# МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства» (ПГУАС)

Г.А. Фокин, О.В. Тетюшева, А.С. Гуськов

# АКУСТИЧЕСКИЕ И ВИХРЕВЫЕ ПОЛЯ В ВОДОСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ

УДК 666.971.022.7:534-143 ББК 38.33+32.87 Ф75

Рецензенты: член-корр. РААСН, доктор техни-

ческих наук, профессор, зав. кафедрой «Строительные материалы и технологии» В.Т. Ерофеев (МГУ

им. Н.П. Огарева);

доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой «Физика и химия» Г.И. Грейсух (ПГУАС)

#### Фокин Г.А.

Ф75 Акустические и вихревые поля в водосодержащих системах: моногр. / Г.А. Фокин, О.В. Тетюшева, А.С. Гуськов. – Пенза: ПГУАС, 2013. – 260 с. ISBN 978-5-9282-0994-0

Посвящена структурной активации воды и жидкофазных систем на её основе воздействием внешних ультразвуковых полей и полей электромагнитной природы. Описан способ получения вихрединамического поля и методика активации с его помощью воды и строительных смесей, дано обоснование данной методики на основе анализа влияния вихрединамического поля на физико-химические свойства объектов активации. Приведена методика переведения воды в метастабильное состояние ультразвуковым методом, дано обоснование данной методики на основе анализа влияния ультразвукового поля на физико-химические свойства воды. Рассмотрена практическая реализация рассмотренных методик активации воды и жидкофазных систем на её основе в области создания строительных материалов на основе минерального вяжущего с улучшенными характеристиками.

Монография подготовлена на кафедре «Физика и химия» и предназначена для научных работников и аспирантов технических вузов.

ISBN 978-5-9282-0994-0

<sup>©</sup> Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, 2013

<sup>©</sup> Фокин Г.А., Тетюшева О.В., Гуськов А.С., 2013

# Принятые сокращения:

УЗ – ультразвук;

ЗХР – звуко-химические реакции;

ПАВ – поверхностно-активные вещества;

АЭ – акустическая эмиссия;

МС – метастабильное состояние

### ПРЕДИСЛОВИЕ

И внял я неба содраганье, И горний ангелов полет. И гад морских подводный ход, И дольней лозы прозябанье... «Пророк» А.С. Пушкин

Эта книга посвящена одному из самых удивительных созданий природы, без которого было бы невозможно существование на Земле окружающей нас флоры и фауны. Без которого не было бы нас с Вами, которое окружает нас и наполняет все живое и не живое. Ему обязано разнообразие красок на Земле, с ним тесно связано изменение времен года. Речь идет о воде, отличающейся многоликостью проявлений. Она существует в естественных условиях в жидком, твердом и газообразном состоянии. Даже будучи в одном агрегатном состоянии она изменяет свои физические и химические свойства. Очевидно поэтому до настоящего времени существуют довольно разноречивые взгляды на структуру воды. Мы далеки от строгого теоретического обоснования тех явлений, которые происходят в воде при воздействии на нее различными полями. Может быть это связано с тем, что мы наблюдаем результат комплексного воздействия окружающих нас полей и факторов (давление, температура и т.п.). Поэтому думаем, что эта книга будет весьма полезна не только для научных сотрудников и студентов, и аспирантов, но и всем тем, кто интересуется загадками окружающего нас мира.

Выражаем огромную признательность Я.А. Карасевой за большой вклад в создании этой монографии.

### ВВЕДЕНИЕ

Поле в физике — одна из форм материи, характеризующая все точки пространства и времени, и поэтому обладающая бесконечным числом степеней свободы. При описании физическое поле в каждой точке пространства характеризуется определённым (постоянным или переменным во времени) значением некоторой физической величины, часто называемой напряжённостью поля (или её оператором — для квантованных полей). Это значение, как правило, меняется при переходе от одной точки пространства к другой. В зависимости от математического вида этой величины выделяют скалярные, векторные, тензорные и спинорные поля. Динамика физических полей описывается дифференциальными уравнениями в частных производных.

Также полями в физике называют распределения физических величин, характеризующих сплошную среду, в пространстве и времени. Примером такого поля может быть указание температуры в каждой точке определённого объёма газа за некоторый промежуток времени — скалярное поле температур, или указание скоростей всех элементов некоторой жидкости — векторное поле скоростей. Динамика таких полей также описывается дифференциальными уравнениями в частных производных, и исторически первыми, начиная с XVIII века, в физике рассматривались именно такие поля.

Понятие «Физическое поле» восходит к основоположникам электромагнетизма Фарадею и Максвеллу. Под этим термином понимают некоторого посредника, благодаря которому действие от одного тела передается к другому на расстоянии.

При этом само понятие поля трансформировалось со временем. Основоположники электромагнетизма скорее понимали под полем некую среду, которая подвержена динамике, может перетекать и вращаться, откуда и появились такие понятия теории поля как дивергенция и ротор. Поля различной природы можно классифицировать на скалярные и векторные, стационарные и не стационарные, потенциальные и вихревые. Но такая классификация дает нам возможность лишь формально описать поле. Несмотря на то, что для описания различных полей может быть использован один и тот же математический аппарат, физическая сущность полей может быть различной.

Другие ученые, опирающиеся на математический формализм, была более склонна рассматривать поле как заданную в пространстве и времени математическую функцию. Этот подход не требует построения умозрительных моделей и кажется более строгим с математической точки зрения. Однако он способствовал сведению научного мышления к примитивному перебору математических вариантов, наиболее распространенному в рамках принципа наименьшего действия.

В XX веке на смену классического понятия поля пришло еще две концепции. Первая из них — подмена физического понятия поля математическим пространством. Вторая — модель обменного взаимодействия, воплощенная в квантовой теории. В этом случае в связи с необходимостью получить дискретные характеристики частиц и процессов вместо непрерывного поля используются виртуальные частицы — переносчики взаимодействия.

Общим свойством звуковых и других физических полей, рассматриваемых в данной монографии, является их волновой характер, поэтому их можно еще назвать носителями волнового типа.

Электромагнитное поле — особая форма материи, посредством которой осуществляется взаимодействие между электрически заряженными частицами. Физической причиной существования электромагнитного поля является то, что изменяющееся во времени электрическое поле возбуждает магнитное поле, а изменяющееся магнитное поле — вихревое электрическое поле. Непрерывно изменяясь, обе компоненты поддерживают существование электромагнитного поля.

По современным представлениям, электрические заряды не действуют друг на друга непосредственно. Каждое заряженное тело создает в окружающем пространстве электрическое поле. Это поле оказывает силовое действие на другие заряженные тела. Главное свойство электрического поля – действие на электрические заряды с некоторой силой.

Магнитное поле — составляющая электромагнитного поля, появляющаяся при наличии изменяющегося во времени электрического поля. Изменяющееся во времени электрическое поле может создаваться потоком заряженных частиц либо магнитными моментами электронов в атомах (постоянные магниты).

Акустическое поле — это область упругой среды, которая является средством передачи акустических волн, распространяющихся в воздухе. Распространяющихся в твёрдых телах — виброакустическое поле, в жидкостях — гидроакустическое поле.

Рассматривая физическую сущность переноса энергии звуковой волной (это продольное колебание материальных частиц относительно средних своих положений) и физический перенос энергии электромагнитным полем (поперечное к направлению распространения колебания двух векторов Е и

В, образующих вектор Умова-Пойнтинга), видим принципиальное отличие первого процесса от второго.

В первом случае, фактически имеем дело с механическим колебательным процессом, параметры которого описываются законом механики. Во втором случае, имеем непрерывный поток электромагнитной энергии, который может быть описан только законами электродинамики. Из-за этого отличия физической сущности переноса энергии звуковой волной от переноса энергии электромагнитным полем принципиально различными оказываются эффекты от их воздействия.

Вернемся к определению энергии звуковой волны.

Величину  $\overline{\varTheta_\Sigma}$  называют полной средней энергией звуковой волны в единице объема, и аналитически она может быть записана:

$$\overline{\partial_{\Sigma}} = \frac{1}{2}\rho\omega^2 A^2 = 2\pi\rho f^2 A^2 = \frac{1}{2}\rho U^2.$$

Таким образом, средняя плотность энергии в "бегущей", упругой звуковой волне пропорциональна плотности среды  $\rho$ , квадрату амплитуды колебаний  $A^2$  и квадрату частоты  $f^2$ . Здесь имеется полная аналогия с процессами движения в механике: действительно, полная энергия, например качающегося маятника, определяется подобным образом.

В настоящее время доказано, что акустические воздействия сопровождаются адиабатическими сжатиями и разряжениями и вызывают объемные изменения в структуре жидких сред. В зависимости от энергии и частоты воздействия имеет место образование кавитации. Акустическая кавитация способствует концентрации низкой плотности в высокую плотность энергии, что вызывает переход воды в метастабильное состояние.

Процесс переноса звуковой энергии довольно сложный. Это связано с колебаниями среды относительно своих положений равновесия, а также со смещением всей массы вещества среды в направлении распространения волн. Рассматривая физическую сущность процесса переноса энергии звуковой волной, нужно отметить, что это продольное колебание материальных частиц относительно своих положений равновесия. Введение ультразвуковой энергии в воду способствует изменению внутренней энергии, которая сохраняется в её молекулярной структуре.

Воздействие вихрединамическим полем (ВДП) сопровождается изобарическими флуктуациями плотности. Подобные флуктуации плотности вызваны флуктуациями энтропии. Они отличаются от адиабатических тем, что не перемещаются со временем, и носят локальный характер, сопровождающиеся местным изменением структуры жидкости, разрушением ассоциатов и комплексов в растворах. В результате исследований с помощью диэлектрической радиоспектроскопии и рассеяния света получены сведения о механизме образования анизотропии флуктуаций, чтобы они существенно

повлияли на свойства жидкостей достаточно изменить ориентацию лишь небольшого количества частиц. Так при ориентации полярной жидкости одной из 10000 молекул в определенном направлении возникает электрический момент, поле которого имеет напряженность порядка  $100 \, \mathrm{B/cm}$ , а время переориентации должно быть не менее  $10^{-12} \, \mathrm{c}$ . Это время может быть найдено из соотношения

$$\tau \ge \frac{\hbar}{k_B T} = \frac{10^{-11}}{T} \text{ c},$$

где 
$$\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{м}, k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$$

В нашем случае оно соответствует  $\approx 10^{-4}$ , примерно на два прядка больше условия. Таким образом, при воздействии (ВДП) имеет место образование или разрушение ассоциатов, что возможно при преодолении потенциального барьера за счет энергии возбужденных молекул, которая превышает величину  $k_BT$ , т.е. процессы, сопровождающие эти явления, носят квантовый характер.

# Раздел 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ВЛИЯНИИ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ВОДУ И ЖИДКОФАЗНЫЕ СИСТЕМЫ НА ЕЁ ОСНОВЕ

## 1. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ВОДУ

### 1.1. Вода, её структура и основные свойства

Вода — самое известное вещество на Земле. «Во всём мире нет ничего более мягкого и податливого, чем вода. Но она точит твёрдое и крепкое. Никто не может её одолеть, хотя любой может её победить. Податливое побеждает крепкое. Мягкое одолевает твёрдое. Все это знают, но никто не осмеивается действовать так», — писал о воде более двух с половиной тысячелетий назад китайский философ Лао-цзы. Она сопровождает каждое мгновение нашей жизни, но знаем ли мы, какую тайну хранит в себе эта удивительная стихия?

Вода является объектом пристального изучения, и ее необычные физические и химические свойства по сравнению с другими жидкостями изучены довольно подробно. Любое из этих свойств воды уникально. Но до сих пор у науки нет ответа на многие вопросы. Почему из всех жидкостей именно у воды самое высокое поверхностное натяжение? Почему она является самым мощным растворителем на земле? Есть ли у воды память? Как изменяется вода при воздействии на нее различных физических полей?

«Вот сейчас мы сделали громадный шаг. Мы поняли по-настоящему, что мы о воде почти ничего не знаем. Следовательно, это громадный шаг, потому что вслед за этим пониманием начинает приходить желание узнать» — Владимир Воейков, доктор наук, профессор биологического факультета Московского государственного университета (Россия).

До недавнего времени господствующей точкой зрения являлось то, что важен химический состав воды. Однако сохранение во времени структурно-информационных свойств является важнейшей особенностью воды

и основой ее «памяти». Одним из первых столкнулся с этим явлением основоположник гомеопатии Ганеман. Сегодня же подобными исследованиями занимаются во многих странах мира. Российские ученые д.б.н. С.В. Зенин, д.б.н. Б.С. Полануер и к.х.н. Б.А. Тяглов с помощью методов жидкостной хроматографии, ультрафиолетового и прямого рефрактометрического детектирования проследили все этапы переструктурирования воды в процессе гомеопатического разведения и доказали, что носителями целебной являются супермолекулы информации ИХ матричные образования [68].



Рис.1.1. В.Л. Воейков

Необычные свойства воды объясняются способностью ее молекул образовывать межмолекулярные ассоциаты не только за счет ориентационных, индукционных и дисперсионных взаимодействий (сил Ван-дер-Ваальса) но и за счет водородных связей, благодаря которым молекулы воды способны образовывать как случайные ассоциаты, т.е. не имеющие упорядоченной структуры, так и кластеры – ассоциаты, имеющие определенную структуру. Между ассоциатами и кластерами, а также внутри них могут быть полости, где «блуждают» отдельные молекулы воды, не связанные водородными связями. Эти молекулы постоянно меняются местами с молекулами Н<sub>2</sub>О, входящими в ассоциаты и кластеры.

В результате исследований структуры чистой воды, проведенных д.б.н. С.В. Зениным (Федеральный научный клинико-экспериментальный центр ТМДЛ Минздрава России), были обнаружены суперстабильные долгоживущие кластеры [68]. Его расчеты показали, что вода представляет собой иерархию правильных объемных структур, в основе которых лежит кристаллоподобные «кванты воды», состоящие из 57 молекул и взаимодействующие друг с другом за счет свободных водородных связей. Это приводит к появлению структур второго порядка в виде шестигранников, состоящих из 912 молекул воды, практически не способных к взаимодействию. Но свойства самих кластеров зависят от того, в каком соотношении выступают на поверхность кислород и водород, а конфигурация элементов воды реагирует на любое внешнее воздействие, что объясняет чрезвычайно лабильный характер их взаимодействия.

Это обусловлено дальними кулоновскими силами без образования водородных связей между гранями элементов, что позволяет рассматривать структурированное состояние воды в виде исходной информационной матрицы. С.В. Зенин в своих работах [69–72] доказал, что молекулы воды в таких образованиях могут взаимодействовать между собой по принципу зарядовой комплементарности, известной науке по исследованиям ДНК, за счет которой осуществляется построение структурных элементов воды в ячейки (клатраты), наблюдающееся при помощи контрастно-фазового микроскопа. Поэтому можно считать, что главный конструктор ДНК — вода, являющаяся информационной основой всех биохимических процессов и жизни вообще.

«Мы должны обратить внимание на воду, потому что она выглядит как очень легко изменяемое вещество. Опасность и трудность заключается в том, что существует так много видов воздействия» — Рустум Рой, профессор Пенсильванского университета, член Международных Академий Наук (США).

Согласно статистическим расчетам, из работ [199...201] д.х.н. В.И. Слесарева, д.м.н. А.В. Шаброва, д.б.н. А.В. Каргополова, И.Н. Серова (Санкт-Петербургская ГМА им. И.И. Мечникова, Тверская ГМА, Фонд

развития новых медицинских технологий «Айрес») известно, что в обычной воде совокупность отдельных молекул воды и случайных ассоциатов составляет 60 % (деструктурированная вода), а 40 % — это кластеры (структурированная вода). Исследователи пришли к выводу, что для характеристики деструктурированной части воды из-за ее большой неупорядоченности в перемещении и взаимодействии ее молекул и ассоциатов существенное значение имеет энтропия (S), а для структурированной части — информация (I), вследствие наличия определенной организованности в структуре кластеров, а также в их перемещении и обмене молекулами воды. В формировании структуры водных кластеров определяющую роль играет информационный фактор взаимодействия, в котором участвует или участвовал данный образец воды. Наличие в воде двух частей — деструктурированной и структурированной — является абсолютно естественным, так как в открытых динамических системах благодаря самоорганизации действует закон сохранения и превращения: S+I= const.

Способность молекул воды образовывать кластеры, в структуре которых закодирована информация о взаимодействиях, имевших или имеющих место с данным образцом воды, и характеризует ее структурно-информационное свойство, а иначе – «память» воды [199]. Поэтому вода является открытой, динамичной, структурно-сложной самоорганизующейся системой, в которой стационарное состояние легко нарушается при любом внешнем воздействии. В результате этого взаимодействия возникает переходное состояние, которое, вследствие процессов самоорганизации, может привести воду или в исходное, или в новое стационарное состояние. Оно характеризуется изменением разных характеристик, но, прежде всего, структурно-информационного свойства. Это изменение происходит в результате взаимодействия воды с источниками информации, проявляющееся в переструктурировании в ней водных кластеров, изменении межмолекулярных взаимодействий, а также спектральных и физикохимических характеристик. Но большинство взаимодействий приводит не к полному переструктурированию воды, а только к частичному за счет различия в продолжительности жизни водных кластеров, что обеспечивает воде и системам на ее основе как короткую, так и достаточно долговременную память.

«Мы можем сказать, что вода — это один из самых чувствительных индикаторов наличия каких-то полей, каких-то влияний в окружающем пространстве» — Константин Коротков, доктор наук, профессор, академик Российской Академии Естественных Наук (Россия). При этом вода для человека остается такой же, у нее нет ни вкуса, ни цвета, ни запаха, ее химический состав остается прежним —  $H_2O$ . И в то же время на Земле не найти одинаковой воды, она как чистый лист, изменить который способно любое внешнее воздействие.

На неизвестное ранее, но объективно существующее структурно-информационное состояние воды и водных систем, влияют:

- фазовые переходы воды;
- температура и давление;
- контакт воды с поверхностью материалов, нерастворимых в ней;
- наличие любых растворенных веществ;
- контакт воды и ее паров с веществами, находящимися в паро- и газообразном состоянии;
- физические поля магнитное, электрическое, электромагнитное, гравитационное, а также поля, обусловленные движением частиц среды или ее слоев, приводящим к акустическим, вибрационным, гидродинамическим или аэродинамическим явлениям;
- астрогелиогеофизические факторы, включая землетрясения, цунами, ураганы и другие стихийные бедствия;
- топологические структуризаторы полей (поляризатор, призма, дифракционные решетки, пирамида, фрактально-матричные структуризаторы);
- воздействие биополей, т.е. совокупности всех полей электромагнитных, вибрационных, температурных и других, присущих живым объектам.

В основе первых пяти факторов, влияющих на структурно-информационное состояние воды и систем на ее основе, также лежат взаимодействия между собственным полем водного объекта и полями внешней среды. Таким образом, структурно-информационное состояние воды чувствительно к полевым воздействиям, при которых происходят обмен и поступление информации в воду.

Большинство взаимодействий приводит не к полному переструктурированию воды, а только к частичному, поэтому не следует ждать значительных изменений параметров ее состояния, включая характер межмолекулярных связей. Кроме того, продолжительность существования переходного состояния у воды может быть значительным, поэтому вероятна вариабельность ее спектральных характеристик во времени. Следовательно, для доказательства наличия структурных перестроек в воде, связанных с изменением ее структурно-информационного состояния и происходящих после или во время взаимодействия, сопровождающегося поступлением или обменом информацией, следует использовать чувствительные методы, позволяющие проводить высокоскоростную регистрацию изменений значений параметров исследуемой системы, вызванных процессами перестройки меж- и внутримолекулярных связей. Изменение ее состояния, естественно, приводит к изменению характеристик и показателей структурно-информационного свойства воды. Такими показателями этого свойства воды могут быть такие её характеристики, как:

• данные спектральных методов (ядерно-магнитный резонанс на ядрах  $H_1$  и  $O_{17}$ , инфракрасная спектроскопия, светорассеяние, рефрактометрия, контрастно-фазовая микроскопия и др.);

- физико-химические свойства (вязкость, поверхностное натяжение, растворяющая способность, склонность к переохлаждению, электропроводимость, внутренняя энергия, форма кристаллов замороженной воды);
- химическая реакционная способность воды, вследствие возникновения в ней различных кластеров, образующих клатраты с ее ионами (H<sup>+</sup>, HO<sup>-</sup>), что изменяет кислотно-основные свойства воды, или радикалами (·H, ·OH), что изменяет окислительно-восстановительные свойства воды;
  - физические поля воды и водных систем;
- органолептические и физиологические функции воды, и водных систем живых организмов.

При этом следует учитывать, что не все вышеперечисленные характеристики воды обязательно должны явно реагировать на те или иные изменения её структурно-информационного состояния. Изменения некоторых из приведенных характеристик могут являться основой доказательства достоверности наличия у воды разных структурно-информационных состояний.

Подтверждением разных структурно-информационных состояний воды в зависимости от внешних условий служит факт наличия у замерзшей воды 9 модификаций льда, имеющих структурные отличия в их кристаллических решетках, а также бесчисленное множество возможных структур у ее снежинок [65,270]. При этом структурно-информационное состояние воды не является каким-либо новым её фазовым состоянием, т.к. оно характерно для воды в твердом, жидком и парообразном состояниях. В последнем состоянии в системе присутствуют не только мелкие случайные ассоциаты, но и зародыши кластеров, которые, при попадании в жидкую воду, способны развиваться в соответствующие кластеры.

Таким образом, для полного описания свойств воды следует обязательно учитывать её разные структурно-информационные состояния, изменчивость которых характеризуется структурно-информационным свойством воды. Структурно-информационное свойство воды характеризует устойчивость и изменяемость её структурно-информационного состояния. С учетом изложенного, авторами [201] сформулировано следующее определение:

Вода — открытая, динамичная, структурно-сложная, гомогенная, неравновесная, нелинейная, самоорганизующаяся система, способная в жидком и парообразном состояниях легко и быстро, а в твердом состоянии трудно и медленно, изменять структурно-информационное состояние путем переструктурирования своих кластеров или кристаллической решетки льда в результате обмена информацией между водой и окружающей средой.

Структурной единицей такой воды является *кластер*, состоящий из *клатратов*, природа которых обусловлена дальними кулоновскими силами. В структуре кластеров закодирована информация о взаимодействиях,

имевших место с данными молекулами воды. В водных кластерах за счёт взаимодействия между ковалентными и водородными связями между атомами кислорода и атомами водорода может происходить миграция протона  $(H^+)$  по эстафетному механизму, приводящие к делокализации протона в пределах кластера.

Вода, состоящая из множества кластеров различных типов, образует иерархическую пространственную жидкокристаллическую структуру, которая может воспринимать и хранить огромные объемы информации.

На рисунке в качестве примера приведены схемы нескольких простейших кластерных структур.

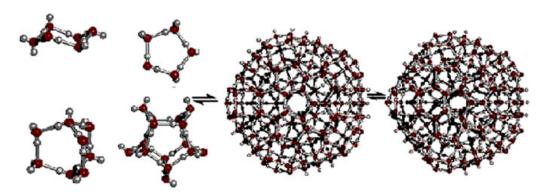


Рис. 1.2. Некоторые возможные структуры кластеров

Исследования, наглядно продемонстрировавшие различия в молекулярной структуре воды при ее взаимодействии с окружающей средой, проводятся доктором Масару Эмото (Япония) [263], который доказал, что кристаллическая структура воды неоднородна и легко меняется под влиянием всевозможных внешних воздействий, в зависимости от внесенной информации независимо от того, загрязненная или чистая среда. В своих экспериментах он использует анализатор магнитного резонанса для нескольких функций, включая качественный анализ воды. Замороженные водяные капли изучаются под сильным микроскопом, имеющим встроенную фотокамеру. Этот метод дает возможность увидеть, каким образом информационное воздействие влияет на молекулярную структуру воды.

«Там, где к воде обращались с хорошим хадо, кристаллы необычайно красивы и имеют правильную форму» — твердит каждый раз оппонентам Масару, при этом он показывает единственные в своем роде фотографии из многих десятков тысяч, сделанных в лаборатории: «Вот сколь прекрасны кристаллы под воздействием музыки Моцарта и Баха, Шуберта и Вивальди. Вот так восхитительно выглядит кристалл, которому сказали «спасибо» (рис. 1.3-1.6).

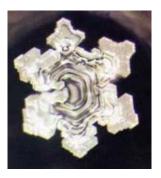


Рис. 1.3. Моцарт, Симфония №40



Рис. 1.4. Бах, Ария на струне соль



Рис. 1.5. Вивальди. Времена года. Осень



Рис. 1.6. «Спасибо»

«Там, где надо было плохим, кристаллы имеют очертания уродливые, или вовсе лишены формы» — утверждает доктор Эмото, опять же иллюстрирую мысль уникальными фото — «Вот вода из водопровода Токио. Вот она после того, как на нее воздействовали запиской «Ты дурак» (рис.1.7-1.8).



Рис.1.7. Шинагава, Токио



Рис.1.8. Вода, которой сказали: «Ты дурак»

Собственные исследования привели доктора Эмото к ключевому выводу: вода способна реагировать на очень широкий спектр электромагнитных колебаний.

