

Лопанов А.Н., д-р техн. наук, проф.,
Фанина Е.А., канд. техн. наук, доц.,
Гузеева О.Н., аспирант

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ЦЕНТРЫ ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА В ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

ox.guzeeva@yandex.ru

Исследованы кислотно-основные свойства поверхности песка Разуменского месторождения. Изучено влияние механической активации на число и активность поверхностных центров методами ацидометрического титрования и калориметрии. Обнаружено, что механическое диспергирование песка не приводит к росту активных центров (мкг-экв/м^2), но сопровождается изменением энергетического состояния твердого вещества. Построена модель поверхности песка, представлены экспериментальные показатели термодинамического состояния модифицированного заполнителя в кислотно-основных средах. Увеличение активности поверхностных функциональных групп методом механоактивации приводит к повышению количества выделяющейся теплоты смачивания песка раствором гидроксида натрия в 3...4 раза по сравнению с исходным энергетическим состоянием поверхностного слоя. Применение механоактивированного наполнителя в технологии электропроводящих строительных смесей приводит к увеличению прочностных характеристик электропроводящих композитов.

Ключевые слова: механоактивация, кварцевый песок, модель поверхностных активных центров, калориметрия, теплота реакции, прочность изделий.

Введение. Композиционные материалы с новыми свойствами в технологии современных изделий и конструкций обеспечивают конкурентоспособность выпускаемой продукции. Большая роль принадлежит композитам с регулируемые электрическими свойствами. Так, использование композитов на основе силикатно-углеродных матриц в технологии полов и напольных покрытий снижает трудоемкость монтажных работ, энерго- и ресурсоемкость комплектующих изделий и систем. Указанные материалы характеризуются необходимыми показателями качества, надежности и безопасности сырьевых компонентов в конечной комплектации выпускаемой продукции [1, 2].

На современном этапе развития стройиндустрии широко используются различные способы модифицирования исходных компонентов, которые позволяют увеличить потенциальные возможности в области строительного материаловедения за счет регулирования структуры и свойств традиционных рецептур. Одним из распространенных методов управления сложными физико-химическими процессами, происходящими в зоне контакта при формировании структуры композиционных материалов, является механоактивация [3]. На базе фундаментальных научно-методологических основ механохимии построены современные исследовательские работы по изучению влияния механоактивации наполнителей на изменение химических и физико-химических свойств твердых материалов под влиянием механической энергии при измельчении. Установлено, что полифункциональность

поверхности частиц тонкомолотого песка заключается в наличии «активных центров» льюисовского и бренстедовского типа, которые усиливают реакционную способность вещества [4–6].

Одной из важных проблем, которую необходимо решить при использовании композитов на основе углеродных веществ и силикатов, является снижение прочностных параметров изделий и конструкций. Установлено, что применение графита в качестве электропроводящей фазы в композитах гидратационного твердения снижает прочностные свойства материалов, что приводит к ухудшению их эксплуатационных характеристик [7].

Целью работы является получение углеродсодержащих композитов и исследование влияния механоактивации кварцевого песка на физико-химические и прочностные характеристики полученных материалов.

Методы исследований. При проведении экспериментальной части работы использовали комплекс современных методов с применением высокоточного оборудования, что обуславливает достоверность полученных результатов. Измерение дисперсных параметров порошкообразных материалов проводили методом лазерной гранулометрии с помощью анализатора частиц ANALYSETTE 22 NanoTec plus, принцип действия которого основан на регистрации оптического излучения с длинами волн 532 и 940 нм, рассеянного частицами в проточной кювете. Составы сырьевых материалов определяли с использованием рентгенофазового анализа на ди-

фрактометре ДРОН-3 в интервале двойных углов $6-64^\circ$ по методу Дебая-Шерера (метод порошков). Удельную поверхность образцов измеряли на компьютерном многофункциональном приборе ПСХ-12 SP с диапазоном измерения $50-200 \text{ см}^2/\text{г}$. Помол дисперсных материалов производили в лабораторной планетарной шаровой мельнице. Измерения величины рН применяемых растворов и суспензий проводили с помощью рН-метра рН-150 МИ, погрешность прибора $\pm 0,01$. Тепловые эффекты химических реакций исследуемых веществ определяли калориметрическим методом с использованием установки «Эксперт-001К-2».

