

УДК 691. 3

Хамза Абдулмалек Кайс – аспирант

E-mail: hamza.qais@mail.ru

Потапова Л.И. – кандидат химических наук, доцент

E-mail: ludmilapo@mail.ru

Морозова Н.Н. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: ninamor@mail.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

Исследования взаимодействия химических модификаторов и цеолита в водном растворе

Аннотация

Постановка задачи. Цель работы – исследование взаимодействия добавок поликарбоксилатной основы с природным цеолитом в водном растворе.

Результаты. В работе представлены результаты исследования взаимодействия добавок Карбоксинор Альфа и Melflux 2651 F с природным цеолитом, содержащим 75 % клиноптилолита. Методом ИК-спектроскопии изучены сорбционные свойства природного цеолита по отношению к химическим добавкам, высокоэффективным в цементных системах. Подвижность водоминеральных паст с химическими добавками и без них исследовали на границе гравитационной растекаемости при регулировании В/Т отношения.

Выводы. Методом ИК-спектроскопии установлено, что, при модификации природного цеолита добавкой Melflux 2651F, возникновение дополнительных связей в образце не обнаружено, тогда как добавка Карбоксинор Альфа четко фиксировалась на поверхности минералов цеолитового порошка. С позиции водоредуцирующего действия, исследуемые химические добавки поликарбоксилатной основы оказались менее эффективными для порошка природного цеолита.

Ключевые слова: ИК-спектры, природный цеолит, Карбоксинор Альфа, Melflux 2651 F, водопотребность.

Введение

В настоящее время в области спектрометрической идентификации органических соединений можно использовать интернет, диски и программное обеспечение ИК-спектрометров в виде массивов ИК-спектров. Однако справочные таблицы незаменимы. в процессе освоения метода ИК-спектроскопии при решении исследовательских задач. Поиск и экспертные системы зачастую выдают результаты в виде нескольких альтернативных структур. и окончательный выбор осуществляется пользователем с привлечением таблиц. или литературных данных. При интерпретации ИК-спектров важно обращать внимание не только на положение максимумов характеристических полос, но и на их интенсивность, форму, расположение относительно других полос [1, 2].

Как известно, метод ИК-спектроскопии основан на способности веществ взаимодействовать с электромагнитным излучением в инфракрасной области энергетического спектра, т.е. в области длин волн $\lambda = 2,5-25$ мкм ($4000-400$ см⁻¹). Эта область носит название средней инфракрасной области. Область $400-10$ см⁻¹ относится к дальней, а область $12500-4000$ см⁻¹ – к ближней ИК-области. Такое подразделение возникло в связи со свойствами оптических материалов (прозрачностью и линейной дисперсией). Если границей между ближней и средней областью принято считать ~ 2 мкм (~ 5000 см⁻¹), то граница между средней и длинноволновой областью связывалась с длинноволновым пределом рабочего диапазона призмы из кристалла KBr – 25 мкм (400 см⁻¹). Однако, принципиальных различий между интервалами $10-200$ и $10-400$ см⁻¹, как и в области выше 400 см⁻¹ авторы работ [3, 4] не указывают.

Поскольку в строительном материаловедении приоритетным направлением развития становятся материалы с высокими эксплуатационными характеристиками, а главным строительным материалом является цементный бетон и при правильном проектировании его срок службы неограничен. Цементная матрица бетона отвечает за кратковременные и

дальнесрочные свойства и является одним из определяющим их фактором. Сегодня для производства цементных бетоны высоких марок используются не только эффективные химические добавки, но и активные минеральные, которые оказывают существенное влияние на значения их показателей. Поэтому в области вяжущих веществ в настоящее время предметом исследований является углубленное изучение механизма их гидратационного твердения. При этом наряду с другими эффективными методами используется и метод ИК-спектроскопии. С помощью него возможно одновременное определение несвязной воды, а также свободных и ассоциированных групп ОН. При этом конкретные молекулы дают характерные пики спектра поглощения при известных длинах волн, по которым их можно обнаружить [5]. Так же ИК-метод фиксирует изменения частот или интенсивности абсорбционных полос поглощения, что позволяет оценить количество и положение замещающих ионов [6-8], т.е. степени равновесности структуры.