При воздействии на воду она будет стремиться подстроить свои частоты и вибрации под частоту внешнего воздействия. В ходе этого процесса образовавшиеся до этого связи между молекулами, которые не соответствуют этой частоте, будут рушиться и заменяться новыми. При этом молекулы будут образовывать новые группы, соответствующие по резонансу оказанному на воду воздействию. Изменения могут происходить и в самих молекулах вплоть до изменения валентного угла между атомами водорода. Если воздействие прекратилось, вода продолжит резонировать на этой же частоте еще какое-то время. Если после этого на воду было оказано новое воздействие, то тогда она будет стремиться подстроиться под него. Интересен факт того, что в обычной воде угол между атомами

водорода равен 104°, а в талой воде этот угол 108°, соотношение же длин водородных связей 0,618 (рис. 1.9-1.10). Это особое состояние воды, когда замерзая, а затем, оттаивая, вода стирает всю информацию о внешнем воздействии [26].

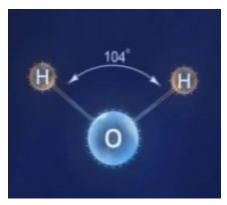


Рис. 1.9. Угол между атомами водорода в обычной воде



Рис. 1.10. Угол между атомами водорода в талой воде

### 1.2. Способы активации воды затворения и строительных смесей

Для повышения эксплуатационных характеристик строительных материалов необходимо внедрение прогрессивных технологий. Развитие технологии строительных растворов идет не только по пути изучения свойств и возможностей использования вяжущих и заполнителей, но и исследование свойств воды затворения. Поскольку вода принимает непосредственное участие в формировании структуры различных материалов.

Изучение влияния внешних физических полей на структурно-информационные и физико-химические свойства воды является перспективным направлением. Особый интерес представляет исследование воздействия полей малых интенсивностей на изменение свойств исследуемого вещества. Так в Санкт-Петербурге с 3-7 июля 2006 г. прошел IV международный конгресс «Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине» [189]. В рамках конгресса состоялся симпозиум, одним из направлений которого стала «Структура воды и ее изменение при слабых воздействиях». Ученых всего мира интересует механизм влияния слабых полей и процессы, происходящие при этом.

При направленном воздействии сил различных физических полей: механических, электрических, магнитных, тепловых, звуковых и радиационных вода меняет свои свойства (сводка основных воздействий и их результатов дана в прилагаемой табл. 1.1) [171].

Таблица 1.1 Результаты воздействия различных физических полей на свойства воды

	-	•	
Виды воздействий	Факторы воздействий	Физико-химические эффекты	Результаты воздействия
Механические	Удар, сдвиг, сжатие, растяжение, вибра-	Гидроудар, турбулент- ность, эффект Кармана,	Пульсации давления и скорости потока
	ция, формирование потоков с опреде-	трибоэффект, эффект Рейнольдса, автоколебания,	жидкости, трансформация кинетической
	ленной траекторией, скоростью и ускоре-	активация, накопление дефектов структуры, кон-	энергии в потенциальную и др., энерге-
	нием	центрация напряжений	тическая накачка
Акустические	Упругие и квази- упругие колебания в жидкости	Акустические волны, акустическая турбулент- ность, кавитация, кумуля-	Пульсации давления, кумулятивный удар, изменение физико-
	жидкости	тивный эффект, звуко-химические реакции, ре-	химических свойств, активация, тран-
		зонанс, расклинивающее давление, автоколебания,	сформация акустической энергии в ме-
		капиллярный эффект	ханическую, сонолиз
Электриче-	Электрические поля	Электросепарация, эф-	Изменение физико-
ские	различной струк-	фект Юткина, электро-	химических пара-
	туры	форез, электрокоагу-	метров, трансфор-
		ляция, электроосмос,	мация электроэнер-
		электрохимические	гии в механическую,
		эффекты, электронагрев	тепловую, электри-
			ческую, химическую
Магнитные	Магнитные поля	Oddara Dyny Hawara	и др. энергии
Магнитные	Магнитные поля различной струк-	Эффект Риги Ледюка, магнитосепарация, маг-	Изменение физико-химических пара-
	туры	нитогидродинамический	химических параметров, трансформа-
	1 y p bi	эффект, магнитохими-	ция магнитной энер-
		ческие эффекты	гии в механическую,
		1 1 1 1	тепловую, электри-
			ческую и др. энергии
Тепловые	Нагрев, охлаждение	Теплопередача, теплопро-	Кипение, конденса-
	(тепловые потоки)	водность, тепловое излу-	ция, фазовые пере-
		чение, конвекция, эффект	ходы, инверсия фаз,
		Соре, эффект Марангони,	изменение физико-
		термоэффекты	химических пара-
			метров, трансформа-
			ция тепловой энер-
			гии в механическую, радиационную и др.
Световые,	Электромагнитные	Ионизация, возбуждение	Изменение физико-
радиационные	волны, у-излучение,	молекул, энергетическая	химических свойств
I want	рентгеновское, све-	накачка, фотохимические	вещества, активация,
	товое, ультрафиоле-	реакции,	излучение, транс-
	товое, инфракрасное	- ·	формация энергии
			излучения в тепло-
			вую и др.

В настоящее время значительное внимание уделяется исходному состоянию жидкости затворения, которая во многом определяет технологические и эксплуатационные свойства полученного материала [86, 118, 174]. Существующие методы воздействия на физико-химические свойства воды затворения, способствуют улучшению физико-механических характеристик материалов на основе вяжущих гидратационного твердения [166, 143, 212]. На сегодняшний день очень активно ведутся разработки и внедрения в производство различных методов воздействия на воду затворения для изменения ее свойств. Также эффективной является обработка строительных смесей различными физическим полями. Все виды воздействия можно условно классифицировать следующим образом: физическое преобразование (безреагентное), химическое преобразование (реагентное) и их сочетание (комбинированное воздействие). Химическая и физическая активация воды и строительных растворов оказывает влияние на параметры материалов в момент их формирования. При этом изменяется значительная часть параметров состояния воды смесей: величина рН, окнслительно-восстановительный потенциал, удельная электропроводность и другие, вследствие того, что они обладает высокой активностью из-за изменения внутренней энергии. Это дает возможность управлять процессами, протекающими при твердении вяжущих.

Физическое модифицирование воды затворения и строительных растворов позволяет управлять процессом формирования структуры материалов на их основе, способствует улучшению характеристик конечного продукта, не требует значительных изменений технологического процесса приготовления и обеспечивает значительное снижение расхода вяжущих [1, 96, 211, 271].

В настоящее время существует довольно много способов активации воды, водных растворов и дисперсных систем. Суть большинства предлагаемых технологий заключается в том, что они являются нелинейными самоорганизующимися системами, которые структурно перестраиваются (переструктурируются) под действием различных физических полей [171].

Рассмотрим некоторые случаи физического модифицирования различных систем.

Интенсификация технологических процессов в жидких средах с помощью ультразвука определяется его воздействием на электрохимические процессы и химическим действием ультразвука. Инициирование химических реакций в большинстве случаев связано с процессом кавитации, под воздействием которой происходит расщепление молекул воды на радикалы, ионизация и т.п. Ряд химических технологических процессов интенсифицируется под действием различных ультразвуковых эффектов в жидкостях: эмульгирование, диспергирование, дегазация, локального нагревания. Такая связь различных проявлений воздействия ультразвука характерна для большинства ультразвуковых технологических процессов.

Анализ зарубежного и отечественного опыта использования ультразвуковых колебаний в физико-химической активации цементных систем показывает, что лишь небольшое количество работ посвящено исследованию влияния мощных ультразвуковых полей на свойства систем на основе минерального вяжущего [51, 173, 183, 184].

В 2001 г. Руденко Н.Н. было проведено исследование изменения свойств бетонов при наличии развитой кавитации в активируемой цементной системе [183]. Активация компонентов смеси осуществляется в разработанном реакторе-активаторе. При этом в цементное тесто вводился органоминеральный комплекс. Кавитационные явления обеспечивают химическое взаимодействие между новообразованиями вяжущего и поверхностью микронаполнителя. Установлено изменение ряда физико-механических и эксплуатационных характеристик бетона на активированном вяжущем. Получено значение общей пористости 3,7...4,4 %. Наблюдался интенсивный прирост прочности в 2,1...2,4 раза. При исследовании деформативных свойств бетонов на активированном вяжущем установлено, что участок повышенной деформативности отсутствует благодаря более совершенной пространственной структуры. Повышение эксплуатационных характеристик бетонов обеспечивается снижением извести в цементном камне до 3...4 % за счет связывания ее в низкоосновные гидросиликаты кальция.

Рыбьевым И.А. [184] выявлено, что при ультразвуковой активации цементного теста, новообразования, возникающие при гидратации озвученных трехкальциевых силикатов ( $C_3S$ ) и  $\beta$ -двухкальциевых силикатов ( $\beta$ - $C_2S$ ) в основном состоят из  $C_2SH_2$ , CSH(B),  $C_2SH(D)$ . Известно, что кристаллические сростки двух первых соединений обладают повышенной прочностью, что придает повышенную прочность всему озвученному цементному камню. Высокую степень гидратации (до 99-100 %) дает ультразвуковая активация трехкальциевого алюмината и особенно  $C_4AF$  с выпадением из растворов кубических и гексанальных (кристаллических) гидроалюминатов кальция ( $C_3AH_6$ ) высокой дисперсности, это в свою очередь повышает устойчивость кристаллической структуры, плотность и прочность озвученного камня.

Применение ультразвуковых колебаний для интенсификации процессов структурообразования цементных систем является эффективным. Однако создание развитой кавитации в воде, тем более в цементном тесте или растворе требует колоссальных энергозатрат. Поэтому ведется поиск низкоэнергетических способов активации.

Электрическое воздействие на воду осуществляется за счет электрических полей различной структуры: постоянные (однородные и неоднородные); переменные (бегущие); скрещивающиеся (электрические и магнитные) [22, 30, 108].

Существующие методики обработки воды электрическим полем позволяют в широких пределах изменять ее физико-химические свойства, насыщая ее до нужной концентрации электрическим зарядом.

Так в работе [208] предложен способ подготовки воды, когда воду перед смешением с другими компонентами обрабатывают постоянным электрическим током в бездиафрагменном электролизере. Дополнительно, перед обработкой постоянным электрическим током или после нее воду также обрабатывают магнитным полем напряженностью (0,01-2,0)×10<sup>4</sup> A/м. В результате комплексной обработки постоянным электрическим током и магнитным полем вода, используемая для приготовления формовочной массы, обеспечивает более высокую степень гидратации частиц сухих веществ с одновременным более глубоким внедрением частиц связующего компонента в структуры частиц наполнителей, увеличивает электрокинетический потенциал их поверхности, оптимизирует структуру и свойства формируемых поверхностных и объемных агломератов гидратных комплексов заряда поверхности твердых частиц и повышает степень соответствия топографии активных центров поверхности частиц структуре воды. Кроме того, комплексная обработка воды повышает в ней концентрацию гидратированных ионов, которые обеспечивают энергетически более надежные, устойчивые и стабильные во времени ассоциаты на базе гексааквакомплексов кальция, усиливая при этом связи, возникающие при механизме сокристаллизации всех компонентов смеси. Одновременно с этим, использование обработанной воды снижает термический градиент и уменьшает время действия термической диффузии, обеспечивая преобладание диффузии концентрационной в процессе термообработки изделий, чем достигается более равномерная по объему влажность изделий в каждый момент времени на протяжении всего процесса термообработки, а следовательно, исключается возникновение деформационных усилий в процессе структурно-механических свойств материала изделий. Результаты испытаний показали, что бетоны, полученные на активированной воде затворения обладают более высокой морозостойкостью.

Электрохимическая активация (ЭХА) — технология получения веществ в метастабильном состоянии преимущественно из воды и растворенных в ней соединений посредством электрохимического воздействия с последующим использованием полученных метастабильных веществ в различных технологических процессах вместо традиционных химических реагентов. Явление ЭХА воды было открыто в 1975 г. профессором В.М. Бахиром [21].

Как физико-химический процесс, электрохимическая активация — это совокупность осуществляемых в условиях минимального выделения тепла электрохимического и электрофизического воздействий на воду с содержащимися в ней ионами и молекулами растворенных веществ в области пространственного заряда у поверхности электрода (либо анода, либо катода)

электрохимической системы при неравновесном переносе электронами заряда через границу «электрод-электролит». В результате электрохимической активации вода переходит в активированное состояние, проявляя при этом в течение нескольких десятков часов повышенную реакционную способность в различных физико-химических процессах. При электрохимической активации электрическим полем растворимых электродов происходит электрохимический процесс растворения электродов и образования гидроксида металла.

Своеобразием ЭХА является то, что эффекты от её применения ярко проявляются для водных растворов, концентрация электролитов в которых меньше 0,1 моль/л и существенно ослабевают в растворах, концентрация электролитов в которых больше 0,1 моль/л (рис. 1.11) [224].

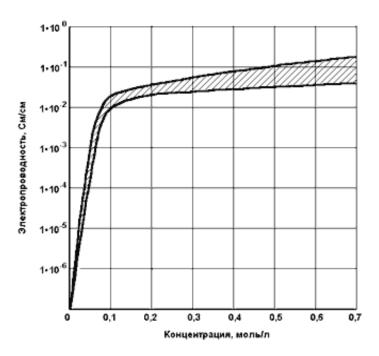


Рис. 1.11. Обобщенная зависимость удельной электропроводности большинства неорганических электролитов – кислот, оснований, солей от их концентрации

Электрохимическая обработка воды и водных растворов асимметричным переменным током позволяет расширить возможности регулирования физико-химических свойств активированных растворов. Это обусловлено тем, что к ранее апробированным факторам воздействия постоянным током на водные растворы (напряжение, сила и плотность тока, время воздействия, концентрация раствора, тип мембран, конструктивные особенности прибора и т.д.) добавляются, характерные только для переменного электрического поля, управляющие параметры (частота и амплитуда электрического тока, соотношение интенсивностей положительной и отрицательной полуволн тока и напряжения, так называемые коэффициенты асимметрии и др.). Это позволяет повысить долговечность электро-

дов и ионоселективных мембран; сохранить ионную силу растворов и направленно изменять их свойства. По сравнению с постоянным током энергозатраты снижаются на 15-30 %. Это обусловлено использованием щадящих режимов активации (пониженные значения напряжения и силы тока), отсутствием необходимости периодической очистки мембран и т. д. Отрицательная сторона: оптимальные параметры режима электрообработки (напряженность электрического поля, плотность тока, продолжительность обработки) зависят от множества факторов (свойства используемых материалов, физико-химические характеристики исходной воды, температуры среды). Поэтому они устанавливаются экспериментальным путем в заводских условиях [21].

Разработана и научно обоснована возможность интенсификации процессов гидратации и твердения цементных систем, затворенных водой и водно-солевыми растворами, электрохимически активированными асимметричным переменным током в трехкамерном электролизере. Показано, что, используя различные комбинации индивидуальных растворов, варьируя рН, ионный состав, структуру и энерго-активационное состояние жидкости затворения можно более эффективно воздействовать на одни и те же поверхностные центры цемента и других твердых компонентов цементных композиций и существенно ускорить процессы гидратации и структурообразования в рассматриваемых системах. Показана возможность реанимации лежалых цементов и восстановления свойств некондиционного сырья путем обработки их электрохимически активированными растворами. Затворение цемента активированной водой и водно-солевыми растворами повышает растекаемость цементного теста на 20-30 %. Одновременно наблюдается повышение пластической прочности цементного теста в 1,8-2,2 раза и прочности цементного камня – на 40-70 %. При этом происходит улучшение деформативных характеристик исследуемых систем – на 20-30 % [261].

Активация компонентов смеси внешними воздействиями, в частности активация воды затворения электрическим полем растворимых электродов, позволяет исключить химические реагенты (добавки) и автоматизировать как процесс активации самой воды затворения, так и весь процесс приготовления бетонной смеси.

Изучение воздействий электрического поля на воду затворения с последующим использованием ее для приготовления вяжущей системы показало, что оно ускоряет сроки схватывания и увеличивает прочность цементного камня. Регулирование таких параметров электрообработки, как напряженность поля, плотность тока, продолжительность обработки, дает возможность управлять твердением и физико-механическими свойствами вяжущих материалов. Основные процессы твердения вяжущего, приготовленного на электрообработанной воде, связаны с электродными (во время

обработки воды) и электрокинетическими (во время твердения смеси) процессами [265]. Сама вяжущая система рассматривается как дисперсная, характер которой меняется во времени. Структурообразование системы, связанное с коагуляцией дисперсной фазы, приводит к потере агрегативной устойчивости системы. Свободнодисперсная система переходит в связнодисперсную с конденсационно-кристаллизационной структурой, которая образуется за счет коагуляции частиц и непосредственного химического взаимодействия между ними с образованием жесткой объемной структуры. Такие структуры придают телу прочность.

При обработке воды затворения электрическим полем растворимых электродов основным фактором, влияющим на дисперсии в области слабых напряженностей электрического поля, являются электрохимические процессы растворения электродов и образования гидроксида металла.

Введение в раствор гидроксида алюминия или железа, образовавшегося в результате растворения электродов при наложении электрического поля, многовалентного и обладающего перманентным дипольным моментом с повышенным содержанием ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , влияет на формирование кристаллогидратной решетки твердого тела.

За счет введения в раствор многовалентных ионов алюминия или железа, обладающих перманентным дипольным моментом, появляется возможность оказывать влияние на период индукции и тем самым способствовать возникновению центров кристаллизации. Кроме этого, скорость растворения минералов вяжущего увеличивается за счет "обновления" растворителя, в котором полимеризующиеся цепочки гидроксида металла находятся в движении и способствуют перераспределению ионов, за счет чего и увеличивают продолжительность процесса растворения вяжущего [266].

Оптимальные параметры режима электрообработки и достигаемая эффективность обработки воды затворения электрическим полем растворимых электродов зависят от свойств используемых материалов, физико-химических характеристик исходной воды, температуры среды и времени выдерживания обработанной воды затворения до введения ее в бетонную смесь. Учитывая большое количество условий, оптимальные режимы обработки должны устанавливаться экспериментальным путем. При этом для определения пределов варьирования устанавливаются наиболее вероятные границы изменения отдельных параметров и их сочетаний.

Результаты производственных исследований доказали эффективность, процесса электрообработки воды с последующим использованием ее для приготовления строительной смеси. Так, смесь приготовленная на необработанной воде имеет осадку конуса 6–8 см, а приготовленная на обработанной воде дает осадку конуса 12–14 см. Прочность образцов увеличивается на 18 % после 7 суток твердения. Наибольший эффект от использо-

вания электрообработанной воды затворения достигнут при оптимальных режимах обработки: напряженность поля 20 и 30 В/см; продолжительность обработки 7 и 5 минут соответственно [268].

При использовании электрообработанной воды затворения для приготовления бетонной смеси повышается подвижность свежего бетона и его прочность, снижается водопотребление. Бетонные смеси с большей подвижностью легче укладывать в конструкции, т.е. они более технологичны. Возможно снижение трудоемкости при их укладке и уплотнении, а значит, резко сокращается время вибрирования и режимов тепловой обработки. Пластичный бетон легче транспортировать, перекачивать, укладывать. Смесь не расслаивается и сохраняет связность. Благодаря увеличивающейся подвижности по осадке конуса (с 6–8 до 12–14 см), появляется возможность сокращения расхода цемента до 15 %.

Известны способы активации воды и водно-солевых растворов, состоящие в электрообработке постоянным электрическим током в зонах диафрагменного электролизера с применением химически активных электродов. Недостаток этих способов заключается в недостаточно высокой степени активации. Это объясняется тем, что активация обусловлена изменением структуры воды, а наличие в ней примесных ионов, имеющих гидратные оболочки, снижает активность воды и водно-солевых растворов [2].

Можно перечислить ещё несколько способов активации воды и водосодержащих систем.

1. Обработка воды электромагнитным излучением низкой интенсивности (КВЧ-излучение): действие электромагнитного излучения миллиметрового диапазона низкой интенсивности (КВЧ-излучение) интенсивно изучается в последние 25 лет во всём мире.

В докладах профессоров М.М. Курика и П.П. Лошицкого «Механизмы воздействия электромагнитных волн низкой интенсивности на воду и водные растворы» были подведены итоги работ по исследованию свойств воды при воздействии электромагнитного излучения КВЧ-диапазона (ЭМИ КВЧ).

Хотя исследователи и уделяют основное внимание воздействию миллиметровых волн (КВЧ) на водную среду, но они подчеркивают, что все рассуждения справедливы и для других типов воздействий низкой интенсивности, в том числе и излучение более низких частот, и механическое воздействие (например, ультразвук) и др. [113]

2. Метод электроимпульсной активации воды Б.М. Рогачевского: через воду в камере пропускают один или несколько электрических разрядов. Образующийся при электроразрядке плазменный шнур имеет температуру до 2000 К (что обуславливает его жесткое ультрафиолетовое излучение). Обрабатываемая жидкость подвергается также мощному звуковому, меха-

ническому и электромагнитному воздействиям. Она сохраняет новые свойства в течение нескольких дней после обработки электроимпульсным разрядом [24].

- 3. Способ комплексной активации воды затворения, заключающийся в предварительном воздействии на воду затворения высоковольтными электрическими разрядами, возникающими в межэлектродных промежутках электродной системы, с последующим введением химических добавок. Воздействие осуществляют только на воду затворения непосредственно в расходной емкости воды бетоносмесительного узла, с последующим введением химических добавок до смешивания воды затворения с вяжущим и заполнителями [154, 156, 157].
- 4. Также существуют способы активации, для осуществления которых на обрабатываемую жидкость воздействуют продольными электромагнитными волнами, возникающими в условиях гидродинамической кавитации, вследствие чего обрабатываемая жидкость восстанавливает структуру и увеличивает внутреннюю энергию.

Воду раскручивают в гидродинамическом кавитаторе (например, в барабане) с помощью центробежного насоса до создания условий возникновения гидродинамической кавитации. Обрабатываемую жидкость в металлическом сосуде устанавливают в середину барабана (периодическая активация) либо прокачивают через металлический трубопровод, проходящий в середине барабана (непрерывная активация). Подобный гидродинамический кавитатор по сути является генератором вихревого электромагнитного поля. Вследствие гидродинамической кавитации в воде возникают продольные электромагнитные волны и образуются свободные электроны вследствие разрушения клатратных ассоциатов связанной фазы воды [158].

- 5. Гидродинамически активированная вода это вода, которую пропускают через специальное устройство гидродинамический реактор (или дезинтегратор), где она подвергается интенсивному перемешиванию. В таком устройстве пальцы роторов, вращающиеся навстречу друг другу разгоняют частички воды до огромных скоростей в 200, 300 и даже 450 м/с. Такое гидродинамическое перемешивание позволяет разорвать «слипшиеся» под действием электромагнитных сил длинные цепочки молекул воды на отдельные группы, состоящие из 1–2 молекул. Пройдя такую специальную обработку, вода меняет свою структуру, в ней повышается концентрация кислорода, она приобретает необычную способность растворять различные химические соединения [156].
- 6. Бомбардировка воды электронами: процесс проводится с помощью электронно-лучевой трубки. При этом протоны восстанавливаются до водорода-газа, который улетучивается при помешивании. Вода гидроксилируеся обогащается ионами гидроксила ОН<sup>-</sup>. Можно использовать также лампы для получения катодных лучей [175].

7. Активация воды дегазированием: братья В.Д. и И.Д. Зелепухины посвятили целую книгу о методах активирования воды, в которой изложили результаты своих исследований повышения энергетики воды с помощью дегазирования. При дегазировании воды повышается ее структурирование, вода гидроксилируется, увеличивается ее рН (в тяжелой воде рН наоборот уменьшается). С точки зрения термодинамики, дегазированная вода постоянно стремится к равновесию – прежнему состоянию. В ней, как в растянутой пружине, запасена энергия, определяющая ее биостимулирующие свойства. Она ускоряет некоторые физико-химические процессы (соответственно прочность бетона в результате повышается на 20 %).

Хотя круг способов для изменения свойств воды и водосодержащих систем довольно широк, каждая из технологий, имеет свои особенности, в том числе и отрицательные стороны. Каждый из существующих способов может быть усовершенствован. Вот некоторые направления, в которых следует вести исследования:

- а) увеличение времени сохранения приобретённых свойств;
- б) повышение устойчивости приобретённых свойств к внешним воздействиям;
- в) увеличение глубины изменений свойств воды и растворов, в том числе повышение степени физической, биологической и химической активности;
- г) создание возможности внедрения технологии без существенного изменения основного технологического процесса;
- д) обеспечение максимальной работоспособности при минимальном обслуживании.

Для решения поставленных задач необходимо найти обоснование множеству необъясненных фактов в химии и физике водных растворов. Например, до сих пор нет объяснения сильного влияния очень слабых акустических, электромагнитных, световых воздействий на физические свойства жидкой воды.

Всё это говорит о необходимости дополнительных исследований в данной области.

## 2. УЛЬТРАЗВУКОВОЙ МЕТОД ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ВЕЩЕСТВО

Ультразвук представляет собой область интенсивных научных и технологических исследований.