Основная часть. В работе использовали кварцевый песок Разуменского месторождения Белгородской области. Дифрактограмма тонко-

молотого заполнителя показывает, что кристаллографическая модификация песка представлена α -кварцем (рис. 1). Его химический состав представлен оксидами различных металлов (табл. 1), которые могут образовать аутигенные поверхностные соединения.

Помол кварцевого наполнителя проводили в шаровой планетарной мельнице в течение определенных временных периодов (табл. 2). Выбор помольного агрегата обусловлен его наибольшей активирующей способностью. В качестве вяжущей системы использовали портландцемент СЕМ I 42,5Н. Для улучшения реологических свойств применяли пластификатор на основе поликарбоксилатов Melflux 2651 F в оптимальной дозировке.

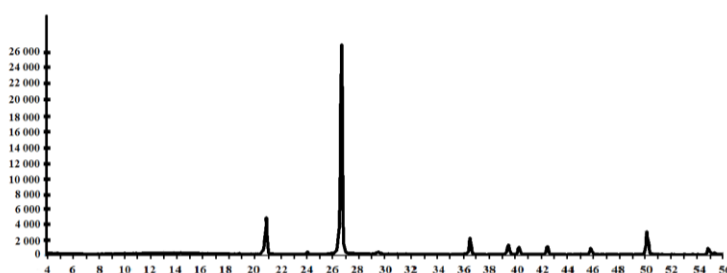


Рис. 1. Дифрактограмма песка Разуменского месторождения Белгородской области

Таблица 1

Химический состав песка Разуменского месторождения

Месторождение сырьевого материала	Химический состав кварцевого песка, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O + Na ₂ O	п.п.п.
Разуменское	93,02	0,92	0,02	0,98	0,62	0,08	0,46	0,86

Таблица 2

Изменение удельной поверхности песка $S_{уд}$ от времени помола t

№ пробы	Время помола t , мин	$S_{уд}$, м ² /г	№ пробы	Время помола t , мин	$S_{уд}$, м ² /г
1	0 (исх.)	0,14	4	10	0,26
2	2	0,15	5	15	0,30
3	5	0,19	6	20	0,39

Для определения концентрации активных центров используются различные методики [8, 9]. Нами установлено, что проблема расчетно-экспериментального определения количественной концентрации и распределения кислотно-основных центров на поверхности зерен кварцевого песка заключается в сложности протекания химических реакций между исходными веществами, которые используются для анализа. Наиболее распространены методы ионного обмена, титрования и спектрофотометрического анализа. Из недостатков спектрофотометрического метода, основанного на адсорбции одноосновных индикаторов с различными значениями pK_a на поверхности твердых частиц из водной среды, можно выделить следующие: недостаточная сорбционная активность индикаторов может привести к возникновению отрицатель-

ной адсорбции, когда вода сорбируется на полифункциональной поверхности зерен песка, а молекулы индикатора не сорбируются на центрах адсорбции. Поэтому для изучения кислотно-основной природы поверхности тонкомолотого кварцевого заполнителя в работе использовали метод определения обменной ёмкости по отношению к ионам кальция.

В ходе эксперимента первоначально был проведен «холостой» опыт посредством титриметрического анализа, который заключается в измерении объема реагента известной концентрации, затраченного на реакцию взаимодействия с анализируемым раствором для определения по изменению окраски индикатора точки эквивалентности, в которой достигается эквивалентное соотношение реагирующих веществ. Использовали прямое ацидометрическое титро-

вание – титрантом являлась соляная кислота: к раствору определяемого вещества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по-

степенно добавляли HCl . Кривая кислотно-основного титрования представлена на рис. 2 А.

