytu muszą być ustabilizowane w fazie nośnej, którą w tym przypadku jest nafta, natomiast dyspergatorem kwas oleinowy.

Jest to typowy przykład koloidu liofobowego, którego z uwagi na to, że fazę nośną stanowi nafta, nazywamy organozolem.

Ferrokoloid posiada wszystkie własności charakterystyczne dla koloidów liofobowych, takie jak :
- ciecz nieprzeźroczysta o barwie ciemnobrunatnej,
- niska lepkość podlegająca prawu Einsteina,

- nie tworzy piany, nie pęcznieje i nie tworzy galaret,
- pod wpływem niewielkich stężeń elektrolitu występuje nieodwracalna koagulacja,
- cząstki fazy rozproszonej posiadają ładunek elektryczny,
- dają wyraźny efekt Tyndalla,
- występują ruchy Browna,
- sposób otrzymywania.

Otrzymywanie układu koloidalnego liofobowego, którego fazę rozproszoną stanowią cząstki o wymiarach większych od wymiarów cząsteczek i jonów (roztwory), a mniejszych od wymiarów cząstek makroskopowych (zawiesiny), możemy przeprowadzić dwiema drogami:

- wyjść z ciał makroskopowych i przez rozdrabnianie ich dojść do stanu koloidalnego,
- wyjść z układów o rozdrobnieniu cząsteczkowym, na przykład z roztworów rzeczywistych i przez kondensację jonów lub cząsteczek dojść do wymiarów koloidalnych.

Pierwsze z tych metod noszą nazwę metod dyspersyjnych, drugie natomiast metod kondensacyjnych.

2.1. Metody dyspersyjne

Metody dyspersyjne otrzymywania koloidów można podzielić następująco:

1. Rozpuszczanie koloidalne.
2. Dyspersja mechaniczna,
3. Dyspersja elektryczna,
4. Inne metody dyspersyjne.

2.1.1. Rozpuszczanie koloidalne

Układ koloidalny powstaje samorzutnie przez zetknięcie ciała tworzącego fazę rozproszoną z ośrodkiem dyspersyjnym. Metoda ta daje się stosować tylko w przypadku koloidów liofilowych, które łatwo ulegają zwilżeniu przez ośrodek dyspersyjny.

2.1.2. Dyspersja mechaniczna

Proces rozdrabniania ciał przebiega z nakładem określonej ilości energii. Energia ta potrzebna jest do pokonania sił kohezji wewnątrz ciała i rozerwania warstwy powierzchniowej. W przypadku ziarn o dużych rozmiarach większość energii zużywana jest na pokonanie sił kohezji, a tylko jej mała część na rozerwanie sił napięcia powierzchniowego. Jednak gdy rozdrabnianie doprowadza do dużego stopnia dyspersji, to nakład energii na pokonanie sił napięcia powierzchniowego staje się znaczny.

Podczas rozdrabniania ciał powierzchnia każdej pojedynczej cząstki staje się oczywiście znacznie mniejsza od powierzchni ciała wyjściowego, jednak powierzchnia całkowita, ograniczająca wszystkie cząstki fazy rozproszonej, na które rozpada się ciało rozdrabniane, bardzo silnie wzrasta. Odwrotnie zaś podczas łączenia się cząsteczek w agregaty następuje zmniejszenie się powierzchni całkowitej. Zgodnie z drugą zasadą termodynamiki napięcie powierzchniowe dąży do zmniejszenia powierzchni, co jest równoznaczne zmniejszeniu energii swobodnej [5]

Powiększenie swobodnej powierzchni fazy skondensowanej wymaga wykonania określonej pracy. Jeżeli operację tę wykonamy w stałej temperaturze, nie zmieniając objętości fazy skondensowanej i w sposób quasi-statyczny, to praca ta równa będzie zmianie energii swobodnej układu. Pochodna energii swobodnej **F** względem wielkości powierzchni fazy skondensowanej **s** będzie miarą właściwej powierzchni energii swobodnej tej fazy δ, nazywanej zazwyczaj napięciem powierzchniowym fazy:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial s}\right)_{T,V} = \delta \qquad [\,J\cdot m^{-2}] \tag{1}$$