Первые работы по ультразвуку были сделаны ещё в XIX в. Французский учёный Ф. Савар (1830) пытался установить верхний предел по частоте слышимости уха человека. В 1880-х годах братья Кюри открыли пьезоэлектричество. Гальтон (1883), изучая акустический спектр, обнаружил существование ультразвука в сигнале свистка. Свисток Гальтона считается одним из первых ультразвуковых генераторов, изготовленных этого проводился ряд исследований в области После человеком. генерирования и обнаружения ультразвука. В начале XX века некоторые значительные разработки, связанные с коммерциализацией ультразвуковой технологии, обрели твердую почву. Вуд и Лумис впервые использовали ультразвук с коммерческой токи зрения в конце 1920-х годов для распыления жидкости, контроля затвердевания, жидкой эмульгации и взаимодействия с живыми тканями. Файрстон (1940) создал первый коммерческий инструмент для ультразвуковой дефектоскопии. После 1950-х масштабные разработки в электронике и компьютерах дали дополнительные преимущества отрасли ультразвукового инструментария. Сегодня ультразвук включает обширный спектр научных, технологических, промышленных, медицинских и других областей знания.

По своей сути ультразвук является механической волной, взаимодействующей с веществом. Разнообразие типов волн, от продольных до поверхностных, позволяет использовать ультразвук во всевозможных аспектах. Прогресс в области сенсоров, электронного инструментария, компьютеров, улучшение знаний о физическом взаимодействии — все это способствовало совершенствованию экспериментального ультразвука. Начиная с базового понятия звука в физике, ультразвук представляет обширную самостоятельную область. Последние разработки в науке и технологии ультразвука в сферах неразрушающего контроля и оценки, медицины, подводной акустики, молекулярного взаимодействия открывают большие возможности для новых его применений [19, 246].

Многообразные применения ультразвука можно условно разбить на три его направления. Первое связано с получением информации посредством ультразвуковых волн, второе — с активным воздействием на вещество и третье — с обработкой и передачей сигналов (направления перечислены в порядке их исторического становления). При каждом конкретном применении используется ультразвук определенного частотного диапазона. Как видно из табл. 2.1, для интенсификации многих технологических процессов в жидкости используют ультразвуковые колебания частотой от  $10^4$  до  $10^5$  Гц, причем выбор частоты и интенсивности зависит от конкретного процесса, исходя из его особенностей [47].

Таблица 2.1 Частотные диапазоны различных применений ультразвука

	<i>П</i>	<i>рименен</i>	ия 1	0 <sup>3</sup> 1	0 <sup>4</sup> 1	0 <sup>5</sup> 1	0 <sup>6</sup> 1	0 <sup>7</sup> 1	0 <sup>8</sup> 1	<i>Частот</i> 0° 1	0 <sup>10</sup> 1	0 
интвиск	Научные исследо	вга	зах, жидкостях									L
	вания	ВТ	вердых телах									L
	О свойств	вах и	в газах									
	составе веществ; о технологических		в жидкостях									
	процессах		в твердых телах									Ī
	Гидролокация											
	Ультразвуковая дефектоскопия											Ī
	Контроль уровней размеров											Ī
	<i>М</i> едицинская диагностика											Ī
	Коагуляция аэрозолей											Ī
	Воздействие на горение											Ī
	Очистка											Ī
	Воздействие на хим и эл/хим процессы											ĺ
	Эмульгирование											Ī
<b>е</b> ство	Диспергиј	Диспергирование										Ī
Воздействие на вещество	Распыление											Ī
йствие	Кристаллизация											Ī
Возде	Металлизация, пайка											Ī
	Механическая обработка											Ī
	Сварка											ſ
	Пластическое деформирование											ſ
	Терапия											ſ
	Хирург ия											ſ
Офаботка сигнатов и угравлечие ими	Линии задержки											
	Фильтры											ſ
отка ( правле	Преобразование сигналов в акустоэлектронике											Ī
ada y	Акустооп	тическо	е устройство									T

До применения ультразвука в исследованиях смесей / растворов единственными инструментами исследования природы и сил молекулярного взаимодействия были спектроскопические и диэлектрические методы. Однако применение ультразвука позволило не только оценивать физикохимические свойства смесей / растворов, но и повысить достоверность интерпретации молекулярных взаимодействий. Благодаря низкой стоимости, простым процедурам эксплуатации и широким возможностям исследования молекулярного взаимодействия с помощью ультразвука стало популярно во всем мире.

Знание о наличие дефектов и микроструктурах имеет большое значение для оценки срока службы материала / компонента. Для отслеживания старения материала в процессе эксплуатации, например, так называемую усталость, оценивать повреждения при ползучести и измерять остаточное напряжение, необходимо разрабатывать специальные методологии и процедуры. Достижения в развитии инструментария неразрушающего испытания за последние тридцать лет удивляют, а их следствием стало принятие ряда методик, законов и стандартов исследователями и технологами во всем мире.

О некоторых достижениях ультразвука можно узнать только из документации конференций, внутренних отчетов, журналов и обозрений. Книги, написанные в 1960-е и 1970-е годы, в большей степени сосредоточены на теориях и распространении волн. Книги 80-х посвящены неразрушающим испытаниям, медицине, геофизике и др. областям, что было обусловлено значимостью ультразвука с коммерческой точки зрения.

Ультразвук при производстве строительных материалов используется в основном как метод неразрушающего контроля твердеющих и сформировавшихся систем, а также с целью просушки и пропитки строительных материалов [19,230].

Интенсификация технологических процессов в жидкости определяется воздействием ультразвука на электрохимические процессы и химическим действием ультразвука. Инициирование химических реакций в большинстве случаев связано с процессом кавитации, под воздействием которой происходит расщепление молекул воды на радикалы, ионизации и т.п. Ряд химических технологических процессов интенсифицируется также и под действием различных ультразвуковых эффектов в жидкостях: эмульгирование, диспергирование, дегазация, локального нагревания. Такая связь различных проявлений воздействия ультразвука характерна для большинства ультразвуковых технологических процессов.

### 2.1. Процессы кавитации в жидкости

Под *кавитацией* в жидкости понимают образование заполненных паром и газом полостей или пузырьков при локальном понижении давления в

жидкости до давления насыщенных паров. Соотношение содержания газа и пара в полости может быть различным (теоретически от нуля до единицы). В зависимости от концентрации пара или газа в полости их называют паровыми или газовыми [129, 160].

Необходимо отметить, что понижение давления в жидкости до давления насыщенных паров возможно также при кипении или вакуумировании жидкости. Но эти процессы распространяются по всему объему жидкости в отличие от кавитации, которая имеет ограниченную область. Различают гидродинамическую кавитацию, возникающую за счет местного понижения давления в потоке жидкости при обтекании твердого тела, и акустическую кавитацию, возникающую при прохождении через жидкость акустических колебаний. Кавитационная каверна, заполненная паром и газом в различных источниках, называется полостью, пузырем, пузырьком, сферой и т.п. Будем употреблять эти термины в зависимости от рассматриваемой ситуации, так как они вполне применимы и адекватны физической сущности кавитации.

Акустическая кавитация представляет собой эффективное средство концентрации энергии звуковой волны низкой плотности в высокую плотность энергии, связанную с пульсациями и захлопыванием кавитационных пузырьков [227]. Общая картина образования кавитационного пузырька представляется в следующем виде. В фазе разрежения акустической волны в жидкости образуется разрыв в виде полости, которая заполняется насыщенным паром данной жидкости (рис. 2.1, А). В фазе сжатия (В, С) под действием повышенного давления и сил поверхностного натяжения полость захлопывается (D), что часто сопровождается вспышкой света, называемой сонолюминисценцией. Через стены полости в нее диффундирует растворенный в жидкости газ, который затем подвергается сильному адиабатическому сжатию.

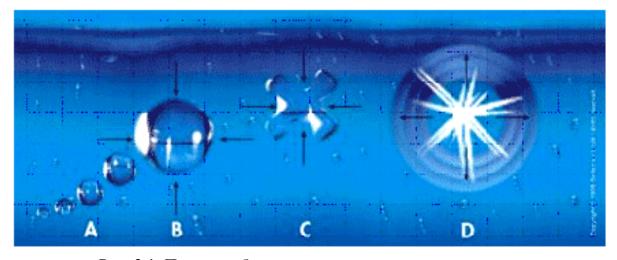


Рис. 2.1. Процесс образования кавитационного пузырька

В момент схлопывания, давление и температура газа достигают значительных величин (по некоторым данным до 100 МПа и 10000 °С). После схлопывания полости в окружающей жидкости распространяется сферическая ударная волна, быстро затухающая в пространстве. В литературе употребляются такие термины, как захлопывание, схлопывание, аннигиляция, коллапс и т.п., которые обозначают одно явление — уменьшение радиуса пузырька R до минимального  $R_{\min}$  или уменьшение радиуса полости, ее деформацию и распад на несколько пузырьков.

Чтобы в жидкости образовалась полость, необходимо раздвинуть ее соседние молекулы на расстояние не менее удвоенной длины промежутка между ними. Жидкость может выдерживать максимальное растягивающее напряжение, рассчитываемое по формуле [259]:

$$P \approx 2\sigma/R$$
, (2.1)

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости; R – радиус пузырька.

Для воды при  $R = 2 \cdot 10^{-10}$  м, P = 1000 МПа [52], кавитационная прочность необработанной воды не превышает нескольких десятков мегапаскалей. Существует нелинейная зависимость в виде предельных кривых Эше [227] между частотой акустической волны и пороговым давлением, при котором возникает кавитация. *Пороговым давлением* называется значение амплитуды акустического давления, вызывающего расширение зародыша до критического размера, после которого он начинает расти взрывообразно [227]. Чем ниже частота акустической волны, тем ниже пороговое давление. Например, для частоты 1 кГц пороговое давление не превышает  $10^5$  Па при нормальном статическом давлении и температуре  $(P_\infty \approx 0.1 \text{ МПа}, T \approx 20 \, ^{\circ}\text{C})$  [11, 13].

Расхождение между экспериментальной и теоретической прочностью объясняется наличием в реальных жидкостях различных примесей и включений, которые являются *зародышами кавитации* и сильно понижают ее прочность. Согласно теоретическим представлениям маленькие пузырьки должны растворяться в жидкости, а большие — всплывать. Тем не менее, в жидкости постоянно присутствуют пузырьки различного радиуса. Очень маленькие пузырьки стабилизируются на поверхностях и в трещинах малых твердых частиц, взвешенных в жидкости.

В любой жидкости зародыши кавитации могут образовываться за счет заряженных частиц высоких энергий, присутствующих в космических лучах [198]. Более 2/3 частиц, порожденных космическими лучами, составляют µ-мезоны, а остальные — в основном электроны. Электроны хорошо поглощаются в жидкостях, а µ-мезоны поглощаются слабо, но обладают большой проникающей способностью. Проходя через вещества, электроны и µ-мезоны взаимодействуют с электронами атомов вещества и выбивают

их, затрачивая на ионизацию определенную энергию. Вследствие локального выделения тепла, в которое переходит теряемая электронами энергия, в жидкости образуются паровые пузырьки. Если давление в жидкости больше давления насыщенных паров при данной температуре, то паровые пузырьки, порождаемые ионизирующими частицами высоких энергий, будут быстро исчезать. Кавитация на паровых зародышах развивается, либо когда давление в жидкости длительное время меньше давления насыщенных паров, либо за счет пульсации давления.

В жидкости, вследствие броуновского движения, имеют место флуктуации внутренней структуры — области пространства с молекулами низкой энергии и молекулами высокой энергии. В областях с молекулами высокой энергии, которые называют областями повышенной микро-температуры, звуковые волны могут обеспечить значения напряжений, достаточных для разрыва сплошности жидкости [128].

Стабильное существование парогазовых пузырьков объясняется тем, что на поверхности пузырька имеются равномерно распределенные одноименные заряды, обусловленные находящимися в жидкости ионами. Отталкивание этих зарядов предотвращает смыкание пузырька [198, 227].

Условие равновесия парогазового пузырька в жидкости записывается в виде

$$P_r = P_{\infty} - P_{\Pi} - P_{2} + 2\sigma/R,$$
 (2.2)

где  $P_{\scriptscriptstyle 3}$  — давление, вызванное силами кулоновского отталкивания, Па;  $P_{\scriptscriptstyle \Pi}$  — давление насыщенных паров, Па.

При распространении в жидкости гармонических колебаний без учета  $P_3$  и диффузии газа через поверхность пузырька, но с учетом изотермичности процесса роста пузырька с радиусом R, уравнение равновесия записывается как [6]:

$$P_{0} - P_{a} = \left(P_{\infty} - P_{\Pi} + \frac{2\sigma}{R_{0}}\right) \left(\frac{R_{0}}{R}\right)^{3} - \frac{2\sigma}{R_{0}} + P_{\Pi}, \qquad (2.3)$$

где  $P_0$  — начальное давление в пузырьке, Па;  $P_a$  — акустическое давление, Па;  $R_0$  — начальный радиус пузырька, м;  $P_\infty$  — статическое давление в жидкости, Па.

Пузырек устойчив, пока  $P_{\rm a}$  не достигает критического значения  $P_{\rm \kappa p}$ . При  $P_{\rm a} > P_{\rm \kappa p}$  пузырек начинает быстро расти, что приводит к разрыву сплошности жидкости.

Значение критического радиуса определяется по формуле:

$$R_{\rm kp} = \sqrt{3}R_0\sqrt{(R_0/2\sigma)(P_{\infty} - P_{\Pi} + 2\sigma/R_0)}$$
 (2.4)

С учетом того, что давление насыщенных паров значительно меньше гидростатического давления, уравнение для кавитационной прочности

жидкости в зависимости от начального радиуса пузырька записывается в виде

$$R_0^3 + R_0^2 2\sigma/P_{\infty} - 32\sigma^3 / \left(27P(P_{\infty} - P_{\kappa p})^2\right) \cong 0.$$
 (2.5)

Для заданного переменного давления и частоты звукового поля существует минимальный и максимальный радиус пузырьков, способных вызвать кавитацию. Максимальный соответствует резонансному радиусу, который определяется по формуле Миннерта [6]:

$$f_{\rm p} = \frac{1}{2\pi R_{\rm p}} \sqrt{\frac{3\gamma}{\rho}} \left( P_{\infty} + \frac{2\sigma}{R_{\rm p}} \right),\tag{2.6}$$

где  $\gamma = c_p / c_v$  — соотношение удельных теплоемкостей для газа и пара в пузырьке.

Формула (21.6) может быть использована для гармонических колебаний пузырька при небольших амплитудах, для низких частот звукового поля и крупных пузырьков. Для высоких частот более применима формула, выведенная Хабеевым при учете фазовых переходов и поверхностного натяжения, которая описывает зависимость резонансного радиуса пузырька от частоты [10]:

$$R_{\rm p}^4 = \sigma^2 / (\pi A_p^2 f^2),$$
 (2.7)

где  $A_p$  — функция, зависящая от теплоты парообразования, плотности, теплопроводности и температуры жидкости. По мере увеличения частоты акустического поля, кавитацию вызывают только пузырьки с большей  $f_p$ , т.е. пузырьки меньшего радиуса, чем  $R_p$ .

Порог кавитации и его частотная зависимость определяются объемом жидкости. Величина кавитационной прочности жидкости зависит от наибольшего зародыша из всех имеющихся в объеме жидкости. Вероятность попадания в озвучиваемую зону зародыша большего размера возрастает с увеличением объема озвучиваемой жидкости [9].

Нелинейное дифференциальное уравнение, описывающее простую модель сферически-симметричной пульсации газовой полости радиусом r=R(t) в поле плоской звуковой волны, имеет вид:

$$R\frac{d^{2}R}{dt^{2}} + \frac{3}{2}\left(\frac{dR}{dt}\right)^{2} + \frac{1}{\rho}[P_{\infty} - P(R)] = 0.$$
 (2.8)

Аналитическое решение этого уравнения, получено Рэлеем при простейших условиях:  $P_{\infty} = P_a$ ; P(R) = 0. В этом случае уравнение (2.8) переходит в уравнение захлопывания пустой полости под действием гидростатического давления:

$$\left(\frac{dR}{dt}\right)^2 = \frac{2}{3} \frac{P_{\infty}}{\rho} \left(\frac{R_{\text{max}}^3}{R^3} - 1\right). \tag{2.9}$$

Время захлопывания пустой полости определяется из формулы Рэлея [6]:

$$t_{\rm c} = 0.915 R_{\rm max} \sqrt{\rho/P_{\infty}} \ .$$
 (2.10)

Уравнение, описывающее изменения радиуса кавитационной полости в поле ультразвуковой волны известно, как уравнение Нолтинга-Неппайреса:

$$R\frac{d^{2}R}{dt^{2}} + \frac{3}{2}\left(\frac{dR}{dt}\right)^{2} + \frac{1}{\rho}\left[P_{\infty} - P_{\Pi} - P_{a}\sin\omega t + \frac{2\sigma}{R} - \left(P_{\infty} + \frac{2\sigma}{R_{0}}\right)\left(\frac{R_{0}}{R}\right)^{3\gamma}\right] = 0. (2.11)$$

Уравнение (2.11) достаточно хорошо описывает поведение кавитационного пузырька в поле ультразвуковой волны, но допущения о несжимаемости жидкости не позволяют правильно оценить конечную стадию захлопывания кавитационного пузырька.

Динамику кавитационного пузырька с учетом сжимаемости описывает уравнение Херринга-Флинна (2.12). Уравнение (2.12) более точно описывает динамику кавитационного пузырька с учетом сжимаемости, но неадекватно при скоростях движения, сравнимых со скоростью звука  $c_0$ , что характерно для конечной стадии захлопывания пузырька.

$$R\left(1-2\frac{\frac{dR}{dt}}{c_0}\right)\frac{d^2R}{dt^2} + \frac{3}{2}\left(1-\frac{4}{3}\frac{\frac{dR}{dt}}{c_0}\right)\left(\frac{dR}{dt}\right)^2 + \frac{1}{\rho}\left[P_{\infty} - P_{\rm n} - P_{\rm a}\sin\omega t + \frac{2\sigma}{R} + \frac{4\mu\frac{dR}{dt}}{R} - \left(P_{\infty} + \frac{2\sigma}{R_0}\right)\left(\frac{R_0}{R}\right)^{3\gamma}\right] + \frac{R}{\rho}\frac{dR}{dt}\left(1-\frac{\frac{dR}{dt}}{c_0}\right)\frac{dP(R)}{dR} = 0.$$

$$(2.12)$$

Этот недостаток устранен в уравнении Кирвуда-Бете, выведенного с допущением о сферичности волн конечной амплитуды, образующихся при захлопывании полости:

$$R\left(1 - \frac{\frac{dR}{dt}}{c_0}\right) \frac{d^2R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{\frac{dR}{dt}}{3c_0}\right) \left(\frac{dR}{dt}\right)^2 + \left(1 + \frac{\frac{dR}{dt}}{c_0}\right) H - \frac{\frac{dR}{dt}}{c_0} \left(1 - \frac{\frac{dR}{dt}}{c_0}\right) R \frac{dH}{dR} = 0, \quad (2.13)$$

где 
$$H = \int_{P_{\infty}}^{P(R)} \frac{dP}{\rho} = \frac{n}{n-1} \frac{A^{\frac{1}{n}}}{\rho} \left\{ \left[ \left( P_{\infty} + \frac{2\sigma}{R_0} \right) \left( \frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} - \frac{2\sigma}{R} + B \right]^{\frac{n-1}{n}} - \left( P_{\infty} - P_a \sin \omega t + B \right)^{\frac{n-1}{n}} \right\};$$

 $c = \left[c_0^2 + (n-1)H\right]^{0.5}$ ; A, B, n — постоянные коэффициенты, для воды A = 300 МПа, B = 300 МПа, n = 7.

Уравнения (2.11), (2.12) и (2.13) не решаются в общем виде. Их численные решения получают для конкретных частных случаев с определенными значениями частоты и амплитуды звукового поля и величиной начального размера пузырька. Исследование этих уравнений сделано подробно в [9, 227, 294] и показывает, что при амплитудах звукового давления  $P_a < P_{\kappa p}$  газовые пузырьки не захлопываются и пульсируют линейно. Пузырьки с  $R < R_p$  пульсируют с частотой акустической волны, а при размере пузырька  $R > R_p$  период пульсации близок к периоду собственных колебаний. При  $P_a > P_{\kappa p}$  движение полости становится неустойчивым и она захлопывается в первом положительном полупериоде. При дальнейшем увеличении  $P_a$  инерционные силы препятствуют захлопыванию пузырька, и он совершает одно или несколько колебаний, а затем схлопывается. Все эти результаты достаточно хорошо согласовываются с экспериментом [9, 198, 294].

При расширении кавитационного пузырька в жидкость излучается сферическая волна. Без учета вязкости и теплопроводности давление в волне определяется по формуле Джилмора:

$$P(r,t) = \frac{R}{r} (P(R) - P_{\infty}) + \frac{R}{r} \left( 1 - \frac{R^{3}}{r^{3}} \right) \frac{1}{2} \rho \left( \frac{dR}{dt} \right)^{2} + \frac{r \frac{dR}{dt}}{c_{0}} \left( 1 - \frac{R}{r} \right) \left[ \rho \left( \frac{dR}{dt} \right)^{2} - 2 \left( P(R) - P_{\infty} \right) - R \frac{dP(R)}{dR} \right].$$
(2.14)

При очень большой скорости захлопывания пузырька излучаемая волна может перейти в ударную, давление в которой изменяется обратно пропорционально расстоянию от полости r [6]. Расстояние, на котором образуется ударная волна, определяется значением максимального давления в полости и соответствует соотношению:

$$P_{\text{max}} > 13.6 \left( \lg \frac{r}{R_{\text{min}}} \right)^{-2/3},$$
 (2.15)

где  $P_{\max}$  составляет сотни мегапаскалей.

Динамика парогазовой полости с учетом теплообмена и частично — динамики газа в пузырьке рассматривалась в работах М.А. Маргулиса [128, 129]. Для описания движения стенки пузырька использовалось дифференциальное уравнение (2.8). Скорость газа  $V_r(R,t)$  в пузырьке определялась из уравнения неразрывности. Масса газа m(R,t) в пузырьке радиусом R считалась неизменной.

Давление в пузырьке равно

$$P(t) = \frac{R_0^3 P_{\infty}}{3T_0} \left( \int_0^{R_0} \frac{R_i^2}{T(R_i, t)} dR_i \right)^{-1}, \tag{2.16}$$

где  $0 \le R_i < R_0$ .

Уравнение теплопроводности для газа внутри кавитационного пузырька имеет вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{\rho_{r}c_{rr}}\operatorname{div}(\lambda_{r}\operatorname{grad}T) - \overline{V_{r}}\operatorname{grad}T + \frac{1}{\rho_{r}c_{rr}}\frac{dP}{dt},$$
(2.17)

где 
$$\rho_{\rm r} c_{\rm m} = \frac{P(t)}{T(R_i,t)} \frac{\gamma}{\gamma - 1}$$
.

По результатам численных решений этих уравнений был сделан вывод, что теплообмен в процессе схлопывания пузырька оказывается весьма существенным, значительно понижающим максимальные параметры парогазовой смеси внутри кавитационного пузырька: скорость и температуру — более чем в 2 раза, а давление — более чем на порядок по сравнению с адиабатическим схлопыванием. Время схлопывания в адиабатическом режиме и с учетом теплообмена незначительно отличается от рэлеевского времени для пустого пузырька.

Минимальный радиус пузырька  $R_{\rm min}$  и радиус  $R_{\rm c}$ , при котором достигается максимальная скорость при учете теплообмена, почти вдвое превышают соответствующие величины для адиабатического схлопывания. Максимальная скорость движения стенок пузырька при учете теплообмена (не более  $600~{\rm M/c}$ ) значительно меньше скорости звука в жидкости ( $c_0 \approx 1500~{\rm M/c}$ ), поэтому вклад слагаемых, содержащих  $dR/dtc_0$  в уравнениях Херринга-Флинна и Кирквуда-Бете, должен быть значительно меньше, чем для модели адиабатического схлопывания [129]. Эти выводы подтверждаются экспериментальными исследованиями [100, 146], согласно которым конечный радиус кавитационного пузырька всего в 3–5 раз меньше исходного.

В большинстве исследований кавитации, особенно теоретических, рассматривают поведение единичного пузырька. В реальных условиях необходим целый комплекс мер, чтобы добиться существования одиночного пузырька. Даже при давлении, ненамного превышающем порог кавитации, сразу появляется множество кавитационных пузырьков, занимающих определенную часть пространства, которую называют кавитационной областью [181]. При импульсных растягивающих напряжениях в жидкости зародыши кавитации начинают расти, образуя кавитационный кластер, форма и длина которого определяются начальным спектром размеров кавита-

ционных зародышей, характером прикладываемого напряжения и граничными условиями. Все зародыши достигают максимального размера одновременно, и среда может считаться практически монодисперсной, содержащей пузырьки только одного размера [151].

