

УДК 622.3:502.17

**ВЛИЯНИЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ НА ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА
ПОВЕРХНОСТИ КОМПОНЕНТОВ ЗАКЛАДОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Е. А. Ермолович

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Победы, 85, 308015, г. Белгород, Россия*

Приводятся результаты количественного определения центров адсорбции компонентов закладочных композитов и их изменения после измельчения. Для отходов обогащения мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов установлено корреляционное уравнение, подтверждающее зависимость активности поверхности от их дисперсности.

Адсорбция, центры Бренстеда и Льюиса, планетарная мельница, дисковая вибрационная мельница, совместный помол компонентов, отходы обогащения мокрой магнитной сепарации

Цель работы — установление новых и уточнение существующих закономерностей изменения свойств поверхности компонентов закладочных смесей при их измельчении для разработки эффективных способов утилизации мелкодисперсных отходов обогащения мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов в составе смесей для закладки выработанного пространства шахт и рудников.

Свойства композиционных материалов зависят от процессов взаимодействия минеральных составляющих заполнителя и вяжущего на общей поверхности раздела [1–6]. Известно, что в основе всех процессов, протекающих с участием твердого вещества, лежат донорно-акцепторные свойства его поверхности, которые лучше всего отражают ее кислотно-основные характеристики [4, 7–13]. Согласно [14], “помимо чисто прикладных целей изучение кислотно-основных свойств и выявление закономерностей в их изменении в зависимости от внешних факторов способствует углублению представлений в вопросах биографической энергетики твердого вещества, природы и структуры активных центров, их взаимосвязей с механизмом реакций на поверхности”. Многие свойства поверхности твердых тел, в том числе и кислотно-основные, зависят от размера частиц [14, 15].

В соответствии с современными представлениями на поверхности твердых минеральных материалов имеются кислотные и основные центры. Согласно определениям Бренстеда и Лоури, кислотой называется вещество, которое служит донором протона. Вещество, которое является акцептором протона, считается основанием, т. е. основным признаком кислоты — присутствие протона в ее молекуле. Льюис определил кислоту как вещество, которое для формирования устойчивой электронной оболочки способно акцептировать свободную пару электронов другой молекулы. Основание, по Льюису, — это вещество, которое, обладая свободной парой

электронов, может стать их донором для образования устойчивой электронной конфигурации другого атома. Таким образом, кислоты и основания Льюиса могут не содержать протоны, т. е. быть апротонными.

По модели Моделунга [16], оксиду присущи два типа центров. Когда поверхность не гидроксильрована, в качестве кислотных центров Льюиса выступают незанятые орбитали катионов (акцепторные поверхностные состояния), а орбитали ионов кислорода — основных центров, по Льюису (донорные поверхностные состояния). Центры Бренстеда возникают после гидроксильрования поверхности (в результате адсорбции молекул воды и ее фрагментов на соответствующих центрах Льюиса образуются кислоты и основания Бренстеда). Другой тип центров — центры на основе дефектов: на кристаллографических ступеньках, когда адсорбируемая частица взаимодействует одновременно с группой атомов и когда происходит сочетание примесного атома с основными атомами поверхности.

Согласно [4], ионы поверхности кремнезема являются и кислотными вследствие наличия свободных орбиталей (кремний), и основными, обладая донорными свойствами (кислород) центров Льюиса. При гидроксильровании поверхности кремнезема на ней появляются протондонорные или протонакцепторные центры Бренстеда.

В данной работе исследовались донорно-акцепторные свойства техногенных отходов в зависимости от их дисперсности и применения пластификатора Полипласт СП-1. Использовался спектрофотометрический вариант индикаторного способа выявления распределения центров адсорбции (РЦА) [13].

В основе методики лежит адсорбция одноосновных индикаторов на поверхности твердых веществ из водной среды. Ассортимент реактивов, позволяющих регистрировать кислотно-основные центры в диапазоне кислотности 4.4 – 14.2, и некоторые их характеристики приведены в табл. 1. Адсорбция индикатора в условиях анализа происходит как на центрах Бренстеда ($=\text{Э}-\text{ОН}$), так и на центрах Льюиса, на которых по координационному механизму адсорбированы молекулы воды ($\equiv/\text{M}^+ \dots \text{ОН}_2$ и $\equiv/\text{MeO}^- \dots \text{H}-\text{ОН}$) в соответствии с показателем его кислотности pK_a . Для индикатора кислотная сила поверхности тем больше, чем ниже pK_a .

