

М.Ю. ИВАЩЕНКО, асп., УкрГАЖТ, Харьков,
Г.Н. ШАБАНОВА, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
М.И. ВОРОЖБИЯН, д-р техн. наук, проф., УкрГАЖТ, Харьков,
О.В. КОСТЫРКИН, канд. техн. наук, доц., УкрГАЖТ, Харьков,
Н.С. ЦАПКО, канд. техн. наук, асс., УкрГАЖТ, Харьков

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ БАРИЙСОДЕРЖАЩИХ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ МОНОАЛЮМИНАТА И ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ

Исследованы процессы фазообразования барийсодержащих цементов на основе композиций системы $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$. В полученных образцах определили наличие свободного оксида бария, что дало возможность рассчитать степень превращения вещества и определить константу скорости реакции минералообразования для каждой температуры. С привлечением рентгенофазового анализа установлена последовательность образования фаз в сырьевой смеси. Полученные результаты позволяют осуществлять целенаправленный синтез фаз в системе $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ и дают возможность технологического регулирования соотношения фаз при синтезе барийсодержащих цементов на основе моноалюмината и гексаферрита бария.

Ключевые слова: цемент, механизм фазообразования, степень превращения, скорость реакции, моноалюминат бария, гексаферрита бария.

Введение. Исследование особенностей механизма минералообразования в сырьевых смесях, которые включают в себя углекислый барий, глинозем и оксид железа (III), и взятых в строго заданном стехиометрическом соотношении, представляет как теоретическую, так и практическую ценность в производстве специальных вяжущих материалов, а также позволяет количественно описать процессы, проходящие при синтезе специальных цементов. Так как необходимым условием получения качественного клинкера является отсутствие в нем в свободном состоянии оксидов щелочноземельных элементов, целью данной работы явилось определение скорости протекания твердофазных реакций, а также установление оптимального режима обжига цементного клинкера.

Экспериментальная часть. Для исследования процессов фазообразования в специальных цементах изготавливалась сырьевая смесь, состоящая из $BaCO_3$, Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Химический состав сырьевых компонентов представлен в табл. 1.

© М.Ю. Ивашченко, Г.Н. Шабанова, М.И. Ворожбиян, О.В. Костыркин, Н.С. Цапко, 2014

Таблица 1 – Химический состав сырьевых компонентов

Наименование материала	Содержание вещества, масс. %						
	BaCO ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	R ₂ O	ППП
Углекислый барий, технический	77,10	–	0,02	–	–	0,40	22,48
Железа (III) оксид, ЧДА	–	99,56	–	–	0,12	0,02	0,3
Алюминия оксид, Ч	–	–	0,15	97,85	0,30	0,20	1,50

Расчет химического состава сырьевой смеси осуществлялся исходя из строго заданного состава клинкера, содержащего BaAl₂O₄ и BaFe₁₂O₁₉ в соотношении 20 : 80 масс. %. Помол сырьевых компонентов осуществлялся в лабораторной фарфоровой мельнице «мокрым» способом (влажность 50 %) до полного прохождения через сито № 008. Сушка сырьевой смеси осуществлялась в сушильном шкафу при температуре 150 °С. Обжиг образцов осуществлялся в лабораторной муфельной печи в интервале температур 800 – 1000 °С с изотермической выдержкой 15, 30, 60 и 120 минут. В полученных спеках этил-глицератным методом определяли наличие свободного оксида бария [1]. Присутствие свободного оксида бария в полученных спеках говорит о том, синтез еще не завершен.

Степень превращения вещества рассчитывалась по формуле [2]:

$$G = \frac{BaO_{\text{общ.}} - BaO_{\text{своб.}}}{BaO_{\text{общ.}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

Скорость взаимодействия оксида бария с другими компонентами сырьевой смеси рассчитывалась согласно уравнения Гинстлинга–Броунштейна [3]:

$$I = 1 - \frac{2}{3}G - (1 - G)^{\frac{2}{3}}, \quad (2)$$

где I – скорость реакции; G – степень превращения компонентов.

Константа скорости реакции рассчитывалась в соответствии с законом Больцмана и выражается уравнением Аррениуса [3]:

$$K = A \cdot e^{\frac{-Q}{RT}}, \quad (3)$$

где A – предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,314 \cdot 10^3$ Дж/моль·К); T – температура, К; Q – энергия активации кристаллической решетки, кДж/моль.