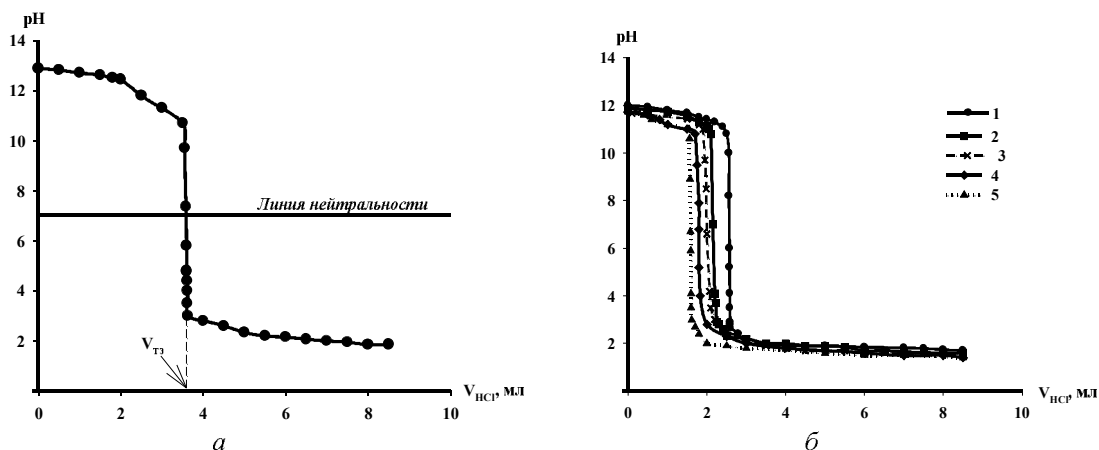


Рис. 2. Кривые кислотно-основного титрования:
 а – при «холостом» опыте; б – с добавлением песка, перемолотого по времени:
 1 – 2 мин; 2 – 5 мин; 3 – 10 мин; 4 – 15 мин; 5 – 20 мин

Готовили суспензию из насыщенного раствора гидроксида кальция, дистиллированной воды и песка при соотношении компонентов 1:4:1 соответственно. После процессов центрифугирования и декантирования проводили титрование 0,1 Н раствором HCl с использованием индикатора метилового оранжевого. Экспериментальные результаты титрования представлены на рис. 2 Б.

Обработку результатов проводили согласно методике [9], с учетом объемов кислоты, пошедшей на титрование исходного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и после взаимодействия с песком. Полученные результаты зависимости количества активных центров q , (мкг-экв/г) от величины удельной поверхности $S_{уд}$, ($\text{см}^2/\text{г}$), количество активных центров в расчете на единицу поверхности песка представлены на рис. 3.

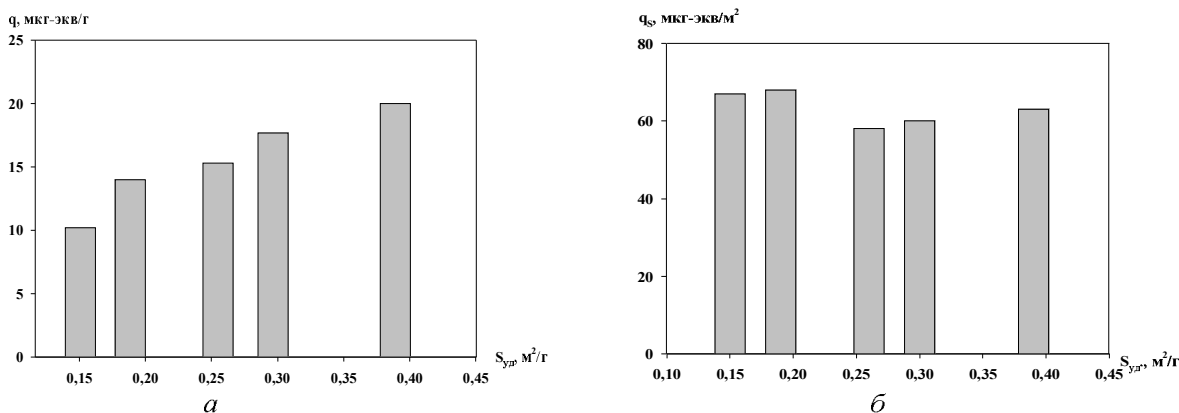


Рис. 3. Зависимость количества активных центров (а) и количества активных центров в расчете на единицу площади поверхности (б) от величины удельной поверхности песка при механической активации материалов

Несмотря на то, что с увеличением удельной поверхности тонкомолотого песка закономерно происходит увеличение общего количества активных центров, в расчете на единицу поверхности количество активных центров не меняется. Как известно, при диспергировании необходимо также учитывать изменение гранулометрического состава, формы и рельефа поверхности частиц, степень аморфизации [10].

Таким образом, механическая активация песка в процессе диспергирования не приводит к увеличению плотности активных центров, находящихся на поверхности песка, поэтому

необходимо выяснить относительную химическую активность поверхностных соединений. Это было выполнено методом калориметрии. В работе для определения химической активности поверхностных центров в песке использовали метод определения тепловых эффектов при взаимодействии исследуемого песка с раствором NaOH концентрации 50 % (мас.). Действительно, начальная стадия взаимодействия основного компонента песка – оксида кремния (IV) начинается с взаимодействия поверхностных центров с гидроксидом натрия и при смачивании песка раствором, начальная стадия выделения

теплоты происходит в течение 6-12 мин., рис 4. Далее кинетика процесса замедляется, так как на разрушение прочной кристаллической решетки

оксида кремния затрачивается большое количество энергии.

