

DOI: 10.12737/22102

*Ястребинский Р.Н., канд. физ.-мат. наук, доц.,
Матюхин П.В., канд. техн. наук, доц.,
Ястребинская А.В., канд. техн. наук, доц.,
Карнаухов А.А., магистрант*

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ ДЛЯ КОНСТРУКЦИОННОЙ РАДИАЦИОННОЙ ЗАЩИТЫ АТОМНЫХ РЕАКТОРОВ*

yrndo@mail.ru

В работе исследованы механизмы процессов модифицирования минеральной железоксидной матрицы с учетом структуры, электрокинетических и физико-химических свойств поверхности. Установлен оптимальный состав композиционного материала защиты, дана оценка влияния технологических факторов и состава композита на его физико-механические характеристики.

Установлены механизмы модифицирования поверхности железорудного концентрата с помощью одноименных ионов Fe^{3+} , что позволяет создать гидролитически стабильную систему связей с цементным связующим и интенсифицирует процессы гидратации клинкерных минералов.

Использование модифицированного магнетитового концентрата увеличивает прочностные характеристики композиционного материала, в сравнении с не модифицированным магнетитом, особенно на ранних сроках твердения бетонной смеси. Усиление процессов гидролиза клинкерных минералов и интенсификация процессов гидратации приводит к образованию более однородной матрицы, обладающей повышенной плотностью и прочностью.

Ключевые слова: *железорудный концентрат, магнетит, модифицирование, композиционный материал, получение, свойства.*

Введение.

Известные материалы биологической защиты на основе цементных связующих, в основном особо тяжёлые бетоны на высокоглиноземистом цементе с железосодержащим наполнителем, обладают достаточно высокими защитными свойствами по отношению к γ -излучению. Однако повышенное содержание в бетоне связанной воды определяет возможность ее радиолиза, высокий уровень газовыделения (включая водород), расслоение материала и как следствие снижение радиационной стойкости и физико-механических показателей при воздействии γ -излучения высоких энергий и большой мощности дозы более 2 Мрад/час. Кроме того, известные материалы защиты обладают относительно невысокими прочностными характеристиками (до 40 МПа) и температурой эксплуатации (до 280 °С).

Существующие методы и подходы получения материалов биологической защиты на основе цементных вяжущих основаны на использовании наполнителей с разнородной поверхностью и введением пластифицирующих добавок для улучшения удобоукладываемости и прочностных свойств композиционной. Данный подход не обеспечивает требуемых эксплуатационных свойств бетона и приводит к возникновению значительных внутренних напряжений в

материале защиты при радиационно-термических нагрузках.

Анализ известных зарубежных исследований показал, что для повышения радиационной стойкости материалов обычно используют защитное экранирование, снижающее степень воздействия излучения на материал. При физико-химической модификации в материал вводят добавки – например, антиоксиданты или антирады, что значительно повышает радиационную стойкость многих материалов. Однако использование защитных экранов увеличивает размер защитной конструкции и не всегда технологически возможно, а введение химических добавок ухудшает структурную целостность и коррозионную стойкость бетона [1-3].

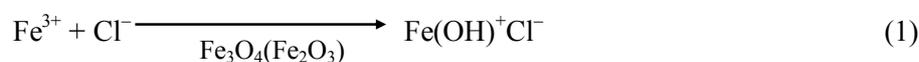
В связи с этим необходим новый подход, основанный на использовании функциональных радиационно-защитных наполнителей с активной поверхностью (содержащей активные центры), способных к образованию гидролитически стабильной системы связей с цементным вяжущим.

В работе исследованы механизмы процессов модифицирования минеральной железоксидной матрицы с учетом структуры, электрокинетических и физико-химических свойств поверхности. Установлен оптимальный состав композиционного материала защиты, дана оценка влияния технологических факторов и состава

композита на его физико-механические характеристики.

Методика.

Для получения радиационно-защитных композитов использован высококачественный магнетитовый железорудный концентрат с содержанием железа 68,5%, портландцемент марки М500 и кремнийорганический модификатор (этилсиликат). Выбор магнетитового концентрата обусловлен его более высокой (в сравнении с гематитом) поверхностной активностью и способностью к ферритизации с компонентами цементного связующего. Модифицирование железорудного концентрата проводили из водных растворов по методу мономолекулярного наслаивания. Композит получали методом полусухого прессования под давлением 25 МПа с последующей термической обработкой в условиях водяного пара.