ТАБЛИЦА 1. Ассортимент и некоторые характеристики кислотно-основных индикаторов

Индикатор	Индекс	Показатель кислотности pK_a	Длина волны λ_{max} , нм
2,4-Динитроанилин	ДНА	– 4.4	340
Кристаллический фиолетовый	КФ	+ 0.80	580
Бриллиантовый зеленый	БЗ	+ 1.30	610
Фуксин (основание)	Ф-Н	+ 2.1	540
Метилоранжевый	МО	+ 3.46	460
Бромфеноловый синий	БФС	+ 4.10	690
Метилоранжевый	МК	+ 5.0	430
Бромкрезоловый пурпурный	БКП	+ 6.4	540
Бромтимоловый синий	БТС	+ 7.3	430
Феноловый красный	ФК	+ 8.0	430
Тимоловый синий	ТС	+ 8.8	430
Фенол	Ф-Л	+ 10.0	270
Нильский голубой	НГ	+ 10.5	640
Индигокармин	НК	+ 12.8	610
Маннит	МН	+ 13.13	200
Этиленгликоль	ЭГ	+ 14.2	200

Количественные определения центров адсорбции (q_{pK_a} , мг-экв/г) данной кислотной силы проводились спектрофотометрическим методом в УФ и видимой областях спектра. Растворы фотометрировались в кюветах с $l=1$ см относительно растворителя на спектрофотометре Spесord 50 при длине волны, соответствующей максимальному поглощению каждого индикатора (λ_{\max}).

Раствор индикатора приготавливали в дистиллированной воде с концентрацией C_{ind} и измеряли его оптическую плотность до адсорбции D_0 . Из раствора индикатора объемом V_{ind} и навески исследуемого дисперсного материала готовили суспензию. При этом происходила адсорбция молекул индикатора на соответствующих активных поверхностных центрах. В холостом опыте вместо раствора индикатора использовали дистиллированную воду. После оседания частиц измеряли оптическую плотность раствора индикатора после адсорбции D_1 и раствора в холостом опыте D_2 . Изменение оптической плотности в результате процесса адсорбции индикатора на поверхности образца находили по уравнению

$$\Delta D = \left| (|D_0 - D_1|) \pm (|D_0 - D_2|) \right| \quad (1)$$

Содержание активных центров данной кислотной силы, эквивалентное количеству адсорбированного индикатора, рассчитывали по формуле

$$q_{pK_a}^x = C_{\text{ind}} V_{\text{ind}} / D_0 \left((|D_0 - D_1|) / a_1 \pm (|D_0 - D_2|) / a_2 \right), \quad (2)$$

где C_{ind} — концентрация раствора индикатора, мг-моль/мл; V_{ind} — объем раствора индикатора, взятого для анализа, мл; $a_1(a_2) \sim 0.02$ — навеска исследуемого материала в рабочем и “холостом” растворах, г; D_0 — оптическая плотность раствора индикатора до адсорбции; D_1 — то же после адсорбции; D_2 — оптическая плотность “холостого” раствора.

Знак “–” соответствует однонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 , т. е. D_1 и $D_2 < D_0$ или D_1 и $D_2 > D_0$. Знак “+” соответствует разнонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 , т. е. $D_1 > D_0$, $D_2 < D_0$ или $D_1 < D_0$, $D_2 > D_0$.

Данная методика позволила выполнить количественное определение суммарной кислотности по Льюису и Бренстеду с дифференциацией реакционных центров по типу и силе в зависимости от pK_a применяемого индикатора. Результаты исследования приведены в табл. 2, здесь же показано суммарное содержание центров для природного песка Большемайчинского месторождения (который используют в качестве заполнителя для твердеющих закладочных смесей на Яковлевском ГОКе).

В работе [4] установлено, что прочность бетона увеличивается с ростом содержания бренстедовских кислотных центров ($pK_a = 0-7$) и льюисовских основных центров ($pK_a = -4.4-0$). С ростом содержания центров с pK_a от -4.4 до 7 улучшаются механические характеристики композитов и увеличивается степень гидратации цемента. Наполнители, имеющие центры достаточной интенсивности в областях с pK_a от -4.4 до 7 и больше 12.8 , способны каталитически активировать гидратацию вяжущего. По содержанию центров от 7 до 12.8 можно судить о гидрофильности поверхности твердого вещества. Суммарное содержание этих центров может служить характеристикой гидрофильности поверхности. Увеличение удельного содержания бренстедовских основных центров примерно с 5 мг-экв/м² (рост гидрофильности) приводит к понижению нормальной густоты цементного теста (пластифицирующий эффект). Акцепторные свойства поверхности твердых фаз с $pK_a > 12.8$ должны вызывать противоположные пластификационные эффекты, например повышать пластическую прочность цемента.