В связи с вышеизложенным, задачей данного эксперимента являлось исследование характера взаимодействия между химическими модификаторами и природным цеолитом с большим содержанием клиноптилолита в водном растворе с помощью ИК-спектроскопии. Известно, что этот метод использован в изучении цеолитсодержащих мергелей с малым содержанием клиноптилолита и при исследовании смешанных цементов [9-11].

Метод исследования

В данной работе регистрацию ИК-спектров производили с помощью приставки НПВО Miracle ATR (кристалл ZnSe) в области $4000 - 650 \text{ см}^{-1}$ на спектрофотометре PerKin ElmerFT-IR при стандартных условиях регистрации. Обработка спектров производилась с помощью прилагаемого программного обеспечения прибора. Спектры препаратов, наносимых непосредственно на кристалл НПВО регистрировали при комнатной температуре. Спектры образцов модифицирующих добавок готовили в виде спрессованного порошка, наносимого на элемент НПВО специальным прижимом, входящим в комплект прибора. На рис. 1 показан спектрофотометр PerKin ElmerFT-IR Spectrometer model Spectrum 65.



Рис. 1. Спектрофотометр PerKin ElmerFT-IR Spectrometer модель Spectrum 65

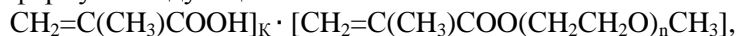
Характеристика материалов

Объектом исследования явился природный цеолит месторождения с Синайского полуострова Египта (далее цеолит Е), который перерабатывается в гранулированный материал фирмой «Gawish import & export egypt». Дробление породы производится до получения фракции с размером зерен до 0,08 мм. Породообразующим минералом цеолита является клиноптилолит, содержание которого составляет 75 %. Цеолит – это алюмосиликатная порода с соотношением Si/Al равным 4,8-5,4. Его удельная поверхность, определенная по ПСХ, составила $6600 \text{ см}^2/\text{г}$.

Использовали химические добавки: поликарбоксилатный эфир Карбоксинор Альфа и суперпластификатор Melflux 2651 F.

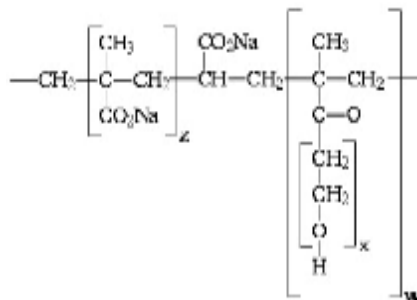
Поликарбоксилатный эфир Карбоксинор Альфа представляет собой водорастворимый сополимер ненасыщенных карбоновых кислот и алкоксиалкиленполигликолевых эфиров ненасыщенных карбоновых кислот, полученный методом радикальной полимеризации в водном растворе. Изготавливается в соответствии

с требованиями ТУ 2216-020-71150986-2013. Технические данные: жидкость светло-коричневого цвета, плотность – 1,07...1,14 г/см³, 25 % раствор при 20 °С имеет рН=13-15. Его химическая формула следующая:



где $n = 1 \div 50$.

Суперпластификатор Melflux 2651 F, полученный от фирмы «ЕвроХим 1», представляет собой хорошо растворимый в воде желтоватый порошок, поликарбоксилатной основы. Структурная формула добавки Melflux 2651 F следующая:



Результаты исследования

Для установления взаимодействия химически модификаторов: поликарбоксилатного эфира Карбоксинор Альфа и суперпластификатора Melflux 2651 F с природным цеолитом, готовили водные растворы химических добавок, концентрация которых принималась оптимальной для цементных систем и была установлена в выполненной ранее работе [12]. Водными растворами химических добавок обрабатывали порошок цеолита, после чего его подвергали сушке. по мягкому режиму при низкой температуре. Исследования сорбции цеолитом химических добавок оценивали ИК-методом и по изменению В/Т пасты.