Результаты исследования процессов фазообразования в исследуемых образцах представлены в табл. 2. Переменными факторами эксперимента являлись температура и изотермическая выдержка при соответствующей температуре.

Таблица 2 – Результаты исследования процессов фазообразования

Температура синтеза	Изотермическая выдержка, τ , мин.	BaO свободный, масс. %	Степень превращения вещества, G, масс. %	Скорость реакции, I	$tg \alpha \cdot 10^4$	$lg K$	$1000/T, K$
800 °C (1073 K)	15	20,3	79,7	0,123	3,904	-3,408	0,932
	30	18,8	81,2	0,131			
	60	16,5	83,5	0,143			
	120	15,0	85,0	0,151			
850 °C (1123 K)	15	21,0	79,0	0,120	4,380	-3,359	0,890
	30	17,6	82,4	0,137			
	60	14,5	85,5	0,154			
	120	12,0	88,0	0,170			
900 °C (1173 K)	15	22,6	77,4	0,113	4,761	-3,322	0,853
	30	18,1	81,9	0,134			
	60	11,3	88,7	0,175			
	120	10,5	89,5	0,181			
950 °C (1223 K)	15	15,0	85,0	0,151	3,619	-3,441	0,818
	30	11,3	88,7	0,175			
	60	8,7	91,3	0,195			
	120	7,5	92,5	0,206			
1000 °C (1273 K)	15	следы	~99,5	0,307	17,266	-2,763	0,786
	30	нет	100	0,333			

Из полученных результатов следует, что с увеличением температуры и времени выдержки усвоение оксида бария происходит более интенсивно, и к 30 минутам синтеза при температуре 1000 °C полностью заканчивается.

Графическая зависимость скорости реакции от времени выдержки при соответствующей температуре приведена на рис. 1.

Основываясь на вышеприведенных исследованиях, была определена константа скорости реакции минералообразования для каждой температуры. Числовое значение константы скорости реакции соответствует отношению разниц между числовыми значениями скорости реакции и времени выдержки для каждой температуры. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