При малых расстояниях между пузырьками в плотном кавитационном кластере кавитационные пузырьки взаимодействуют друг с другом в процессе пульсаций. В этом случае в уравнение (2.11) необходимо ввести слагаемое, выражающее давление, генерируемое соседними пузырьками. Запишем уравнение (2.11), учитывая давление, генерируемое всеми кавитационными пузырьками  $P_{\text{кав}}$ :

$$R\frac{d^{2}R}{dt^{2}} + \frac{3}{2}\left(\frac{dR}{dt}\right)^{2} + \frac{1}{\rho}\left[P_{\infty} - P_{\Pi} - P_{a} + P_{\text{KAB}} + \frac{2\sigma}{R} + \frac{4\mu}{R}\frac{dR}{dt} - \left(P_{\infty} + \frac{2\sigma}{R_{0}}\right)\left(\frac{R_{0}}{R}\right)^{3\gamma}\right] = 0. \quad (2.18)$$

Рассмотрим отдельную область кавитационных пузырьков, равномерно распределенных в пространстве с постоянной плотностью  $\rho_n$  [170]. Каждое схлопывание пузырька производит волну давления и делает свой вклад во вторичное давление  $P_{\text{кав}}$  в уравнении (2.19). Точное решение уравнения (2.19) требует решения отдельного уравнения для каждого кавитационного пузырька.

Произведем некоторые упрощения. Примем, что все пузырьки имеют одинаковый размер и внешние условия одинаковы для всех пузырьков. Следовательно, каждый из пузырьков кавитационного кластера схлопывается в момент времени  $t_{\rm c}$  и излучает волну давления  $P_{\rm кав}$ , одинаковую для всех пузырьков. Общее вторичное давление  $P_{\rm кав}$  находится как суперпозиция всех волн давления, взятых в количестве, ограниченном временем распространения волны. Выделим в кавитационном кластере сферу радиусом r, включающую множество кавитационных пузырьков. В центре сферы находится рассматриваемый пузырек. В пределах ограниченного объе-

ма вклад всех пузырьков будет составлять  $\rho_{\rm II} P_{\rm II}(t-t_{\rm c}-r/c) R_{\rm min} \frac{d\upsilon}{r}$ , при

 $d\upsilon = 4\pi r^2 dr$ . Интегрируя по всему объему, получаем:

$$P_{\text{KAB}}(t) = \rho_{\text{II}} R_{\text{min}} \iiint P_{\text{II}} (t - t_{\text{c}} - r/c) \frac{dv}{r}$$

ИЛИ

$$P_{\text{KAB}}(t) = 4\pi \rho_{\Pi} R_{\text{min}} c^2 \int_{-\infty}^{t-t_{c}} P_{\Pi}(\tau) (t - t_{c} - \tau) d\tau, \qquad (2.19)$$

где 
$$\tau = t - t_{\rm c} - \frac{r}{c}$$
.

При  $\tau = 0$ ,  $t > t_c$  уравнение (2.19) принимает вид:

$$P_{\text{KAB}}(t) = 4\pi c^2 \rho_{\Pi} R_{\min}(t - t_{c}) \int_{-\infty}^{t - t_{c}} P_{\Pi}(\tau) d\tau = 4\pi \rho_{\Pi} c^2 B R_{0}^{2}(t - t_{c}) \sqrt{2\rho P_{\max}} . \qquad (2.20)$$

Здесь  $R_{\min}$  — минимальный радиус пузырька при схлопывании, м; c — скорость звука в жидкости, м/с;  $P_{\max}$  — давление газа в пузырьке при схлопывании, Па;  $\rho_{\pi}$  — плотность пузырьков, м<sup>-3</sup>. Численная константа  $B = \Gamma(1/2)\Gamma(3k-1/2)/\Gamma/(3k)$ . Для адиабатической экспоненты k=1,4 (воздух) эта величина равна B=0,953;  $\Gamma$  — гамма-функция. Для  $t < t_{\rm c}$  вторичное давление равно нулю.

В развитой кавитационной области количество кавитационных пузырьков превышает количество зародышей примерно в  $10^5$  раз. Это объясняется тем, что процесс возникновения кавитационных пузырьков является цепной реакцией [196]. Кавитация, возникшая на единичном зародыше, за время в несколько десятков периодов ультразвуковых колебаний развивается в стабильную область, состоящую из множества кавитационных пузырьков.

Процесс развития кавитационной области представляется следующим образом. При захлопывании кавитационный пузырек может терять устойчивость и распадаться на части, а так как давление и температура в этот момент в пузырьке максимальны, то давление и температура парогазовой смеси в образовавшихся «осколках» тоже повышены. В фазе растяжения они легко расширяются и становятся новыми зародышами кавитации, менее прочными, чем постоянно имеющиеся в жидкости. Кавитационные полости, возникшие на этих зародышах, порождают новые. Внутри кавитационной области идет непрерывный процесс размножения и коагуляции кавитационных пузырьков, причем кавитационный порог несколько уменьшается, так как в установившемся режиме роль кавитационных зародышей начинают выполнять равновесные пузырьки, объем и газосодержание у которых больше, чем у зародышей [181].

Акустическая кавитация в жидкостях инициирует различные физикохимические явления; сонолюминесценцию (свечение жидкостей); химические эффекты (звукохимические реакции); эрозию твердого тела (разрушение поверхности); диспергирование (измельчение твердых частиц в жидкости) и эмульгирование (смешивание и гомогенизация несмешивающихся жидкостей).

Сонолюминесценция и звуковые химические реакции являются генетически связанными процессами, могут оказывать взаимное влияние, но в принципе они могут осуществляться независимо один от другого [128, 129]. Ультразвуковая люминесценция и свечение, возникающее при гидродинамической кавитации, являются близкими по своей природе процессами.

При экспериментальном исследовании кавитации в низкочастотных звуковых полях была выявлена аналогия по физико-химическим эффектам между низкочастотной и ультразвуковой кавитацией [128, 129].

Модель физико-химических процессов, происходящих в кавитационном пузырьке и прилегающем к нему объеме жидкости, представляют в следующем виде [128]. В кавитационную полость могут проникать пары воды, растворенные газы, а также вещества с высокой упругостью пара и не могут проникать ионы или молекулы нелетучих растворенных веществ. Выделяющейся в процессе схлопывания пузырька энергии достаточно для возбуждения, ионизации и диссоциации молекул воды, газов и веществ с высокой упругостью пара внутри кавитационной полости. На этой стадии любой из присутствующих газов является активным компонентом, участвуя в передаче энергии возбуждения, перезарядке и других процессах. Действие звукового поля на вещества, проникающие в полость, является непосредственным, прямым, причем действие активных газов О<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> в кавитационной полости двойственное: во-первых, О<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> участвуют в реакциях трансформирования радикалов:

$$H^{\circ} + O_{2} \rightarrow HO_{2}^{\circ}, OH^{\circ} + H_{2} \rightarrow H^{\circ} + H_{2}O_{2}$$

а  $N_2$  – в газовых звукохимических реакциях, конечным результатом которых является фиксация азота:

$$N_2 + O_2 \rightarrow )))NO_2, N_2 + H_2 \rightarrow )))NH_3;$$

во-вторых, химически активные газы, проникая в кавитационную полость, участвуют, так же как и благородные газы, в передаче энергии электронного возбуждения молекулам воды, а также в процессе перезарядки. Здесь символом))) обозначено химическое действие звука.

При схлопывании кавитационного пузырька в раствор переходят радикалы  $H^+$ ,  $OH^-$ , ионы и электроны малой энергии, образовавшиеся в газовой фазе при расщеплении молекулы  $H_2O$  и веществ с высокой упругостью пара, продукты их взаимодействия и частичных рекомбинаций, а также метастабильные возбужденные молекулы  $H_2O$ .

Суммарную схему кавитационного расщепления молекул воды представляют в следующем виде:

$$H_2O \to )))H^+, OH^-, H_2, H_2O_2.$$

возникающие в системе активные частицы после перехода в раствор сольватируются и реагируют с растворенными веществами. На этой стадии, когда осуществляются косвенные действия акустических колебаний, на ход процесса могут оказывать влияние практически только химически активные газы —  $O_2$  и  $H_2$ .

В конечном счете, воздействие кавитации на водные растворы сводится к единственному процессу – расщеплению молекул воды в кавитационных пузырьках. Независимо от природы растворенных веществ, звук действует на одно вещество – на воду, что приводит к изменению ее физико-химических свойств: увеличению рН, электропроводности воды, увеличению числа свободных ионов и активных радикалов, структуризации и активации молекул.

# 2.2. Электрическая и дипольно-ориентационная гипотеза природы кавитационных явлений

Различные исследования процесса кавитации и выдвигаемые многочисленные гипотезы, объясняющие эти явления, позволяют сделать только один вывод: природа первичной активации молекул внутри кавитационного пузырька является либо электрической, либо дипольно-ориентационная модель [128, 129, 202, 204].

Исторический обзор электрических гипотез кавитации проведен в работе М.А. Маргулиса [130]. Электрические гипотезы основаны на идее возникновения электрического разряда в газовой фазе. Кратко остановимся лишь на последних версиях таких гипотез — гипотезе Маргулиса [129, 130] и Липсона [122].

Основные положения теории Маргулиса сводятся к следующему. В жидкости у поверхности раздела с кавитационным пузырьком образуется двойной электрический слой. Согласно схеме Штерна — Гельмгольца, можно условно выделить близкую к поверхности плотную часть двойного слоя и более удаленную диффузную часть, где адсорбционными силами можно пренебречь и ионы могут перемещаться в жидкости. Независимо от способа создания кавитации при движении кавитационных пузырьков происходит многократное и быстрое обновление поверхности раздела фаз. Образование поверхностного потенциала может быть обусловлено либо ориентационным эффектом, либо присутствием ионов примесей. Примеси могут присутствовать в столь ничтожном количестве (~ 7·108 см<sup>-3</sup>), что их практически невозможно определить аналитически, они не влияют на физико-химические свойства жидкости, но участвуют в образовании поверхностного заряда. Образование двойного слоя на поверхности раздела фаз является общим свойством жидкостей (не обязательно воды).

Нескомпенсированный электрический заряд образуется в результате возникновения акустических потоков, которые смывают часть диффузного двойного слоя. Пульсация кавитационных пузырьков приводит к потере устойчивости их сферической формы, при этом возникают деформации и как предельный случай — расщепление пузырьков.

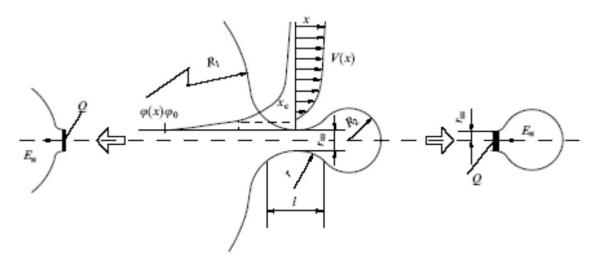


Рис. 2.2. Схема изменения поверхностного потенциала, напряженности и локального заряда при расщеплении кавитационного пузырька [129, 204]

Расщепление кавитационных пузырьков сопровождается отрывом осколочного пузырька (рис. 2.2). Под действием потока жидкости в движение относительно поверхности раздела фаз вовлекается не весь двойной ионный слой, а лишь некоторая его часть с координатой  $x > x_c$  ( $x_c$  – граница скольжения). Электрокинетический потенциал является потенциалом поверхности с координатой  $x = x_c$ , причем при  $x < x_c$  заряды остаются у поверхности жидкости. Заряд на поверхности шейки расщепляющегося кавитационного пузырька в момент ее разрыва сорбируется на небольшом пятне, радиус которого приблизительно равен радиусу шейки г... В момент расщепления кавитационного пузырька нескомпенсированный электрический заряд на шейке делится пополам между двумя фрагментами (рис. 2.2). Проведенные в работе [130] расчеты показали, что заряд «пятна» на кавитационном пузырьке составляет 8,5·10<sup>-14</sup> Кл, локальная плотность заряда, отнесенная к сечению шейки, 2,8·10<sup>-2</sup> Кл/м<sup>2</sup>. Для типичных параметров кавитационных пузырьков в воде при 20 кГц напряженность электрического поля составляет  $E_{\rm H} = 1.5 \cdot 10^9 \, {\rm B/m}$ , что на много порядков превышает критическую ( $E_{kr} = 3.10^6$  В/м при нормальных условиях).

Предложенная Маргулисом модель образования электрического заряда на поверхности кавитационного пузырька и его электрического пробоя позволяет объяснить люминесценцию, эффект тушения и другие экспериментальные факты, которые сложно объяснить в рамках тепловой теории. В соответствии с этой моделью протекание химических процессов в водной среде при воздействии акустического поля объясняется следующим образом. Первичные элементарные процессы в кавитационном пузырьке приводят, в конечном счете, к образованию в ультразвуковом поле радикалов Н° и ОН° (так же, как при радиолизе водных растворов). Радикалы частично рекомбинируют, и после попадания в жидкую фазу реагируют с растворенными веществами по косвенному механизму. Независимо от

состава озвучиваемого водного раствора, химические превращения определяют всего два компонента – проникающие в полость растворенные газы и пары воды. Если исходить из того, что в звукохимических реакциях основную роль играют механизмы, связанные с возникновением электрических микроразрядов, то при кавитации молекулы воды переходят в метастабильное состояние. Они могут либо распадаться на радикалы Н° и ОН°, либо передавать энергию возбуждения другим молекулам, либо реагировать с растворенным веществом. Таким образом, процессы, происходящие в кавитационном пузырьке, сводятся к возбуждению и ионизации молекул воды.

Согласно гипотезе Э.А. Маргулиса инициирование и протекание ЗХР связано с электрическим пробоем внутри кавитационного пузырька, и образованием различных ионов. Естественно, эти явления будут сопровождаться ионно-молекулярными реакциями, т.е. элементарными реакциями, происходящими при столкновении ионов с нейтральными молекулами. При наличии в среде нейтральных молекул, с которыми возможна экзотермическая реакция, ион реагирует с ними практически при первом соударении. В большинстве газовых сред ион, образованный отрывом электрона от молекулы или присоединением электрона к молекуле, находит партнера для экзотермической реакции. Поэтому молекулы (свободные радикалы, ион-радикалы), активизированные в результате действия электрического разряда или воздействия больших температур и давлений, не могут взаимодействовать только с определенными "нужными" для экспериментатора типами молекул. Они способны взаимодействовать как с молекулами растворителя, так и с молекулами целевого продукта или друг с другом. Это приведет к низкой селективности реакций.

Особенно трудно поддаются объяснению такие реакции, которые протекают в присутствии ПАВ или межфазных катализаторов. Молекулы ПАВ стремятся скапливаться на поверхности раздела фаз. Поэтому на стенках кавитационного пузырька будут находиться именно эти молекулы, и велика вероятность столкновения их с активными частицами (радикалами, ион-радикалами). По указанной причине взаимодействие ПАВ с активированными частицами более предпочтительно, чем с другими молекулами, находящимися в реакционной массе.

Влияние полярности жидкости на ЗХР отмечено во многих работах [299, 302, 304], однако механизм этого влияния до настоящего времени неясен. Анализ результатов исследований более чем 200 ЗХР различных типов, приведенных литературе, а также выводы по результатам собственных экспериментальных работ, позволили нам предложить новую гипотезу природы ЗХР, в основе которой лежат представления о кавитационном пузырьке как о динамической физикохимической системе, в которой важнейшую роль играют поляризационные процессы в жидкой среде.

Рассмотрим процесс сжатия кавитационного пузырька с учетом поляризационных явлений и конечной скорости переориентировки дипольных молекул. Смородовым Е.А. [204] экспериментально доказано, что характерное время конечной стадии сжатия кавитационного пузырька составляет по порядку величины  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  с. При этом скорость движения стенки пузырька достигает 500-1500 м/с, а минимальный радиус не превышает 0,5 мкм.

Высокая скорость сжатия, малые пространственные масштабы и малые характерные времена процессов позволяют предположить, что при сжатии кавитационного пузырька должны играть существенную роль релаксационные процессы в жидкости. Можно предположить, что высокая химическая эффективность кавитации в полярных жидкостях обусловлена относительно медленными процессами ориентационной релаксации дипольных молекул. Это приводит к появлению у молекулы некоторой избыточной энергии. Возникает локальная термодинамическая неравновесность вблизи сжимающегося пузырька, а избыточная потенциальная энергия молекулы способствует снижению активационного барьера химической реакции.

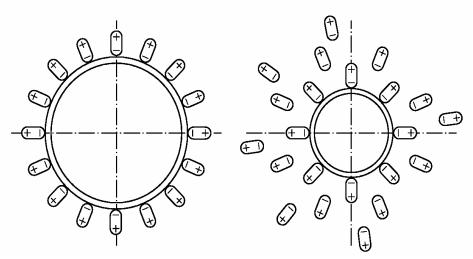


Рис. 2.3. Механизм образования «виртуального» заряда пузырька. В левой части рисунка пузырек неподвижен, в правой — быстро сжимается. «Виртуальный» заряд пузырька равен реальному заряду, который необходимо сообщить проводящей сфере, чтобы ориентация диполей не изменилась

Качественно картину возникновения локальной неравновесности можно представить следующим образом. Дипольные молекулы в поверхностном слое вблизи стенки неподвижного пузырька находятся в ориентированном состоянии, направление дипольного момента которых зависит от соотношения сил межмолекулярного взаимодействия жидкость-жидкость и жидкость-газ (рис. 2.3, левый рисунок). Двойной электрический слой, образующийся при этом, находится в термодинамическом равновесии с

окружением. Поэтому его энергия не может оказывать влияния на скорость химических реакций.

При сжатии пузырька площадь его поверхности уменьшается, и число ориентированных молекул в поверхностном слое (значит, и заряд) также снижается. Однако так происходит лишь до достижения скорости сжатия некоторого предела. При высоких скоростях сжатия молекулы, вытесненные из поверхностного слоя, «не успевают» переориентироваться, и в окрестности пузырька образуется уже не слой, а облако из ориентированных молекул (рис. 2.3, справа).

Скорость переориентировки диполей количественно характеризуется временем ориентационной релаксации. Оценим время релаксации для некоторых жидкостей по формуле Дебая:

$$\tau = \frac{4\pi\eta a^2}{kT},\tag{2.21}$$

где  $\eta$  — коэффициент динамической вязкости жидкости; a — радиус молекулы; k — постоянная Больцмана; T — температура жидкости.

Расчет  $\tau$  для воды ( $\eta = 1$  Пуаз,  $a = 10^{-9}$  м, T = 273 К) дает  $\tau = 10^{-8}$ - $10^{-9}$  с, что сопоставимо с характерным временем конечной стадии схлопывания пузырька. Для более вязких жидкостей, таких как глицерин и этиленгликоль, время ориентационной релаксации молекул составляет уже  $\tau = 10^{-5}$ - $10^{-6}$  с, что по порядку величины близко к периоду ультразвуковых колебаний, возбуждающих кавитацию. Поэтому очевидно, что неравновесное состояние диполей в балансе энергии при сжатии пузырька нельзя не учитывать. Заметим также, что формула Дебая (2.21) не учитывает образование дипольных молекулярных кластеров, что существенно снижает величину  $\tau$ .

Согласно предлагаемому механизму ЗХР и проведенным количественным оценкам, на способность жидкостей к ЗХР оказывают влияние следующие факторы:

- 1. Наличие и величина собственного дипольного момента молекулы. Время релаксации наведенного (электронного или ионного) дипольного момента слишком мало для предложенного механизма ( $\sim 10^{-11} \dots 10^{-15}$  c).
- 2. Подвижность молекулы. Время релаксации более массивной и протяженной молекулы больше, поэтому рассмотренный механизм для нее легче осуществим. Заметим, что подвижность молекулы зависит и от других факторов температуры, взаимодействия с соседними молекулами, вязкости и пр.
- 3. Начальный заряд пузырька, а значит, и вид газа (или пара жидкости), его заполняющего. Следует заметить, что электростатическая энергия диполей появляется за счет кинетической энергии жидкости при сжатии пузырька. Таким образом, имеются два конкурирующих процесса увеличение энергии диполей снижает скорость сжатия, а это ведет к

увеличению влияния релаксационных эффектов, т.е. тормозит нарастание энергии диполей.

До сих пор рассматривались только факторы, способствующие протеканию реакции. При кавитации в одной жидкости, например воде, указанные процессы могут лишь привести к расщеплению молекулы на радикалы H и OH, которые снова рекомбинируют в  $H_2O$ . Для химической реакции необходимы как минимум, два вещества. Возможны три случая [204]:

- смешивающиеся (растворимые) жидкости (гомогенная среда);
- несмешивающиеся жидкости (гетерогенная среда);
- плохо растворимые жидкости.

Отсюда видно принципиальное отличие общепринятого в настоящее время механизма протекания высокоэнергетичных процессов при кавитации от того, которое следует из предложенной модели. Оно заключается в том, что энергия акустического поля концентрируется не в виде энергии сжатого в пузырьке газа, а в виде энергии электрического поля ориентированных дипольных молекул. Следовательно, высокоэнергетичные процессы происходят не в газовой фазе, а в жидкой, в непосредственной близости от пузырька. Поэтому даже в случае чисто вакуумного пузырька должны проявляться эффекты акустической кавитации.

### 3. МАГНИТНЫЙ СПОСОБ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ВЕЩЕСТВО

## 3.1. Существующие способы магнитной обработки воды и водосодержащих систем

Обработка воды при помощи магнитных полей в настоящее время производится на различных конструкциях магнитных аппаратов. Известные способы магнитной обработки воды и водосодержащих систем, применяемые в промышленности, или исследуемые на стадии научных разработок сводятся к действию:

- электромагнитов;
- импульсных магнитных полей;
- смешанных полей в сочетании с ультразвуком;
- постоянных магнитов.

В настоящее время выпускают два типа приборов для магнитной обработки воды – с постоянными магнитами и электромагнитами.

Существуют отличия между устройствами магнитной обработки воды на постоянных магнитах и электромагнитах.

Первый тип устройств конструктивно проще, дешевле в эксплуатации (избавляет от затрат на электропитание), может применяться во взрывоопасных местах. Электромагниты используются главным образом для больших протоков, их основное преимущество — в возможности работы при высоких температурах.

#### 3.2. Обработка полем, созданным электромагнитом

Электромагнит — устройство, создающее магнитное поле при прохождении электрического тока. Обычно электромагнит состоит из обмотки и ферромагнитного сердечника, который приобретает свойства магнита при прохождении по обмотке тока. В электромагнитах, предназначенных, прежде всего, для создания механического усилия также присутствует якорь (подвижная часть магнитопровода), передающий усилие. Обмотки электромагнитов изготовляют из изолированного алюминиевого или медного провода, хотя есть и сверхпроводящие электромагниты. Магнитопроводы изготовляют из магнитно-мягких материалов — обычно из электротехнической или качественной конструкционной стали, литой стали и чугуна, железоникелевых и железокобальтовых сплавов. Для снижения потерь на вихревые токи магнитопроводы выполняют из набора листов.

Характерные поля электромагнитов 1,5-2 Тл определяются резким спадом магнитной проницаемости при больших значениях магнитного поля. В конце XX в. появились зарубежные и отечественные аппараты для обработки воды электромагнитными волнами с диапазоном применяемых частот 1-10 кГц [146].

Электромагнитное поле — это фундаментальное физическое поле, взаимодействующее с электрически заряженными телами, представимое как совокупность электрического и магнитного полей, которые могут при определенных условиях порождать друг друга. Действие электромагнитного поля на заряженные тела описывается в классическом приближении посредством силы Лоренца.

Существуют различные варианты конструкций аппаратов для электромагнитной обработки водных систем. Магнитные аппараты применяются соленоидного, дипольного и квадрупольного типов. Данные системы работают в полях с магнитной индукцией до 2 Тл (слабые поля) и более 2 Тл (сильные поля) [126].

В аппаратах электромагниты располагают внутри корпуса или вне его (последнее предпочтительнее). Как правило, электромагниты питаются постоянным током (в основном используется безопасное напряжения), а выпрямитель для регулирования напряженности магнитного поля снабжается специальным устройством. Сами электромагнитные катушки защищают от воды диамагнитной рубашкой.

Механизм действия электромагнита на различные жидкости не зависит от конструкции аппарата: под действием электромагнитных волн бикарбонат кальция, содержащийся в исходной воде, переходит в нерастворимый карбонат кальция. При этом карбонат осаждается не на стенках труб и оборудования, а в объёме воды. Данный процесс описывается следующим уравнением:

$$Ca (HCO_3)_2 \leftrightarrow CaCO_3 \downarrow + H_2CO_3.$$
 (3.1)

Нестойкая угольная кислота электролитически диссоциирует. Она также склонна к образованию углекислого газа:

$$CO_2 + H_2 O \leftrightarrow H_2 CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO^{3-}$$
. (3.2)

Избыток угольной кислоты смещает равновесие реакции влево, то есть приводит к повторному образованию бикарбоната кальция. На практике это означает, что в обработанной воде через несколько суток вновь образуется бикарбонат кальция (вода «теряет» свои свойства после электромагнитного воздействия).

Шведскими специалистами при изучении магнитной обработки водных сред опытным путем установлено:

 небольшое уменьшение величины pH воды за счет ее подкисления угольной кислотой.

Однако это уменьшение настолько мало, что не увеличивает риск коррозии;

- изменение электропроводности воды из-за уменьшения величины рН;
- уменьшение поверхностного натяжения (требуется меньше моющих средств) [146].