Uogólniając powyższe równanie na przypadek pomiędzy dowolnymi dwiema fazami, **1** i **2**, można mówić o właściwej energii swobodnej granicy faz **1/2** lub o napięciu międzyfazowym:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial s_{1,2}}\right)_{T,V} = \delta_{1,2} \tag{2}$$

Określając właściwą energię swobodną granicy faz **F** można zdefiniować inne funkcje termodynamiczne:

U - właściwą energię swobodną wewnętrzną granicy faz (powierzchni),

$$\left(\frac{\partial U}{\partial s_{1,2}}\right)_{T,V} \tag{3}$$

S - właściwą entropię granicy faz (powierzchni),

$$\left(\frac{\partial S}{\partial s_{1,2}}\right)_{T,V} \tag{4}$$

Korzystając z ogólnej zależności pomiędzy termodynamicznymi funkcjami stanu:

$$U = F = TS \tag{5}$$

znajdziemy między nimi związek:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial s_{1,2}}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial s_{1,2}}\right)_{T,V} + T\left(\frac{\partial S}{\partial s_{1,2}}\right)_{T,V} \tag{6}$$

który, wobec relacji:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V} \tag{7}$$

zapisać można w postaci:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial s_{1,2}}\right)_{T,V} = \delta_{1,2} - T\left(\frac{\partial \delta_{1,2}}{\partial T}\right)_{V} \tag{8}$$

Opierając się na zapisie pierwszej zasady termodynamiki:

$$\mathbf{dU}_{pow\,(V,T=const)} = \mathbf{W}_{el.pow} + \mathbf{Q}_{el.pow} - \tag{9}$$

można przyjąć, że wyrażenia :

$\delta_{1,2}$ - określa pracę wykonaną przy zwiększeniu o jednostkę powierzchni granicy faz,

$-T\left(\frac{\partial \delta_{1,2}}{\partial T}\right)_{V}$ - przedstawia ciepło wymienione przez układ podczas zwiększania powierzchni granicy faz o jednostkę w warunkach izochoryczno-izotermicznych.

Ponieważ zazwyczaj napięcie powierzchniowe maleje ze wzrostem temperatury, zwiększaniu powierzchni granicy faz o $\Delta s_{1,2}$ towarzyszy nie tylko wykonanie pracy $\delta_{1,2}\Delta s_{1,2}$, lecz również pochłonięcie ciepła:

$$- T\left(\frac{\partial \delta_{1,2}}{\partial T}\right)_V \Delta s_{1,2} \tag{10}$$

a także z reguły przyrost entropii układu:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial s_{1,2}}\right)_{T,V} \tag{11}$$

Przedstawiony opis termodynamiczny odnosi się ogólnie do każdej granicy faz, ale w niektórych przypadkach objęte tym opisem własności granicy faz są łatwo dostrzegalne i mierzalne.

Rozdrobnienie do stanu koloidalnego prowadzi się dwustopniowo. Ziarna o dużych rozmiarach mieli się w młynach kulowych otrzymując cząstki o rozmiarach kilku mikrometrów, a następnie używa się specjalnych urządzeń zwanych młynami koloidalnymi, w których w odpowiedniej fazie ciekłej rozbija się ziarna specjalnie skonstruowanym mieszadłem o bardzo dużej szybkości obrotu lub za pomocą pompy na przegrodę strumień zawiesiny pod dużym ciśnieniem. Efektywność rozdrabniania poprawia zdecydowanie dodatek substancji powierzchniowo czynnych, które wnikając w szczeliny ziarn zawiesiny powodują dalszy rozpad (efekt Rebindera).