ТАБЛИЦА 2. Суммарное содержание активных центров на спектре РЦА техногенных отходов $q_p K_a \cdot 10^3$ мг-экв/г

Наименование	Средний размер частиц порошка, мкм	Основания, по Льюису, pK_a от -4.4 до 0	Кислоты, по Бренстеду, pK_a от 0 до 7	Основания, по Бренстеду, pK_a от 7 до 12.8	Кислоты, по Льюису, $pK_a > 12.8$
Отходы производства доломитового щебня молотые	26.1	4.0	21.5	13.5	28.3
	35.18	9.7	25.9	17.7	38.8
Отходы обогащения железистых кварцитов	90.06	1.7	20.7	13.1	12.1
	75.86	3.9	Не определяли		
	55.69	4.2	23.7	16.3	30.6
	34.72	6.7	25.7	10.4	27.8
	34.04	6.8	26.4	13.1	36.7
	26.78	8.3	24.2	10.3	13.1
Отходы обогащения железистых кварцитов, молотые на дисковой вибрационной мельнице	19.96	10.0	27.1	13.3	20.5
Отходы обогащения железистых кварцитов, молотые на планетарной мельнице	19.96	10.0	24.6	19.7	31.0
	5.23	12.0	28.1	9.1	29.1
	3.1	14.9	28.9	17.6	36.6
	1.22	15.6	Не определяли		
Отходы обогащения железистых кварцитов, молотые, отмагниченные (удален Fe)	26.85	1.2	25.2	12.5	30.4
Шлак доменный гранулированный	+250	1.7	23.7	12.6	21.6
Шлак доменный гранулированный молотый	26.86	5.2	20.0	18.9	28.1
Отходы обогащения железистых кварцитов, молотые на роторно-вихревой мельнице, + суперпластификатор СП-1 + шлак доменный гранулированный молотый	32.33	6.9	29.1	18.2	15.5
Отходы обогащения железистых кварцитов + суперпластификатор СП-1 + шлак доменный гранулированный, совместно молотые на роторно-вихревой мельнице	29.64	1.1	26.0	15.6	28.4
Песок Большемаячкинского месторождения	62.26	4.0	21.0	18.3	4.9

Анализ данных табл. 2 показывает, что самыми высокими акцепторными свойствами поверхности ($56.5 \cdot 10^{-3}$ мг-экв/г) обладают молотые отходы производства доломитового щебня размером частиц 35.18 мкм. Дальнейший помол доломитовых отходов снижает содержание ак-

тивных центров почти на всем интервале pK_a (рис. 1). Возможно, с учетом данного факта повышать дисперсность молотого доломита выше дисперсности цемента для улучшения вяжущих свойств нецелесообразно.

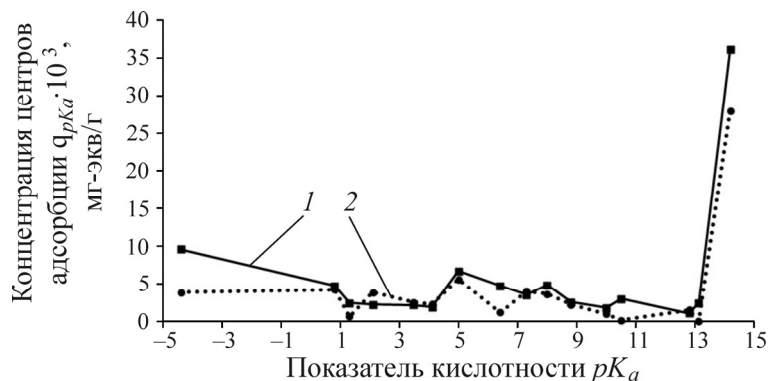


Рис. 1. Распределение центров адсорбции молотых отходов производства доломитового щебня: средний размер частиц 35.18 мкм (1); 26.1 мкм (2)

С повышением дисперсности отходов обогащения четко прослеживается рост содержания льюисовских основных центров ($pK_a = -4.4-0$) и суммарных центров с pK_a от -4.4 до 7 (рис. 2, табл. 2). Это объясняет рост прочности композитов с уменьшением размера частиц отходов, а также прогнозирует увеличение степени гидратации вяжущего.