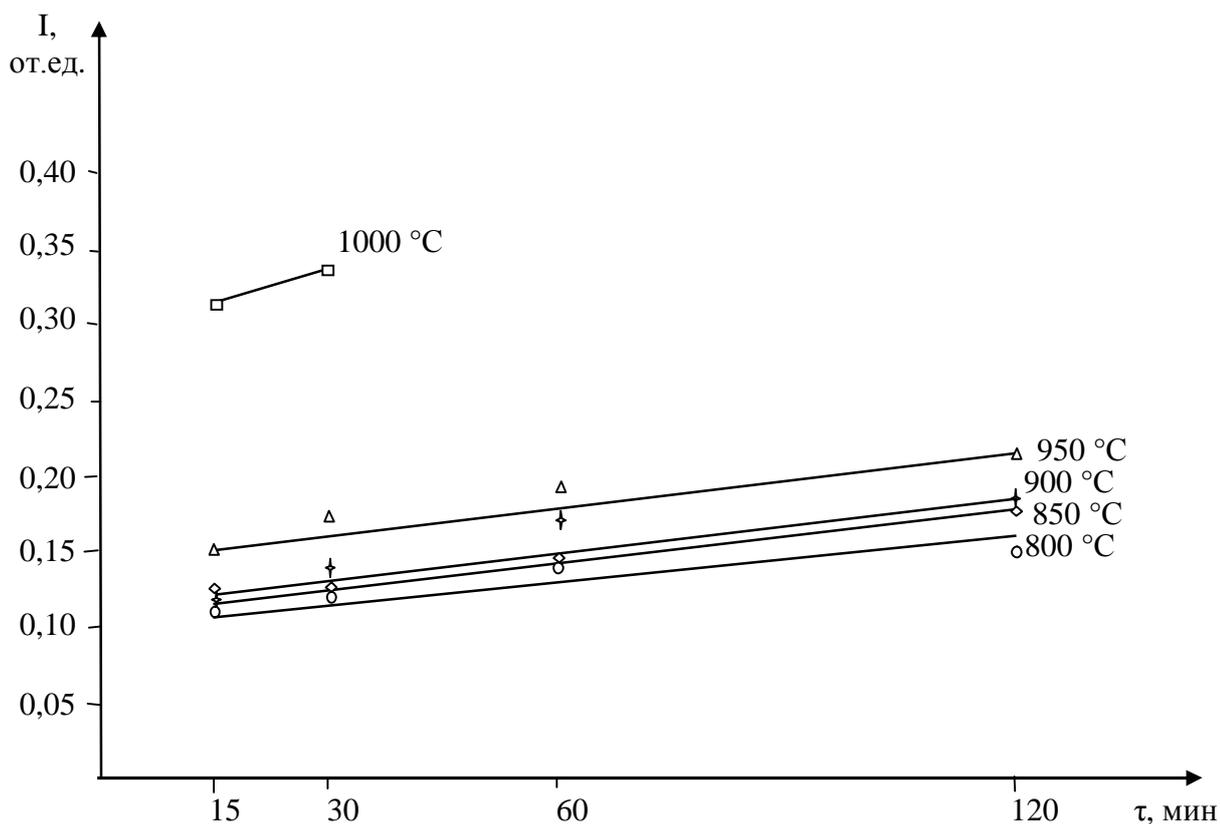


Рис. 1 – Зависимость скорости реакции фазообразования от температуры и времени выдержки

Уравнение (3) в логарифмическом выражении представлено формулой $\ln K = \ln A \cdot e^{\frac{-Q}{RT}}$ или $\lg K = b - \frac{a}{T}$, где $a = \frac{Q}{2,303 \cdot R}$; $b = \lg A$; отсюда $Q = a \cdot 4,575$; a – находится из графика зависимости $\lg K = f(T)$ (рис. 2) и численно равно отношению разниц между числовыми значениями координат линии; b – равно численному значению отрезка, отсекаемому прямой на оси ординат ($\lg K$); 4,575 – коэффициент перевода натурального логарифмического выражения в десятичное.

Вычисляем тангенс угла наклона:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{BC}{AB} = \frac{|3,1 - 2,5|}{(0,7 - 0,25)} = 1,333 \quad (4)$$

Вычисленное значение энергии активации составляет:

$$Q = 1,333 \cdot 4,575 = 25,52 \text{ кДж/моль} \quad (5)$$

Следовательно, константа скорости реакции выражается формулой:

$$K = 7,08 \cdot 10^{-3} \cdot e^{\frac{-25,52}{RT}} \quad (6)$$

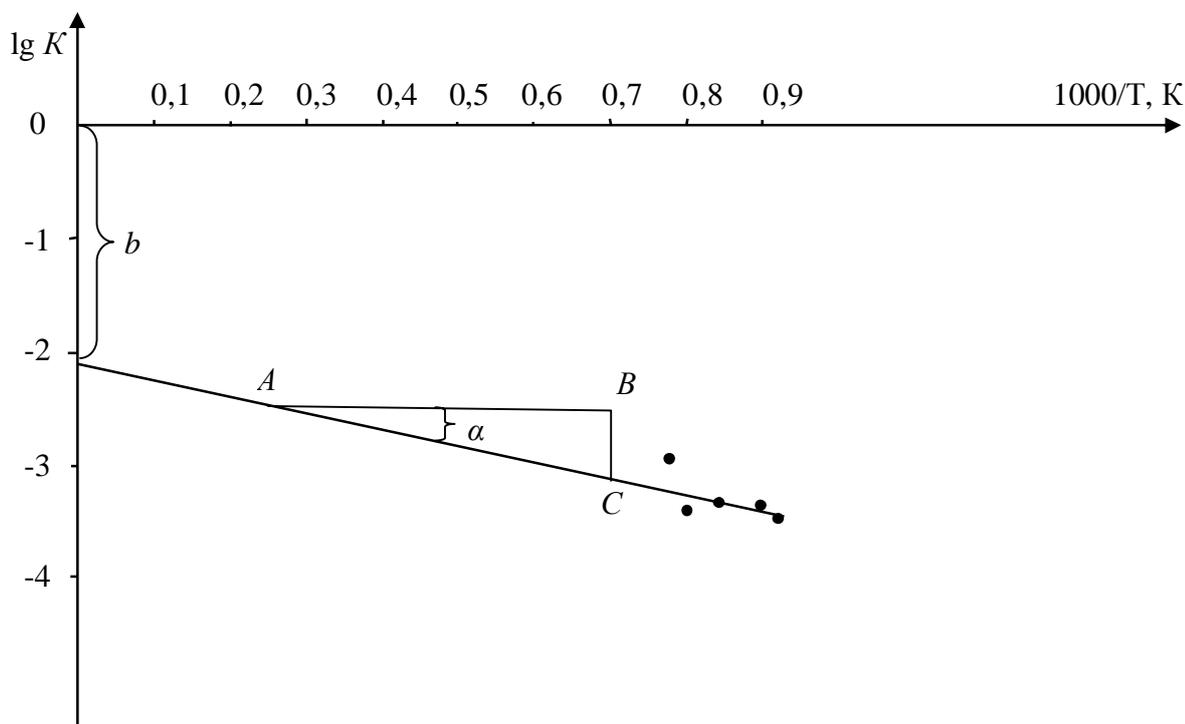


Рис. 2 – Зависимость $\lg K$ от температуры

Результаты экспериментальных исследований твердофазных процессов, происходящих в сырьевой смеси, содержащей карбонат бария, оксиды алюминия и железа, в интервале температур 800 – 1000 °С показывают, что взаимодействие оксида бария с оксидами алюминия и железа с заметной скоростью начинают протекать уже при 800 °С и заканчиваются при 1000 °С. Установлено, что для всех значений температур зависимость $I = f(\tau)$ является линейной, что свидетельствует о преобладании диффузионного характера взаимодействия оксидов. Прямые линии не выходят из начальной точки координат, а отсекают на оси ординат отрезки, это свидетельствует о том, что в начальный период протекания процесса скорость лимитируется химическим взаимодействием компонентов сырьевой смеси на границе раздела фаз и только после образования непрерывного слоя продуктов твердофазных реакций скорость процесса определяется диффузией компонентов взаимодействия.

Процессы фазообразования в барийсодержащем цементе происходят за счет реакций в твердой фазе, скорость которых удовлетворительно описывается уравнением Гинстлинга-Броунштейна.

С целью подтверждения проведенных исследований плавности усвоения оксида бария, и образования моноалюмината и гексаферрита бария при указанных температурах и изотермических выдержках, был проведен рентгенографический анализ спеков.

В соответствии с идентификацией рентгенограмм, полученных в результате изучения процессов фазообразования в барийсодержащем цементе, установлено, что при температуре 800 °С и изотермической выдержке 15 и 30 минут на рентгенограммах наблюдаются только дифракционные линии исходных компонентов сырьевой смеси: ВаСО₃ ($d \cdot 10^{-10} = 3,7; 3,23; 2,63; 2,6; 2,01; 1,937$ м), Al₂O₃ ($d \cdot 10^{-10} = 2,55; 2,086; 1,602$ м) и Fe₂O₃ ($d \cdot 10^{-10} = 3,7; 2,71; 2,52; 2,21; 1,845; 1,698; 1,488; 1,459; 1,312$ м). Твердофазные процессы взаимодействия между оксидами начинают протекать при этой же температуре только после 60 минут изотермической выдержки, о чем свидетельствует появление дифракционных максимумов малой интенсивности новообразованных фаз: ВаAl₂O₄ ($d \cdot 10^{-10} = 3,16$ м) и ВаFe₁₂O₁₉ ($d \cdot 10^{-10} = 2,76$ м).

На рентгенограммах спеков, обожженных при температуре 850 °С с различной изотермической выдержкой медленно возрастает интенсивность дифракционных максимумов относящихся к основным фазам ВаAl₂O₄ ($d \cdot 10^{-10} = 4,13; 3,15; 2,63; 2,04$ м) и ВаFe₁₂O₁₉ ($d \cdot 10^{-10} = 4,52; 2,79; 2,43; 2,13$ м). Одновременно происходит уменьшение дифракционных максимумов, характерных для исходных компонентов: ВаСО₃ ($d \cdot 10^{-10} = 3,7; 3,23; 2,63; 2,6; 2,01$ м), Al₂O₃ ($d \cdot 10^{-10} = 1,602$ м) и Fe₂O₃ ($d \cdot 10^{-10} = 3,7; 2,71; 2,52; 2,21; 1,845; 1,698; 1,459$ м).