Здесь ион железа координирован с соответствующим ионом кристаллической решетки твердой фазы Fe-концентрата. Возникновение на ней указанного соединения соответствует процессу принудительной гидратации ее гидроксилами, входящими в структуру этого соединения.

Одновременно с гидратацией поверхности по приведённому механизму в дисперсии реализуется и другой процесс. Находящийся в дисперсионной среде активный комплексообразующий ион Fe^{3+} характеризуется способностью к насыщению части координационных сфер соответствующими лигандами. Если противоион не является достаточно хорошим донором, а другие комплексообразующие лиганды отсутствуют, что имеет место в рассматриваемом случае, то координируются молекулы растворителя, в ре-

Основная часть.

Физико-химическая активность железорудных концентратов преимущественно обусловлена наличием на их поверхности гидроксильных групп FeOH. Причем основное значение имеют, конечно, гидроксогруппы поверхности концентратов, а не содержащиеся глубоко в структуре. Гораздо менее реакционноспособны группы Fe-O-Fe. Гидроксильные группы значительно более активны и легче вступают в реакции, так как протон гидроксильной группы имеет слабокислый характер, и способен вступать в реакции обмена [4].

Для увеличения физико-химической активности железорудного концентрата проведена его активация по методу мономолекулярного наслаивания с помощью одноименных ионов Fe^{3+} из раствора (схемы 1 и 2).

в результате чего образуются сольватные комплексы – аквакомплексы $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_x^{3+}$. Являясь валентно-ненасыщенными, но насыщенными координационно, эти аквакомплексы присоединяют указанные выше гидроксиланионные лиганды, образуя соединения вида $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{OH})_2^+\text{An}^-$.

На основе модифицированного природного железорудного сырья КМА, цементного вяжущего и кремнийорганического модификатора (этилсиликата) получен радиационно-защитный конструкционный композит (РЗК). С учетом конструкционных и радиационно-защитных характеристик подобран оптимальный состав РЗК (таблица 1).

Количество этилсиликата (ЭТС-40) рассчитывалось на готовый продукт исходя из плотности раствора 1,05 г/см³.

Таблица 1

Компонентный состав радиационно-защитного композита

Состав РЗК, % масс.			
Портландцемент	Магнетит	Этилсиликат (ЭТС-40)	Вода
18,1	72,6	4,6	4,7

Проведенные комплексные исследования позволили выявить следующие закономерности влияния состава сырьевой смеси и технологических факторов на кинетику твердения мелкозернистого прессованного композиционного материала:

1. Использование модифицированного магнетитового концентрата увеличивает прочностные характеристики композиционного материала, в сравнении с не модифицированным магнетитом, особенно на ранних сроках твердения

бетонной смеси (рис. 1.: на 50 % больше прирост прочности через 7 и 14 суток твердения, и на 17% больше через 28 суток).

При твердении РЗК, образующиеся в процессе гидратации цемента гидросиликаты, гидроалюминаты и гидроксиды кальция сорбируются на крупных кристаллах гидроксидированных оксидов железа. В дальнейшем происходит интенсивный рост гидросиликатов на поверхности оксидов железа, которые выступают цен-

трами кристаллизации для продуктов гидратации клинкерных минералов.

Данная гипотеза также подтверждается исследованием кинетики степени гидратации цемента в РЗК (рис. 2).

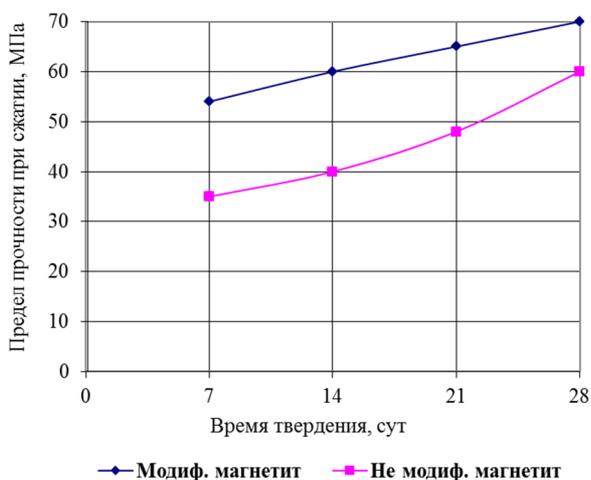


Рис. 1. Зависимость прочности РЗК от времени твердения (кинетика набора прочности РЗК)