К достоинствам магнитной обработки воды электромагнитным полем можно отнести высокую производительность, удовлетворительное качество воды. К недостаткам же можно отнести большие энергозатраты, громоздкость конструкций (для создания магнитной индукции до 2 Тл в рабочей камере диаметром 2 м потребляемая электроэнергия составит 500 кВт.ч, а общая масса установки составляет порядка 400 т), необходимость высокопрофессионального обслуживания, опасные воздействия ЭМП на организм человека.

#### 3.3. Обработка импульсным магнитным полем

Кроме устройств с электромагнитами применяются аппараты импульсного магнитного поля (ИМП). ИМП условно делятся на два класса: класс сильных и класс сверхсильных магнитных полей. В первом магнитное поле получается без разрушения и существенной деформации соленоида; его значение лежит в области до  $(5-7)\cdot 10^5$  Э. Здесь используются главным образом геликоидальные соленоиды, выточенные из прочных материалов (бронзы, стали). Во втором соленоид либо сильно деформируется, либо полностью разрушается; диапазон получаемых с их помощью полей простирается в область свыше  $10^6$  Э. Соленоиды для сверхсильных полей – исключительно одновитковые. Они просты и дешевы в изготовлении. Увеличение мощности происходит за счет уменьшения длительности импульса (интервал t перемещается в область микросекунд). Но это одноразовые опыты, так как соленоиды разрушаются [61].

Обработку жидких сред ведут электромагнитным импульсным полем низкой частоты.

Известен способ обработки жидких сред импульсным электромагнитным полем с длительностью импульса  $10^{-5} - 10^{-7}$  мкс и с мгновенной мощностью импульса 50-1000 МВт. Однако данный способ трудноосуществим в обычных промышленных условиях и является очень дорогим, так как предполагает использование мощных установок, вырабатывающих импульсы огромной мгновенной мощности.

Также известен способ безреагентной обработки водных систем с целью разрушения и удаления накипи в теплообменной аппаратуре и водогрейных котлоагрегатах. Способ заключается в комплексном воздействии на систему магнитного и акустического полей, при этом на воду, движущуюся в трубе, воздействуют импульсным локальным магнитным полем. Технический результат данного способа состоит в повышении эффективности очищения стенок ёмкостей и трубопроводов от накипи, уменьшении энергоёмкости процесса, создании условий для предотвращения её образования, упрощении устройства, реализующего способ, снижении его габаритов, обеспечении возможности использования на уже действующих водогрейных, газовых и теплообменных системах [153].

Аппараты по магнитной обработке водных сред ИМП в связи с множеством недостатков, и, несмотря на эффективность, редко внедряются в промышленность.

#### 3.4. Комбинированная магнитная обработка

Наиболее малоизученной областью в водоподготовке и очистке воды является комбинированная обработка воды электромагнитным и постоянным магнитным полем. Небольшое количество публикаций на эту тему весьма обосновано, так как комбинированная магнитная обработка водных систем показывает высокие результаты в обработке воды, и все особенности технологического процесса являются ноу-хау патентообладателей. Комбинированная магнитная обработка водных систем достаточно прибыльное изобретение, так как все аппараты отличаются дороговизной.

Предложены комплексные подходы к обработке различных водных систем, которые могут быть широко использованы во всех отраслях промышленности, коммунальном и сельском хозяйстве. В основе технологии лежит взаимодействие вод, представляющих собой дисперсные системы с электрически заряженными частицами, с внешним электромагнитным полем. Кроме того, за счёт энергии соударений происходит дополнительная активация дисперсных систем.

В электромагнитном аппарате ЭМА-50, созданном авторами, совмещаются воздействие на вещество переменного и постоянного магнитного поля, а также механическое действие постоянных магнитов из гексаферрита бария, находящихся внутри рабочей камеры аппарата.

В первой по ходу движения воды секции на сетке, находящейся в зоне генератора, способного генерировать электромагнитные поля напряжённостью 30-65 кА/м и частотой 50-100 Гц, помещены постоянные магниты эффективным диаметром 1-5 мм. Толщина слоя этих магнитов составляет 10-25 см (индукция до 0,1 Тл). Проходя через первую секцию, вода подвергаются активирующей обработке в переменном электромагнитном поле. Период активации занимает от 15 с до 5 мин при напряжённости 40-50 кА/м и частоте 50 Гц.

Затем вода непрерывным потоком подаётся во вторую секцию, где на фильтрующей подложке из пористой полимерной пленки (или ткани) расположен слой намагниченного до насыщения магнитного порошка гексаферрита бария толщиной 5-30 см. В процессе очистки генератор переменного электромагнитного поля периодически отключают от электрического напряжения.

В электромагнитном фильтре происходит полная очистка воды от загрязнителей, которые в виде мелкодисперсного шлама осаждаются на магнитных телах (первая секция) и магнитном порошке (вторая секция).

Время нахождения воды в электромагнитном фильтре зависит от скорости её подачи и характера загрязнений. Расход электроэнергии на очистку 1 м<sup>3</sup> воды составляет 1-7 кВт в зависимости от производительности аппарата.

Данная технология очистки опробована на многих объектах и во всех случаях содержание неорганических и органических загрязнителей, а также взвешенных веществ уменьшается до предельно допустимой концентрации [45].

#### 3.5. Обработка постоянными магнитами

Достаточный эффект обработки воды может быть достигнут при незначительной магнитной индукции (до 0,2 Тл). Именно поэтому широкое применение находят магнитные фильтры с постоянными магнитами [45]. Магнит постоянный — [греч. Magnetis, от Magnetis Líthos, буквально — камень из Магнесии (древний город в Малой Азии, в котором были открыты залежи магнетита)], изделие определённой формы из жёсткого материала, способное сохранять высокую магнитную индукцию после устранения намагничивающего поля.

Свойства магнита определяются характеристиками размагничивающего участка петли магнитного гистерезиса материала магнита: чем выше остаточная индукция  $B_r$  и коэрцитивная сила  $H_c$ , тем выше намагниченность и стабильность магнита. Характерные поля постоянных магнитов — до 1 Тл (10 кГс).

Для производства постоянных магнитов используются четыре основных класса материалов:

```
неодим-железо-бор (Nd-Fe-B);
самарий-кобальт (SmCo);
альнико (Alnico);
керамические (ферриты).
```

Таблица 3.1 Основные характеристики материалов для постоянных магнитов (данные усреднены)

	TT A /	ЪТ	(BH) <sub>max</sub> ,	Дата первого
Материал	$H_c$ , $\kappa A/M$	В <sub>г</sub> , Тл	$10^3 \mathrm{Tn\cdot M/A}$	применения
Углеродистая сталь	4	1	2	1880
Кобальтовая сталь	19	0,92	7	1917
Сплав Fe – Ni – Al	38	0,61	8,3	1933
Бариевый гексагональный феррит	143	0,2	7	1952
Сплав Pt – Co	342	0,65	75	1958
Соединение SmCo <sub>5</sub>	756	0,9	159	1968

Для применений при обычных температурах самые сильные постоянные магниты делаются из сплавов, содержащих неодим. Кроме того, существуют гибкие плоские магниты на полимерной основе с магнитными добавками, которые используются, например, для изготовления декоративных магнитов на холодильники, оформительских и прочих работ.

Важным условием для достижения наивысших магнитных характеристик постоянного магнита является его предварительное намагничивание до состояния магнитного насыщения. Другое важное требование — неизменность магнитных свойств со временем, отсутствие магнитного старения. Постоянные магниты, изготовленные из материалов, склонных к магнитному старению, подвергают специальным обработкам (термической, переменным магнитным полем и другим), стабилизирующим состояние магнитов.

Магнитное поле — это особый вид материи, посредством которой осуществляется взаимодействие между движущимися заряженными частицами или телами, обладающими магнитным моментом. Основной характеристикой магнитного поля является его сила, определяемая вектором магнитной индукции  $\boldsymbol{B}$  (вектор индукции магнитного поля). В СИ магнитная индукция измеряется в Тесла (Тл).

Существует несколько типов взаимодействия материалов с магнитным полем, в том числе:

- Ферромагнетики и ферримагнетики: материалы, которые, обычно, и считаются «магнитными»; они притягиваются к магниту достаточно сильно, так что притяжение ощущается. Только эти материалы могут сохранять намагниченность и стать постоянными магнитами. Ферримагнитные материалы, сходны, но слабее, чем ферромагнетики. Различие между ферро- и ферримагнитными материалами, связаны с их микроскопической структурой.
- Парамагнетики: вещества, такие, как платина, алюминий и кислород, которые слабо притягиваются к магниту. Этот эффект в сотни тысяч раз слабее, чем притяжение ферромагнитных материалов, поэтому оно может быть обнаружено только с помощью чувствительных инструментов, либо с помощью очень сильных магнитов;
- Диамагнетики: вещества, намагничивающиеся против направления внешнего магнитного поля. По сравнению с парамагнитными и ферромагнитными веществами, диамагнитные вещества, такие как углерод, медь, вода и пластики еще слабее отталкиваются от магнита. Проницаемость диамагнитных материалов меньше проницаемости вакуума. Хотя силы действующие на диамагнитные объекты от обычного магнита, слишком слабы, используя чрезвычайно сильные сверхпроводящие магниты, можно заставить парить диамагнитные объекты, такие, как кусочки свинца.

Устройства с постоянно намагниченными элементами бывают с вращающимися и неподвижными магнитами [45].

Известен аппарат ПМУ-1, состоящий из 3-5 однотонных, последовательно соединённых чугунных секций. Кольцевой зазор между постоянными магнитами и корпусом составляет 2,5 мм. Напряжённость магнитного поля (максимальная) в первой секции 87,6 кА/м (1100 Э), в остальных четырёх по 143 кА/м (1800 Э). Скорость воды 1-2 м/с, производительность 2-7 м<sup>3</sup>/ч.

Также известен аппарат, оснащённый постоянными магнитами, производительностью от 0,03 до 36 000 м<sup>3</sup>/ч. Обрабатываемая вода в аппарате протекает через узкие щелевые зазоры между цилиндрическими и кольцевыми постоянными магнитами. Корпуса аппаратов изготовляют из металла, а также синтетических материалов.

Существует устройство для магнитной обработки жидкости, включающее магнитную систему, состоящую из одного и более постоянных магнитов, или группы микромагнитов, отличающееся тем, что жидкостепроводом, на котором размещена магнитная система, служит соломинка для напитков [45].

Обработка воды в магнитном поле распространена для борьбы с накипеобразованием. Сущность метода состоит в том, что при пересечении водой магнитных силовых линий накипеобразователи выделяются не на поверхности нагрева, а в массе воды. Образующиеся рыхлые осадки (шлам) удаляют при продувке. Метод эффективен при обработке вод кальциево-карбонатного класса, которые составляют около 80 % вод всех водоемов нашей страны и охватывают примерно 85 % ее территории.

Противонакипной эффект зависит от состава воды, напряженности магнитного поля, скорости движения воды и продолжительности ее пребывания в магнитном поле и от других факторов.

При проектировании магнитных аппаратов с постоянными магнитами для обработки воды задаются такие данные: тип аппарата, его производительность, индукция магнитного поля в рабочем зазоре или соответствующая ей напряженность магнитного поля, скорость воды в рабочем зазоре, время прохождения водой активной зоны аппарата, магнитный сплав и размеры магнита [45].

В сравнении с распространёнными методами обработки воды (ионообменными, баромембранными) магнитную обработку отличают простота, дешевизна, безопасность, экологичность, низкие эксплуатационные расходы.

### 3.6. Сравнение магнитного и электромагнитного метода обработки воды

Если сравнивать устройства для электромагнитной обработки воды с устройствами на постоянных магнитах, то следует отметить, что электромагнитные сложнее в изготовлении и по стоимости выше. Необходимость увеличения силы электромагнитного поля, как правило, приводит к резкому увеличению габаритов устройства и энергопотребления.

При одинаковых габаритах магнитное поле в электромагнитных устройствах ниже, чем в устройствах на постоянных магнитах на основе редкоземельных металлов. При увеличении напряженности электромагнитного поля резко увеличиваются габариты устройства и энергопотребление.

Устройства на электромагнитах более капризны в настройке, а конфигурация создаваемого магнитного поля неустойчива и зависит от воздействия внешних факторов, что приводит к снижению эффективности обработки воды.

Первые конструктивно проще, дешевле в эксплуатации (избавляют от затрат на электропитание), могут применяться во взрывоопасных местах. Применение постоянных магнитов на основе редкоземельных металлов в устройствах магнитной обработки воды позволяет значительно снизить габариты устройства.

Как уже было сказано ранее, электромагниты используются главным образом для больших протоков, их основное преимущество — в возможности работы при высоких температурах. Сравнение магнитной и электромагнитной обработки воды приведено в табл. 3.2.

Таблица 3.2 Сравнение магнитной обработки воды (МОВ) и электромагнитной обработки воды (ЭМОВ)

	Обработка воды	Обработка воды	
	устройством МОВ	устройством ЭМОВ	
Сложность установки	нет	да	
Сложность обслуживания	нет	да	
Умягчение воды	нет	нет	
Отсутствие накипи	да	-	
Эксплуатацирнные расходы	нет	да	
Трата электроэнергии	нет	да	
Добавление химикатов в воду	нет	нет	
Сброс грязной воды в окружающую среду	нет	нет	

### 3.7. Магнитная обработка воды затворения и водосодержащих систем, используемых в строительстве

Первые наблюдения и научные работы по изучению возможностей применения магнитных полей в производстве цемента, керамики, кирпича, и т.д., были проведены отечественными учеными.

Другие страны, включая США, почти не принимали участия в этой сфере до 1980 года. Тем не менее, убедительные и неопровержимые результаты, были полученные советскими и российскими учеными, в том числе научно-исследовательского института «ВНИИ Железобетон». Эти результаты заставили ученых из Америки и других стран, изменить свои взгляды на магнитные технологии.

В последние несколько лет, успешных экспериментов, которые включали в себя использование магнитных технологий в строительной промышленности, были выполнены. Эксперименты в других областях также были проведены в США в Туланском университете, на нефтяных компаниях «Standard Oil» и «Амоко», в министерстве обороны. Полученные результаты позволили им успешно использовать магнитную обработку растворов.

Правительство Российской Федерации, указом №1058 от 14 октября 1993 года о развитии научно-производственной деятельности в области магнитологии и создания магнитотронов [50] по федеральной программе «Применение магнитных полей в национальной экономике», на базе которой, госстрой России, создал ряд документов, упорядочивших организацию работы с использованием магнитных технологий. Это решение было принято для того, чтобы сэкономить на цементировании и железобетонной арматуре, увеличить прочность цементного камня, чтобы увеличить срок службы конструкций и для интенсификации различных технологических процессов.

В некоторых случаях, при производстве цемента и других строительных материалов, существует дефицит пресной воды. Многие годы наблюдений и практика показывают, что применение магнитных систем позволяет использовать соленые и даже морские воды. При использовании намагниченной воды для затворения цементного вяжущего, прочность цемента увеличивается на 30-40 %, а экономя цемента, становится 14 %. Тем не менее, применение морской воды требует проведения определенных процедур в целях устранения отложений в трубах системы водоснабжения и водонасосных станций. Хотя, эта проблема может быть решена путем дополнительной установки магнитных устройств в системы водоснабжения.

Во время транспортировки бетонных смесей на большие расстояния, их пластичность, уменьшается на 30-40 %. Это приводит к снижению удобоукладываемости и увеличивает затраты энергии при использовании

электромеханической вибрации. В этом случае целесообразно использовать магнитные системы, предназначенные для магниченной обработки готового бетона в промышленных районах.

Магнитная обработка воды и водосодержащих систем предусматривает протекание их через одно или ряд магнитных полей. На неподвижные системы магнитные поля действуют гораздо слабее, поскольку обрабатываемая вода или содержащая воду система всегда обладает некоторой электропроводностью, при ее перемещении в магнитных полях возбуждается небольшой электрический ток. Поэтому можно считать, что имеет место не магнитная, а электромагнитная обработка водной системы.

Вода, подвергнутая воздействию магнитного поля изменяет свои свойства. После воздействия на воду магнитного поля омагниченная вода становится более структурированной, чем вода обычная. Результаты работы некоторых исследователей говорят об изменениях таких свойств воды как поверхностное натяжение, рН, спектр поглощения света [275,285,288]. В ней увеличивается скорость химических реакций и кристаллизации растворенных веществ, интенсифицируются процессы адсорбции, улучшается коагуляция примесей и выпадение их в осадок (рис. 3.1) [96, 281, 282, 289, 296, 298]. Всё это является основой очень многих промышленных процессов. Результат магнитной активация воды зависит от трех условий. Согласно Хашлеру и др. [283] это индукция магнитного поля, продолжительность нахождения воды в магнитном поле, величина скорости протекания потока воды через магнитное поле.

Первые сведения о влиянии магнитных полей на свойства воды идут из медицины, начиная с XIII века (женевский физик де Герсю). Наиболее систематизированные сведения получены с 30-х годов XX века Джорджио Пиккарди, который на основании более 250 тыс. наблюдений установил статистически достоверную связь между активностью Солнца и скоростью оседания в воде золя оксихлорида висмута (получаемого гидролизом трихлорида висмута). В 1945 году бельгийский инженер Т. Вермайер [303] запатентовал способ борьбы с накипью посредством магнитной обработки воды, содержащей соли жесткости. Этот способ — один из наиболее воспроизводимых и эффективных практических приложений магнитной обработки, поэтому он наиболее полно изучен. В основе эффекта лежит улучшение условий выпадения кристаллов солей жесткости из нагреваемой воды не на твердых стенках, а в объеме воды [75].

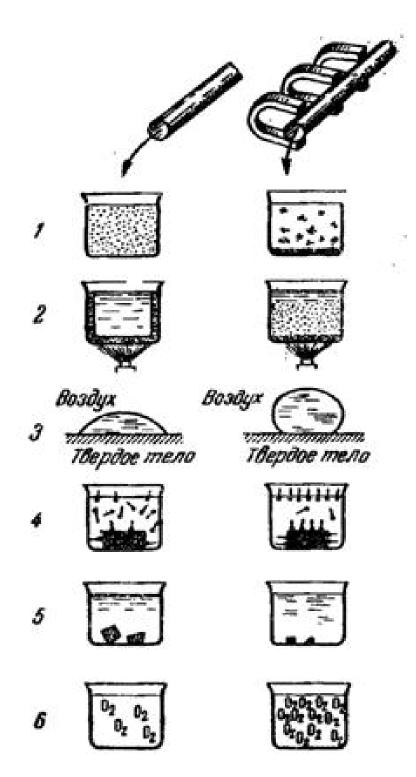


Рис. 3.1. Изменение физико-химических процессов, происходящих в воде после магнитной обработки:

1 – ускорение коагуляции – слипания взвешенных в воде твердых частиц; 2 – образование кристаллов солей при выпаривании не на стенках, а в объеме; 3 – изменение смачивания твердых поверхностей; 4 – ускорение и усиление адсорбции; 5 – ускорение растворения твердых тел; 6 – изменение концентрации растворенных газов

# 3.8. Существующие теоритические обоснования магнитной активации воды и водных растворов

Раскрытием сущности воздействия магнитного поля на воду и водные растворы занимались многие ученые, выдвинувшие множество гипотез, которые условно можно разделить на три группы.

1. Гипотезы, предполагающие влияние магнитных полей только на структуру воды.

Авторы этой группы гипотез сходятся в том, что магнитное поле неким образом влияют на водородные связи. Но механизм этого влияния трактуется по-разному.

По мнению С.Н. Колокольцева, А.Л. Бучаченко Р.З. Сагдеева, К.М. Салихова [83], при магнитной обработке водных сред сравниться с энергией теплового движения и упорядочить внутреннюю структуру могут структурные химические связи, которые характеризуются взаимодействием двух или нескольких атомов, которые обуславливают образование устойчивой многоатомной системы, и сопровождаются существенной перестройкой электронных оболочек связывающих атомов.

При этом необходимо учитывать динамику процесса, ведь все электронные орбиты, составляющие оболочку, непрерывно совершают колебательные движения. Чтобы существовала устойчивая и стабильная связь атомов, необходима определенная корреляция в движении электронов, то есть колебания электронных орбит взаимодействующих атомов должны быть синхронны. Синхронность колебаний электронов в атомах свидетельствует о наличии дисперсионного взаимодействия между атомами. Дисперсионные силы имеют электромагнитную и квантовую природу и являются одной из разновидностей межмолекулярного взаимодействия, называемого силами Ван-дер-Ваальса. Дисперсионные силы возникают в результате колебаний электронов соседних атомов или молекул в одинаковой фазе, при этом взаимное притяжение приводит к сближению этих атомов или молекул и образованию между ними связи.

Если магнитное поле воздействует на две соседствующие молекулы, которые совершают колебательные движения в соответствии со своими спектрами (наборами собственных частот), то сразу после наложения поля электронные орбиты этих двух частиц начнут прецессировать с одинаковой, ларморовой, частотой вокруг параллельных осей. У электронных орбит разных частиц появится как минимум одна общая частота колебаний – ларморова. Колебания станут частично синхронны во времени и пространстве, поэтому между молекулами может возникнуть дисперсионная связь. Для этого, кроме того, необходимо выполнение условия равенства трех частот: среди собственных колебаний двух рядом расположенных молекул должны найтись две частоты, равные одновременно друг другу и частоте Лармора. Старые взаимодействия разрушаются и возникают многочисленные новые, плотная сеть которых воздействует на каждую молекулу, каждый атом, и удерживает их в рамках новой образовавшейся

структуры. Этим можно объяснить длительное сохранение свойств водных систем после их магнитной обработки.

Известно, что действие магнитного поля носит полиэкстремальный характер. При нарастании напряженности магнитного поля, ларморова частота, зависящая от неё линейно, также непрерывно растет. А поскольку спектр собственных частот молекул не непрерывен, выполнение равенства трех частот возможно лишь для отдельных значений напряженности магнитного поля. Отсюда и полиэкстремальность [97].

Парадоксален факт заметного воздействия слабых магнитных полей (напряженностью, например, 10-30 кА/м²) на водные растворы и биологические объекты. Это можно объяснить тем, что молекулы данных веществ, особенно органических, весьма массивны и, соответственно, спектр их собственных колебаний находится в области низких и сверхнизких частот. А это означает, что условие равенства трех частот с наибольшей вероятностью будет реализовываться в области слабых значений напряженности магнитного поля, дающих малые ларморовы частоты [206].

По мнению В.И. Классена, магнитная обработка воды приводит не к разрыву водородных связей, а только к их ослаблению. Н.С. Будько, И.П. Выродов считают, что магнитное поло воздействует лишь на дальний порядок молекул воды [97].

Ряд авторов связывают влияние магнитного поля с индуцированием электрического тока в воде, при этом такой ток усиливает гидролиз воды, изменяя соотношение между водородными и гидроксильными ионами.

2. Гипотезы, предполагающие влияние магнитного поля на ионы, находящиеся в воде. Эта группа гипотез объединяет наибольшее количество предположений относительно механизма этого явления.

Большинство сторонников данных гипотез подчеркивают роль влияния магнитных полей на гидратацию ионов.

Причин временного изменения гидратации ионов в магнитном поле может быть несколько. Остановимся здесь на одной, разобранной, в частности, В. И. Миненко [139].

При быстром пересечении ионами магнитного поля с достаточно большим градиентом ионы рывком, со значительным ускорением, смещаются в сторону, и внешняя часть окружающих их гидратных оболочек на мгновение деформируется, становится асимметричной. Это облегчает взаимосцепление ионов, контактирующих с более тонкими гидратными оболочками, т.е. могут образовываться зародыши новой фазы. Так ускоряется образование кристаллов при выделении солей из растворов.

В основе «ионных» гипотез лежит действие магнитных полой на перемещающиеся в них ионы. Возникающая при этом сила Лоренца определяется уравнением:

$$F = KquH \cdot \sin\alpha$$
,

где q — заряд иона; H — напряженность магнитного поля; u — скорость перемещения ионов;  $\alpha$  — угол между направлением поля и движением иона; K — коэффициент пропорциональности.

Причем положительно и отрицательно заряженные ионы под действием сил Лоренца отклоняются в противоположные стороны.

Влияние магнитной обработки на гидратацию ионов, находящихся в воде, изучено В.С. Духаниным с помощью ультразвукового метода, разработанного А.Н. Пасынским [62]. Опыты показали, что после магнитной обработки уменьшается гидратация диамагнитных ионов и несколько возрастает гидратация парамагнитных [97].

Изменения наиболее заметны в разбавленных растворах и у ионов, стабилизирующих структуру воды  $(Mg^{2+}, Ga^{2+}, Li^+)$  или образующих с ней комплексы  $(Fe^{3+}, Ni^{5+}, Cu^{2+})$ . Опыты подтвердили ранее имевшиеся данные о периодической зависимости эффектов от напряженности магнитного поля и значительной роли природы и концентрации раствора.

В итоге В.С. Духанин пришел к выводу, что информацию последствия магнитного поля несет сама вода, а находящиеся в ней ионы усиливают или ослабляют проявляемый эффект [62].

3. Гипотезы, в основе которых лежит действие магнитных полей на коллоидные частицы, обладающие довольно большой магнитной восприимчивостью (паро- и ферромагнитные).