Аппроксимацией полученных экспериментальных исследований установлена корреляционная зависимость содержания основных центров, по Льюису, с $pK_a = -4.4-0$ на поверхности отходов обогащения мокрой магнитной сепарации от среднего размера частиц порошков, которая имеет вид

$$q_{pKa} \cdot 10^3 = a \exp(bd) + c, \quad (3)$$

где $q_{pKa} \cdot 10^3$ — концентрация центров адсорбции на поверхности отходов обогащения мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов, мг-экв/г; d — средний размер частиц, мкм; $a = 14.6$; $b = -0.025$; $c = 0.833$. Достоверность аппроксимации $R^2 = 0.988$.

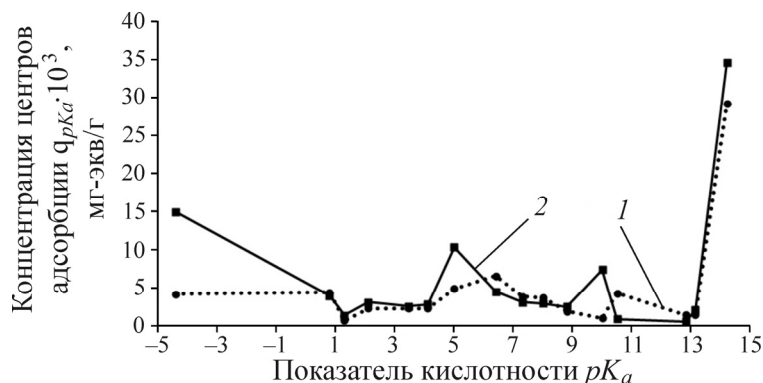


Рис. 2. Распределение центров адсорбции отходов обогащения мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов: средний размер частиц 55.69 мкм (1); 3.1 мкм (2)

Несмотря на то что самый мелкий (с полным спектром РЦА) порошок отходов обогащения со средним размером частиц 3.1 мкм характеризуется самыми высокими акцепторными свойствами ($54.2 \cdot 10^3$ мг-экв/г), а содержание брэнстедовских оснований и льюисовских кислот в отходах обогащения с самым крупным размером частиц 90.06 мкм уменьшается до $25.2 \cdot 10^3$ мг-экв/г, устано-

вить зависимость акцепторных свойств от дисперсности отходов обогащения не удалось. Однако необходимо отметить, что если на содержание основных центров Льюиса тип мельницы влияния не оказал (одинаковые результаты при использовании планетарной и дисковой вибрационной мельниц), то содержание кислотных центров Льюиса, способных каталитически активировать гидратацию вяжущего (химическая реакция взаимодействия вещества с водой), резко увеличивается в условиях помола на планетарной мельнице.

Помол доменного гранулированного шлака увеличивает содержание льюисовских центров и основных центров, по Бренстеду (рис. 3), но одновременно уменьшает количество кислотных центров, по Бренстеду.

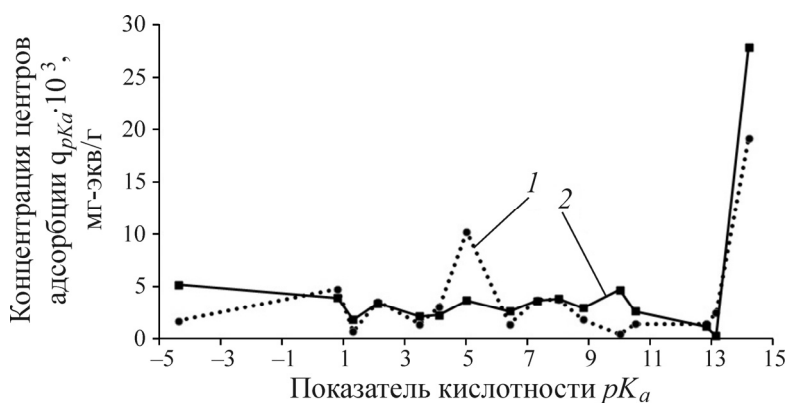


Рис. 3. Распределение центров адсорбции доменного гранулированного шлака: 1 — средний размер частиц + 250 мкм; 2 — молотый доменный гранулированный шлак со средним размером частиц 26.86 мкм

Увеличение основных центров, по Льюису, отвечающих за прочность материала, становится больше с увеличением дисперсности, однако суммарное количество донорных центров почти не изменяется. Возрастание основных центров, по Бренстеду, повышает гидрофильность поверхности и пластифицирующий эффект, уменьшает нормальную плотность бетонного теста, а кислотных — по Льюису — повышает пластическую прочность бетонного теста.

