

*На підставі фундаментальних положень колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки дисперсних систем виконано теоретичне обґрунтування процесів структуроутворення в цементних композитах при введенні до їх складу вискодисперсних частинок коксового пилу. Показано, що взаємодія коксових частинок з елементами структури цементного каменю здійснюються під впливом їх головної складової - змішаної електропровідності вугілля і електроповерхневих властивостей*

*Ключові слова: коксовий пил, електропровідність, електроповерхні властивості, цементний камінь, бетон*

*На основании фундаментальных положений коллоидной химии и физико-химической механики дисперсных систем выполнено теоретическое обоснование процессов структурообразования в цементных композитах при введении в их состав вискодисперсных частиц коксовой пыли. Показано, что взаимодействие коксовых частиц с элементами структуры цементного камня осуществляются под влиянием их главной составляющей – смешанной электропроводности угля и электроповерхностных свойств*

*Ключевые слова: коксовая пыль, электропроводность, электроповерхностные свойства, цементный камень, бетон*

## РАЗВИТИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ВЛИЯНИЯ КОКСОВОЙ ПЫЛИ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ

**Е. А. Беличенко**

Аспирант\*

Контактный тел.: 066-802-66-50

E-mail: Belichenko\_khadi@mail.ru

**А. Н. Плугин**

Доктор химических наук, профессор\*\*

**А. А. Плугин**

Доктор технических наук, профессор\*\*

**С. Н. Толмачев**

Кандидат технических наук, доцент\*

\*Кафедра технологи и дорожно-строительных материалов  
Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет  
ул. Петровского, 25, г. Харьков, Украина, 61002

\*\*Кафедра строительных материалов, конструкций и сооружений  
Украинская государственная академия железнодорожного транспорта  
пл. Фейербаха, 7, г. Харьков, Украина, 61050

### 1. Введение

В последние годы появляются публикации, в которых описывают получение и применение наноразмерных частиц в теории и практике строительного материаловедения. В частности, это касается микронаполнителей и добавок в бетоны, которые обладают, якобы, уникальными свойствами и создают принципиально новые элементы и взаимодействия наноструктурного уровня. Складывается впечатление, что некоторые исследователи пытаются создать «новое» научное направление, которое «перевернет» строительное материаловедение и, соответственно, ее давно сформированную научную основу – Физическая химия с ее разделами и Физико-химическая механика дисперсных систем и материалов.

Много внимания уделяется анализу таких публикаций. В результате авторы пришли к выводу, что все эти объекты и взаимодействия никаких новых меха-

низмов, воздействий на уровни структуры, не проявляют. В основе их действия лежат классические представления коллоидной и физической химии, а также физико-химической механики дисперсных систем.

Наночастицы пытаются найти при помоле в шаровых мельницах различных материалов, в том числе отходов производства и попутных продуктов. Большой соблазн у некоторых исследователей вызывают угли, коксы и их пыль, в которых они пытаются найти углеродные нанотрубки и частицы. Путем получения таких частиц, естественно, они также выбирают измельчение.

Однако, получение действительных наночастиц, обладающих уникальными свойствами - бездефектной кристаллической структурой, прочностью, приближающейся к теоретической и сверхпроводимостью, путем обычного измельчения невозможно. Единственным продуктом измельчения являются частицы кол-

лоидной степени дисперсности, с коллоидными свойствами обычных материалов.

На самом деле основными методами синтеза наночастиц являются сборка надмолекулярных образований из молекул (манипулирование молекулами) под электронным микроскопом, метод осаждения из газовой фазы (метод CVD), дуговой метод синтеза, метод испарения графита при помощи лазерного излучения (метод лазерной абляции). Объектом применения наночастиц являются электронная техника, информационные технологии, микробиология, медицина и др.

В силу того, что методы синтеза наночастиц сложные и требуют дорогостоящего оборудования, стоимость конечного продукта также высока. Средняя стоимость однослойных углеродных нанотрубок, синтезируемых методом осаждения из газовой фазы (методом CVD) достигает 500 у.е. за грамм [1]. Средняя стоимость многослойных углеродных нанотрубок достигает 150 у.е. за грамм. При таких стоимостях применение действительных наночастиц становится бессмысленным.

## 2. Цель

В статье публикуются результаты исследования коксовой пыли, отхода производства коксохимической промышленности, малоизученной в качестве структурообразующей активной добавки в цементные композиты. Научной основой таких исследований является коллоидная химия и физико-химическая механика дисперсных систем.