Сторонники этой группы гипотез предполагают, что взаимодействовать с магнитными полями в условиях магнитной обработки могут только паро- и ферромагнитные частицы субмикроскотмеских размеров, всегда присутствующие в воде. В подтверждение данной гипотезы приводятся многочисленные данные, где присутствие железа усиливает влияние магнитного поля на воду.

При удалении из воды солей железа эффект омагничивания в отдельных случаях не наблюдается.

Одни исследователи объясняют воздействие магнитной обработки слипанием мельчайших намагниченных частиц в агрегаты, которые являются центрами возникновения кристаллов. Другие отмечают возможность изменения поверхностных свойств коллоидных ферромагнитных частиц при намагничивании.

Но многие другие физико-химические эффекты, отмечаемые достаточно надежными опытами различных авторов и промышленной практикой, не объясняются и не усиливаются в присутствии железа. Не исключено также, что коллоидные частицы, намагнитившись, производят дополнительную магнитную обработку близлежащих слоев воды.

Кстати, эта группа гипотез может быть легко проверена «в условиях большого риска». Верижская Е.В., Денисов Т.В., Репринцева С.А. и другие [37, 38, 55], работая с водными растворами неорганических кислот при рН порядка 2, не насыщенными по железу, отмечали различные эффекты магнитной обработки. В таких растворах коллоидные частицы окислов железа не могут существовать — они просто растворятся.

Приведенные выше гипотезы далеко не исчерпывают всего многообразия предположений и взглядов на сущность явлений, происходящих при магнитной обработке воды. Все они в какой-то степени достоверны, поскольку основаны на результатах экспериментов. Однако на настоящий момент пока не установлено окончательно, какой из перечисленных процессов ответственен за коночный результат.

#### 3.9. Применение магнитной обработки воды в строительстве

Магнитоактивированную воду в технологиях, связанных со строительством и строительными материалами, применяют достаточно давно и небезуспешно. В России начало применения омагниченной воды при затворении бетонов относится к 1962 г. [207]. С тех пор ведутся значительные исследования в этом направлении.

В настоящее время магнитоактивированная вода и строительные смеси активно используется ведущими заводами при производстве глины, бетона, а также пазогребневых плит на основе гипсовых вяжущих.

**Твердение цементного камня.** Основываясь на результатах, полученных экспериментальным путем такими учеными как В.А. Улазовский, С.А. Ананьина [225], можно сказать следующее. Опытами установлено, что затворение цемента омагниченной водой приводит к значительному повышению прочности камня. Причем зависимость прочности от напряженности поля имеет экстремальный характер (рис. 3.2).

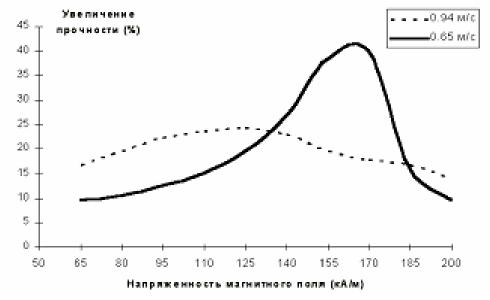


Рис. 3.2. Повышение прочности цементного камня в зависимости от напряженности магнитного поля и скорости потока воды

Увеличение прочности зависит также и от скорости потока воды. При затворении обычной водой имеется значительный индукционный период выкристаллизовывания цемента; в случае же затворения омагниченной водой пластическая прочность начинает активно расти почти сразу же

после затворения. При этом отмечено более быстрое диспергирование частиц до микронных размеров [45].

При использовании омагниченной воды цемент гидратируется в значительно большой степени, чем при использовании обычной воды, что способствует получению более твердой структуры камня.

**Применение магнитной обработки воды в производстве бетона.** При использовании омагниченной воды для затворения бетона прочность его возрастает на 10-25 %, расход цемента уменьшается, а подвижность бетонной массы возрастает.

В разные годы исследования в этой области в лабораторных и промышленных условиях проводили многие ученые [12, 14, 105, 143, 166, 195].

Развернутое исследование влияния омагничивания воды затворения на плотность и морозостойкость гидротехнического бетона проведено Ю.И. Шипиловым [258], который установил, что в этом случае уменьшается водоцементное отношение бетона, улучшается его структура (уменьшается объем контракционных и капиллярных пор), что уменьшает водопроницаемость бетона. Все это значительно повышает морозостойкость бетона (более чем на 100 циклов замораживания-оттаивания). Потребление воды бетонными смесями сокращается на 3-5 % при сохранении ими требуемой пластичности; расход цемента снижается от 30 до 50 кг на один кубометр бетона. Изделия, приготовленные из смеси на омагниченной воде, отличаются хорошим внешним видом и высококачественной отделкой поверхности. При использовании омагниченной воды сокращаются сроки термообработки изделий, оборачиваемости опалубки.

Технология омагинчивания воды при затворении бетона использовалась на предприятиях, таких как Ростокинский завод ЖБК (Москва), Подольский ДСК (Московская обл.), ЖБИ-355 (Москва) и некоторых других.

Нен Су [293] заявляет, что прочность бетона содержащего золу уноса и подготовленный с применением магнитоактивированной воды возрастает на 15-25 %, по сравнению с бетоном на основе обычной воды.

Исследование влияния магнитной воды на прочность и эксплуатационные свойства бетона проводились также в Ираке [297]. Результаты показывают, что бетон изготовленный с использованием омагниченной воды имеет более высокую прочность, чем аналогичный, но с обычной водой, хотя используется одна и та же рецептура для всех смесей. Увеличение прочности зависит от скорости потока воды, который проходит через стационарное магнитное поле. Наибольшее увеличение прочности образцов достигается при скорости потока  $0,71\,\text{м/c}$  и расходе воды  $-0,22\,\text{л/c}$ . Прочность также зависит от времени обработки воды, которая используется в смеси, и лучшим временем обработки воды магнитным полем  $-4,5\,\text{с/л}$ . Повышение прочности объясняется тем фактом, что решетка новых

гидратных образований более гомогенна. Хотя имеется увеличение прочности, подвижность бетона также знаменательно увеличивается для омагниченных смесей, также подвижность бетона увеличена при использовании омагниченной воды. В тоже время для того чтобы добиться таких результатов при использовании обычной воды необходимо увеличить её количество в смеси, что неминуемо ведет к снижению прочностных показателей бетона.

Изменение подвижности при использовании омагниченной воды для изготовления цементного теста показано в рис. 3.3.

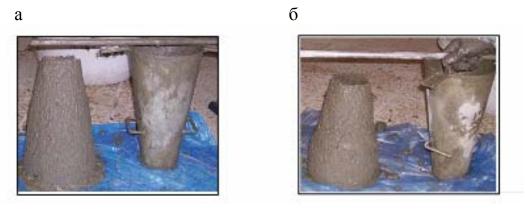


Рис.3.3. Изменение подвижности бетона: а – бетон приготовленный с использованием обычной воды; б – бетон, на омагниченной воде

**Применение магнитной обработки воды в производстве гипсовых материалов.** Хорошие результаты получены при изучении влияния магнитной обработки воды на твердение гипса. Вопросом затворения гипса омагниченной водой занимались многие ученые. Интересные результаты, полученные при изучении влияния магнитной обработки на твердение гипса.

Мчедлов-Петросян О.П., Плугина А.Н. и Л.В. Ушеров-Маршак [144] методом дифференциальной калориметрии измеряли скорость твердения полуводного гипса ( $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ ). Они отмечают ускорение образования центров кристаллизации после магнитной обработки воды, содержащей следы двухвалентного железа; однако его концентрация не должна превышать 0.6 мг/л. Линейная скорость роста кристаллов не изменяется. В итоге возникает более мелкокристаллическая структура. Это же подтверждено O.A. Качаловым и O.A. Качаловым и O.A. Качаловым и O.A. Качаловым [34].

Логвиненко А.Т. и Савинкина М.А. проводили опыты с различными образцами полуводного гипса, золой уноса и шлаком [123, 187]. В обрабатываемой воде присутствовало двухвалентное железо (0,3-0,5 мг/л). Их опыты показали, что магнитная обработка воды, как правило, приводит к росту прочности образцов; для гипса наблюдается возрастание прочности во времени. Результаты исследования под электронным микроскопом показали, что в омагниченной воде образуются мелкокристаллические

структуры, число мелких кристаллов значительно больше, чем в обычной воде, что обусловливает высокопрочностные характеристики материала.

Либуркин и другие (1986) нашел [291], что магнитная обработка воздействовала на структуру гипса. Его частицы, сформированные в обработанной магнитным поле воде, были более крупными, и более регулярно ориентируемыми чем те, что сформировались в обычной воде.

На кафедре строительных материалов и технологий ТГАСУ проводились исследования, подтвердившие улучшение свойств гипсонаполненных сухих смесей при затворении компонентов и сухих смесей в целом омагниченной водой [188].

В качестве основного компонента использован гипс строительный марки  $\Gamma$ 5, а в качестве микронаполнителей следующие компоненты: мел строительный, стеклянная пыль, мраморная мука, волластонит, фторангидрит. Исследования проведены по методике малых образцов  $20\times20\times20$  мм, отформованных из равноподвижных составов, состоящих из гипса, микронаполнителей и воды.

При проведении экспериментов были приняты следующие исследуемые системы:

- объединение волластонита с гипсом и последующее затворение этой смеси омагниченной водой;
- затворение гипса омагниченной водой с последующим вводом волластонита в эту смесь;
- затворение волластонита омагниченной водой с последующим вводом гипса в эту смесь.

Результаты экспериментальных исследований по изменению прочности для отмеченных ниже условий подготовки смесей приведены на рис. 3.4.

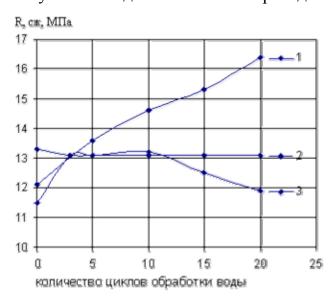


Рис. 3.4. Зависимости прочности гипсонаполненных на омагниченной воде затворения систем: 1 — для системы (гипс+волластонит) + омагниченная вода; 2 — для системы (гипс+омагниченная вода) + волластонит; 3 — для системы (волластонит+омагниченная вода) + гипс

Как видно из данных рисунка зависимости прочности гипсонаполненных композиций от количества циклов магнитной обработки воды затворения качественно различны при различных технологических приемах ее реализации (от прямолинейных до кривых с резким ростом прочности или ее сбросом).

Полученные закономерности изменения прочности от количества циклов магнитной обработки воды затворения, исследователи связывают с соотношением поверхностей энергии твердого компонента и изменением поверхностей энергии натяжения воды затворения. Кроме того, в этих условиях активации значительную роль играют парамагнитные и диамагнитные вещества, которые присутствуют в твердой и жидкой средах.

На основе исследований параметров гипсовых образцов, затворенных на омагниченной воде и на обычной воде, проведенных на заводе «Кнауф-Гипс Колпино» [265], можно сделать вывод, что омагниченная вода положительно влияет на процессы схватывания гипсового раствора и на прочность гипсового материала.

На этом заводе магнитный активатор с постоянными магнитами был вмонтирован в технологическую линию производства пазогребневых плит в двух местах: после отсечного клапана и после нагнетательного насоса, перед непосредственным сбросом воды в формующую ванну.

С использованием в производстве пазогребневых плит магнитного активатора был произведен сравнительный анализ затворения гипсового вяжущего на обычной и на омагниченной воде.

Как показало исследование, использование магнитной активации в технологическом процессе изготовления пазогребневых плит улучшает все основные параметры (водогипсовое отношение, сроки схватывания гипсового теста, пределы прочности на сжатие и на изгиб, относительную влажность изделий). И все это, таким образом, привело к улучшению двух основных стоимостных показателей: снижение расхода гипсового вяжущего и снижение расхода газа на производство пазогребневых плит.

Таким образом, применение омагниченной воды в технологии производства пазогребневых плит ведет к сокращению прямых затрат на производство.

Результаты применения магнитоактивированной воды в производстве керамики. Основные работы в этом направлении проведены Л.П. Черняком, И.Л. Нестеронко, С.П. Ничипоренко, Н.Н. Круглицким и Р.М. Зайонцом [107, 149, 251]. В их работах показано, что при применении омагниченной воды формируются более совершенные псевдо-конденсационные и кристаллизационные структуры дисперсий. После сушки наблюдается заметная упорядоченность глинистых частиц. На обычной воде такого явления не наблюдается, так как глиинистые частицы образуют контакты различных типов (рис.1.5). После обжига образцов, приготовленных на обычной воде, образуется муллит с недостаточно четкими кристаллографическими очертаниями. В образцах, приготовленных на омагниченной воде, возникают более крупные, четко очерченные кристаллы муллита (рис. 3.5, 3.6).

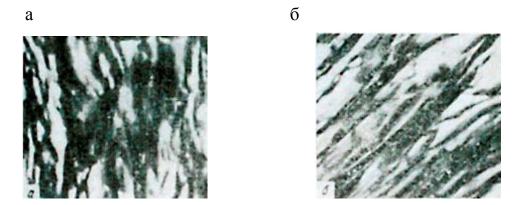


Рис. 3.5. Электрономикроскопические снимки дисперсий Никифоровской глины после сушки: а – суспензии приготовлены на обычной воде; б – суспензии приготовлены на омагниченной воде

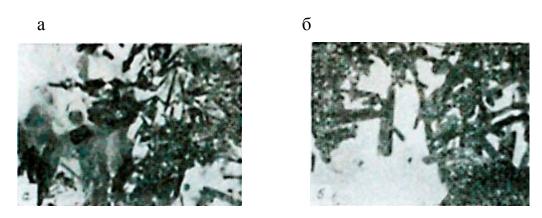


Рис. 3.6. Электрономикроскопические снимки дисперсий Никифоровской глины после обжига: а – суспензии приготовлены на обычной воде; б – суспензии приготовлены на омагниченной воде

Указанные эффекты приводят к существенному изменению свойств образцов после сушки и обжига. В случае применения омагниченной воды значительно возрастают прочность образцов и их объемная масса; водопоглощение при этом понижается. Четко прослеживается полиэкстримальная зависимость от напряженности магнитного поля. Сильно уменьшается пористость образцов.

# Раздел 2. НИЗКОЭНЕРГИТИЧЕСКОЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ПОЛЕ В ВОДОСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

### 4. ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ВОДЫ ЗАТВОРЕНИЯ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ УЛЬТРАЗВУКОВЫМ ПОЛЕМ

#### 4.1. Исследование активации цементных систем ультразвуковым полем

Проведенный анализ зарубежного и отечественного опыта использования ультразвуковых колебаний в физико-химической активации цементных систем показал, что лишь небольшое количество работ посвящено исследованию влияния мощных ультразвуковых полей на свойства цементного раствора [51, 173, 183, 184].

На Украине в 2001 г. проведено исследование изменения свойств бетонов при создании в активируемой цементной системе развитой кавитации [183]. Активация компонентов смеси осуществляется в разработанном реакторе-активаторе. При этом в цементное тесто вводился органоминеральный комплекс. Кавитационные явления обеспечивают химическое взаимодействие между новообразованиями вяжущего и поверхностью микронаполнителя. Установлено изменение ряда физико-механических и эксплуатационных характеристик бетона на активированном вяжущем. Получено значение общей пористости 3,7...4,4%. Наблюдался интенсивный прирост прочности в 2,1...2,4 раза. При исследовании деформативных свойств бетонов на активированном вяжущем установлено, что участок повышенной деформативности отсутствует благодаря более совершенной пространственной структуры. Повышение эксплуатационных характеристик бетонов обеспечивается снижением извести в цементном камне до 3...4% за счет связывания ее в низкоосновные гидросиликаты кальция.

В отечественной работе [51] рассматривается технология водоподготовки, включающая в себя деаэрацию водной системы и последующее ее омагничивание. Разработанная технология водоподготовки проверена и внедрена на Харьковском ДСК-1 в производстве изделий из тяжелого бетона методом вибропроката. Деаэрация воды выполняется с помощью ультразвукового генератора УЗГ-10, УЗГ-14. Его выходное напряжение 280-320 В, сила тока подмагничивания 20 А, сила сеточного тока 0,1-0,15 А, сила анодного тока 1,1-1,4 А. Магнитная обработка водного раствора осуществляется электромагнитным аппаратом постоянного тока ЭМА-10. Омагничивание деаэрированного водного раствора в условиях ДСК-1 обеспечивает снижение жесткости бетонных смесей, применяемых на вибропрокатных станах БСП-6, от 50 до 25-30 с и повышение распалубочной прочности готовых изделий на 30-40 %.

Авторами [51] установлено, что эффективность этого метода активации воды затворения зависит от солевого состава исходной воды и его стабильности. Направленное изменение состава воды затворения и степени насыщения водных растворов химическими соединениями дает возможность целесообразно использовать обработанные в ультразвуковом и магнитном поле малоконцентрированные (0,5-2,5 %) водно-цементные суспензии. Это позволяет сократить продолжительность тепловлажностной обработки на 20-25 % или снизить расход цемента на 10-12 %.

В работе Рыбьева И. А. [184] при ультразвуковой активации цементного теста выявлено, что новообразования, возникающие при гидратации озвученных трехкальциевых силикатов ( $C_3S$ ) и  $\beta$ -двухкальциевых силикатов ( $\beta \cdot C_2S$ ) в основном состоят из  $C_2SH_2$ , CSH(B),  $C_2SH(D)$ . Известно, что кристаллические сростки двух первых соединений обладают повышенной прочностью, что придает повышенную прочность всему озвученному цементному камню. Высокую степень гидратации (до 99-100 %) дает ультразвуковая активация трехкальциевого алюмината и особенно  $C_4AF$  с выпадением из растворов кубических и гексанальных (кристаллических) гидроалюминатов кальция ( $C_3AH_6$ ) высокой дисперсности, что повышает устойчивость кристаллической структуры, плотность и прочность озвученного камня.

Высокая эффективность ультразвуковых колебаний для интенсификации процессов структурообразования цементных систем подтверждена исследованиями и опытом применения на ряде предприятий. Несомненные достоинства УЗ колебаний должны были обеспечить их широчайшее использование при решении сложных проблем современных производств, предназначенных для выпуска конкурентоспособной продукции. Однако, создание развитой кавитации в воде, тем более в цементном тесте или растворе требует колоссальных энергозатрат; в настоящее время УЗ техника практически не используется из-за высокой стоимости, узкой специализации и низкой эффективности разработанных ранее крупногабаритных промышленных установок, практически полного отсутствия малогабаритных высокоэффективных УЗ аппаратов для современных малых и средних производств. Ситуация изменилась с появлением мощных высокочастотных транзисторов и пьезоэлектрических керамических материалов, на основе которых стало возможным создание малогабаритных, надежных, простых в эксплуатации и дешевых ультразвуковых генераторов, и излучателей [19].

### 4.2. Особенности и физико-технические характеристики аппаратуры для возбуждения ультразвукового поля

Для возбуждения ультразвуковых колебаний использовалось ультразвуковое устройство с техническими характеристиками:

- Напряжение питания 220 В ±15 %, частота 50...60 Гц;
- Потребляемая мощность не более 9 Вт;
- Частота ультразвуковых колебаний излучателя 125± 6 кГц;
- Температура воды, не более 65 °C;
- Режим работы продолжительный без ограничений;
- Масса изделия, не более 0,36 кг

Ультразвуковое устройство состоит из следующих основных частей:

- источника питания со встроенной сетевой вилкой и индикатором;
- активатора, внутри которого расположен пьезоэлектрический излучатель;
  - Соединительного кабеля.

Пьезоэлектрический излучатель односторонний, прикреплен без зазора внутри корпуса активатора к плоской стенке и через нее излучаются ультразвуковые колебания в воду. Материал корпуса химически нейтрален по отношения к водному раствору.

Эффективность изменения энергетического состояния воды зависит от выбора ультразвукового устройства, режима его работы, надежности.

Основным элементом ультразвукового устройства является ультразвуковой преобразователь, который может превращать электрическую энергию в звуковые волны и наоборот. Ультразвуковые волны можно создавать различными способами, например, используя свистки, сирены, искровые разрядники, принципы пьезоэлектрического, электростатического и электромагнитного преобразователя. Для генерации ультразвуковых волн и их обнаружения применяются также лазерные технологии. Для создания ультразвуковых волн используются следующие методы:

- 1) механический;
- 2) электростатический;
- 3) электродинамический;
- 4) магнитострикционный;
- 5) электромагнитный;
- 6) пьезоэлектрический;
- 7) лазерный.

Во всех перечисленных методах используется закон сохранения энергии, то есть один вид энергии преобразуется в другой [6, 89, 90, 151].

Существует две фундаментальные конструкции преобразователей, которые в настоящее время используются для осуществления ультразвукового эффекта: магнитострикционные и пьезоэлектрические. Пьезоэлектрические преобразователи используют пьезоэлектрические свойства мате-

риала в преобразовании электрической энергии непосредственно в механическую энергию [46, 172]. Магнитострикционные преобразователи используют магнитострикционные свойства материала, чтобы преобразовывать энергию магнитного поля в механическую энергию. Магнитное поле создается за счет обмотки проволокой магнитострикционного материала. Оба типа преобразователей обладают как преимуществами, так и недостатками [191].

Диапазон частот. Частота ультразвуковых колебаний лежит в диапазоне от 20 до 200 кГц. Вследствие ограничений, которые накладываются на физические размеры магнитострикционного преобразователя (частота зависит от продольного размера, длины, датчика, причем, чем выше частота, тем меньше продольный размер), он ограничен при использовании по частоте, которая немного ниже 30 кГц. Пьезоэлектрические преобразователи не имеют ограничения по частоте в пределах этого диапазона. Производитель может выбрать соответствующую пьезоэлектрическую конструкцию и настроить ее на любую выбранную частоту в пределах всего диапазона ультразвуковых частот за счет использования гармонических составляющих основной резонансной частоты. Это делает пьезоэлектрические преобразователи более универсальным выбором с точки зрения доступного диапазона частот [253].

Воспринимаемый шум. Человек способен воспринимать звуки с частотой до 18 кГц. Магнитострикционные системы, действующие на более низкой частоте, могут оказаться слишком шумными для человеческого уха, поскольку в них присутствуют высокие энергии.

Пьезоэлектрические устройства, в которых используются более высокие частоты, легко могут адаптироваться по этим ограничениям за счет соответствующей конструкции прибора и акустического экранирования. Доводка магнитострикционных систем до приемлемого уровня шума может быть неэкономична.

Надежность преобразователей. Широкое применение магнитострикционных устройств основано на надежности самих преобразователей и на надежности крепления их к днищу резервуара (бака). В связи с этим считалось, что пьезоэлектрические датчики менее надежны. Это заблуждение сложилось исторически. В действительности же, вследствие применения современной технологии, оба типа устройств безотказны. Оба преобразователя являются тщательно продуманными, надежными технологичными устройствами.

Надежность генератора. При производстве генераторов, которые применяются в современных ультразвуковых пьезоэлектрических устройствах, используют достижения современной технологии. Конструкции магнитострикционных генераторов в основном используют устаревшую SCR технологию, которая, вследствие высокой амперной нагрузки и

частоты переключения, больше подвержена выходу из строя под нагрузкой.

Частота развертки. Частота развертки является критическим фактором в процессе получения одинаковых результатов. У основной части поставщиков пьезоэлектрических преобразователей есть некоторые соображения в отношении частоты развертки с учетом требований, которые предъявляет рыночный спрос к этому высокоэффективному свойству. Магнитострикционные системы так и не приблизились к системам с функцией частоты развертки. Причина этого заключается в том, что магнитострикционный преобразователь обладает такой большой инерциальной массой, которая не дает возможности сдвигать частоту так оперативно, как требуется для того, чтобы получить удовлетворительную частоту развертки. Можно только медленно сдвигать частоту, а это, как оказалось, ограничило эффективность функционирования системы.

Эффект изменения свойств в результате длительного использования. Электрическая действенность пьезоэлектрических материалов с течением времени медленно снижается. Однако, поскольку этот эффект хорошо известен и предсказуем, можно вовремя предпринять контрмеры, чтобы поддерживать работу преобразователя с должным качеством.

Кроме того, что касается стабилизации, которая достигается за счет применения выдержанной керамики — современные ультразвуковые генераторы могут достаточно легко настраиваться при любом изменении в электрических свойствах преобразователя, которые происходят с течением времени. Изменение свойств пьезоэлектрических материалов, таким образом, не является проблемой в современных ультразвуковых системах.

Энергетический коэффициент полезного действия. Пьезоэлектрические преобразователи чрезвычайно эффективны вследствие прямого преобразования электрической энергии в механическую. Непосредственное воздействие электрической энергии на пьезоэлектрическую керамику приводит к тому, что она изменяет свою форму и создает при этом звуковую волну. Энергетические потери в керамике, причиной которых служит внутреннее трение и нагрев, обычно составляют менее 5 %. Это означает, что 95 % энергии, подаваемое к преобразователю, используется для выполнения полезной функции. Современные ультразвуковые генераторы, которые используются в пьезоэлектрических преобразователях, имеют эффективность порядка 75 %, что обеспечивает эффективность системы в пределах 70 % и даже выше.