Анализ приведенного ИК-спектра показывает (рис. 2), что при переходе от первого состава к четвертому в области от 800 до 1100 см⁻¹ наблюдается сдвиг характеристической частоты 1043 см⁻¹ к 1031 см⁻¹ и проявляется более четкий частотный контур, что можно объяснить перестройкой связей (O-Si)-ОН и Al-O(-H). Как указывает автор [9], химическая связь Al-O отличается от Si-O длиной и меньшей силой, т.е. при этом прочность связи Al-O меньше в 1,5-1,7 раза. Полосы поглощения в области 970-972 см⁻¹ имеют большую интенсивность из-за наличия связи (O-Si)-ОН. Для структур, включающих трехвалентные ионы в октаэдрических позициях, обнаруживается полоса ОН в области 800-1000 см⁻¹, при этом ее положение зависит от расстояния металл-гидроксильной связи и ее силы, и она относится к Al-O(-H). В подобных алюмосиликатных системах обнаружение очень слабых полос 903 и 940 см⁻¹ объясняется проявлением деформационных колебаний немостиковой связи Al-O(-H), которая гораздо длиннее и слабее, чем связи Si-O.

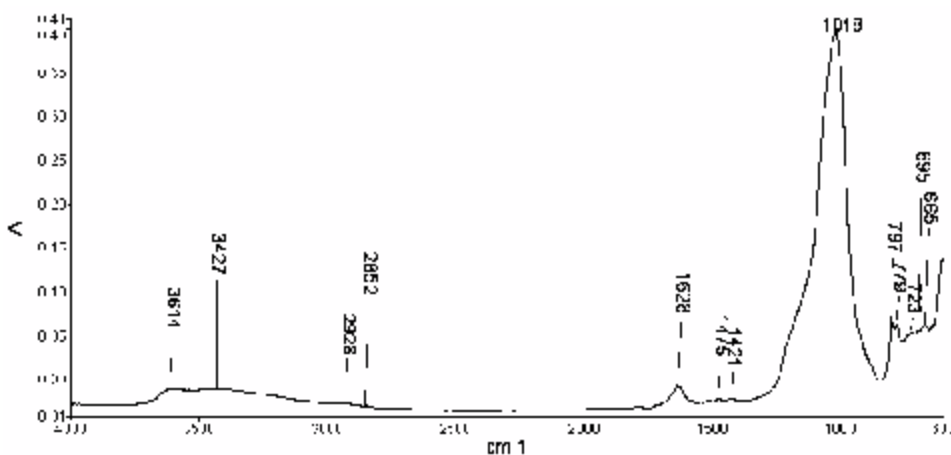


Рис. 2. ИК-спектры порошка природного цеолита из Египта

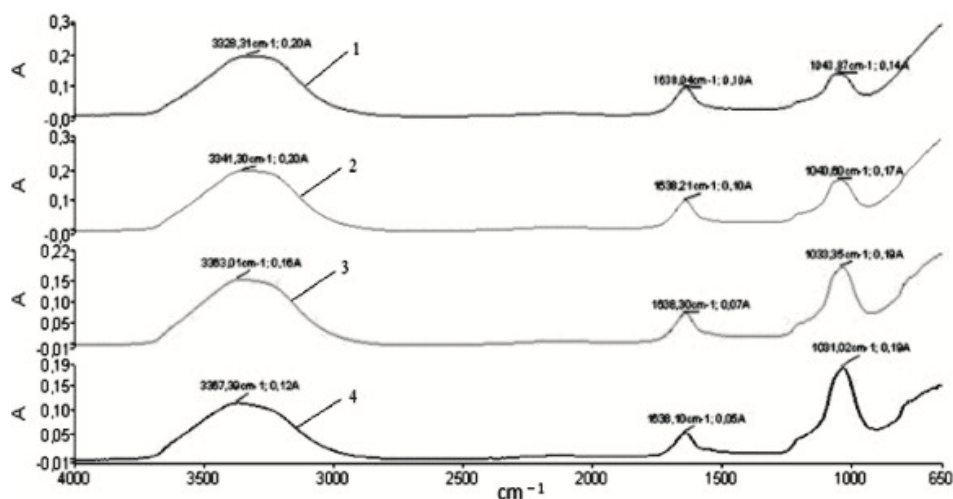


Рис. 3. ИК-спектры модифицированного цеолита добавкой Карбоксинор Альфа:
 1 – Обработка водным раствором поликарбоксилатной добавки эфир Карбоксинор Альфа без сушки; 2 – то же, с сушкой 1 час при 30⁰С; 3 – то же, с сушкой 2 час при 30⁰С; 4 – то же, с сушкой 3 час при 30⁰С