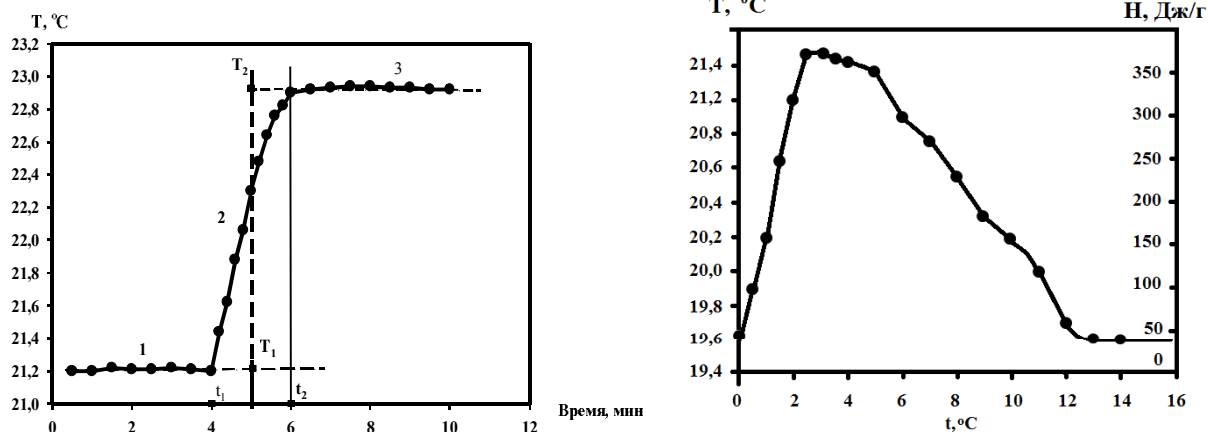


Рис. 4. Графическое определение изменения температуры в ходе экзотермической реакции.

Изменение температуры и теплоты при протекании реакции тонкомолотого песка с раствором NaOH

В ходе эксперимента была определена тепловая постоянная калориметра по известному значению энтальпии растворения хлорида калия ΔH_{KCl} с учетом теплообмена согласно методике [11]. Исходя из графического определения истинное изменение температуры калориферной установки $\Delta T = 1,17^\circ C$. Постоянная (теплоемкость) калориметра рассчитывали на основе уравнения теплового баланса по интегральной теплоте растворения хлорида калия.

Нами установлено, что несмотря на то, что поверхностная плотность функциональных групп при механической активации не меняется,

химическая активность поверхностных функциональных групп в реакции взаимодействия с щелочью существенно возрастает, табл. 2. На начальных стадиях механической активации удельная теплота взаимодействия поверхностных центров с гидроксидом натрия возрастает с 321 до 1321...1375 Дж/м². Вероятно, на начальной стадии диспергирования дефекты кристаллической фазы вследствие разрыва связей внутри кристалла проявляются в наибольшей степени. Далее с увеличением степени дисперсности удельная теплота взаимодействия несколько снижается достигая 795 Дж/м², табл. 2.

Таблица 2

Изменение температуры ΔT и теплового эффекта ΔH при взаимодействии тонкомолотого песка с раствором NaOH

№	$S_{\text{вб}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{ Дж/г}$	$\Delta H, \text{ Дж/м}^2$
1	0,14	0,24	44,88	321
2	0,15	1,06	198,21	1321
3	0,19	1,4	261,23	1375
4	0,26	1,52	284,23	1093
5	0,30	1,66	310,41	1033
6	0,39	1,66	310,41	795

Таким образом, количество активных функциональных групп на единицу площади поверхности остается постоянным $\sim 65 \text{ мкг-экв/м}^2$, увеличивается количество теплоты исследуемого процесса вследствие повышенной энергии точечных дефектов кристаллов, разрыва внутримолекулярных связей, сдвиговых напряжений и разрушений в кристаллической фазе оксида кремния (IV).