## 3. Основная часть

По аналогии с песком, являющимся продуктом выветривания горных пород, а следовательно имеющего одинаковый с ними минеральный и химический состав, коксовая пыль имеет практически тот же минеральный и химический состав, что и каменный уголь и кокс. Являясь продуктом выветривания кокса, частицы коксовой пыли представляют собой структурные элементы зерен кокса. Исходя из этого, для правильного представления частиц коксовой пыли как структурных элементов цементного камня, выполним исследование геометрических характеристик и электроповерхностных свойств угля и кокса.

Кокс получают из каменных углей. Каменный уголь имеет черный цвет, плотность 1250 – 1500 кг/м<sup>3</sup>; содержит углерода 80–92 %, гигроскопической влаги 3–4 %, летучих веществ 11–45 %.

Угли состоят из основной органической (горючей) массы и негорючих компонентов (минеральных примесей и влаги).

В состав органической массы входят углерод (С), водород (Н), кислород (О), азот (N), сера (S), фосфор (P), из них наиболее представительны по массе – углерод. Его содержание возрастает по мере углубления метаморфизма. Основными минеральными компонентами золы кокса являются SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, SO<sub>3</sub> и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Связанная с ними зольность составляет 9...12 %.

В углях по аналогии с бетонами различают микро- и макроструктуру [2]. По макроструктуре все угли разделяют на однородные или полосчатые. При более детальном изучении структуры каменного угля (рис. 1) наблюдаются светлые глобулы – близкие к сферическим частицы, их размеры 5 – 6 мкм (рис. 2 а, б). Фибриллярные структурные элементы образованы из глобул по 3-5 штук в виде цепочек толщиной в одну глобулу (рис. 3 а, б).

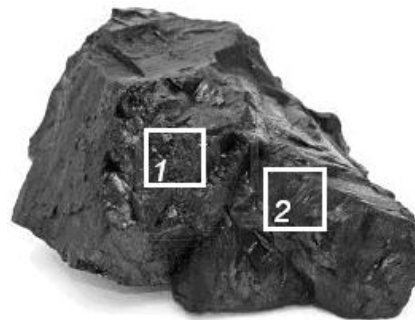
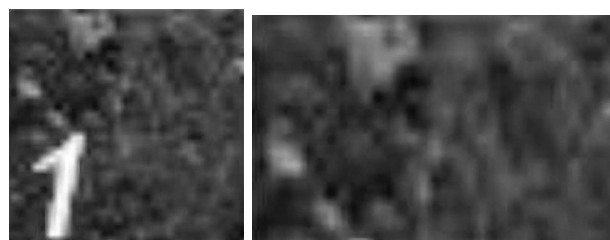


Рис. 1. Каменный уголь

Исследования фрагмента спекшихся коксовых зерен показали, что макроструктура кокса в точности соответствует макроструктуре каменного угля, т.е. представлена флокулами и фибрами таких же размеров. Очевидно, что макроструктура каменного угля при изготовлении кокса практически не изменяется.

Микроструктура каменного угля представляет собой матрицу с порами, матрица образует стенки пор толщиной меньшей, чем поры (рис. 4). При этом различают микро-, мезо- и макропоры. Микропоры – размером до 20 Å, мезопоры – 20–500 Å, макропоры – более 500 Å (рис. 4) [3]. Очевидно, микро и мезопоры содержатся в стенках макропор.



а)

б)

Рис. 2. Увеличенные фрагменты каменного угля с глобулярной структурой: а) увеличение в 6 раз; б) верхняя часть фрагмента 1 (увеличение в 10 раз)

В углях коксующихся марок обнаружена методом электронной микроскопии главным образом сферическая микропористость. Кроме того, в углях различают поры типа межплоскостных щелей, которые обусловлены наличием в молекулярной структуре углей плоскостных ароматических слоев [4].

На основе [9], взаимодействия коксовых частиц с элементами структуры цементного камня осуществляются под влиянием их электроповерхностных свойств, в том числе электропроводности угля - главной составляющей коксовых частиц.

