

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.12737/article_5968b451beddb7.75705966

Клименко В.Г., канд. техн. наук, доц.,
Гасанов С.К., аспирант,
Кашин Г.А., студент

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМЕ СУЛЬФАТ КАЛЬЦИЯ – МАГНЕТИТ

Klimenko3497@yandex.ru

На основании расчетных и экспериментальных исследований показана возможность использования железорудного концентрата Лебединского ГОКа в производстве гипсобетонов для защиты от ионизирующего излучения.

Ключевые слова: магнетит, гематит, нерастворимый ангидрит, гипс, строительный гипс, железорудный концентрат Лебединского ГОКа, потенциометрия, РФА, энергия Гиббса.

Введение. В настоящее время актуальным является поиск новых экранирующих наполнителей и новых вяжущих веществ для производства защитных композиционных материалов от ионизирующего излучения.

Определенный интерес в этом плане, представляют оксиды железа (гематит, гетит, магнетит, магнетит). Преимуществами данных веществ являются: достаточно широкая распространенность в природе, доступность, низкая стоимость, развитая удельная поверхность и большая сорбционная емкость, способность к модифицированию и регенерации, механическая прочность, магнетизм, высокая электропроводность, не токсичность. Сорбционная способность магнетита определяется выходящими на поверхность структурными атомами кислорода, частично гидратированными в воде, и способными поглощать катионы металлов [1]. Железосодержащие экранирующие наполнители позволят устранить основной недостаток бетонов, связанный с их низкой теплопроводностью, что затрудняет отвод тепла, выделяемого в защите конструкций.

В качестве вяжущих в исследуемых системах исследовались гипсовые вяжущие (строительный гипс и ангидритовое вяжущее). Причин тому несколько. Прежде всего, продукты гидратации гипсовых вяжущих имеют в своем составе 19–20 мас. % воды, которая уходит из материала в интервале 60–200 °С. Нагревание гипсовых материалов приводит к переходу кристаллизационной воды в пар с большим поглощением энергии, что значительно повышает огнестойкость материалов. Кроме того, данный вид вяжущих веществ позволяет получить перспективные, без-

опасные для окружающей среды и здоровья человека, легкообрабатываемые материалы и изделия.

Создание новых видов высокоэффективных композиционных материалов для защиты от ионизирующих излучений обуславливает необходимость совершенствования теории и практики их проектирования. Материалы, применяемые для защиты от радиации, должны обладать высокой радиационной стойкостью и относительно высоким коэффициентом ослабления гамма-излучения. В качестве строительного материала, удовлетворяющего данным требованиям и защищающего от ионизирующего излучения, нами был исследован гипсобетон на тонкодисперсном магнетитовом заполнителе.

Научная гипотеза. Гипсовые вяжущие, поверхность которых обладает амфотерными свойствами из-за наличия электронодонорных и электроакцепторных центров, могут подвергаться поликонденсационному взаимодействию с продуктами поляризационного взаимодействия магнетита с водой, создавая эффективные композиционные материалы. Этому способствует высокая сорбционная способность поверхности магнетита за счет отрицательной величины электрокинетического потенциала. У сульфатов кальция электрокинетический потенциал имеет положительное значение, что также будет способствовать образованию устойчивых композиций.

Цель работы. Изучение процессов и продуктов гидратационного взаимодействия в системе сульфат кальция – магнетит.

Методология. В качестве сырья в работе использовали железорудный концентрат (ЖК) Лебединского ГОКа. Химический состав концентрата, масс. %: Fe_3O_4 – 94–96; Fe_2O_3 – 0,5–1,0;

SiO₂ – 2,0–4,0. Магнетит (МГ), являющийся основной частью концентрата, – слабоокисленная железная руда с размером частиц не более 35 мкм. Модальный диаметр частиц 11,36 мкм. Фракционный состав, масс. %: 0,2–1,0 мкм – 1,3; 1,0–5,0 мкм – 31,0; 5,0–10,0 мкм – 33,0; 10,0–35,0 мкм – 34,0. Твердость – 6. Плотность – 5800 кг/м³. Предел прочности при сжатии до 200 МПа. Цвет – черный. Кристаллы магнетита имеют октаэдрическую форму. Рельеф их поверхности гладкий, местами шагреновый. Удельная поверхность магнетита 404–412 м²/кг [2]. Электрокинетический

потенциал магнетита (–40 мВ) [3], а гипса 8 мВ. Величина pH водных суспензий Fe₃O₄ (В/Т=12,5) равна 9,0–9,2.

