

DOI: 10.12737/article_5c5061ffbea714.05294074

^{1,*}Авдушева М.А., ¹Айзенштадт А.М.¹Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова
Россия, 163000, Архангельск, наб. Северной Двины, д.22.

*E-mail: m.avdusheva@yandex.ru

АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ВОДНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МАГНЕТИТА

Аннотация. Частицы магнетита $FeO \cdot Fe_2O_3$ благодаря высокой магнитовосприимчивости и антикоррозионной устойчивости нашли широкое применение в строительстве, например, в качестве компонента бетонной смеси. Для равномерного распределения частиц по всему объему смеси и формирования единой однородной структуры композита, требуется создание устойчивых коллоидных растворов. Целью проведенных исследований стала оценка возможности получения агрегативно устойчивой высокодисперсной добавки магнетита путем механического диспергирования, которая может быть использована в качестве модифицирующего компонента бетонной смеси. В качестве контролирующего параметра был принят дзета-потенциал частиц твердой фазы. В ходе лабораторных исследований установлена зависимость агрегативной устойчивости водной суспензии магнетита со средним размером частиц 3,77 мкм от pH среды, а также выявлена связь между дзета-потенциалом и размерными характеристиками частиц суспензии. Показано, что для получения стабильной агрегативно устойчивой водной суспензии магнетита методом механического диспергирования необходимо выдерживать pH дисперсионной среды равное 8.

Ключевые слова: магнетит, коллоидный раствор, агрегативная устойчивость, pH среды, дзета-потенциал.

Введение. Наночастицы оксидов железа благодаря своей высокой магнитовосприимчивости нашли широкое применение в различных отраслях. Так, например, в промышленности их используют для создания сверхмощных магнитов, записи информации со сверхвысокой плотностью; в медицине – для переноса лекарств и в качестве контрастного средства в магнитно-резонансной томографии [1, 2].

В строительстве благодаря своей доступности и антикоррозионной устойчивости широкое распространение получили частицы магнетита $FeO \cdot Fe_2O_3$. Известно их применение в качестве компонента бетонной смеси [3–5]. Введение такой добавки в исходный состав позволяет получать бетоны, обладающие свойствами радиационной защиты, устойчивые к воздействию кислотной среды [6]. Применяемые в конструкциях реакторов, они обеспечивают отвод тепла и защиту от излучения [7, 8]. Кроме того, добавка частиц магнетита позволяет получать магнитовосприимчивый бетон [9]. Обладая рядом уникальных свойств, бетон с добавкой магнетита может быть использован при строительстве защитных сооружений на полигонах захоронения радиоактивных отходов.

Для применения магнитных частиц требуется создание устойчивых коллоидных растворов, которые будут сохранять стабильность в течение необходимого времени. В таком случае частицы твердой фазы равномерно распределяются по всему объему, создавая единую однородную структуру композита.

Известно, что при размере частиц 500–2000 нм коагуляция твердой фазы в магнитных жидкостях не происходит [10]. Получение дисперсной фазы такой размерности осуществляется либо путем измельчения материала на механических или коллоидных мельницах, а также ультразвуком, либо путем химических реакций, позволяющих направленно изменять состав вещества до определенного роста новой фазы [11].

Целью проведенных исследований стала оценка возможности получения агрегативно устойчивой высокодисперсной добавки магнетита путем механического диспергирования, которая может быть использована в качестве модифицирующего компонента бетонной смеси.

Агрегативная устойчивость частиц определяется величиной их дзета-потенциала (ζ -потенциала), так как для предотвращения укрупнения агрегатов необходимо, чтобы величина их поверхностного заряда превышала значение электростатического барьера взаимодействия. Таким образом, значительный по величине заряд частиц будет препятствовать укрупнению и дальнейшей седиментации твердой фазы.

Известно, что на величину ζ -потенциала поверхности оказывает существенное влияние pH дисперсионной среды. Это связано с тем, что ионы водорода, благодаря своему малому радиусу, обладают способностью избирательно адсорбироваться на поверхности и эффективно изменять ζ -потенциал [12–14].

В то же время, химические свойства оксидов железа (Fe_2O_3 и FeO), составляющих основу магнетита, могут оказывать влияние на электрокинетические свойства раствора. Так, например, FeO является основным оксидом, который сохраняет свое состояние в кислой и щелочной средах. В противоположность этому, Fe_2O_3 – соединение, проявляющее слабые свойства амфотерности [15]. Поэтому следует ожидать, что при изменении pH среды будут протекать химические реакции взаимодействия этого оксида с дисперсионной средой.