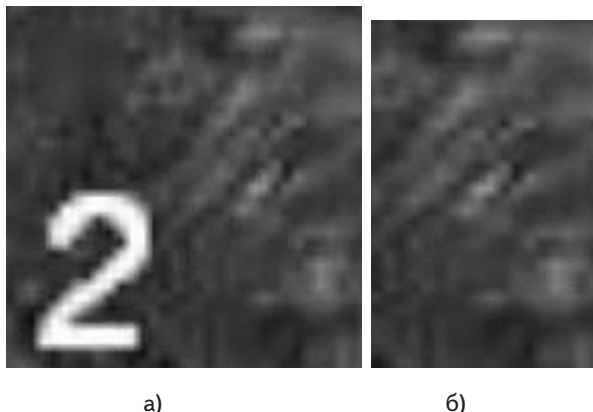


Рис. 3. Увеличенные фрагменты каменного угля с глобулярной структурой: а) увеличение в 6 раз; б) верхняя часть фрагмента 2 (увеличение в 10 раз)

Согласно [5], электропроводность угля по своей природе у различных углей различна. У бурых – ионная, у каменных – смешанная ионно-электронная, а у антрацитов – электронная. В зависимости от влажности, степени углефикации и зольности она изменяется в широких пределах.



Рис. 4. Макропоры каменного угля

Электронную проводимость антрацита и каменного угля следует связывать с наличием структурных элементов типа графита. Ионную проводимость каменного угля следует связывать с золами, представляющими собой дисперсные частицы, состоящие в основном из окислов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Такие частицы на контакте с водой, содержащейся в каменном угле в существенном количестве, имеют отрицательный заряд и образуют двойной электрический слой ДЭС. Противоионы ДЭС (катионы металлов) и обуславливают ионную проводимость, которая при этом является поверхностной.

Электронная проводимость графита обусловлена его слоистой кристаллической структурой. В отличие от алмаза, длина связей в графите разная (рис. 5). Поперек слоев связи являются слабыми, их длина равна  $3,4 \text{ \AA}$ , а между атомами в слое –  $1,42 \text{ \AA}$ . Прочность такой длинной связи слабая, определяется ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Очевидно, электроны туннелируют из плоскости кристаллической решетки

[6], и легко перемещаются вдоль слоя, обуславливая высокую электропроводность.

Особенностью металлов является их поляризация при адсорбции на них ионов или диполей с образованием противоположных зарядов и диполей и, соответственно, образованием прочной связи. Величину этой связи легко определить по методу электрических изображений [7,8].

Можно предположить, что параллельная направленность частиц зола обусловлена возникновением положительного заряда (в соответствии с методом изображений), равного по абсолютной величине отрицательному заряду частиц зола (рис. 6 а) и электрического поля диполя, образованного ими.

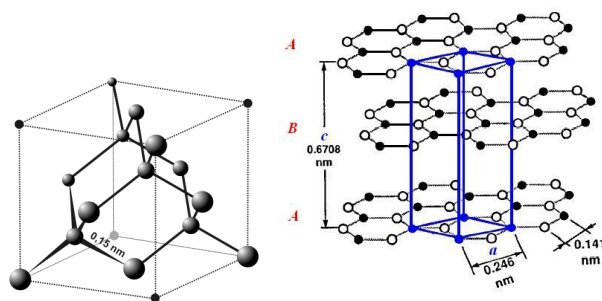


Рис. 5. Кристаллическая структура алмаза и графита

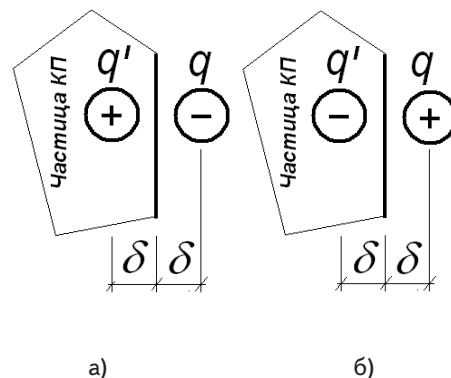


Рис. 6. Возникновение противозаряда  $q'$  в металле под влиянием заряда адагулированной заряженной частицы: а) отрицательно заряженной; б) положительно заряженной.

Частицы кремнезема и глинозема с большим отрицательным электроповерхностным зарядом имеют в связи с этим очень малые размеры, подобно пыли ПГПФ (около  $10 \text{ nm}$   $100 \text{ \AA}$ ). Они адсорбируются на поверхности глобул углерода ( $5\text{-}6 \text{ мкм} = 5000\text{-}6000 \text{ nm}$ ). Частица зола, оказавшись между двумя частицами углерода, в результате вызывает их поляризацию в месте контакта и обеспечивает достаточно прочную связь.