На ДТА ЖК имеется два экзоэффекта: первый – при 250...375 °С (окисление до магнетита) и второй при 580...1000 °С (окисление до гематита) [4]. На РФА магнетиту соответствуют рефлексы при межплоскостных расстояниях, нм: 0,4848; 0,3909; 0,3345; 0,3126; 0,2974; 0,2536; 0,2426; 0,2099; 0,1799; 0,1720; 0,1612; 0,1479 (рис.1).

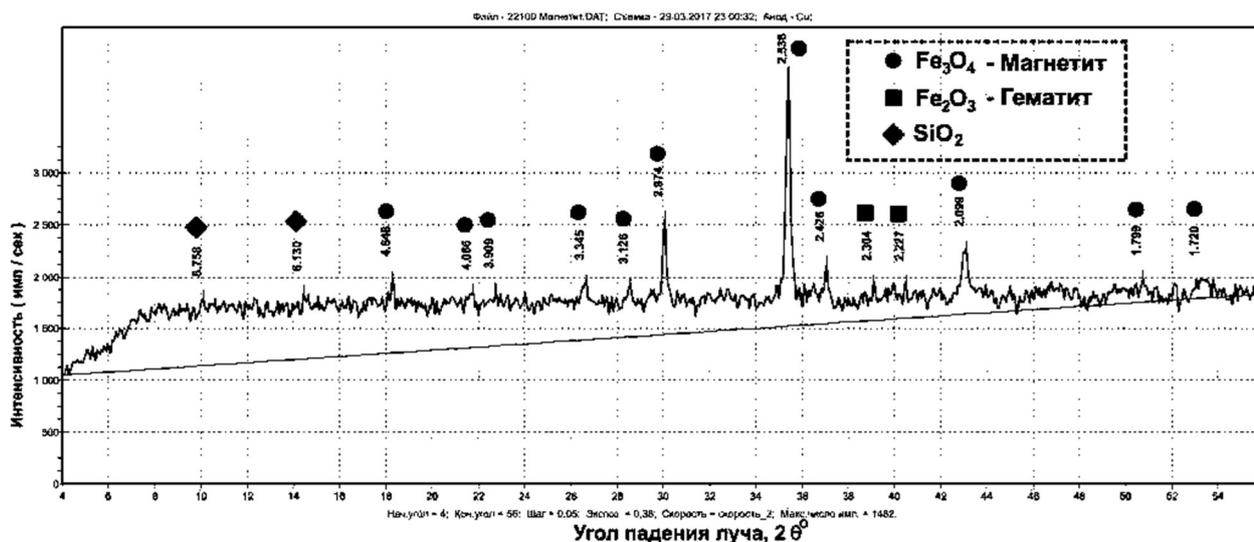


Рис. 1. РФА железорудного концентрата Лебединского ГОКа

В качестве строительного гипса использован гипс Г–4 (СГ) ООО «Унистром–Трейддинг», Московская область, г. Жуковский. Характеристики гипса: R_{сж.} = 4–5 МПа, R_{изг.} = 2,0 – 2,5 МПа, сроки схватывания 8–13 мин. Величина pH водных суспензий строительного гипса (В/Т=12,5) равна 7,4.

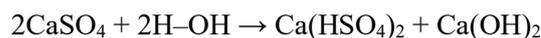
Термический нерастворимый ангидрит (AnII) получали обжимом природного гипса при температуре 650 °С в течение 3 часов. Величина pH его водных суспензий равна 11,2.

Для изучения кинетики гидратации использовали потенциометрический метод. Рассматривалось изменение величины pH водных суспензий (В/Т = 12,5). Исследуемые суспензии хранились в герметичных ёмкостях. В качестве активатора твердения ангидрита использовали K₂SO₄ спецификации ГОСТ 4145–74 и (NH₄)₂SO₄.