Нами проведено моделирование поверхности кварцевого песка в соответствии с исследованиями, выполненными в работах [12-14]. На рис. 5 показан фрагмент изображения поверхно-

сти кварцевого песка на площадке 10^{-11} м^2 . Выбран участок, на котором видны дефекты поверхности в виде круглых ямок диаметром в несколько десятков нанометров. Глубина их по данным работы [14] составляет около 40 нм. Края ямок не выступают над поверхностью. Сама поверхность имеет рельеф, средняя высота которого $\sim 1 \text{ нм}$. Можно предположить, что ямки могут образовываться в результате скопления естественных пустот, присущи кварцевому песку [12]. Следует отметить, что проблема плотности таких дефектов не исследовалась.

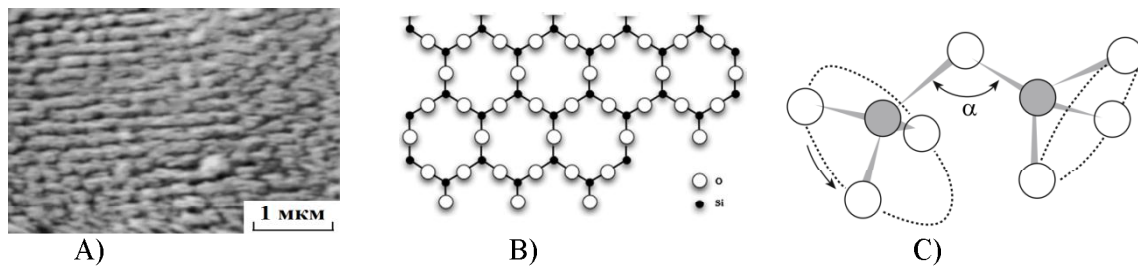


Рис. 5. Модель кварцевого песка с дефектами поверхности (А) и ее структурные элементы (В, С)

В соответствии с представленной моделью при механической активации песка плотность активных центров не меняется, но может меняться химическая активность центров. Вероятно, это происходит в результате химических реакций, протекающих на поверхности, например, под воздействием воды, присутствующей в воздухе. Происходит гидратация поверхностных групп и изменение их реакционной способности.

В работе разработаны составы электропроводящих сухих строительных смесей для наливных полов с использованием тонкомолотого песка Разуменского месторождения с различными технологическими и эксплуатационными показателями, которые соответствуют регламентируемым физико-механическим показателям качества строительной продукции. Прочностные показатели затвердевших композитов представлены на рис. 5.

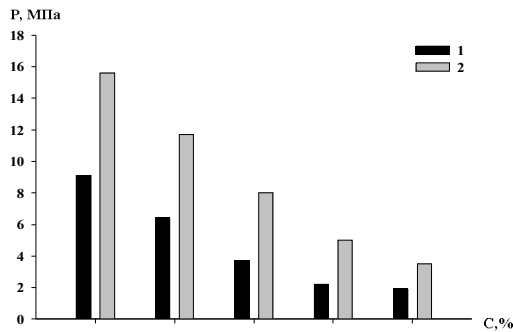


Рис. 5. Зависимость прочности композитов P от массовой концентрации углеродсодержащего компонента C при использовании песка: 1 – исходного; 2 – механически активированного при удельной поверхности $0,2 \text{ м}^2/\text{г}$

Введение в состав смеси тонкомолотого песка с $S_{уд} \geq 0,2 \text{ м}^2/\text{г}$ наблюдали увеличение прочности материала более чем в 2 раза.

Выводы

1. Перспективными для промышленного производства являются функциональные цементные композиты на основе углеродсодержащих электропроводящих материалов, которые применяются в отопительных системах для основного и вспомогательного обогрева производственных и общественных зданий. Улучшение физико-механических, реологических и химиче-

ских характеристик композитов при использовании механоактивированных наполнителей является следствием увеличения их удельной поверхности, изменения granulometрии и морфологии частиц, аморфизации поверхности и увеличения активности функциональных групп.

2. Установлено, что использование тонкомолотых кварцевых наполнителей приводит к увеличению проектной прочности композиционных материалов в 2 раза. Доказано, что рост активности функциональных поверхностных групп зерен механоактивированного кварцевого песка наблюдается при увеличении величины удельной поверхности до $0,2 \text{ м}^2/\text{г}$, дальнейшее измельчение несколько замедляет данную тенденцию, поэтому увеличение времени помола песка нецелесообразно с точки зрения энергоэффективности.