Совместный помол отходов обогащения, доменного гранулированного шлака и суперпластификатора СП-1 увеличивает способность каталитически активировать гидратацию вяжущего, но уменьшает количество донорных центров, отвечающих за механическую прочность композитов (рис. 4). Возможно, это происходит из-за твердофазных реакций, протекающих во время совместного помола.

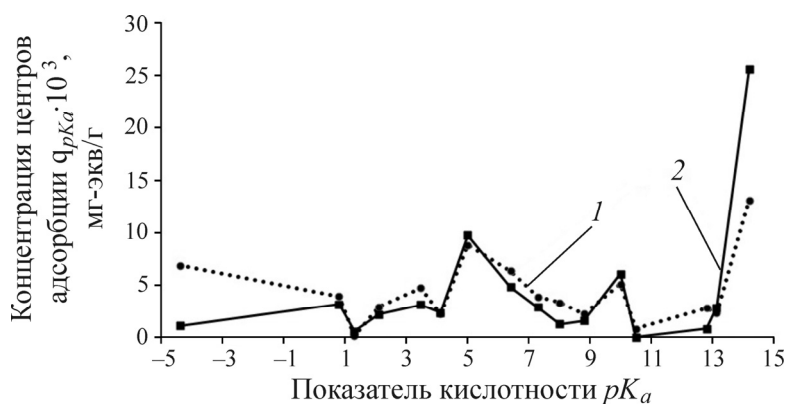


Рис. 4. Распределение центров адсорбции смеси доменного гранулированного шлака, отходов обогащения мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов и суперпластификатора СП-1: 1 — раздельно молотые; 2 — совместный помол

Разделение отходов на шламовую и песковую фракции привело к тому, что основные центры Льюиса остались в шламовой фракции (рис. 5), что вызвало снижение механической прочности композитов. Аналогичный эффект наблюдался и при отмагничивании отходов обогащения (см. табл. 2).

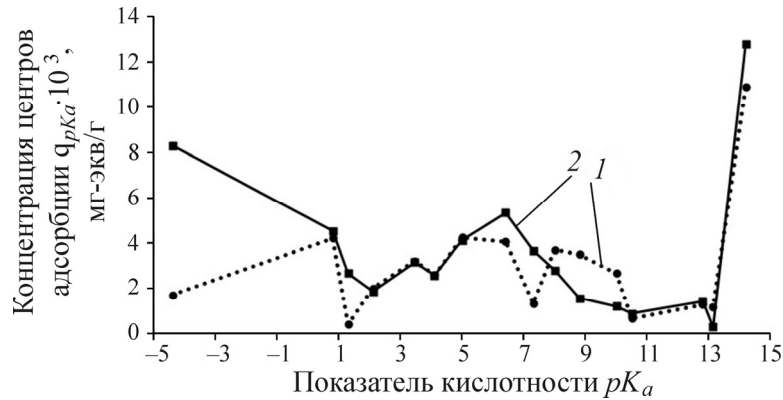


Рис. 5. Распределение центров адсорбции отходов обогащения мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов: 1 — песковая фракция; 2 — шламовая фракция

Следует отметить, что по данным РЦА, поверхность отходов обогащения железистых кварцитов характеризуется намного более высоким содержанием активных центров, чем природный кварцевый песок, традиционно используемый в составе закладочных композитов (рис. 6).