Основная часть. Одним из способов увеличения прочности низкомарочных гипсовых вяжущих является модифицирование их различными микронаполнителями. В представленной работе в качестве такого наполнителя исследован ЖК Лебединского ГОКа, основным компонентом которого является Fe₃O₄. Данное сырье обладает рядом преимуществ, позволяющих устранить ос-

новной недостаток цементных бетонов, связанный с их низкой теплопроводностью, что затрудняет отвод тепла, выделяемого в защите конструкций. Кроме того, при проектировании составов композиционных материалов на гипсовых вяжущих нужно учитывать как будут влиять наполнители и заполнители на процессы гидратации и твердения гипса, возможность микроармирования гипсового камня и перераспределение механических нагрузок между гипсовым камнем и частицами добавки.

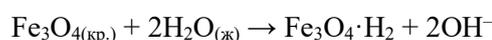
Суспензия AnII имеет щелочную реакцию среды (pH = 11,2) за счет поляризации воды ионами SO₄²⁻ [5].



Величина pH СГ находится в интервале 5,5–7,5 чему соответствует поляризация воды ионами Ca²⁺



МГ поляризует воду с отрывом ионов OH⁻.



При смешивании суспензий сульфата кальция и оксидов железа, в зависимости от кислот-

ности среды, могут проходить следующие реакции (реакции 1–14 см. табл. 1). Возможность протекания данных реакций была исследована на основании расчета стандартной энергии Гиббса (ΔG°_{298}) [6]. Проведенные расчеты показывают (табл. 1), что образование ферритов кальция в растворах $\text{Ca}(\text{OH})_2$ возможно в стандартных условиях. Реакции $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{кр.})$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{кр.})$ с

$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{кр.})$ менее вероятны. В нейтральных суспензиях, содержащих сульфат кальция и оксиды железа, взаимодействие в стандартных условиях не возможно, так как $\Delta G^{\circ}_{298} > 0$. Реакция 5 возможна при высоких температурах, так как ($\Delta G^{\circ}_{\text{xp}} > 0$; $\Delta H^{\circ}_{\text{xp}} > 0$; $\Delta S^{\circ}_{\text{xp}} > 0$). Реакция 6 невозможна, так как ($\Delta G^{\circ}_{\text{xp}} > 0$; $\Delta H^{\circ}_{\text{xp}} > 0$; $\Delta S^{\circ}_{\text{xp}} < 0$).

Таблица 1

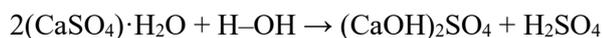
Стандартная энергия Гиббса реакций

№	Реакция	ΔG°_{298} , кДж/моль
1	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{кр.}) + \text{Ca}^{2+}(\text{р.}) + 2\text{OH}^-(\text{р.}) \rightarrow \text{Ca}(\text{FeO}_2)_2(\text{кр.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$	-41,16
2	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{кр.}) + \text{Ca}^{2+}(\text{р.}) + 2\text{OH}^-(\text{р.}) \rightarrow \text{Ca}(\text{FeO}_2)_2(\text{кр.}) + \text{FeO}(\text{кр.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$	-12,29
3	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{кр.}) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{кр.}) \rightarrow \text{Ca}(\text{FeO}_2)_2(\text{кр.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$	-9,76
4	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{кр.}) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{кр.}) \rightarrow \text{Ca}(\text{FeO}_2)_2(\text{кр.}) + \text{FeO}(\text{кр.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$	19,11
5	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{кр.}) + \text{Ca}^{2+}(\text{р.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) \rightarrow \text{Ca}(\text{FeO}_2)_2(\text{кр.}) + 2\text{H}^+(\text{р.})$	118,44
6	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{кр.}) + \text{Ca}^{2+}(\text{р.}) \rightarrow \text{Ca}(\text{FeO}_2)_2(\text{кр.}) + \text{Fe}^{2+}(\text{р.})$	75,83
7	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{кр.}) + 4\text{Ca}^{2+}(\text{р.}) + 8\text{OH}^-(\text{р.}) + 9\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) \rightarrow 4\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O} + \text{FeO}$	-833,36
8	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{кр.}) + 3\text{Ca}^{2+}(\text{р.}) + 6\text{OH}^-(\text{р.}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{FeO}$	-442,30
9	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{кр.}) + 4\text{Ca}^{2+}(\text{р.}) + 8\text{OH}^-(\text{р.}) + 9\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) \rightarrow 4\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	-862,23
10	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{кр.}) + 3\text{Ca}^{2+}(\text{р.}) + 6\text{OH}^-(\text{р.}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-471,17
11	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{кр.}) + 4\text{Ca}^{2+}(\text{р.}) + 6\text{OH}^-(\text{р.}) + 9\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{FeO}$	-848,86
12	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{кр.}) + 4\text{Ca}^{2+}(\text{р.}) + 6\text{OH}^-(\text{р.}) + 9\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-877,73
13	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{кр.}) + 6\text{Ca}^{2+}(\text{р.}) + 6\text{OH}^-(\text{р.}) + 28\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) + 3\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O} + \text{FeO}$	-2034,02
14	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{кр.}) + 6\text{Ca}^{2+}(\text{р.}) + 6\text{OH}^-(\text{р.}) + 28\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) + 3\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$	-2062,90