Pierwsze badania nad otrzymywaniem cieczy ferromagnetycznej o wystarczająco niskiej lepkości, której podatność magnetyczna była o trzy rzędy wielkości wyższa od stosowanych do tej pory cieczy paramagnetycznych, podjął Papell, a w 1974 roku opatentował metodę produkcji.[1]. Metoda ta polegała na długotrwałym (kilka miesięcy) mieleniu magnetytu w młynach wypełnionych stalowymi kulami i mieszaniny nafty z kwasami oleinowymi. Mimo olbrzymiego zapotrzebowania na tego typu medium w przemyśle metoda ta nie została wdrożona z powodu bardzo dużych kosztów wytworzenia (cena 10 ml cieczy ferromagnetycznej wynosiła 75-85 dolarów USA).

2.1.3. Dyspersja elektryczna

Najwcześniej stosowaną metodą dyspersji elektrycznej jest metoda Brediga. Opracował on metodę otrzymywania hydrozoli metali szlachetnych, polegającą na wytworzeniu pod wodą łuku Volty między elektrodami z rozpylanego metalu, przy użyciu prądu stałego o napięciu od 30 do 110 V i natężeniu od 5 do 12 A. Metodę tę zastosowano także do otrzymywania zoli metali nieszlachetnych. Poważym mankamentem tej metody jest niemożliwość jej zastosowania do produkcji organozoli, gdyż następuje zwęglanie w łuku Volty rozpuszczalnika organicznego. Dobre wyniki zarówno w wodzie, jak i w różnych ośrodkach organicznych daje metoda Svedberga. W metodzie tej metal rozpylano prądem zmiennym o dużej częstotliwości Rozpylanie przeprowadza się albo iskrą, przeskakującą między dwiema elektrodami z rozpylanego metalu, albo też całym szeregiem iskier między oddzielnymi ziarnami metalicznego proszku leżącego na dnie naczynia reakcyjnego.

Do metod elektrycznych zalicza się także metody oparte na elektrolizie (rozpylanie katodowe).

2.1.4. Inne metody dyspersyjne

Działanie falami ultradźwiękowymi, metody termiczne, naświetlanie metali zanurzonymi w ośrodku dyspersyjnym promieniami ultrafioletowymi lub rentgenowskimi.

2.2. Metody kondensacyjne

Metody kondensacyjne w roztworach są w zasadzie zgodne z przebiegiem reakcji chemicznych i można je podzielić następująco:

- metody polegające na zmniejszeniu rozpuszczalności ,
- metody redukcji,
- metody utleniania,
- metody oparte na reakcji wymiany,
- metody oparte na użyciu jonitów,
- metody polimeryzacji kondensacyjnej,
- metody peptyzacji.

Cząstki powstające bezpośrednio w wyniku procesu kondensacji można nazwać pierwotnymi. W zależności od warunków tworzenia się fazy rozproszonej cząstki fazy rozproszonej ulegają agregacji na cząstki wtórne o większych rozmiarach. Dlatego też praktycznie każdy roztwór koloidalny jest zolem polidyspersyjnym i ważne jest wyznaczenie nie tylko średniego promienia cząstek, ale także rozkładu cząstek według ich wielkości. Rozkład ten odpowiada praktycznie

krzywej Gaussa, na podstawie której można określić procentową zawartość cząstek o promieniu **r** lub w przedziale **r , r + dr** (5).

Proces kondensacji można podzielić na dwa etapy:

- powstawania zarodków,
- agregacji zarodków.

Szybkość powstawania zarodków jest zależna od stężenia roztworu i rozpuszczalności powstających cząstek, natomiast szybkość agregacji zarodków nie tylko od stężenia i rozpuszczalności, ale także od powierzchni cząstek, współczynnika dyfuzji, średniej drogi swobodnej, potencjału elektrokinetycznego cząstek, pH środowiska, temperatury i obecności związków stabilizujących powstały roztwór koloidalny.