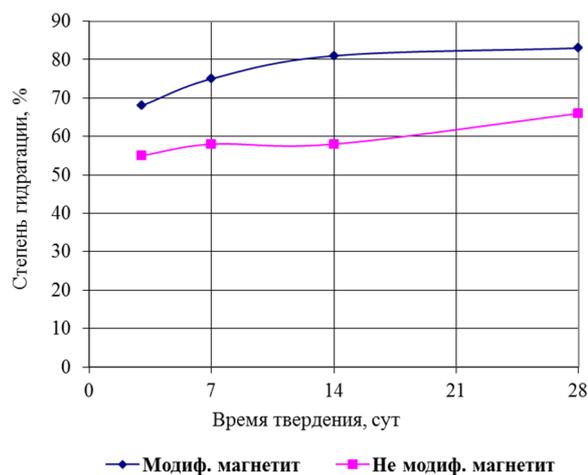
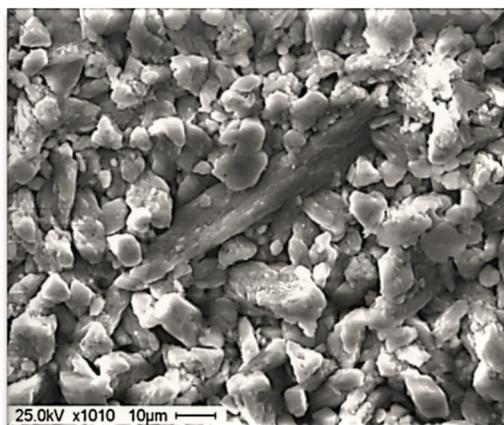
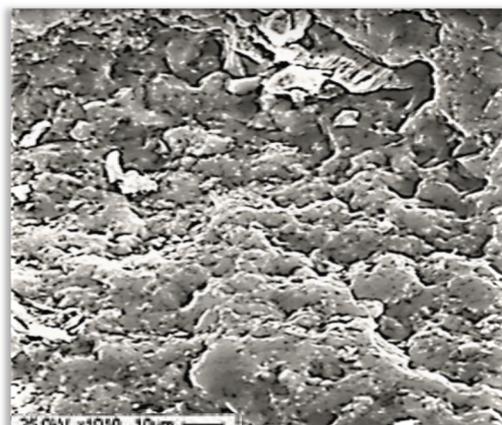


Рис. 2. Зависимость степени гидратации от времени твердения

Усиление процессов гидролиза клинкерных минералов и интенсификация процессов гидратации приводит к образованию более однородной матрицы, обладающей повышенной плотностью и прочностью (рис. 3).



а)



б)

Рис. 3. Фотографии микроструктуры цементного камня (не модиф. (а) и модиф. (б) магнетит)

Заполнение порового пространства в РЗК на модифицированном магнетите на 12% выше, чем на не модифицированном.

2. Увеличение соотношения вода – вяжущее в смеси приводит к значительному росту начальной скорости твердения прессованного композита (рис. 4).

Для композиций с отношением вода – вяжущее от 0,15 до 0,25 при сроках твердения от 7 до 14 суток происходит незначительный рост прочности композиционного материала. При дальнейшем увеличении сроков твердения композитов от 14 до 28 суток происходит плавное возрастание их прочности.

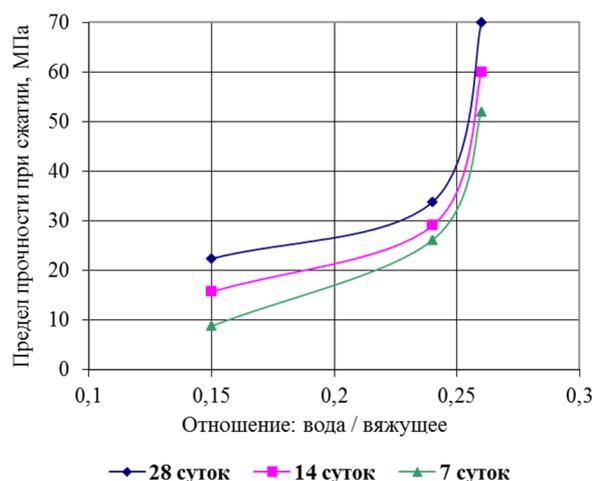


Рис. 4. Зависимость прочности РЗК от отношения вода – вяжущее в смеси

При дальнейшем росте соотношения вода - вяжущее от 0,25 до 0,28 наблюдается заметное возрастание прочности композитов. С увеличением сроков твердения композитов в большей степени проявляется положительное влияние повышенного значения соотношения вода - вяжущее.