Данный факт может привести как к изменению ζ -потенциала частиц твердой фазы, так и к образованию новых нерастворимых химических соединений. Поэтому основным экспериментальным приемом, служащим для определения границ агрегативной устойчивости водной суспензии тонкодисперсного магнетита, являлось в нашей работе изменение величины pH среды.

Методология. В качестве исходного материала для исследований был принят порошок магнетита, добываемый на Кирябинском месторождении в республике Башкирии. Зерновой состав был определен ситовым анализом по методике ГОСТ 8735-88.

Элементный состав образцов исходного порошка магнетита был установлен по данным за вода-изготовителя.

Опытные высокодисперсные образцы получались измельчением сырья на планетарной шаровой мельнице Retsch PM100 в течение 60 мин со скоростью вращения ротора 420 об/мин при использовании карбид вольфрамовой размольной гарнитуры (60 помольных тел диаметром $d = 5$ мм).

Для характеристики агрегативной устойчивости коллоидной системы были подготовлены водные растворы с разным значением показателя кислотности (pH $2 \div 12$). Заданные значения pH получены при добавлении соляной кислоты *HCl* и гидроксида калия *KOH*. Измерение величины pH суспензии выполнялось с помощью pH-метра «Эксперт-001». Дзета-потенциал (ζ -потенциал) твердых частиц измерялся на анализаторе DelsaNano методом динамического и электрофоретического светорассеяния. Для каждой суспен-

зии с разным pH значение ζ -потенциала определялось как среднее по результатам двух параллельных измерений. В водной суспензии концентрация частиц твердой фазы составляла 1–1,5 %.

Для оценки агрегативной устойчивости в заданном временном интервале, отслеживалось изменение размера частиц дисперсионной фазы после её введения в водный раствор через 0, 5, 10, и 20 мин. Размер частиц измерялся на анализаторе DelsaNano методом фотонно-корреляционной спектроскопии.

Основная часть. Зерновой состав порошка магнетита представлен в таблице 1.

Таблица 1

Размерные характеристики исходного порошка магнетита

Номер сетки	014	009	0056	0045
Остаток, %, на сетке (не более)	3,5	15,4	55,9	80

Содержание основных элементов исходного порошка магнетита приведено в таблице 2.

Таблица 2

Химический состав исследуемых образцов песка

Оксид	Fe_2O_3	FeO	Mn	Cu	O	п.п.
Содержание, масс. %	77,00	22,88	0,07	0,03	0,01	0,01

Данные химического состава показали, что в образце содержание оксидов железа составляет 99,88 %.

По результатам анализа фракционного состава измельченного порошка магнетита средний (рисунок 1) размер частиц составил 3,77 мкм, при этом 85,1 % дисперсионной фазы исследуемой суспензии составили частицы размером менее 1 мкм.

Таким образом, полученная размерная фракция может быть использована для создания устойчивой коллоидной системы, что подтверждается литературными данными.

Агрегативная устойчивость системы для суспензий с разным значением pH оценивалась при помощи измерения ζ -потенциала. Изменение этого параметра в зависимости от показателя кислотности дисперсионной среды представлено в таблице 3.

Таблица 3

Значения ζ -потенциала частиц твердой фазы в зависимости от pH среды

pH среды	2	4	6	8	10	12
ζ -потенциал, мВ	5,89	-19,16	-22,41	-25,42	-25,67	-33,81

С увеличением pH от 2 до 12 ζ -потенциал изменялся от 5,89 до -33,81 мВ. При этом в диапазоне pH $6 \div 10$, соответствующем нейтральной и

слабощелочной средам, наблюдалась стабильность его значений.