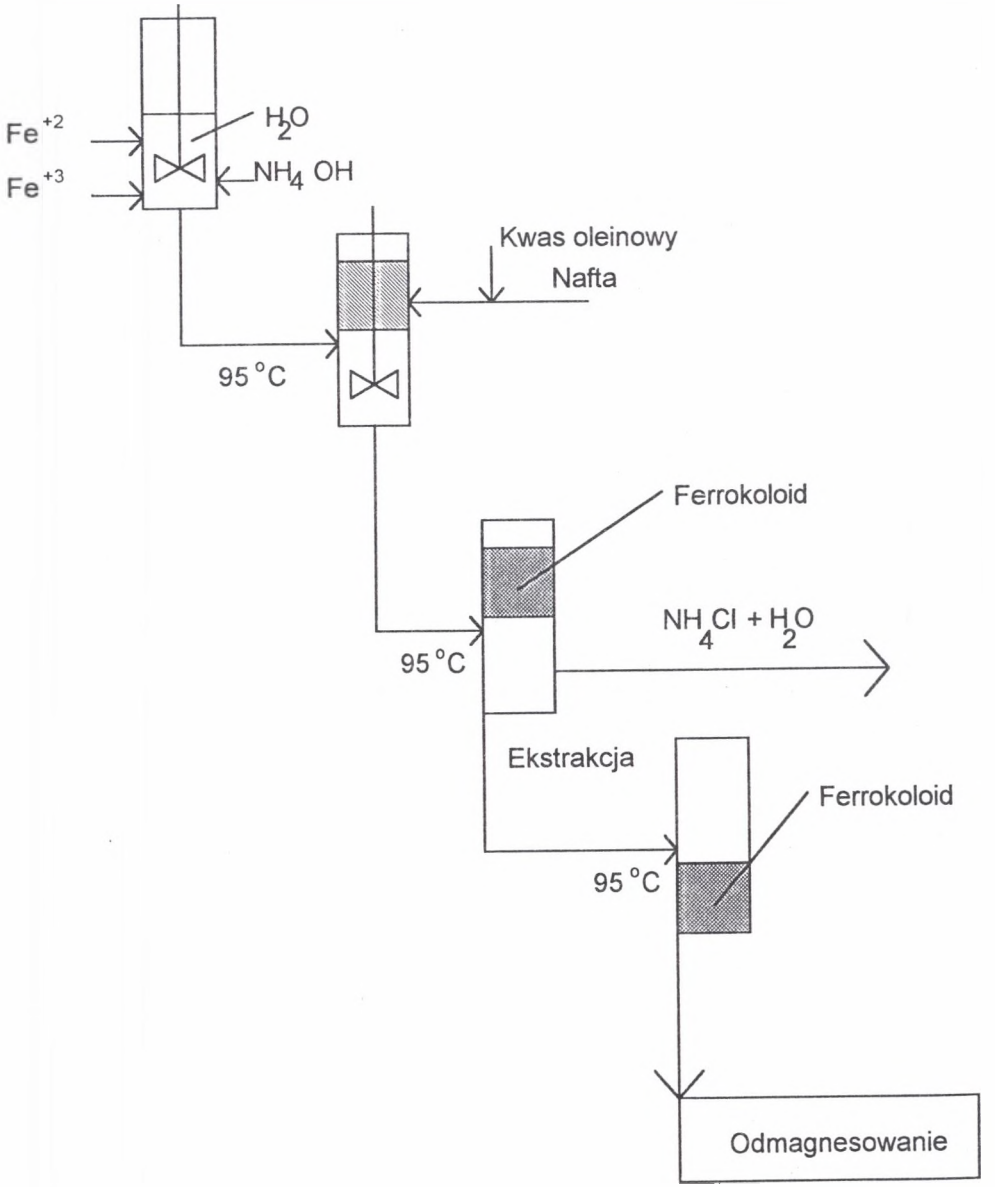
Reimers i Khalafalla opracowali metodę produkcji koloidu ferromagnetycznego opartą na kondensacyjnej metodzie peptyzacji. Wynikiem tego była to koloidalna, stabilna zawiesina cząstek o mikronowej wielkości, która wykazywała silne namagnesowanie w polu magnetycznym. [2, 3].