Как видно из рис. 3-4, при совмещении ИК-спектров цеолита модифицированного добавкой Карбоксинор Альфа, подвергнутых сушке, сорбционная вода увеличивает интенсивность характеристических откликов (полос). Это обстоятельство, по-нашему мнению, можно объяснить способностью добавки Карбоксинор Альфа сильнее фиксироваться на поверхности минералов цеолитового порошка и, вероятно, способствовать химическим взаимодействиям. В силу специфичности структуры природного цеолита наличие полостей и цеолитных окон. могло привести к «заглатыванию» звеньев молекулы добавки или составляющих добавки, ушедших в водный раствор при совмещении ее с цеолитовым порошком. При этом наблюдаются изменения как в области 3000-3500 см⁻¹, так и в области «отпечатков пальцев» – 800-1600 см⁻¹ в контрольном образце и после 3-х часов сушки.

По рис. 2-4 можно предположить, что сорбция из раствора Карбоксинор Альфа клиноптилолитом природного цеолита обуславливает изменение состояния структуры растворителя.

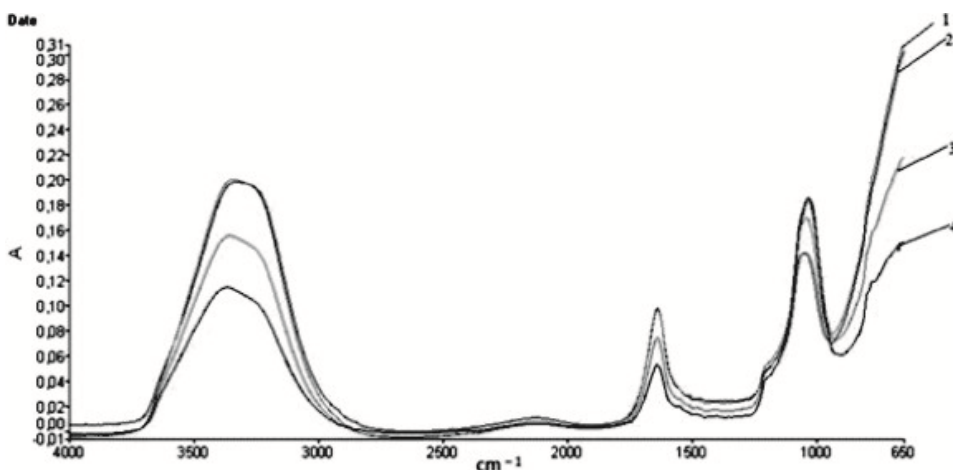


Рис. 4. Совмещенные ИК-спектры модифицированного цеолита добавкой Карбоксинор Альфа:
 1 – Обработка водным раствором поликарбоксилатной добавки эфир Карбоксинор Альфа без сушки; 2 – то же, с сушкой 1 час при 30⁰С; 3 – то же, с сушкой 2 час при 30⁰С; 4 – то же, с сушкой 3 час при 30⁰С

Методом ИК-спектрального исследования было установлено. наличие характерных структурных групп цеолита модифицированного добавкой Melflux 2651 F (рис. 5).