При температурном режиме обработки 900 °С с ростом времени выдержки наблюдается увеличение интенсивности дифракционных линий основных фаз, особенно гексаферрита бария ВаFe₁₂O₁₉ ($d \cdot 10^{-10} = 3,86; 2,97; 2,79; 2,43; 2,13; 1,623; 1,486$ м).

Синтез моноалюмината бария ВаAl₂O₄ ($d \cdot 10^{-10} = 4,13; 3,15; 2,63; 2,23; 2,06$ м) протекает медленнее.

В свою очередь уменьшается интенсивность дифракционных линий, характерных для исходных компонентов: ВаСО₃ ($d \cdot 10^{-10} = 3,7; 3,21; 2,6; 1,941$ м); Fe₂O₃ ($d \cdot 10^{-10} = 3,7; 2,7; 2,52; 2,21; 1,845; 1,698$ м); Al₂O₃ полностью вступил в реакцию с образованием моноалюмината бария.

При температуре обжига 950 °С с увеличением изотермической выдержки образование основных фаз протекает интенсивнее, о чем свидетельствует увеличение интенсивности дифракционных максимумов:

$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($d \cdot 10^{-10} = 3,86; 2,97; 2,79; 2,43; 2,13; 1,623; 1,388; 1,299$ м) и BaAl_2O_4 ($d \cdot 10^{-10} = 4,12; 4,04; 3,15; 2,63; 2,23; 1,603$ м).

Интенсивность дифракционных линий, характерных для исходных компонентов BaCO_3 ($d \cdot 10^{-10} = 3,7$ м) и Fe_2O_3 ($d \cdot 10^{-10} = 2,7; 2,52; 1,698$ м), существенно уменьшается.

После обжига при температуре 1000°C в течении 15 минут отмечаются только следы исходных компонентов, а в течении 30 минут отмечается отсутствие дифракционных максимумов (в пределах чувствительности рентгеновского дифрактометра ДРОН-1,5) исходных компонентов сырьевой смеси BaCO_3 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 , которые, очевидно, полностью вступили в реакцию фазообразования. Одновременно с этим увеличивается интенсивность пиков, относящихся к дифракционным максимумам основных фаз в синтезированном клинкере: $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($d \cdot 10^{-10} = 3,86; 2,97; 2,79; 2,43; 2,13; 1,824; 1,623; 1,388; 1,299$ м) и BaAl_2O_4 ($d \cdot 10^{-10} = 4,12; 4,04; 3,15; 2,63; 2,23; 1,603; 1,475$ м).

Выводы.

Таким образом, в результате исследования процессов фазообразования при синтезе барийсодержащих цементов на основе гексаферрита и моноалюмината бария установлена возможность их описания уравнением Гинстлинга-Броунштейна. Полученные результаты позволяют осуществлять целенаправленный синтез фаз в системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ и дает возможность технологического регулирования соотношения фаз при синтезе специальных барийсодержащих цементов на основе гексаферрита и моноалюмината бария с заданными эксплуатационными характеристиками.

Список литературы: 1. *Бутт Ю.М.* Практикум по химической технологии вяжущих материалов / *Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев.* – М.: Высшая школа, 1973. – 504 с. 2. *Шабанова Г.Н.* Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе: монография / *Г.Н. Шабанова.* – Х.: НТУ «ХПИ», 2006. – 280 с. 3. *Будников П.П.* Реакции в смесях твердых веществ / *П.П. Будников, А.М. Гинстлинг.* – М.: Госстройиздат, 1961. – 432 с.

Bibliography (transliterated): 1. *Butt Y.M.* Praktikum po khimicheskoi tehnologii vjazhushchih materialov (Laboratory work on chemical engineering of binding materials) / *Y.M. Butt, V.V. Timashev.* – Moscow: Vysshaja shkola, 1973. – 504 p. (in Russian). 2. *Shabanova G.N.* Bariisoderzshashie oksidnye sistemy i vjazhushchie materialy na ikh osnove (Barium containing oxide systems and based on them binding materials): monografiya. – Kharkov: NTU «KhPI», 2006. – 280 p. (in Russian). 3. *Budnikov P.P.* Reakcii v smesjah tverdyh veschestv (Reactions in solid substance blends) / *P.P. Budnikov, A.M. Ginstling.* – Moscow: Gosstroyizdat, 1961. – 432 p. (in Russian).

Поступила (Received) 10.11.14