Магнитострикционные системы работают на основе двойного преобразования энергии. Сначала электрическая энергия преобразуется в магнитную, а затем магнитная преобразуется в механическую энергию, которая создает звуковую волну. Вследствие энергетических потерь за счет нагревания обмотки и эффекта магнитного гистерезиса, эффективность

магнитных систем обычно не превышает 50 %. Кроме того, генераторы, даже при условии хорошей настройки, в основном имеют эффективность не боле 70 %. А это означает, что энергия, затрачиваемая на выполнение полезной функции, используется с эффективностью 35-40 %.

Соотношение частоты и выполняемых функций. Частота влияет на диаметр кавитационных полостей. Низкие частоты приводят к кавитационным полостям большого диаметра, а более высокие частоты дают небольшие диаметры кавитационных полостей. Энергия, затрачиваемая на кавитацию, следует тому же правилу. Однако, количество кавитационных полостей на единицу объема достаточно высоко в системах, работающих на высоких частотах, и понижается в системах с низкими частотами. Сочетание таких показателей, как затраты энергии на кавитацию и количество кавитационных полостей составляют полные затраты энергии, которые в итоге равны и для низких, и для высоких частот.

В настоящее время значительная часть ультразвуковых преобразователей является пьезоэлектрическими керамическими преобразователями, им принадлежат 90 % рынка преобразователей [178].

Пьезоэлектрический преобразователь состоит из пьезоэлемента, помещенного в корпус. В основу пьезоэлектрического метода положено возникновение разности потенциалов на противоположных гранях кристалла (например, кварца, турмалина, сегнетовой соли), подвергшейся сжатию (сдавливанию), скручиванию или сгибанию. Величина разности потенциалов в кристалле пропорциональна степени деформации.

Пьезоэлектрический осциллятор (рис. 4.1) используется для генерации как продольных, так и поперечных волн. Кристалл кварца помещается между двумя металлическими пластинами A и B, которые подсоединены к катушке  $L_3$ . Катушка  $L_1$ ,  $L_2$  и  $L_3$  связаны индуктивно. Катушка  $L_2$  включена в цепь анода, в то время как  $L_1$  и конденсатор  $C_1$  образуют колебательный контур, включенный между сеткой и катодом. Когда цепь замыкается, осциллятор начинает колебаться с частотой, равной частоте колебательного контура:

$$\frac{1}{2\pi\sqrt{L_1C_1}},\tag{4.1}$$

Частоту колебаний можно контролировать с помощью переменного конденсатора  $C_1$ . Благодаря действию трансформатора, во вторичной обмотке  $L_3$  индуцируется ЭДС, которая заставляет кристалл кварца вибрировать. Регулируя емкость конденсатора C, можно перейти в режим резонанса и заставить вибрирующий кристалл излучать продольные ультразвуковые волны в окружающую среду (воздух).

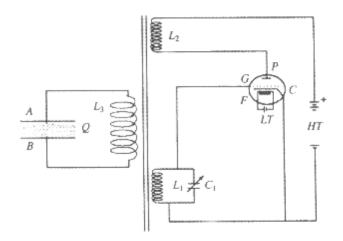


Рис. 4.1. Пьезоэлектрический осциллятор

Частота ультразвуковой волны:

$$f = \frac{P}{2l} \sqrt{\frac{Y}{\rho}} \,, \tag{4.2}$$

где l — длина кристалла кварца; Y — модуль Юнга;  $\rho$  — плотность материала, P = 1,2,3 и т.д. соответствуют частоте основного тона, первого, второго и т.д. обертонов.

Формула (4.2) показывает, что можно получить ультразвуковые волны любой частоты. По сравнению с другими методами пьезоэлектрический имеет ряд преимуществ благодаря возможности генерации ультразвуковых волн высокой интенсивности [19].

Теоретическое описание пьезоэффекта весьма сложное и оно оказывается не одинаковым для различных материалов и конструктивных решений пьезоэлементов. Пьезоматериалы (т.е. пьезоэлектрики) характеризуются симметрией упругих и пьезоэлектрических свойств, что при проектировании и конструировании всегда учитывается. Иначе говоря, они обладают явно выраженной анизотропией своих физических свойств. Этот факт позволяет использовать для математического описания пьезоэффекта тензорный аппарат. Охарактеризовать напряженное состояние пьезоэлемента можно совокупностью девяти величин  $\sigma_{ik}$  (i, k = 1, 2, 3), являющихся составляющими компонентами тензора напряжений пьезоматериала [43]:

$$\begin{vmatrix} \sigma_{11}\sigma_{12}\sigma_{13} \\ \sigma_{21}\sigma_{22}\sigma_{23} \\ \sigma_{31}\sigma_{32}\sigma_{33} \end{vmatrix}, \tag{4.3}$$

где первый индекс при  $\sigma_{ik}$  указывает, к какой оси перпендикулярна площадка пьезоэлемента, а второй — какой оси параллельно направление действия напряжения. Составляющие с одинаковыми общими индексами

изображают нормальные (сжимающие или растягивающие) напряжения, а остальные – касательные (т.е. сдвиговые напряжения).

При прямом пьезоэффекте составляющие вектора поляризации электрического напряжения пьезоэлемента описываются уравнением:

$$\Delta\Sigma_i = \sum_i d_{ij} \sigma_j$$
,  $(i = 1, 2, 3; j = 1, 2, 3, ..., 6),$  (4.4)

где  $d_{ij}$ ,  $\sigma_j$  – пьезомодули (т.е. элементарные объемы пьезоэлемента), причем первый индекс указывает направление составляющей  $\Delta E_i$  вектора поляризации, второй – порождающее эти составляющие механическое напряжение. Пьезомодуль с одинаковыми индексами i,j=1,2,3 называют продольным, характеризующим эффект при сжатии граней, с которых снимается заряд; пьезомодуль с разными индексами  $(i \neq j)$  – поперечным. Пьезомодуль, у которого j=4,5,6, описывает электрический эффект при действии касательных напряжений, и называется сдвиговым.

Вследствие симметрии свойств кристаллов некоторые из пьезомодулей по своему действую, могут быть равны друг другу или компенсировать друг друга. Обратный пьезоэффект может быть охарактеризован уравнением:

$$\xi_J = d_{ii} \Delta E_i, (j = 1, 2, ..., 6; i = 1, 2, 3),$$
 (4.5)

где  $\xi_j$  — компоненты возникающей деформации, заданные подобной формуле (4.4) матрицей;  $\Delta E_i$  — составляющие вектора напряженности, но уже приложенного электрического поля.

Любой пьезоэлектрический материал можно использовать в качестве ультразвукового передатчика, если он выращен в виде подходящего кристалла и разрезан в нужном направлении. Как правило, не используют элементы с поликристаллической структурой, поскольку каждый элемент ориентирован в своем направлении и по-своему искажает поле. Наличие подобных искажений приводит к тому, что генерируемое пьезоэлементом суммарное результирующее напряжение равно нулю. Некоторые сегнетоэлектрические материалы являются поликристаллическими пьезоэлектриками, но их структурные элементы могут быть в какой-то степени переориентированы, если поместить их в сильное электрическое поле. Основной механизм — упорядочивание областей, т.е. поляризация. Цирконат титанат свинца, титанат бария, метаниобат свинца и т.д. — все это примеры сегнетоэлектрических материалов, превращенных в пьезоэлектрические керамические преобразователи с помощью процесса поляризации.

В табл.4.1 приведены наиболее важные параметры пьезоэлектрических материалов.

Таблица 4.1 Параметры некоторых пьезоэлектрических материалов

Параметр/ константа	Единица измерения	Цирконат титанат свинца ( <i>PZT</i> )	Титанат бария	у Метаниобат свинца	Сульфатеобат лития	Ниобат лития	PVDF	Кварц
Плотность, р	10 <sup>3</sup> кг·м <sup>-3</sup>	7,8	5,3	6,2	2,06	4,64	1,3-1,8	2,65
Скорость звука, $U_L$	м·с <sup>-1</sup>	4200	5200	3300	5460	7320	1500- 2600	5740
Акустический импеданс, $Z$	$10^6$ кг·м <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup>	32,8	27,6	20,5	11,2	34	2,1-4,7	15,2
Пьезоэлектрический модуль для колебаний по толщине, $d_{33}$	10 <sup>-12</sup> м·В <sup>-1</sup>	125	125	85	15	6	25	2,3
Пьезоэлектрическая константа давления, $g_{33}$	10 <sup>-13</sup> B⋅м <sup>-1</sup>	30	14	32	156	23	230	57
Пьезоэлектрическая константа деформации, $h_{33}$	10 <sup>9</sup> В·м <sup>-1</sup>	-	1,5	1,9	8,2	6,7	-	4,9
Коэффициент электромеханической связи для колебаний по толщине, $K_t$	-	0,35	0,33	0,38	0,38	0,47	0,1-0,14	0,1
Коэффициент электромеханической связи для радиальных колебаний, $K_r$	-	-0,46	-0,25	-0,07	ı	ı	-	0,1
Механическая добротность, $Q$	-	400	350	15	>1000	>1000	<15	>104
Диэлектрическая проницаемость, $\varepsilon_r$	-	480	960	300	10,3	30	11,5	4,5
Температура точки Кюри	К	618	393	>673	403	1483	438-453	847

Эффективность передатчика  $\sum_T$  рассчитывается следующим образом:

$$\Sigma_T = \frac{K_t}{(1 - K_{\tau}^2)} \left(\frac{\varepsilon_{33}^S}{U_{33}^D}\right)^{\frac{1}{2}},\tag{4.6}$$

где  $\varepsilon_{33}$  — диэлектрическая проницаемость материала при постоянной нагрузке (для механически зажатого пьезоэлемента);  $U_{33}^D$  — скорость ультразвука при постоянной деформации.

Данные, приведенные в табл. 4.2, подтверждают ряд известных характеристик. В роли передатчиков сегнетоэлектрическим материалам нет равных, особенно это относится к цирконату титанату свинца и метаниобату свинца [19].

Таблица 4.2 Эффективность наиболее распространенных преобразующих пьезоэлектрических материалов в качестве передатчиков

Материал	Эффективность передатчика, $\sum_{T}$			
Кварц	1,0			
Ниобат лития	2,8			
Сульфат лития	6,9			
Цирконат титанат свинца-4	65			
Цирконат титанат свинца-5	70			
Сульфид кадмия	2,3			
Оксид цинка	3,3			
Поливинилиденфлюорид	6,9			
Титанат бария	8,4			
Метаниобат свинца	32			

Одним из последних материалов для пьезоэлектрических преобразователей стал поливинилиденфлюорид, позволяющий создавать надежные и воспроизводимые ультразвуковые преобразователи [273]. Однако он не нашел широкого применения. Одним из факторов, обуславливающих данное обстоятельство, является низкая доступность материала, и даже если он есть в наличие, то только в форме тонких пленок (9-30 микронов). Из-за ограничения толщины общая эффективность и качество преобразователя (добротность) снижаются. Второй фактор связан с диэлектрическими потерями, которые приводят к значительному уровню шума.

Хотя функционально пьезоэлектрический преобразователь является многочастотным, но, как правило, конструируется таким образом, чтобы использовать лишь собственную (основную резонансную) частоту. Для эффективного возбуждения пьезопластинки необходимо, чтобы собственная частота колебаний пьезоэлемента f совпала с частотой электрических колебаний  $f_3$ , т.е.  $f = f_3$ . Это условие выполняется, когда толщина пьезопластинки:

$$h = \lambda_{\Pi} = c_{\Pi}/(2f), \tag{4.7}$$

где  $\lambda_{\Pi}$  и  $c_{\Pi}$  — соответственно длина волны и скорость звука в материале пьезопластины.

Пьезопластина, параметры которой удовлетворяют этим требованиям, обеспечивает максимальную амплитуду излученного импульса при прочих равных условиях.

Серийно выпускают пьезоэлементы круглой и прямоугольной формы. Важными параметрами, характеризующими ультразвуковой луч являются его профиль, область ближнего и дальнего поля, угол раствора.

Пьезоэлектрический преобразователь можно расценивать как совокупность точечных источников, каждый из которых излучает сферические ультразвуковые волны в окружающую среду. Эти сферические волны сталкиваются друг с другом и формируют систему максимумов и минимумов интенсивности в области, близкой к преобразователю. Это область ближнего поля (рис. 4.2). Волновой фронт в ближнем поле имеет плоскую форму. В дальнем поле фронт ультразвуковых волн на расстоянии от преобразователя, превышающем три длины волны, имеет сферическую форму.

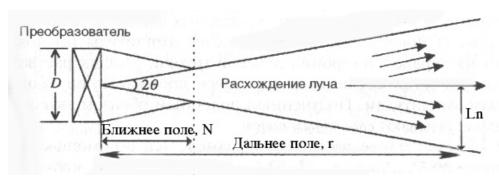


Рис. 4.2. Схема к определению направленности ультразвукового пучка

Протяженность ближнего поля зависит от диаметра ультразвукового преобразователя D и длины ультразвуковой волны в среде.

$$N = \frac{D^2}{4\lambda},\tag{4.8}$$

Для применяемого в работе ультразвукового датчика N = 0.026 м. Протяженность ближнего поля модно увидеть, если приподнять его к поверхности воды излучающей стороной (рис. 4.3).

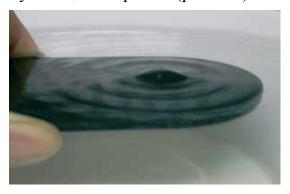


Рис. 4.3. Протяженность ближнего поля применяемого ультразвукового датчика

При движении волны от преобразователя имеет место расхождение ультразвукового луча (дивергенция). Угол раствора для дискового излучателя можно рассчитать по формуле

$$\Theta = \arcsin \frac{1,22\lambda}{D},\tag{4.9}$$

где D – диаметр преобразователя;  $\lambda$  – длина волны в материале.

Расчеты, проведенные для дискового ультразвукового излучателя, применяемого в работе с  $\lambda = 0.015$  м и D = 0.04 м, показали, что  $\Theta = 11.7^{\circ}$ .

Для решения практических задач требуется знать ширину ультразвукового пучка на определенном расстоянии от излучателя. Для симметричного поля круглого пьезоэлектрического преобразователя удобно пользоваться его полушириной, которую определяют в зависимости от глубины r по формуле:

$$L_n = r \cdot \lg \Theta \,, \tag{4.10}$$

При глубине r=1 м ширина рассматриваемого ультразвукового пучка  $L_n=0.5$  м.

Как известно, интенсивность ультразвука уменьшается с увеличением расстояния от источника волны (рис. 4.4). Эти потери обуславливаются механизмами дифракции, рассеяния, поглощения, действующими в среде. Поглощение связано с изменением физических свойств и микроскопической структуры среды.

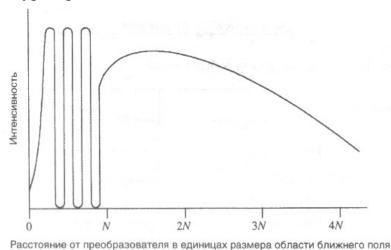


Рис. 4.4. Распределение интенсивности ультразвуковых волн в зависимости от расстояния от преобразователя

Коэффициент затухания (дБ/мкс) с учетом времени представлен в следующем виде:

$$a_t = \frac{U}{2d} 20 \lg_{10}(\frac{A_0}{A}),$$
 (4.11)

где U — скорость волны в среде; d — толщина среды; A — амплитуда ультразвуковой волны, распространяющаяся в среде;  $A_0$  — амплитуда волны в начальный момент.

Коэффициент затухания для воды  $\alpha = 2,5\cdot 10^{-5}$  Нп/мм значительно ниже, чем для воздуха ( $\alpha = 1,6\cdot 10^{-2}$  Нп/мм\*) (1 Дб = 8,686 Нп). Поглощение водой ультразвуковых колебаний на расстоянии 3 м составляет 37 %, что подтверждается высокой скоростью распространения продольной ультразвуковой волны в воде (при T = 293 K, c = 1480 м/c).

Однако при увеличении интенсивности ультразвукового воздействия и достижении режима развитой кавитации, происходит значительное затухание ультразвуковых колебаний. Согласно предположению [141] этот эффект объясняется уменьшением скорости звука в жидкости, содержащей большое число кавитационных пузырьков.

# 4.3. Теоритические основы режима воздействия ультразвукового поля по изменению энергитического состояния воды

Уже в ранних исследованиях взаимодействия ультразвуковых волн с жидкостями было обнаружено, что такое взаимодействие сопровождается химическими превращениями. Впоследствии это направление науки было названо звукохимией [128].

Первыми Ричардс и Лумис в 1927 г. наблюдали ускорение реакций при гидролизе диметилсульфата, реакций Ландольта и реакции окисления йодида калия. Выделение молекулярного йода из водного раствора йодида калия под действием ультразвука стимулировало многочисленные исследования в этом направлении в различных странах мира. Обзор работ дан в монографиях Л. Бергмана [23] и И.Э. Эльпинера [264]; современному состоянию и развитию звукохимии посвящены работы М.А. Маргулиса и Е.А. Смородова. [130,204].

В 1980-1983 г. опубликовано много экспериментальных работ, в которых показано, что применение ультразвука позволяет резко интенсифицировать многие органические реакции. Большинство этих процессов осуществляются в безводных системах [31, 151, 259, 294].

Однако подавляющая часть химических реакций в акустических полях происходит в водных растворах при наличии кавитации. При этом частотный диапазон варьируется, достигая М $\Gamma$ ц, а интенсивность составляет от долей до десятков и даже сотен  $\mathrm{Bt/cm}^2$ . Указанный диапазон частот много ниже частот собственных колебаний молекул, а удельные энергии много меньше энергий активации.

На рис. 4.5 представлен график потери массы алюминиевых образцов при диспергировании за одно и то же время в различных жидкостях при различной температуре [46]. Как видно из рис. 4.5, максимальный эффект наблюдается воде [17].

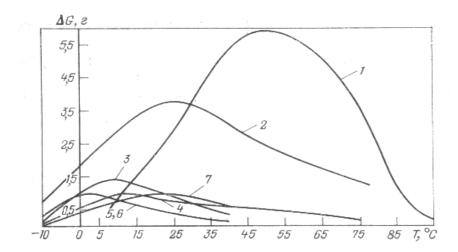


Рис. 4.5. Потеря массы алюминиевых пластин при акустическом диспергировании в зависимости от температуры и типа жидкости: 1 – вода; 2 – керосин; 3 – бензин; 4 – спирт; 5 – ацетон; 6 – тетрахлорид углерода; 7 – хлорэтилен

Жидкость обычно начинает кипеть, когда над ее свободной поверхностью давление понижается до величины, равной упругости ее насыщенного пара. При отсутствии в жидкости свободной поверхности понижение давления ниже некоторой величины (растяжение жидкости) приводит к разрыву жидкой фазы и появлению парогазовых пузырьков. Если понижение давления осуществляется весьма медленно, процесс образования пузырьков и их дальнейший рост можно рассматривать как обычное кипение. Как было отмечено выше, при быстром понижении давления наблюдается разрыв сплошности жидкости и образование пузырьков, т.е. возникает кавитация.

Одна из характерных особенностей ультразвуковой кавитации состоит в том, что она является весьма эффективным механизмом локального концентрирования относительно невысокой энергии акустического поля в очень малых объемах, что приводит к созданию относительно высоких плотностей энергии.

Резкое понижение давления в жидкости, приводящее к возникновению кавитации, может осуществляться различными способами: созданием потока жидкости при обтекании препятствия или высокой скорости твердых тел относительно жидкости, быстрым отрывом поршня от жидкости, передачей в жидкость ударных нагрузок и т.д. Распространение в жидкости ультразвуковых волн также может приводить к возникновению кавитации вследствие создания в жидкости отрицательных давлений.

Ультразвуковые колебания приводят к образованию в среде зон повышенного и пониженного давления (звукового давления p), причем расстояние между соседними областями сжатия (или растяжения) равно длине волны  $\lambda$ . Это состояние перемещается в среде со скоростью, равной

скорости звука c (для бегущей волны). Каждая частица среды при этом лишь колеблется со скоростью v и амплитудой смещения A около положения равновесия.

В простейшем случае упругое возмущение в среде, распространяющееся вдоль координаты x, описывается одномерным волновым уравнением:

$$\frac{\partial^2 a}{\partial t^2} - C^2 \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} = 0, \qquad (4.12)$$

где a — смещение частиц среды; t — время.

Частное решение волнового уравнения (4.12) можно представить в виде гармонической волны:

$$y = A\sin w(t - \frac{x}{c}), \tag{4.13}$$

где w — угловая частота, причем  $w = 2\pi f$ ; t — время; c — скорость звука; отношение x/c — фазовая постоянная для гармонического колебания частицы среды с координатой x.

Большинство исследователей связывают относительно малую прочность реальных жидкостей к растягивающим нагрузкам с присутствием в них различных неоднородностей, нарушающих сплошность среды, или микроскопических пузырьков, содержащих газ и пар, которые являются зародышами кавитации [181, 227].

Нет существенного отличия «растянутой» жидкости от перегретой – все зависит от способа, каким жидкость переводится в метастабильное состояние.

На рис. 4.6 представлена фазовая диаграмма равновесия жидкости и пара, параметры которых описываются уравнением состояния Ван-дер-Ваальса [128]:

$$(p + \frac{a}{v_m})(v_m - b) = RT,$$
 (4.14)

где  $v_m$  – объем 1 моль вещества; a и b – константы.

Как известно, типичная изотерма 1 соответствует уравнению (2.14), имеет минимум и максимум (точки A и B), а горизонталь, соответствующая давлению насыщенного пара  $p_{\rm H}$ , ограничивает области CAD и DBE, площади которых равны. Точка K на диаграмме соответствует критическому состоянию, для которого максимум и минимум на изотерме 2 сливаются, вырождаясь в точку перегиба. Равновесная кривая CKE (бинодаль) соответствует давлению насыщенного пара  $p_{\rm H}$  для различных состояний и ограничивает область метастабильных состояний, где возможно существование одной или двух фаз. Левая ветвь ее (CK) соответствует началу

выделения паровых пузырьков в жидкости, а правая (KE) — образованию капель при конденсации пара. Область метастабильных состояний снизу ограничена спинодалью (кривая AKB), проведенной через точки минимума и максимума на различных изотермах Ван-дер-Ваальса. Участки изотерм ADB, для которых  $\frac{\partial p}{\partial v_m} > 0$ , как известно, являются нестабильными.

Из рис. 4.6 видно, что область CKA на фазовой диаграмме соответствует всем возможным метастабильным состояниям жидкости. Левые ветви бинодали и спинодали могут заходить в область с отрицательными давлениями, а правые ветви лишь асимптотически приближаются к оси абсцисс, так как в газе в отличие от жидкостей невозможно создание отрицательных давлений.

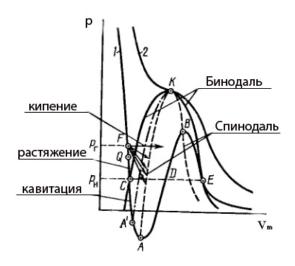


Рис. 4.6. Термодинамическая диаграмма состояния для равновесия жидкость — пар

Изобарической продвижение из какой-либо точки F, соответствующей жидкой фазе вглубь метастабильных и неустойчивых состояний (горизонталь  $p_r$ ) соответствует обычному кипению, а понижение давления при  $T = \mathrm{const}$  (по кривой FCA) соответствует статическому растяжению жидкости или кавитации. Однако в реальных условиях существует множество промежуточных случаев (различные кривые, исходящие из точки F).

Максимально возможное растяжение жидкости соответствует минимуму на изотерме Ван-дер-Ваальса [8] точка *А* и осуществимо лишь для особо приготовленных и очищенных образцов жидкости, в которых, помимо отсутствия зародышей, не содержится растворенных газов (этого состояния удается достичь при возникновении так называемой *паровой кавитации*). При наличии газа, растворенного в жидкости, минимумы изотермы Ван-дер-Ваальса достичь обычно не удается и разрыв жидкой фазы (кавитация) наступает много раньше достижения теоретического предела метастабильных состояний жидкости — спинодали *КА*. Образование новой фазы

происходит при достижении кривой KA, расположенной левее спинодали; это приводит к возникновению так называемой *газовой кавитации*. В реальных условиях и паровая, и газовая кавитации являются лишь предельными случаями, так как обычно в кавитационном пузырьке существует смесь паров жидкости и растворенного газа переменного состава.

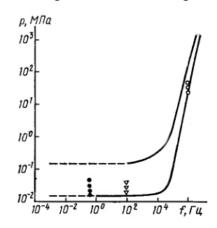


Рис. 4.7. Порог кавитации в воде в зависимости от частоты (по экспериментальным данным различных ученых)

Явление кавитации в жидкости наблюдается при достижении порогового значения интенсивности ультразвуковых волн. На рис. 4.7 представлен порог кавитации в воде в зависимости от частоты. Предельные кривые Эше [278] продолжены пунктирными линиями, соответствующими результатам измерений порога образования пузырьков при низких частотах (от 10<sup>-3</sup> до 1 Гц [276]).