Получены образцы композиционного материала радиационной защиты со следующими физико-техническими и эксплуатационными характеристиками (таблица 2).

Таблица 2

Физико-технические и эксплуатационные характеристики РЗК

Показатель	Значение
Плотность, кг/м ³	4000
R (сжатие), МПа (кгс/см ²)	70 (700)
R (изгиб), МПа (кгс/см ²)	25 (250)
Класс прочности на сжатие	B55
Марка по водонепроницаемости	W12
Марка морозостойкости	F 400
Деформация усадки, мм/м	0,07
Температура эксплуатации, °С	400
Термостойкость, °С	700
Водопоглощение, % мас.	4,0
Класс радиационной безопасности	1
Уд. эфф. активность A _{эфф.} , Бк/кг	40
КЛТР, 10 ⁻⁶ °С ⁻¹	9,8
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	3,85
Воздухопроницаемость, см ³ /(см ² ·с)	1
Скорость выщелачивания радионуклидов, г/(см ² ·сут.) ⁶⁰ Co	6 · 10 ⁻⁷

Выводы.

Установлены механизмы модифицирования поверхности железорудного концентрата с по-

мощью одноименных ионов Fe³⁺, что позволяет создать гидrolитически стабильную систему связей с цементным связующим и интенсифицирует процессы гидратации клинкерных минералов.

Использование модифицированного магнетитового концентрата увеличивает прочностные характеристики композиционного материала, в сравнении с не модифицированным магнетитом, особенно на ранних сроках твердения бетонной смеси. Усиление процессов гидролиза клинкерных минералов и интенсификация процессов гидратации приводит к образованию более однородной матрицы, обладающей повышенной плотностью и прочностью.

**Работа выполнена при поддержке базовой части Государственного задания Минобрнауки РФ, проект №1300.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Новиков В.М., Слесарев И.С., Алексеев П.Н.. Атомные реакторы повышенной безопасности. Анализ концептуальных разработок. М.: Энергоатомиздат, 1993. 261 с.
2. Егоров Ю.А., Машкович В.П. Радиационная безопасность и защита АЭС. М.: Атомиздат, 1982. 231 с.
3. Поспелов В.П., Миренков А.Ф., Покровский С.Г. Бетоны радиационной защиты атомных электростанций. М: ООО «Август-Борг», 2006. 652 с.
4. Yastrebinsky, R.N., Pavlenko, V.I., Matyukhin, P.V., Cherkashina, N.I., Kuprieva, O.V. Modifying the surface of iron-oxide minerals with organic and inorganic modifiers / Middle-East Journal of Scientific Research, 2013, № 18 (10). pp. 1455–1462.

**Yastrebinsky R.N., Matyuhin P.V., Yastrebinskaya A.V., Karnauhov A.A.
THE MODIFIED IRON OXIDIC FILLERS FOR DESIGNS OF RADIATION
PROTECTION OF ATOMIC REACTORS**

In work mechanisms of processes of modifying of a mineral iron oxidic matrix taking into account structure, electrokinetic and physical and chemical properties of a surface are investigated. The optimum composition of composite material of protection is established, an assessment influence of technology factors and structure of a composite on his physiko-mechanical characteristics is given.

Mechanisms of modifying of a surface of an iron ore concentrate by means of the ions of Fe³⁺ of the same name are installed that allows to create hydrolytic stable system of communications with cement binding and intensifies processes of hydration of brick minerals.

Use of the modified magnetitovy concentrate increases strength characteristics of composite material, in comparison with not modified magnetite, especially on early terms of curing of concrete mix. Strengthening of processes of hydrolysis of brick minerals and an intensification of processes of hydration leads to formation of more uniform matrix having the increased density and durability.

Key words: iron ore concentrate, magnetite, modifying, composite material, receiving, properties.

Ястребинский Роман Николаевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: yrndo@mail.ru

Матюхин Павел Владимирович, кандидат технических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: mpvbgtu@mail.ru

Ястребинская Анна Викторовна, кандидат технических наук, доцент кафедры безопасности жизнедеятельности.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: karanna1@mail.ru

Карнаухов Александр Алексеевич, магистрант кафедры безопасности жизнедеятельности.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: gamma.control@ya.ru