Гидроферриты кальция образуются в щелочной среде и являются труднорастворимыми соединениями. Согласно приведенным расчетам (табл. 1) эти реакции более предпочтительны, чем реакции образования ферритов (реакции 1–6). При уменьшении кислотности среды гидроферриты кальция разрушаются с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_3$, который может коагулировать поры гипсового камня, увеличивая его непроницаемость.

Таким образом, термодинамически реакции образования гидроферритов и гидросульфферритов кальция возможны. Вместе с тем, будут протекать эти реакции или нет зависит и от кинетических факторов. Для проверки высказанных выше предположений были выполнены кратковременные (1 час) (рис. 2, а) и длительные (30 дней) (рис. 2, б) потенциметрические исследования процессов, протекающих в гипсомагнетитовых системах. Установлено, что МГ, имеющий слабощелочную реакцию среды, сокращает сроки схватывания строительного гипса (табл. 2). При pH 8–9 растворимость гипса максимальная, как и в сильно кислой среде. Известно, что вещества, увеличивающие растворимость гипса, являются ускорителями сроков схватывания [7].

Строительный гипс частично гидратируется по схеме:



ЖК, имеющий щелочную реакцию среды, смещает равновесие этой реакции вправо и тем самым сокращает сроки схватывания строительного гипса. В связи с этим в данных системах необходимо использовать замедлители сроков схватывания гипса. Нами предлагается использовать в качестве замедлителя сроков схватывания строительного гипса буру в количестве 0,25–0,50 мас. %.

Влияние добавок ЖК на водостойкость материалов было оценено с помощью коэффициента размягчения ($K_{\text{раз.}}$). ЖК несколько снижает $K_{\text{раз.}}$ материалов на основе строительного гипса. Так, у бездобавочных образцов $K_{\text{раз.}} = 0,408$, а у опытных – 0,367.