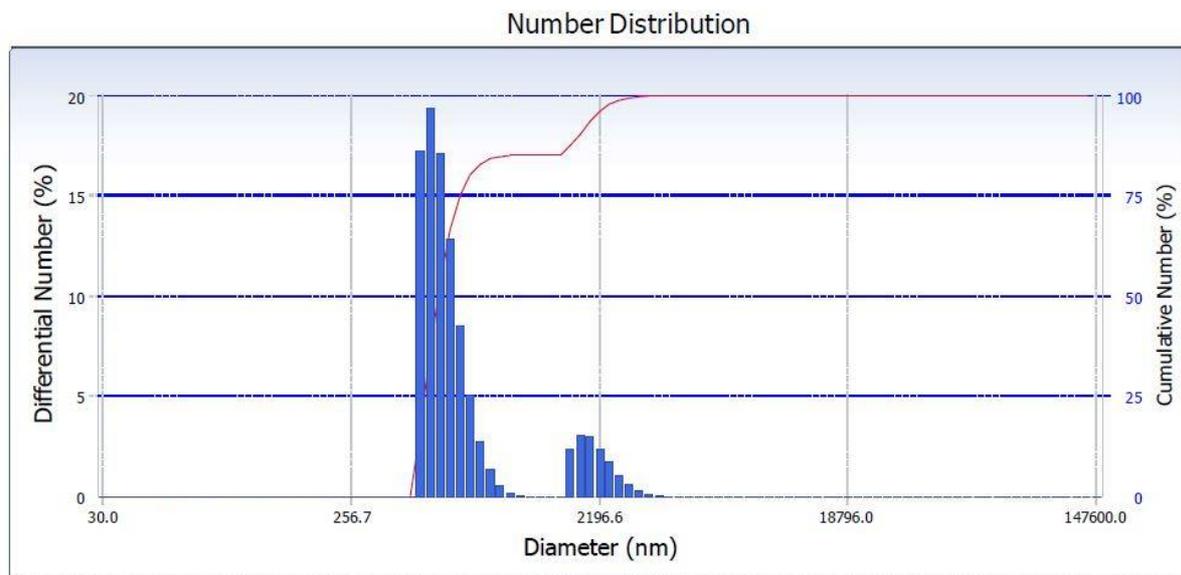


Рис. 1. Размерное распределение частиц в опытном образце

Данные, полученные при оценке агрегативной устойчивости коллоидной системы во времени путем измерения размера частиц представлены в таблице 4.

Таблица 4

**Размерные характеристики
высокодисперсных образцов с разным
значением pH среды**

Время, мин	Средний размер частиц, мкм для суспензий с показателем кислотности		
	2 pH	8 pH	12 pH
0	3,89	3,77	3,17
5	2,36	3,13	1,28
10	1,74	2,29	1,95
20	1,64	3,15	1,45

Полученные значения позволяют сделать вывод о том, что, находясь в нейтральной среде, частицы высокодисперсного порошка магнетита лучше сохраняют свою агрегативную устойчивость. В образцах с pH 8 на протяжении всего ряда измерений наблюдался стабильный средний размер частиц $3,00 \pm 0,75$ мкм.

Выводы. По результатам проведенных лабораторных исследований было установлено, что pH среды значительно влияет на значения ζ -потенциала твердой фазы. Измерение данного параметра показало, что в кислой среде при показателях pH 2 ÷ 6 ζ -потенциал изменяется на 126 %, в щелочной среде при pH 10 ÷ 12 – на 32 %, а в нейтральной – на 15 %.

Стабилизация размерных характеристик частиц твердой фазы во времени наблюдалась в диапазоне постоянного ζ -потенциала твердой фазы (pH 8).

Для получения стабильной агрегативно устойчивой водной суспензии магнетита методом механического диспергирования необходимо выдерживать pH дисперсионной среды равное 8.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. McBain S.C., Yiu H.H., Dobson J. Magnetic nanoparticles for gene and drug delivery // International Journal of Nanomedicine. 2008. Т. 3. № 2. P. 169-180. DOI: 10.2147/IJN.S1608
2. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6 С. 539–574.
3. Лесовик Р.В., Агеева М.С., Чернышева Н.В. Активация мелкозернистого бетона на железосодержащих техногенных песках магнитным полем // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2011. №1. С. 24–28.
4. Авдушева М.А., Невзоров А.Л. Влияние магнетита на электропроводность растворной смеси // Строительные материалы. 2017. № 11. С. 55–58.
5. Пат. 2642762 Российская Федерация, МПК51 E02D27/08. Способ усиления фундамента /Авдушева М.А., Невзоров А.Л., Айзенштадт А.М.; заявитель и патентообладатель САФУ им. М.В. Ломоносова. №2017107922, заявл. 10.03.17 ; опубл. 25.01.18, Бюл. №3. 5 с.
6. Borucka-Lipska J., Kiernożycki W., Guskos N., Dudek M.R., Ho D.Q., Wolak W., Marć M., Koziół J.J., Kalaga J.K. On magnetite concentrate grains with respect to their use in concrete // International Journal of Engineering Research & Science. 2016. Vol. 2. P. 97–103.