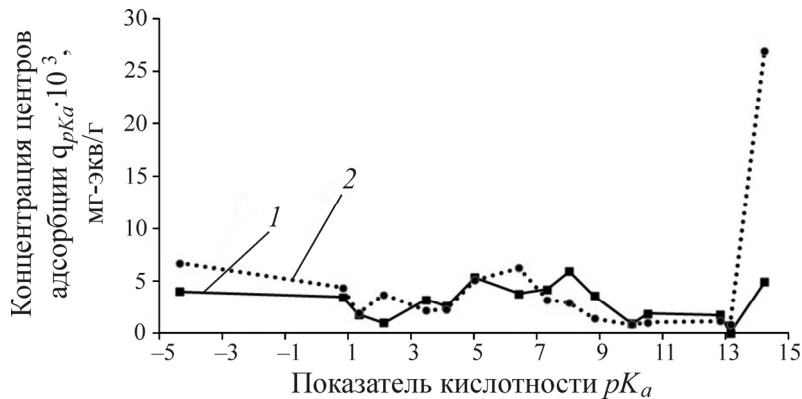


Рис. 6. Распределение центров адсорбции природного песка Большемаячкинского месторождения (1) и текущих отходов обогащения мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов (2)

ВЫВОДЫ

Измельчение компонентов закладочных композитов приводит к изменению донорно-акцепторных свойств их поверхности, что выражается в перераспределении центров адсорбции на спектре РЦА.

Для предотвращения потери прочности искусственного закладочного массива целесообразно обесшламливать и отмагничивать закладочный материал из отходов обогащения мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов.

Аппроксимацией полученных экспериментальных исследований установлена аналитическая зависимость содержания активных центров на поверхности отходов обогащения мокрой магнитной сепарации от среднего размера частиц их порошков (в диапазоне 1.2–90.0 мкм), которая имеет экспоненциальный вид.

Установленная зависимость подтверждает, что с ростом дисперсности отходов обогащения железистых кварцитов будет расти их химическая активность.

Измельчение вяжущих компонентов выше дисперсности цемента для улучшения вяжущих свойств целесообразно для гранулированного доменного шлака и необоснованно для доломитовых отходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеер Г. М., Фоменко О. Ю., Ледяева О. Н. Применение сканирующей электронной микроскопии в решении актуальных проблем материаловедения // Journal of Siberian Federal University. Chemistry 4. — 2009. (2).
2. Сватовская Л. Б. Инженерная химия. — СПб.: Изд-во ПГУПС, 1997. — Ч. 1.
3. Комохов П. Г., Шангина Н. Н. Конструирование композиционных материалов на неорганических вяжущих с учетом активных центров поверхности наполнителя // Вестн. отд. строит. наук. — М.: РААСН. — 1996. — Вып. 1.
4. Шангина Н. Н. Прогнозирование физико-механических характеристик бетонов с учетом донорно-акцепторных свойств поверхности наполнителей и заполнителей: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. — СПб., 1998.
5. Сватовская Л. Б., Герчин Д. В., Шангин В. Ю., Чернаков В. А. Современная фундаментальная наука в решении отдельных проблем новых технологий в строительстве // Сухие строит. смеси и новые технологии в строительстве. — 2002. — № 1.
6. Матвиенко В. А., Бабушкин В. И. Роль электроповерхностных свойств компонентов в формировании структуры бетона / Материалы для строительства: тез. докл. 2-й Междунар. науч.-техн. конф. — Днепропетровск: ДИСИ, 1993.
7. Танабе К. Твердые кислоты и основания. — М.: Мир, 1973.
8. Паукштис Е. А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. — Новосибирск: Наука, 1992.
9. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. — М.: Мир, 1980.
10. Еремина Н. С. Поверхностные свойства оксидов кремния, бериллия, свинца и их влияние на влагозащитное действие полимерных пленок и покрытий: автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Томск: ТГУ, 1984.
11. Кудряшова А. И. Кислотно-основные свойства поверхности оксидов кремния, алюминия, цинка, магния и их изменения в процессах структурно-химических превращений: автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Л., 1987.
12. Нечипоренко А. П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердых оксидов и халькогенидов: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — СПб., 1995.
13. Нечипоренко А. П., Кудряшова А. И. Функция кислотности поверхности твердых оксидов // Изв. СПбГУНиПТ. — 2007. — № 3.
14. Нечипоренко А. П., Шевченко Г. К. Исследование влияния термообработки и дисперсности образца на кислотно-основные свойства поверхности кремнезема // Журн. общей химии. — 1985. — Т. 55. — Вып. 2.
15. Захарова Н. В., Сычев М. М., Корсаков В. Г., Мякин С. В. Эволюция донорно-акцепторных центров поверхности сегнетоэлектриков при диспергировании // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2011. — Т. 13. — № 1.
16. Сычев М. М. Неорганические клеи: 2-е изд., перераб. и доп. — Л.: Химия, 1986.

Поступила в редакцию 20/V 2013