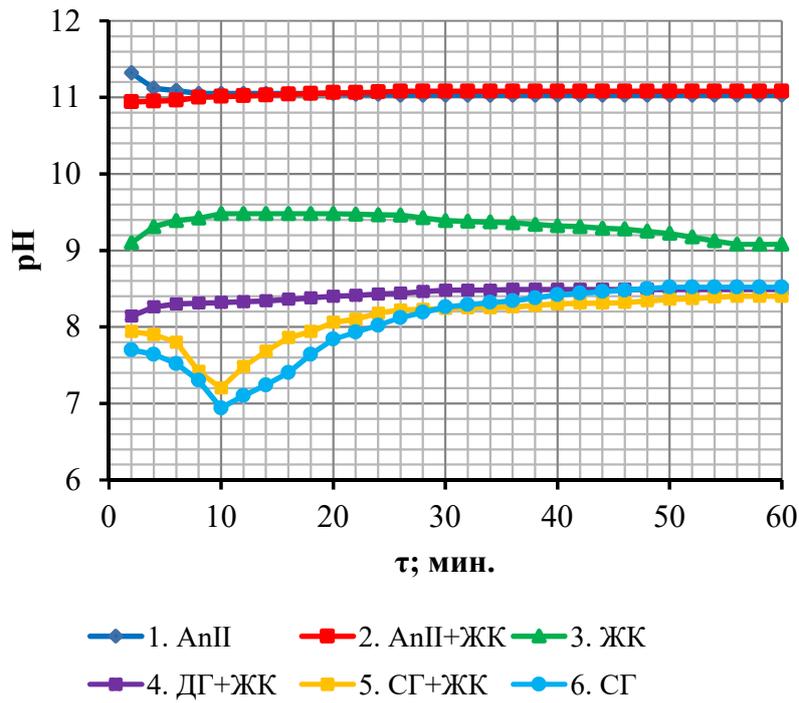
Добавки ЖК увеличивают величину pH двуводного и СГ и понижают pH AnII в начальные сроки гидратации (рис. 2, а). В более поздние сроки схватывания (рис. 2, б) величина pH гипсомагнетитовых систем падает, что служит косвенным подтверждением возможности протекания реакций 7–14 (табл. 1).

Длительные кинетические исследования (рис. 2 б) показали, что уже в первую неделю в водных суспензиях ЖК выпадает бурый осадок. Несколько позже бурый осадок образуется в системах на основе (гипс + ЖК) и (AnII + ЖК). В противоположность этому в системах на основе СГ и ЖК бурый осадок не образуется даже в длительные сроки гидратации. Объем твердой фазы

самый большой в системах на основе СГ и ЖК. Бурый осадок образуется за счет окисления Fe^{+2}

в Fe^{+3} и взаимодействия последнего с молекулами воды.

а



б

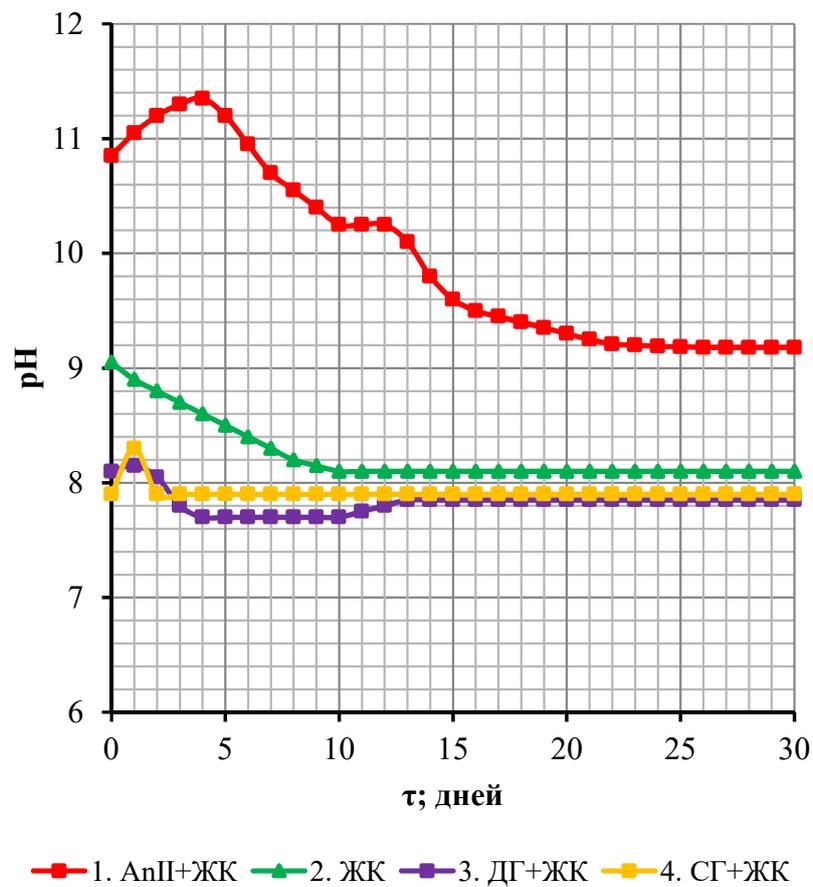
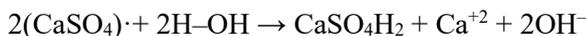