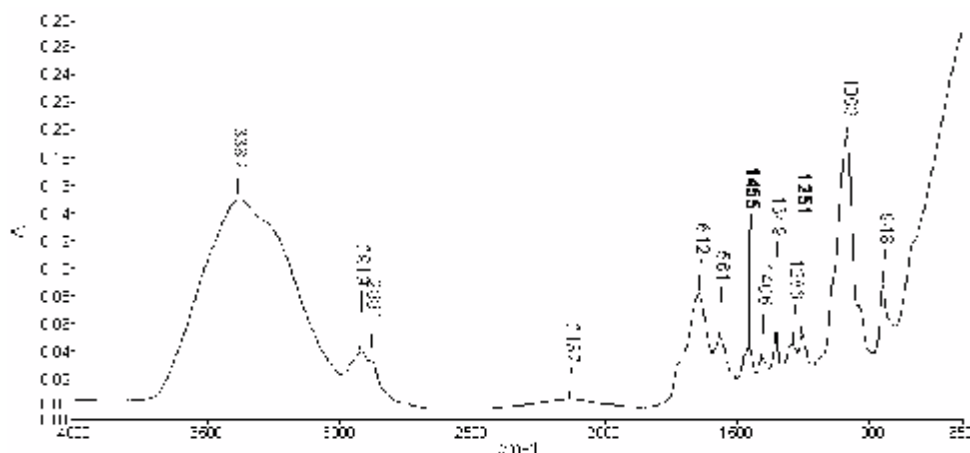


Рис. 5. ИК-спектр водного раствора добавки Melflux 2651 F на зернах цеолита

Широкая полоса с пиком в области 3382 см^{-1} связана с наличием цеолитовой воды, 1628 см^{-1} – полоса деформационных колебаний молекул воды цеолита, а 1642 см^{-1} деформационных колебаний молекул воды Melflux 2651 F. Для того, чтобы выяснить характер связи модификатора с цеолитом были изучены ИК-спектры и произведено вычитание из спектра модифицированной формы цеолита спектра не модифицированного цеолита. Поскольку спектральное проявление процессов, происходящих на поверхности, носит размытый характер, для обеспечения корректности проведенного сравнительного анализа был применен метод базовой линии, и внутреннего стандарта. В качестве последнего выбрана полоса деформационных колебаний воды ($\sim 1628\text{ см}^{-1}$). Полученные результаты математической обработки спектральных данных показали, что возникновения дополнительных связей не выявлены. Установлено, что при модификации природного цеолита, добавкой Melflux 2651 F не обнаружено возникновения дополнительных связей в образце.

Таким образом, с учетом объяснений авторов [3, 13] и нашего исследования ИК-спектры показали, что основные, проявленные на них полосы, относятся к валентным связям кислорода с кремнием и с водородом. Полоса поглощения $\sim 1450\text{ см}^{-1}$, соответствующая деформационным колебаниям групп OH в вершинах кремнекислородных тетраэдров, является отличительной особенностью силикатов [6].

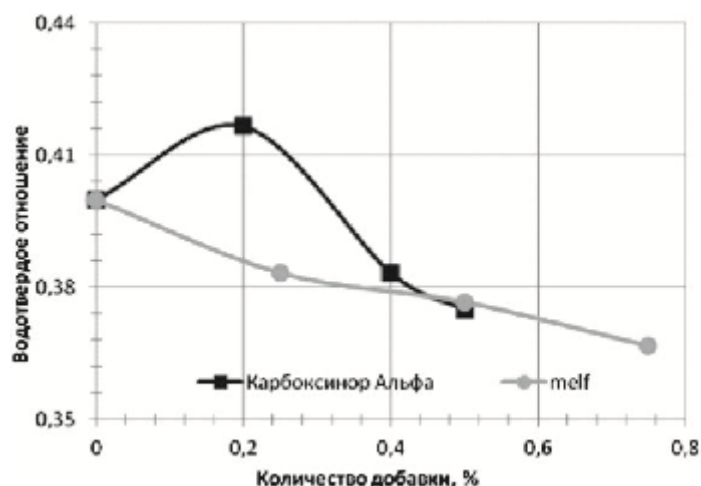


Рис. 6. Зависимость В/Т-отношения цеолитовой пасты от вида и количества модификатора

В связи с отсутствием четко фиксируемого абсорбционного явления химических добавок на цеолитовом порошке, т.е. предполагается, что добавки легко могут фиксироваться на цеолите, и так же просто выходить в водный раствор. Поэтому было важно оценить это проявление другим способом. Одним из таких способов является

пластификация водно-минеральной системы. Поэтому была приведена оценка водоредуцирующей активности химических модификаторов (Melflux и Карбоксинор Альфа) в цеолите. Необходимым условием снижения водосодержания минеральных систем при сохранении подвижности смеси является использование добавок редуцирующего действия, которое непосредственным образом отразится на прочностных характеристиках цементного бетона. В связи с этим нами было проведено исследование по выявлению влияния добавок-разжижителей на изменение их реологических характеристик цеолито-водных паст. Результаты представлены на рис 5.