7. Lee H.-S., Kwon S.-J. Effects of Magnetite Aggregate and Steel Powder on Thermal Conductivity and Porosity in Concrete for Nuclear Power Plant [Электронный ресурс] // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2016. Vol. 2016. URL: <http://dx.doi.org/10.1155/2016/9526251> (04.12.2018).

8. Калашников В.И., Демьянова В.С., Калашников Д.В., Махамбетова К.Н. Оптимизация состава особо тяжелого высокопрочного бетона для защиты от радиации // *Строительные материалы*. 2011. № 8. С. 25–28.

9. Esguerra M., Lucke R. Application and production of magnetic product. U.S. Patent, no. US 6,696,638 B2, 2004.

10. Бобровицкий Д.А., Деменкова Л.Г. Магнитная жидкость – наноматериал для машиностроения // *Перспективные материалы в строительстве и технике*. 2014. С. 631–635.

11. Birgisson B., Mukhopadhyay A.K., Geary G., Khan M., Sobolev K. Nanotechnology in concrete materials: a synopsis // *Transportation research*

circular. 2012. № E-C170. Available at: <http://onlinepubs.trb.org/onlinepubs/circulars/ec170.pdf> (accessed 04.12.2018).

12. Голованева Н.В. Особенности механизма и влияние основных технологических параметров на характеристики наночастиц мембран: дис... канд. т. наук.: М., 2015. С. 127.

13. Гельфман. М.И. Коллоидная химия: учебник. СПб.: Лань, 2010. 336 с.

14. Тутьгин А.С., Айзенштадт М.А., Айзенштадт А.М., Махова Т.А. Влияние природы электролита на процесс коагуляции сапонит-содержащей суспензии // *Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология*. 2012. № 5. С. 470–474.

15. Оганесян Э.Т., Попков В.А., Щербакова Л.И., Брель А.К. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов. М.: Изд-во Юрайт, 2018. 448 с.

Информация об авторах

Авдушева Мария Алексеевна, аспирант кафедры инженерной геологии, оснований и фундаментов. E-mail: m.avdusheva@yandex.ru. Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова. Россия, 163000, Архангельск, наб. Северной Двины, д.17.

Айзенштадт Аркадий Михайлович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой композиционных материалов и строительной экологии. E-mail: a.isenshtadt@narfu.ru. Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова. Россия, 163000, Архангельск, наб. Северной Двины, д.17.

Поступила в декабре 2018 г.

© Авдушева М.А., Айзенштадт А.М., 2019

^{1,*}*Avdusheva M.A., ¹Ayzenshtadt A.M.*

¹*Northern (Arctic) Federal University*

Russia, 163000, Arkhangelsk, Severnaya Dvina emb., 17

**E-mail: m.avdusheva@yandex.ru*

AGGREGATIVE STABILITY OF AQUEOUS DISPERSE SYSTEMS BASED ON MAGNETITE

Abstract. *Particles of magnetite $FeO \cdot Fe_2O_3$ are widely used in construction, for example, as a component of a concrete mix, due to their high magnetic susceptibility and corrosion resistance. The creation of stable colloidal solutions is required for a uniform distribution of magnetite particles throughout the entire volume of the mixture and the formation of a uniform homogeneous structure of the composite. The purpose of the research is to assess the possibility of obtaining an aggregate-stable highly dispersed magnetite additive by mechanical dispersion, which can be used as a modifying component of the concrete mix. Zeta potential of the particles of the solid phase is taken as the controlling parameter. In the course of laboratory studies, the dependence of an aggregative stability of aqueous suspension of magnetite with an average particle size of $3.77 \mu m$ on the pH of the medium is established. The relationship between the zeta potential and suspension particles' size is revealed. It is necessary to maintain the pH of the dispersion medium equal to eight for obtaining aggregatively stable aqueous suspension of magnetite by the method of mechanical dispersion.*

Keywords: *magnetite, colloidal solution, aggregative stability, pH, zeta potential.*