Рис. 2. Изменение величины рН в гипсомagnetитовых суспензиях:
а – краткосрочные исследования; *б* – длительные исследования

Сроки схватывания материалов на основе строительного гипса

№	Состав композиции	Время, мин	
		начало схватывания	конец схватывания
1.	СГ	10	18
2.	СГ+ Fe ₃ O ₄	8,5	12,5

Нерастворимый ангидрит частично гидратируется по схеме:



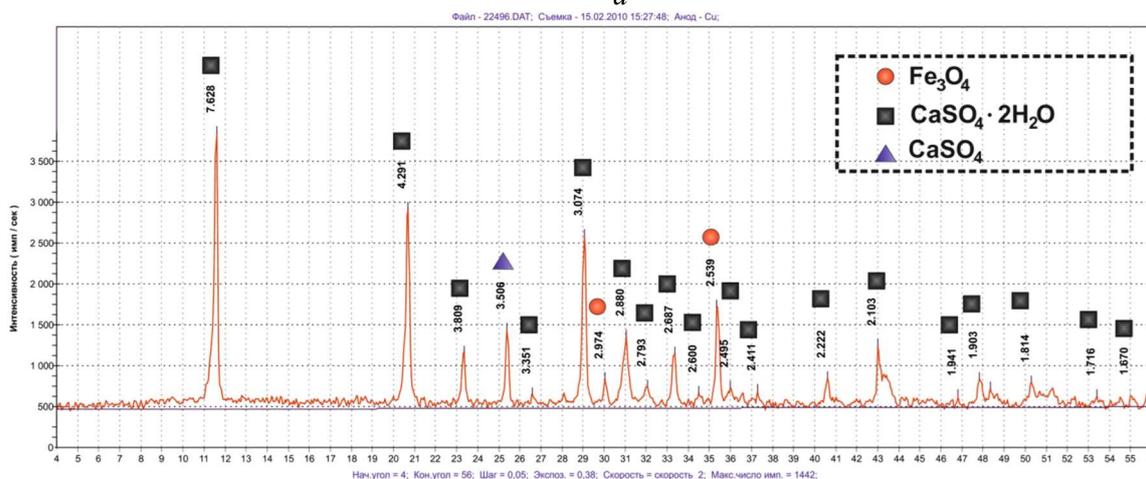
ЖК смещает равновесие этой реакции влево и тем самым ослабляет поляризацию ангидрита. OH⁻ ион, характеризующийся малым ионным радиусом (0,96 · 10⁻³ мкм), может проникать в структуру Fe₃O_{4(кр.)} и усиливать его гидратацию.

Рентгенофазовый анализ продуктов, образующихся в гипсомagnetитовых системах (рис. 3), показал наличие двухводного гипса (рефлексы при межплоскостных расстояниях, нм: 0,76283; 0,42908; 0,30737; 0,28801), магнетита (рефлексы при межплоскостных расстояниях, нм: 0,2974; 0,2536) и сингенита (рефлексы при межплоскостных расстояниях, нм: 0,95604; 0,5735; 0, 47702;

0,31699) при активации ангидрита K₂SO₄. При активации ангидрита (NH₄)₂SO₄ образуется коктаит (рефлексы при межплоскостных расстояниях, нм: 0,9992; 0,5809; 0, 4968; 0,3314; 0,2903). Рентгенофазовому анализу подвергались образцы на основе строительного гипса (СГМ-30) и ангидритового вяжущего (АМ-30) с содержанием магнетита 30 мас. %. Образование гидроферритов кальция и гидросульфферритов кальция на рентгенограммах не обнаружено.