W produkcji cieczy wykorzystywanej do doświadczeń zastosowana została metoda oparta na reakcji Le Forta, która w uproszczonym zapisie przebiega według równania:

$$FeCl_2 + 2FeCl_3 + 8NH_4OH = Fe_3O_4 + 8NH_4Cl + 4H_2O$$

Przepis roboczy wytworzenia 600 cm^3 cieczy ferromagnetycznej można przedstawić w następujący sposób.

1. W 500 m^3 wody destylowanej rozpuszczono na zimno 244 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,9 m) oraz 120 g $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (0,6 m).
2. W trakcie mieszania dodawano powoli 500 cm^3 28 % roztworu NH_4OH w celu strącenia tlenków żelaza.
3. Ciągle mieszając środowisko reakcji ogrzewano stopniowo do temperatury 95 ^oC, a po osiągnięciu tej temperatury zwiększono intensywność mieszania.
4. W trakcie intensywnego mieszania dodano 500 cm^3 nafty wymieszanej uprzednio z 50 cm^3 kwasu oleinowego. Utrzymując temperaturę do 95 ^oC mieszano zawiesinę przez 15 minut.
5. Po wyłączeniu mieszadła utrzymywano za pomocą łaźni piaskowej temperaturę 95 ^oC do momentu, gdy utworzyły się dwie warstwy : dolna przeźroczysta wodna i górna ciemna organiczna warstwa ferrokoloidu.



Rys . 1. Schemat produkcji cieczy ferromagnetycznych

Fig.1. The scheme of ferrofluids production

6. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej w leku ekstrakcyjnym usunięto przeźroczystą warstwę wodną, natomiast warstwę koloidalną ogrzewano i odparowywano do żądanej objętości 600 cm^3.
7. Po zakończeniu odparowywania ciecz odsączono i za pomocą magnesu stałego usunięto nieustabilizowane cząstki Fe_3O_4.

Na rysunku 1 przedstawiono schemat produkcji cieczy ferromagnetycznych opracowany przez pracowników Zakładu Przeróbki Kopalin, Ochrony Środowiska i Utylizacji Odpadów AGH. Na podstawie opracowanej technologii produkcję cieczy ferromagnetycznych na skalę przemysłową podjęto w Przedsiębiorstwie Odczynniki Chemiczne w Lublinie.

LITERATURA

1. Papell S.S,: Low viscosity magnetic fluid obtained by colloidal suspension for magnetic particles. US Patent 1974 no 38435440.
2. Khalafalla S.E., Reimers G.W.: Magnetofluid and their manufakture. US Patent 1973. no 3764540.
3. Reimers G.W. Khalafalla S.E.: Produktion of magnetic fluids by peptization techni-ques. US Patent no 3843540.
4. Brożek M., Nowakowski K.: Separacja magnetograwimetryczna (MGM) w przeróbce surowców mineralnych. Przegląd Górniczy, 41, nr 7-8, 1987.
5. Basiński A.: Zarys chemii koloidów. PWN, Warszawa 1957.

Recenzent: Doc. dr inż. Stanisław Błaszczyński

Wpłynęło do Redakcji 2.10.1996 r.

Abstract

The important problem became not only full utilization of row materials and also utilization of wastes. Because of classical methods are not sufficiently effective, the investigation conserning new methods of benefaction and their modification were begun. Among of then there is the method of separation of metals and their allows in ferrofluids.

In the paper are described the methods of production of ferromagnetic liquids which are used in mineral processing in magnetic separators. The methods currently not used because of economy are presented and the methods now a days used. The thermodynamics conditions of the used methods are given too.

The description of process state by fundamental thermodinamical function and measurable physical-chemical parameters was showed. The detailed scheme of production of ferrofluids in laboratory conditions is presented base on investigations carried out. The production of ferrofluds was started based on prepared technology.