Для кокса одной из наиболее важных характеристик должна быть прочность его зерен. По аналогии с формированием оптимальной структуры цементного раствора по [9], т.е. камня из более крупных и более мелких структурных элементов (соответственно, частицы песка и цемента), наиболее прочным будет кокс с оптимальной упаковкой частиц зола между частицами углерода, (рис. 7). Как и в цементном растворе,

частицы золы обволакивают (прилипают) угольные частицы под влиянием разных размеров и сил изобращения (поляризации угольных частиц). При этом в прочном коксе между частицами углерода должен образовываться один общий слой, схема б. Ему и соответствует среднее содержание золы в коксе (9-13 %).

При большем количестве золы уменьшается количество контактов между ее частицами и частицами углерода и между отрицательно заряженными частицами золы появляются силы отталкивания. При меньшем количестве золы частицы углерода сближаются на расстояние, при котором частицы золы не помещаются в зазоре, и количество контактов также резко уменьшается. Кроме того, при передаче на коксовые зерна нагрузки (от собственного веса при хранении или ударной при пересыпании и транспортировке) между частицами углерода по схемам а и б возникает расклинивание и появляются микротрещины. При этом прочность зерен кокса уменьшается, а частицы дробятся и рассыпаются.

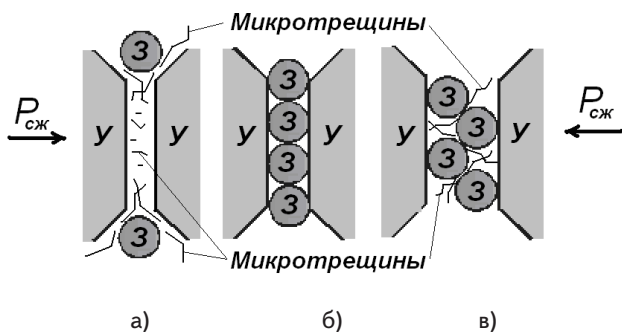


Рис. 7. Схема упаковки частиц золы (З) в прослойке между углеродными частицами (У) : а) обволакивание угольных частиц частицами золы; б) возникновение расклинивания; в) появление микротрещин

Размеры частиц силикатных составляющих золы соответствуют размерам частиц низкоосновных гидросиликатов кальция (до 100 Å) [9]. Наличие в золе кальция Са и воды, в том числе сорбированной из воздуха, а также соотношение между Са и SiO<sub>2</sub> свидетельствуют о реальном образовании щелочной среды и гелеобразных низкоосновных гидросиликатов кальция на поверхности частиц коксовой пыли.

Уменьшение размеров частиц угольной пыли обусловлено увеличением равновесного электроповерхностного потенциала частиц золы при щелочной обработке коксовой пыли. С увеличением рН резко увеличивается абсолютная величина равновесного электроповерхностного потенциала частиц золы по выражению [9, 10].

$$\Delta\psi_{ЭП}^P = -0,059pH \quad (1)$$

В соответствии с увеличением абсолютной величины  $\Delta\psi_{ЭП}^P$  увеличивается плотность поверхностного заряда частиц золы [9, 11]

$$q^Z = \frac{\epsilon\epsilon_0\psi_{ЭП}^P}{d_1} \quad (2)$$

Это приводит к увеличению сил отталкивания между частицами золы, прочно связанных с поверхно-

стью угольных частиц, что и приводит к их диспергированию и уменьшению размеров.

По аналогии с (1) изменяется и электрокинетический  $\zeta$ - потенциал частиц цемента и, соответственно, поверхностный заряд в диффузной части их ДЭС:

$$q_{диф} = \frac{\epsilon\epsilon_0\zeta}{\delta_{диф}} \quad (3)$$

Изложенное подтверждает теоретические представления об электроповерхностной и структурообразующей активности частиц коксовой пыли, обусловленной их электронной проводимостью (наряду с ионной).

#### 4. Выводы

Исходя из изложенного, развиты в описательном виде теоретические представления о влиянии коксовой пыли на реологические свойства и процессы структурообразования цементного камня в составе растворов.

В составе цементного камня при значительном количестве жидкой фазы и участках на поверхности частиц цемента и зерен заполнителей с растянутыми ДЭС, особенно сразу при затворении их смесей, частицы коксовой пыли будут адсорбироваться на поверхности исходных зерен цемента, ускорять их пептизацию и за счет создания сил отталкивания по нормали вызывать сильный пластифицирующий эффект.

При твердении цементного камня частицы КП будут адагулировать к поверхности зерен заполнителя, переходить с поверхности частиц растворяющегося цемента на поверхность продуктов гидратации цемента, как кристаллогидратов, так и гидросиликатов кальция, благодаря электронной составляющей проводимости угольных частиц. За счет образования прочной электрон-ионной связи между всеми структурными элементами будет увеличиваться прочность микроструктуры цементного камня. В связи с проявлением этих эффектов на поверхности структурных элементов указанные эффекты будут проявляться при очень незначительном количестве пыли и лишь в ее оптимальном количестве.