Как видно из рис. 6, высокоэффективные модификаторы поликарбоксилатной основы (Карбоксинор Альфа и melf) для цементных систем, оказались менее эффективными для цеолитового порошка. Добавка Melflux при всех исследованных дозировках равномерно снижает водопотребность цеолитовой пасты. Добавка Карбоксинор Альфа в цеолитовой пасте, введенной до 0,2 %, выступает стабилизатором, а увеличение ее количества снижает водопотребность пасты подобно добавке Melflux. Такое поведение добавки Карбоксинор Альфа вероятно связано с особенностью структуры цеолитового минерала – клиноптилолита и которое было зафиксировано ИК-методом.

Список библиографических ссылок

1. Колесник И.В., Саполетова Н.А. Инфракрасная спектроскопия. М. : МГУ им. М.В. Ломоносова, 2011. С. 12–13.
2. Urban M. W. Infrared and Raman Spectroscopy and Imaging in Coatings Analysis, in Encyclopedia of Analytical Chemistry, Vol. 3, Meyers R. A., Wiley, Chichester, UK, 2012. P. 1756–1773.
3. Россихина Г. С., Щербакова Н. Н., Щедрин М. П. Использование метода ИК-спектроскопии при изучении процессов структурообразования низкоцементных бетонов // Стекло и керамика. 2010. № 5. С. 32–34.
4. Балабин Р. М. Создание экспресс-методов анализа показателей качества дистиллятных фракций основе методов колебательной спектроскопии. М. : РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 2013. 110 с.
5. Коровкин М. В. Инфракрасная спектроскопия карбонатных минералов. Томск : Изд-во Томского политехнического университета. 2012. 80 с.
6. Гордеев А. С. Инфракрасная спектроскопия биологических жидкостей и тканей // Современные технологии в медицине. 2010. № 1. С. 84–98.
7. Maciejewska A. Application of infrared spectrometry (FT-IR) for mineral identification of asbestos in bulk samples. Medycyna Pracy. 2012. № 63. P. 181–189.
8. Villar A., Gorritxategi E., Aranzabe E., Fernandez S., Otaduy D., Fernandez L. A. Low-cost visible-near infrared sensor for on-line monitoring of fat and fatty acids content during the manufacturing process of the milk. 2012. № 135 (4). P 2756–2760.
9. Giacobbe C., Gualtieri A. F., Quartieri S., Rinaudo C., Allegrina M., Andreozzi G. B. Spectroscopic study of the product of thermal transformation of Chrysotile-Asbestos Containing Materials (ACM). Eur. J. Mineral. 2010. № 22. P. 535–546.
10. Морозова Н. Н. Модификация портландцемента цеолитсодержащей породой для получения смешанного вяжущего. Казань, 1997.
11. Строганов В. Ф., Амельченко М. О., Потапова Л. И. Влияние кислотной и термической активации каолина на его дисперсность, химический состав и сорбционные свойства // Известия КГАСУ. 2016. № 1 (35). С. 192–198.
12. Халиуллин М. И., Рахимов Р. З., Гайфуллин А. Р. Влияние комплексной модифицирующей добавки на состав, структуру и свойства искусственного камня на основе гипсового вяжущего // Известия КГАСУ. 2014. № 3. С. 148–155.
13. Морозова Н. Н., Хамза Абдулмалек Кайс. Эффективность цеолита из Египта в портландцементе // Вестник Казанского технологического университета. 2015, Т. 18, № 24. С. 62–65.