REFERENCES

1. McBain S.C., Yiu H.H., Dobson J. Magnetic nanoparticles for gene and drug delivery. *International Journal of Nanomedicine*, 2008, vol. 3, no. 2, pp. 169–180. DOI: 10.2147/IJN.S1608
2. Gubin, S.P., Koksharov, Y.A., Khomutov, G.B., Yurkov, G.Y. Magnetic nanoparticles: methods of preparation, structure and properties. *Advances in Chemistry*, 2005, vol. 74, no. 6, pp. 539–574.
3. Lesovik R.V., Ageeva M.S., Chernysheva N.V. Activation of fine-grained concrete on iron-containing technogenic sands by a magnetic field. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*, 2011, no. 1, pp. 24–28.
4. Avdusheva M.A., Nevzorov A.L. Influence of magnetite on electrical conductivity of mortar mix. *Construction materials*, 2017, no. 11, pp. 55–58.
5. Avdusheva M.A., Nevzorov A.L., Aizenshtadt A.M. Method for foundation underpinning. Patent RF no.2642762, 2018.
6. Borucka-Lipska J., Kiernożycki W., Guskos N., Dudek M.R., Ho D.Q., Wolak W., Marć M., Kozioł J.J., Kalaga J.K. On magnetite concentrate grains with respect to their use in concrete. *International Journal of Engineering Research & Science*, 2016, vol. 2, pp. 97–103.
7. Lee H.-S., Kwon S.-J. Effects of Magnetite Aggregate and Steel Powder on Thermal Conductivity and Porosity in Concrete for Nuclear Power Plant [Electronic resource]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016, vol. 2016, URL: <http://dx.doi.org/10.1155/2016/9526251> (04.12.2018).
8. Kalashnikov V.I., Demyanova V.S., Kalashnikov D.V., Makhambetova K.N. Optimization of the composition of very heavy high-strength concrete for radiation protection. *Construction materials*, 2011, no. 8, pp. 25–28.
9. Esguerra M., Lucke R. Application and production of magnetic product. U.S. Patent, no. US 6,696,638 B2, 2004.
10. Bobrovitsky D.A., Demenkova L.G. Magnetic fluid - nanomaterial for mechanical engineering. *Advanced materials in construction and engineering*. 2014, pp. 631–635.
11. Birgisson B., Mukhopadhyay A.K., Geary G., Khan M., Sobolev K. Nanotechnology in concrete materials: a synopsis. *Transportation research circular*. 2012, no. E-C170. Available at: <http://onlinepubs.trb.org/onlinepubs/circulars/ec170.pdf> (accessed 04.12.2018).
12. Golovaneva N.V. The features of the mechanism and the influence of the main technological parameters on the characteristics of nanofiltration membranes: dissertation of the candidate of technical sciences: M. 2015, 127 p.
13. Gelfman M.I. *Colloid chemistry: a textbook*. St. Petersburg: Lan. 2010, 336 p.
14. Tutygin A.S., Eisenstadt M.A., Eisenstadt A.M., Makhova T.A. Influence of electrolyte nature on the process of coagulation of saponite-containing suspension. *Geoecology. Engineering geology. Hydrogeology. Geocryology*, 2012, no. 5, pp. 470–474.
15. Oganesyanyan E.T., Popkov V.A., Shcherbakova L.I., Brel A.K. *General and inorganic chemistry: a textbook for high schools*. M.: Yurayt Publishing House, 2018, 448 p.

Information about the authors

Avdusheva, Maria A. Postgraduate student. E-mail: m.avdusheva@yandex.ru. Northern (Arctic) Federal University. Russia, 163000, Arkhangelsk, Severnaya Dvina emb., 17.

Aizenshtadt, Arcady M. DSc, Professor. E-mail: a.izenshtadt@narfu.ru. Northern (Arctic) Federal University. Russia, 163000, Arkhangelsk, Severnaya Dvina emb., 17.

Received in December 2018

Для цитирования:

Авдушева М.А., Айзенштадт А.М. Агрегативная устойчивость водных дисперсных систем на основе магнетита // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2019. №1. С. 16–20. DOI: 10.12737/article_5c5061ffbea714.05294074

For citation:

Avdusheva M.A., Aizenshtadt A.M. Aggregative stability of aqueous disperse systems based on magnetite. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*, 2019, no. 1, pp. 16–20. DOI: 10.12737/article_5c5061ffbea714.05294074