3. При калориметрическом исследовании была выявлена следующая закономерность: увеличение активности функциональных групп поверхности при механической активации приводит к повышению количества выделяющейся теплоты начальной стадии взаимодействия песка с раствором гидроксида натрия в 3...4 раза по сравнению с исходным песком. Концентрация активных центров на единицу поверхности кварцевого наполнителя остается неизменной. Таким образом, активность функциональных групп позволяет охарактеризовать количество теплоты, выделяющейся с единицы поверхности зерен песка. Полученные результаты позволяют сделать вывод о перспективе применения метода определения тепловых характеристик электропроводящих композитов на основе силикатно-углеродных матриц в технологии механоактивированных кварцевых наполнителей для систем панельно-лучистого обогрева зданий и сооружений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Горелов В.П. Низкотемпературные нагреватели из композиционных материалов в промышленности и быту. М.: Энергоатомиздат, 1995. 208 с.
2. Фанина Е.А., Лопанов А.Н. Электропроводящие конструкционные материалы строи-

тельного назначения // Вестник МГСУ. 2009. № 4. С. 258–261.

3. Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Калашников В.И. Модифицированные высокопрочные бетоны. М.: Изд-во АСВ, 2007. 368 с.

4. Ядыкина В.В. Управление процессами формирования и качеством строительных композиций с учетом состояния поверхности дисперсного сырья. Изд-во АСВ, 2009. 374 с.

5. Брыков А.С. Ультрадисперсные кремнеземы в технологии бетонов. СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2009. 27 с.

6. Траутвайн А.И. Образование активных центров при помоле минеральных материалов в различных мельницах и их влияние на взаимодействие в контактной зоне // Международная научно-практическая конференция «Инновационные материалы и технологии». Белгород: изд-во БГТУ, 2011. Ч.2. С. 139–143.

7. Лопанова Е.А. Функциональные токопроводящие материалы на основе графита и силикатов: дис... канд. техн. наук. Белгород. 2005. 142 с.

8. Антошкина Е.Г., Смолко В.А. Определение кислотно-основных центров на поверхности зерен кварцевых песков некоторых месторожде-

ний России // Вестник ЮУрГУ. 2008. № 7. С. 65–68.

9. Ядыкина В.В. Влияние физико-химической обработки на реакционную способность кварцевого заполнителя при формировании цементно-песчаных бетонов / В.В. Ядыкина. Дис... канд. технич. наук. Белгород. 1987. 211 с.

10. Лесовик Р.В. Мелкозернистые бетоны на композиционных вяжущих и техногенных песках: Автореф. дис... докт. техн. наук. Белгород, 2009. 42 с.

11. Резницкий Л.А. Калориметрия твердого тела (структурные, магнитные, электронные превращения): монография. М.: Московский университет [МГУ] им. М.В. Ломоносова, 1981. 184 с.

12. Лeko В.К., Мазурин О.В. Свойства кварцевого стекла. Л.: Наука, 1985. 166 с.

13. Adalbert Feltz. Amorphe und Glasartige AnorganischFestkörper. Berlin: Akademie-Verlag, 1983. 560 с.

14. Агеев Л.А., Белошенко К.С., Маковецкий Е.Д., Милославский В.К. Имплантация в кварцевое стекло периодических структур, образованных частицами серебра // Оптика и спектроскопия. 2009. Т. 107. № 5. С. 838–845.

Lopanolov A.N., Fanina E.A., Guzeeva O.N.

ACID-BASE SURFACE OF THE QUARTZ SAND IN THE TECHNOLOGY OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE MIXES

Investigated acid-base properties of the surface of the sand Razumensky field. The influence of mechanical activation on the number and activity of the surface centers at sidometricheskogo titration methods, and calorimetric analysis. It has been found that the mechanical dispersion of the sand does not lead to an increase in the active centers ($mk\text{-}eq/m^2$), but is accompanied by a change in the energy state of the solid. A model of the surface of the sand, the experimental performance of the thermodynamic state of the modified filler in acid-base environment. Increased activity of surface functional groups by mechanical activation leads to increased amounts of heat released wetting sand with sodium hydroxide solution in 3 ... 4 times as compared with the initial energy state of the surface layer. The use of mechanically electroconductive filler in building technology mixtures increases the strength characteristics of the electrically conductive composites.

Key words: *mechanical activation, quartz sand, the surface model of active sites, calorimetry, heat of reaction, the strength of the products.*

Лопанов Александр Николаевич, доктор технических наук, профессор кафедры безопасности жизнедеятельности.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

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

E-mail: alopanolov@yandex.ru

Фанина Евгения Александровна, 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: evgenia@mail.ru

Гузеева Оксана Николаевна, аспирант кафедры безопасности жизнедеятельности.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

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

E-mail: ox.guzeeva@yandex.ru