Hamza Abdulmalik Qais – post-graduate student

E-mail: hamza.qais@mail.ru

Potapova L.I. – candidate of chemical sciences, associate professor

E-mail: ludmilapo@mail.ru

Morozova N.N. – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: ninamor@mail.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Studies of the interaction of chemical modifiers and a zeolite in an aqueous solution

Abstract

Problem statement. The aim of this work was to Study the interactions of additives of a polycarboxylate base with a natural zeolite in an aqueous solution.

Results. The paper presents the results of the study of the interaction of Carboxinor Alfa and Melflux 2651 F additives with a natural zeolite containing 75 % of clinoptilolite. The sorption properties of natural zeolites with respect to chemical additives that are highly effective in cement systems have been studied by IR-spectroscopy. Mobility of water-mineral pastes with and without chemical additives was investigated at the boundary of gravitational spreading during regulation of W/S ratio.

Conclusions. By the method of IR-spectroscopy it was found that the modification of natural zeolite additive Melflux 2651F appearance of additional bonds in the sample are not detected, while the additive Carboxine alpha clearly recorded on the surface of minerals of the zeolite powder. From the position of water-reducing actions polycarboxylate additives studied chemical bases proved to be less effective for powder of natural zeolite.

Keywords: IR-spectra, natural zeolite, Carboxine alpha, Melflux 2651 F, water requirement.

References

1. Kolesnik I. V., Sapoletova N. A. Infrared spectroscopy. M. : State University M.V. Lomonosov. 2011. P. 12–13.
2. Urban M. W. Infrared and Raman Spectroscopy and Imaging in Coatings Analysis, in Encyclopedia of Analytical Chemistry, Vol. 3, Meyers R. A., Wiley, Chichester, UK, 2012. P. 1756–1773.
3. Rossikhina G. S., Shcherbakova N. N., Shchedrin M. P. Use of the method of Infrared spectroscopy in the study of structure formation processes nizkozatratnyh concrete // Glass and ceramics. 2009. № 5. P. 32–34.
4. Balabin P. M. Creation of express methods for analysis of quality indicators of distillate fractions based on methods of vibrational spectroscopy. M. : Gubkin Russian State University of Oil and Gas. 2013. 110 p.
5. Korovkin M. V. Infrared spectroscopy of carbonate minerals. Tomsk : Publishing house of Tomsk Polytechnic University. 2012. 80 p.
6. Gordetsov A. S. Infrared spectroscopy of biological fluids and tissues // The latest technology in medicine. 2010. № 1. P. 84–98.
7. Maciejewska A. Application of infrared spectrometry (FT-IR) for mineral identification of asbestos in bulk samples. Medycyna Pracy 2012, № 63. P. 181–189.
8. Villar A., Gorritxategi E., Aranzabe E., Fernandez S., Otaduy D., Fernandez L. A. Low-cost visible-near infrared sensor for on-line monitoring of fat and fatty acids content during the manufacturing process of the milk. 2012. № 135 (4). P. 2756–2760.

9. Giacobbe C., Gualtieri A. F., Quartieri S., Rinaudo C., Allegrina M., Andreozzi G. B. Spectroscopic study of the product of thermal transformation of Chrysotile-Asbestos Containing Materials (ACM). *Eur. J. Mineral.* 2010, № 22. P. 535–546.
10. Morozova N. N. Modification of the zeolite containing rock Portland cement to obtain a mixed binder. Kazan, 1997.
11. Stroganov V. F., Chenko M. A., Potapova L. I. Influence of acid and thermal activation of kaolin on its dispersity, chemical composition and sorption properties // *Izvestiya KGASU* 2016. № 1 (35). P. 192–198.
12. Khaliullin M. I., Rakhimov R. Z., Gayfullin A. R. Influence of the complex modifying additive on the composition, structure and properties of an artificial stone on the basis of a gypsum binder // *Izvestiya KGASU*. 2014. № 3. P. 148–155.
13. Morozova N. N., Hamza Abdulmalik Qais. Efficiency of zeolite from Egypt in Portland cement // *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2015, Vol. 18, № 24. P. 62–65.