#### Литература

1. Мордкович, В. Нанокomпозиты на основе полиолефинов и углеродных наночастиц и нановолокон [Текст] / В. Мордкович, И. Арутюнов, С. Заглядова, А. Караева, И. Маслов, С. Киреев // Наноиндустрия. – 2009. - № 9. – С. 20 – 22.
2. Структура ископаемых углей [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://dic.academic.ru/dic.nsf/enc\\_geolog/17396/СТРУКТУРА](http://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_geolog/17396/СТРУКТУРА).
3. Сорбционные методы очистки воды на активированных углях. [Электронный ресурс]. Режим доступа: [www.mediana-filter.ru/water\\_filter...ted\\_coal.htm](http://www.mediana-filter.ru/water_filter...ted_coal.htm).

4. Реферат по «Исследованию полезных ископаемых на обогатимость» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://masters.donntu.edu.ua/.../klochko/library/tez4.htm>.
5. Электропроводность угля. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://dic.academic.ru/.../20334/электропроводность>.
6. Пааш, Г. Поверхности твердых тел. [Текст] / Г. Пааш, М. Хитшольд // Достижения электронной теории металлов. - М.: Мир, 1984. - С. 466-540.
7. Ландау, Л. Д. Электродинамика сплошных сред [Текст] / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц – М: Гостехтеориздат, 1957.
8. Капранов, В. В. Твердение вяжущих веществ и изделий на их основе [Текст] / В.В. Капранов. - Челябинск: Главжуралстрой, 1976. – 191 с.
9. Плугин, А. Н. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них. Теория твердения портландцемента. Том 2. [Текст] / А.Н. Плугин, А.А. Плугин, Л.В. Трикоз. – Киев: Наукова думка, 2012. – 225 с.
10. Дамаскин, Б. Б. Основы теоретической электрохимии [Текст] / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. - М.: Высшая школа, 1978. - 239 с.
11. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии [Текст] / Д.А. Фридрихсберг. - Л.: Химия, 1974. - 352 с.

**Abstract**

*The article presents theoretical study of structure formation of coke dust in cement composites with the introduction of fine-grained particles on the basis of the fundamental propositions of colloid chemistry and physicochemical mechanics of disperse systems. According to optical microscopy and magnification of fragments of characteristic structure we defined geometric properties and the nature of the microstructure of the structural elements of coal, coke and coke dust particles. It was shown that the microstructure of coke during its manufacturing does not change and corresponds exactly to the microstructure of coal. It was determined that the interaction of coke particles with elements of the structure of cement stone is carried out under the influence of their main components - a mixed coal electroconductivity and surface electrical properties. The article represents the theory of influence of coke dust on the processes of structure formation of cement stone, mortar and concrete. It was determined that during the hardening of cement stone the particles of coke dust will adagulate to the surface of grain filler.*

**Keywords:** coke dust, electroconductivity, surface electrical properties, cement stone, concrete

УДК 537. 868

# НИЗКОИНТЕНСИВНЫЕ МИКРОВОЛНЫ ИЗМЕНЯЮТ СКОРОСТЬ ВСТРЕЧНОГО ПЕРЕНОСА ИОНОВ ЧЕРЕЗ БИОМЕМБРАНЫ

*Показано, що низькоінтенсивне мікрохвильове опромінювання впливає на еритроцити, зменшуючи ефективну товщину шару води, що прилягає до мембрани еритроцита. Зменшення товщини шару призводить до підвищення швидкості переносу іонів крізь еритроцитарну мембрану*

*Ключові слова: мікрохвилі, еритроцити, примембранний водний шар*

*Показано, что низкоинтенсивное микроволновое облучение влияет на эритроциты, уменьшая эффективную толщину слоя воды, примыкающего к мембране эритроцита. Уменьшение толщины слоя приводит к повышению скорости переноса ионов через эритроцитарную мембрану*

*Ключевые слова: микроволны, эритроциты, примембранный водный слой*

**Б. Г. Емец**

Доктор физико-математических наук, профессор  
Кафедра молекулярной и медицинской биофизики  
Харьковский национальный университет имени В.Н.

Каразина

пл. Свободы, 4, г. Харьков, Украина, 61022

Контактный тел.: (057) 707-55-76

E-mail: Boris.G.Yemets@univer.kharkov.ua