Железорудный концентрат Лебединского ГОКа, имеющий щелочную реакцию среды, оказывает существенное влияние на гидроксильные твердые гипсовые частицы, смещая их кислотно-основные равновесия, что в конечном итоге отразится на структурообразовании гипсового камня. Потенциметрические исследования подтверждают это (см. рис. 2).

a



б

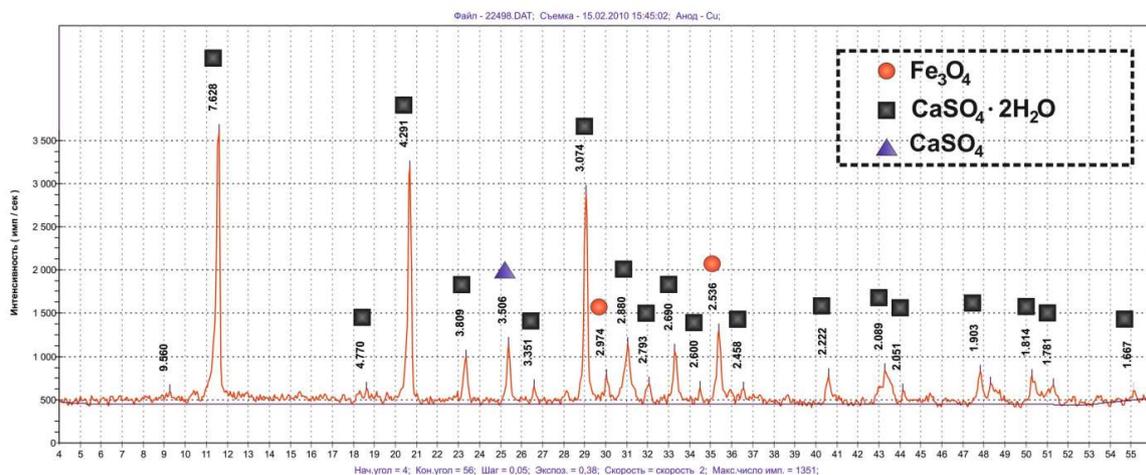


Рис. 3. Рентгенограммы композиционных материалов: *a* – СГМ-30; *б* – АМ-30

Выводы. На основании расчетных и экспериментальных исследований установлена возможность использования железорудного концентрата Лебединского ГОКа в производстве гипсобетонов для защиты от ионизирующего излучения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Колида Ю.Я., Антонова, Т.Н. Кропачева, В.И. Корнев Магнитные оксиды железа как сорбенты катионов тяжелых металлов // Вестник Удмуртского университета. Физика и химия. 2014. № 4. С. 52–61.
2. Матюхин П.В., Ястребинский Р.Н., Широков А.В. Основные физико-механические характеристики магнетита, подвергнутого воздействию высоких давлений прессования // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2016. № 9. С. 189–195.
3. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н. Полимерные радиационно-защитные композиты. Белгород: Изд-во БГТУ. 2009. 220 с.
4. Павленко В.И., Володченко А.Н., Клименко В.Г., Ястребинский Р.Н. Физико-химические свойства оксидов металлов и кремния: Учебный справочник. Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2001. 99 с.
5. Klivenko V.G., Pavlenko V.I., Gasanov S.K. The Role of pH Medium in Forming Binding Substances on Base of Calcium Sulphate // Middle-East Journal of Scientific Research. 2013. Т. 17. № 8. pp. 1169–1175.
6. Третьяков Ю.Д. Термодинамика ферритов. Л.: Химия. 1969. 303 с.
7. Клименко В.Г. Многофазовые гипсовые вяжущие. Белгород: Изд-во БГТУ. 2010. 198 с.

Klivenko V.G., Gasanov S.K., Kashin G.A.

RESEARCH OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROCESSES IN THE CALCIUM SULPHATE – MAGNETITE SYSTEM

The possibility of using the iron ore concentrate of Lebedinsky GOK (Mining and Processing Plant) in the production of plaster concrete for protection against ionizing radiation was shown with reference to calculation and experimental studies.

Key words: magnetite, hematite, insoluble anhydrite, plaster, cement plaster, iron ore concentrate of Lebedinsky GOK, potentiometry, XRF, Gibbs free energy.

Клименко Василий Григорьевич, 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: Klivenko3497@yandex.ru

Гасанов Суфиомар Курбанович, аспирант кафедры теоретической и прикладной химии.

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

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

E-mail: sufiomar_bl@mail.ru

Кашин Григорий Анатольевич, студент кафедры теоретической и прикладной химии.

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

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

E-mail: Klivenko3497@yandex.ru