В литературе используется понятие «пороговое давление», под которым понимается значение амплитуды акустического давления, вызывающего расширение зародыша до критического

размера, после которого он начинает расти взрывообразно [227]. Чем ниже частота акустической волны, тем ниже пороговое давление. Например, для частоты 1 к $\Gamma$ ц пороговое давление не превышает  $10^5$  Па при нормальном статическом давлении и температуре ( $P_{\infty} \approx 0.1$  М $\Pi$ а,  $T \approx 20$  °C) [47, 86].

Даже при давлении, ненамного превышающем порог кавитации, сразу появляется множество кавитационных пузырьков, занимающих определенную часть пространства, которую называют кавитационной областью [181].

Маргулисом и Грунделем [131] обнаружено свечение жидкости в ультразвуковом поле до момента возникновения кавитации. Показано, что при низких инфразвуковых и звуковых частотах 7-200 Гц осуществляются те же химические реакции, сонолюминеценция и физико-химические эффекты, что и в ультразвуковых полях.

На (рис. 4.8) представлены основные физико-химические процессы, происходящие при воздействии ультразвука низкой частоты (нч). Отмечено, что вблизи порога кавитации происходят практически те же химические реакции, что и при развитой кавитации. Таким образом, химическое действие ультразвуковой кавитации не является специфичным, хотя кинетические и энергетические характеристики могут иметь существенное различие.

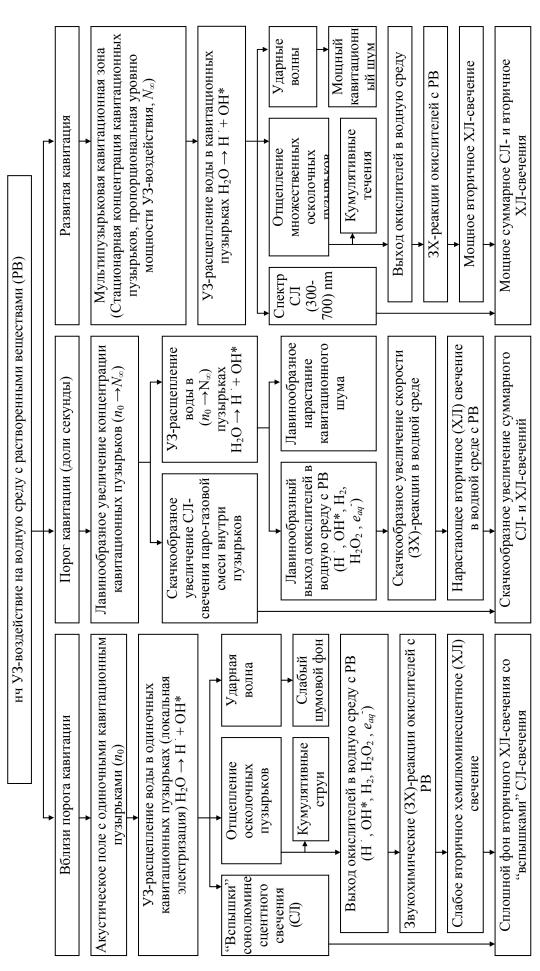


Рис. 4.8. Основные физико-химические процессы, сопровождающие кавитацию, в акустическом поле, формируемом в водной среде с РВ "точечным" источником нч УЗ-воздействия (однополуволновым УЗХИ с  $\varnothing_{\text{вых}} = 2$  мм;  $f_p = 22$  кГц) на разных уровнях его энергетического насыщения

Интенсификация многих технологических процессов в воде и водных растворах связана с явлением кавитации, которое происходит при достижении интенсивности УЗ волн порогового значения, потребляя огромное количество энергии.

Низкочастотные системы хорошо зарекомендовали себя при использовании их там, где трудно избавиться от загрязнения, но полное удаление загрязнения не требуется. Например, удаление песка с алюминиевых отливок, которые выполнялись в песочных формах.

В промышленности используют ванны, где частота ультразвуковых колебаний  $20...70~\rm k\Gamma$ ц. Это объясняется тем, что на этих частотах порог кавитации низкий и его легче достигнуть. В воде на частоте  $20~\rm k\Gamma$ ц кавитация начинается при интенсивностях ультразвука всего  $0.3~\rm BT/cm^2$ .

Для жидких сред (в частности, для воды) в обычных безкавитационных условиях очень низкий коэффициент затухания [6]. По мере увеличения интенсивности УЗ колебаний происходит увеличение коэффициента поглощения за счет затрат энергии на УЗ колебания, образование и поддержание кавитации. Для развитой кавитационной области поглощение увеличивается настолько, что интенсивность УЗ колебаний уменьшается существенно на расстояниях, равных нескольким диаметрам излучающей поверхности.

В работе [246] были проведены эксперименты по растворению прессованных образцов (таблеток) фурацилина с помощью УЗ колебаний. Отмечается, что при увеличении акустической мощности, из-за роста электрических и механических потерь, снижается КПД аппарата в целом, что иллюстрируется зависимостью, представленной на рис. 4.9.

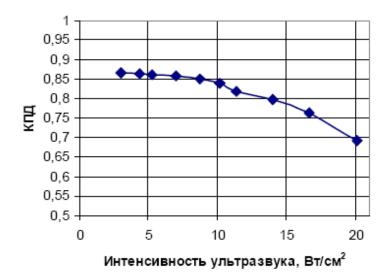


Рис. 4.9. Зависимость КПД аппарата от интенсивности ультразвукового излучения

Снижение КПД УЗ устройства, возникающее при использовании больших интенсивностей и высокие затраты электроэнергии для возбуждения развитой УЗ кавитации, свидетельствуют о необходимости использования УЗ волн более низкой интенсивности.

С целью повышения эффективности УЗ воздействия на воду был выбран УЗ датчик с более высокой частотой. Увеличение частоты УЗ обычно приводит к повышению порогового значения интенсивности (формула (4.15)), соответствующего началу кавитации, которое зависит от рода жидкости, ее газосодержания, температуры.

Интенсивность звука пропорциональна квадрату частоты:

$$I = \frac{1}{2}\rho A^2 \omega^2 c \tag{4.15}$$

где  $\rho$  — плотность среды; A — амплитуда;  $\omega$  — циклическая частота звуковой волны; c — фазовая скорость.

Т.е. повышение частоты до области средних частот УЗ диапазона (125 к $\Gamma$ ц), где порог кавитации значительно выше, дает возможность увеличить интенсивность УЗ, не достигая кавитации, а работая в докавитационном режиме.

## 4.4. Перевод воды в метастабильное состояния ультразвуковым методом

Предлагаемая методика перевода воды затворения в метастабильное состояние может найти применение как непосредственно при приготовлении растворов на строительной площадке, так и в крупном производстве. Важно отметить, что предложенная методика не требует изменения основного технологического процесса. Устройство работает совершенно бесшумно, не создавая вибраций и видимых перемещений воды.

Для перевода воды в метастабильное состояние датчик ультразвуковых колебаний помещают в центр дна емкости объемом 25 л, которую заполняют водопроводной водой. При включении источника питания в розетку, проверяют, что индикатор на блоке питания светится.

Для перевода воды затворения в метастабильное состояние непосредственно на строительной площадке, достаточно использовать 1-2 датчика. При больших объемах производства строительных растворов на цементном вяжущем, необходимо увеличить число датчиков.

Для перевода воды в метастабильное состояние в производственных условиях важно правильно выбрать место установки каверны с датчиком ультразвуковых колебаний, что позволит избежать нежелательного действия производственных факторов (блуждающих токов, завихрения водных потоков, перепада давления, отключения электроэнергии).

Как было отмечено выше, ультразвуковые колебания при распространении в воде на расстоянии 3 м поглощаются лишь на 37 %. Учитывая рабочие параметры устройства, было рассчитано, что в каверне объемом 1 м³ на расстоянии 1 м от источника колебаний, диаметр рассматриваемого ультразвукового пучка  $2L_n = 1$  м. На рис. 4.10 представлена проекция распространения ультразвуковых волн в емкости объемом 25 л.

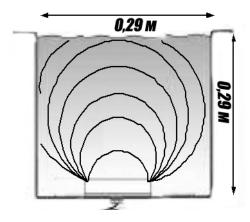


Рис. 4.10. Проекция распространение ультразвуковых волн от 1 датчика в каверне емкостью 25 л

При необходимости увеличения объема обрабатываемой воды, в каверну помещают батарею датчиков ультразвуковых колебаний. При этом методе объем обрабатываемой воды увеличивается (рис. 4.11).

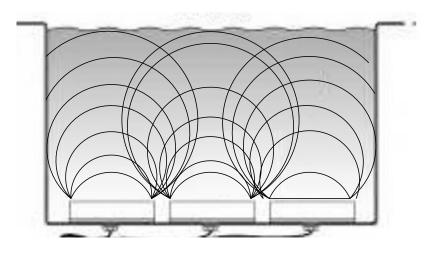


Рис. 4.11. Проекция распространения ультразвуковых волн в каверне с большим объемом обрабатываемой воды

Так, энергия, необходимая для перевода 1 м<sup>3</sup> воды в метастабильное состояние, составляет 360 Вт.

Колебание от одного УЗ датчика описывается формулой (4.16). С учетом того, что  $\Delta \omega << \omega$ , сложим выражения для n источников колебаний:

$$\begin{cases} y_1 = A\sin w(t - \frac{x}{c}) \\ y_2 = A\sin(w + \Delta\omega_2)(t - \frac{x}{c}) \\ y_n = A\sin(w + \omega_n)(t - \frac{x}{c}) \end{cases}$$

$$(4.16)$$

Результирующее колебание y можно рассматривать как гармоническое колебание с частотой  $\omega$  и амплитудой:

$$\tilde{A} = nA \tag{4.17}$$

Тогда интенсивность результирующего колебания:

$$I = \frac{1}{2}\rho n^2 A^2 \omega^2 c \tag{4.18}$$

Интенсивность ультразвука пропорциональна квадрату амплитуды (формула (4.18)). Энергия 1 ультразвукового датчика 9 Вт, для введения энергии равной 360 Вт, необходимо использовать n датчиков. С учетом формул (4.18) и (4.13), находим, что количество датчиков n = 7.

Время оптимального воздействия ультразвуковых колебаний определялось по прочности цементного камня (Вольский ПЦ-400Д20), затворенного на основе водопроводной воды и воды, подвергшейся воздействию ультразвуковых колебаний 1...6 часов [125].

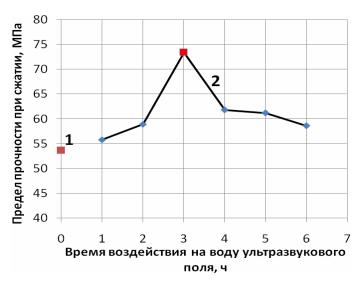


Рис. 4.12. Предел прочности при сжатии цементного камня в возрасте 28 сут: 1 — на основе водопроводной воды; 2 — на основе воды, подвергшейся воздействию ультразвукового поля в течение определенного времени

Как видно, из рис. 4.12 максимальная прочность достигается при трех часовом воздействии ультразвуковых колебаний. Это время является оптимальным для перевода воду в метастабильное состояние. Дальнейшее воздействие ультразвуковых колебаний приводит к снижению прочности цементного камня. Таким образом, экспериментально найдено оптимальное время перевода воды в метастабильное состояние.

### 5. ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ПОЛЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ

### 5.1. Энергия ультразвуковой волны

«...Так, ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте» М.В. Ломоносов

Закон сохранения энергии гласит, что энергию нельзя создать или разрушить, ее можно только преобразовать из одной формы в другую.

В этой главе рассматривается введение энергии ультразвукового поля в воду затворения цементных дисперсных систем. Для того чтобы рассчитать энергию, несущую УЗ колебаниями, необходимо рассмотреть физику этого процесса.

Отличительная особенность волнового движения звуковой волны — перенос энергии в положительном направлении координаты x. Причем в процессе колебаний энергия периодически — с периодом T/2 — переходит из потенциальной (из области сжатия) в кинематическую (при движении частиц и образовании зоны разряжения).

Поскольку частица колеблется около своего положения равновесия, то в классическом волновом процессе имеет место перенос энергии без переноса вещества (т.е. частиц среды). Процесс перенос энергии звука сложный и нестандартный. Это связано с колебаниями среды относительно своих положений равновесия, а также со смещением всей массы вещества среды в направлении распространения. Рассматривая физическую сущность процесса переноса энергии звуковой волной, то нужно отметить, что это продольное колебание материальных частиц относительно своих положений равновесия [43].

Если плотность среды, в которой распространяется волна, обозначить р, то кинетическая энергия в единице объема будет:

$$E_{k} = \frac{1}{2}\rho\omega^{2}A^{2}\cos^{2}\omega(t - \frac{x}{c}),$$
 (5.1)

Потенциальная энергия выражается той же величиной, что и кинетическая энергия. Поэтому полная энергия звуковой волны:

$$E_{\text{полн}} = E_k + E_n = \rho \omega^2 A^2 \cos^2 \omega (t - \frac{x}{c}). \tag{5.2}$$

С учетом параметров УЗ устройства, среды распространения волн и объёма ёмкости ( $\rho = 1000 \text{ кг/м}^3$ ; t = 10800 c; x = 0.292 m; c = 1447.6 m/c (при

t=10 °C); f=125000 Гц;  $A=c/\omega$ ;  $\omega=2\pi f$ ) рассчитаем полную энергию УЗ волны  $E_{\text{полн}}$ :

$$E_{\text{полн}}$$
=1000·(2 $\pi$ ·125000)²·(1447,6/2 $\pi$ ·125000)²· $\cos^2 2\pi$ ·125000(10800–0,292/1447,6)=1884733856 Дж=1358 к Дж/моль=14 эВ.

Введение ультразвуковой энергии в воду способствует изменению ее внутренней энергии, которая сохраняется в молекулярной структуре вещества (рис. 5.1).

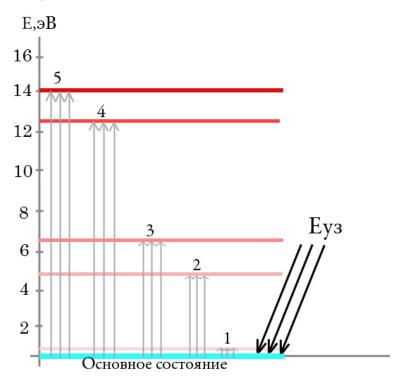


Рис. 5.1. Минимальная энергия, необходимая для осуществления основных элементарных процессов: 1 — энергия водородной связи 0,21 эВ (21 кДж/моль); 2 — энергия химической связи 4,72 эВ (456 кДж/моль); 3 — энергия электронно-возбужденного состояния 6,5 эВ (627 кДж/моль); 4 — энергия ионизации 12,6 эВ (1215 кДж/моль); 5 — энергия УЗ колебаний 14 эВ (1424 кДж/моль)

Рассмотрим внутреннюю энергию молекул воды в классическом представлении.

Внутренняя энергия молекул воды состоит из кинетической и потенциальной энергии. Средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну степень свободы, определяется значением мгновенной температуры:

$$T(t) = \frac{1}{3Nk_B} \sum_{i=1}^{N} m_i v_i^2$$
 (5.3)

где  $k_{B}$  – постоянная Больцмана.

Возрастание кинетической энергии молекул подтверждается незначительным возрастанием температуры воды (на 1-2 °C), что обусловлено малой интенсивностью УЗ колебаний.

Потенциальная энергия молекулы целиком имеет электромагнитную природу и обычно задается в виде суммы вкладов:

$$U(x) = U_b + U_v + U_{\psi} + U_{\omega} + U_{LJ} + U_{el} + U_{hb}, \tag{5.4}$$

где слагаемые отвечают следующим типам взаимодействий:  $U_b$  – химическим связям;  $U_v$  – валентным углам;  $U_\psi$  – торсионным углам;  $U_{o}$  – плоским группам;  $U_{LJ}$  – ван-дер-ваальсовым контактам;  $U_{el}$  – электростатике;  $U_{hb}$  – водородным связям.

Эти вклады имеют различный функциональный вид. Валентные длины поддерживаются за счет потенциала

$$U_b = \frac{1}{2} \sum_b K_b (r - b_0)^2, \qquad (5.5)$$

где суммирование проводится по всем химическим связям;  $b_0$  – обозначение для равновесных валентных длин; r – текущие длины связей;  $K_b$  – соответствующие силовые константы.

Валентные углы задаются потенциалами

$$U_{\nu} = \frac{1}{2} \sum_{\nu} K_{\nu} (\nu - \nu_0)^2, \qquad (5.6)$$

где  $v_0$  — равновесные значения углов; v — их текущие значения;  $K_v$  — силовые константы.

Энергия торсионных взаимодействий и потенциалов, отвечающих плоским группам, записываются в одинаковом виде:

$$U_{\Phi} = \sum_{\Phi} K_{\Phi} [\cos(n\Phi - \delta) + 1], \tag{5.7}$$

где n — кратность торсионного барьера;  $\delta$  — сдвиг фазы; константы  $K_{\Phi}$  определяют высоты потенциальных барьеров двугранных углов  $\Phi$ .

Ван-дер-ваальсовые взаимодействия атомов, разделенных тремя и более валентными связями, описываются потенциалами Леннард-Джонса:

$$U_{LJ} = \sum_{ij} \left[ \frac{A}{r_{ij}^{12}} - \frac{B}{r_{ij}^{6}} \right]. \tag{5.8}$$

Параметры потенциала A и B зависят от типов атомов i и j, участвующих во взаимодействии;  $r_{ij}$  – расстояние между этими атомами.

Электростатические взаимодействия задаются кулоновским потенциалом

$$U_{el} = \sum \frac{q_i q_j}{\varepsilon r_{ii}}, \tag{5.9}$$

где  $q_i,\ q_j$  — парциальные заряды на атомах;  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды.

Водородные связи возникают и исчезают в процессе движения атомов между теми из них, которые имеют соответствующий статус. Функциональный вид потенциала водородной связи похож на кулоновский потенциал.

При воздействии внешних физических факторов большинство химических процессов начинается при поглощении вводимой энергии. Это приводит к переходу электронов его атомов или молекул на более высокий энергетический уровень — иначе говоря, к переходу их в возбужденное состояние (см. рис. 5.1).

Поглощение энергии УЗ волны приводит к различным химическим превращениям. Рассмотрим наиболее важные из них.

## 5.2. Влияние ультразвукового поля на физико-химические свойства воды

На протяжении многих лет вода является объектом пристального изучения. Ее важная роль и широкое распространение известны давно. Устойчивый интерес к изучению свойств воды вызван большим числом необычных свойств и обилием необъясненных фактов в ее поведении в различных условиях [11, 254].

Наряду с хорошо известными аномалиями воды, такими как тепловое расширение, вязкость и теплопроводность, в последние годы обнаружены совершенно новые, ранее никогда не предсказывавшиеся свойства воды. Во-первых, очень высокая способность паров воды растворять при  $400\,^{\circ}$ С такие практически нерастворимые при нормальных условиях вещества, как  $Al_2O_3$ ,  $CaCO_3$  и др., во-вторых, повышение предельных концентраций многих неорганических веществ в водных растворах, набухание клеток и протоплазмы и изменение объемов смешения водных растворов и, наконец, изменение во времени спектра ядерного магнитного резонанса воды, уже достигшей постоянной температуры [254].

Необычные свойства воды объясняются особенностью ее строения. Предполагается, что вода состоит из сложных молекулярных ассоциатов  $(H_2O)_n$ , среди которых содержатся простые молекулы  $H_2O$  (гидроли). Результаты попыток определения числа гидролей в воде противоречивы: по одним данным при 0, 100, 250 °C оно составляет соответственно 25, 40 и 90 %; по другим – менее 1 % (при обычной температуре) [147].

Причина плотностной аномалии воды точно не установлена. Существует предположение, что при 0 °C вода в значительной части состоит из  $(H_2O)_3$ , а при нагревании ее до +4 °C утроенные молекулы переходят в  $(H_2O)_2$ , что сопровождается увеличением плотности. Разрушение ассоциатов  $(H_2O)_n$  связывают с разрушением и деформацией водородных связей при плавлении льда, при этом происходит уменьшение пустот про-

странства между молекулами воды. При дальнейшем нагревании начинают преобладать  $H_2O$  молекулы, плотность постепенно увеличивается.

Известно, что акустические колебания способствуют увеличению плотности воды [46]. Нами проведено исследование изменения плотности воды на установке, представляющей собой два сообщающих сосуда, в одном из которых находился датчик ультразвуковых колебаний, а другой сосуд — представлял собой капилляр со шкалой делений. Воздействие ультразвуковых колебаний в течение 3 часов приводит к возрастанию уровня воды в капилляре, а после 3 часов воздействия процесс стабилизируется (рис. 5.2). Проведенный эксперимент свидетельствует, что изменение плотности воды происходит в первые три часа воздействия и наибольшее значение отклонения от первоначальной величины происходит через 3 часа. Установлено, что после 3 часового введения энергии УЗ волн, плотность воды возрастает на 0,01 %.

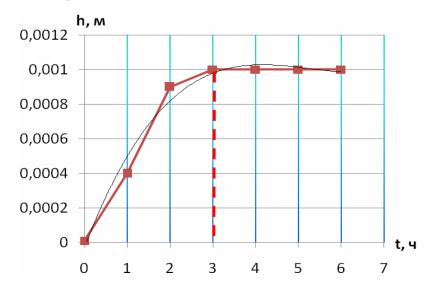


Рис. 5.2. Кинетика изменение высоты столба воды в капилляре при воздействии ультразвуковых колебаний

Математическую зависимость изменения плотности воды при воздействии ультразвуковых колебаний с течением времени можно представить в виде полинома:

$$\rho(t) = 0.000008t^{3} - 0.0001t^{2} + 0.0006t - 0.00002.$$
 (5.10)

Используя выше предложенную модель о разрыве ассоциатов воды при воздействии температуры, можно предположить, что рост высоты столба воды в капилляре при воздействии ультразвуковых колебаний на воду в сосуде, является следствием разрыва молекулярных ассоциатов  $(H_2O)_n$  и увеличением плотности воды.

Известно несколько моделей структуры чистой воды, начиная с простейших ассоциатов, льдоподобной модели и желеподобными массами, свойственными полипептидам и полинуклеотидам, – бесконечно и беспо-

рядочно разветвленный гель с быстро возникающими и исчезающими водородными связями [66, 73, 114, 197, 223]. Выбор определенной модели жидкой воды зависит от изучаемых свойств. Каждая модель передает те или иные характерные особенности ее структуры, но не может претендовать как единственно правильная.

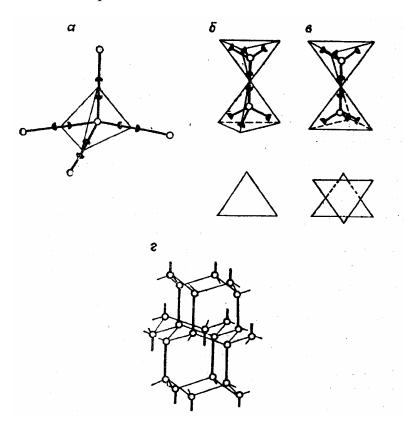


Рис. 5.3. Элементы структуры жидкой воды: а — элементарный водный тетраэдр (светлые кружки — атомы кислорода, черные половинки — возможные положения протонов на водородной связи); б — зеркальносимметричное расположение тетраэдров; в — центральносимметричное расположение; г — расположение кислородных центров в структуре обычного льда

Большему количеству экспериментальных данных отвечает льдоподобная модель О. Я. Самойлова. Согласно этой модели, ближняя упорядоченность расположения молекул, свойственная воде, представляет собой нарушенный тепловым движением льдоподобный тетраэдрический каркас, пустоты которого частично заполнены молекулами воды. При этом молекулы воды, находящиеся в пустотах льдоподобного каркаса, имеют иную энергию, чем молекулы воды в его узлах. Для структуры воды характерно тетраэдрическое окружение ее молекул (рис. 5.3). Три соседа каждой молекулы в жидкой воде расположены в одном слое и находятся на большем от нее расстоянии (0,294 нм), чем четвертая молекула из соседнего слоя (0,276 нм). Каждая молекула воды в составе льдоподобного каркаса образует одну зеркальносимметричную (прочную) и три центральносим-

метричных (менее прочных) связи. Первая относится к связи между молекулами воды данного слоя и соседних слоев, остальные – к связям между молекулами воды одного слоя. Поэтому четвертая часть всех связей – зеркальносимметричные, а три четверти центральносимметричные [33]. Представления о тетраэдрическом окружении молекул воды привели к выводу о высокой ажурности ее строения и наличии в ней пустот, размеры которых равны или превышают размеры молекул воды.

Существующие на сегодняшний день различные теории и модели, объясняющие структуру и свойства воды, опираются на представление о водородных связях как основном факторе, определяющем образование структурированных агломератов.

В жидком состоянии вода характеризуется значительными силами межмолекулярного взаимодействия за счет водородных связей, которые образуют пространственную сетку [56, 161, 256]. Водородная связь обусловлена способностью атома водорода, соединенного с электроотрицательным элементом, образовывать дополнительную связь с электроотрицательным атомом другой молекулы. Отличительная черта водородной связи – сравнительно низкая ее энергия, она почти на порядок ниже энергии химической связи и занимает промежуточное положение между химическими связями и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, которые удерживают молекулы в твердой или жидкой фазе (рис. 5.4).

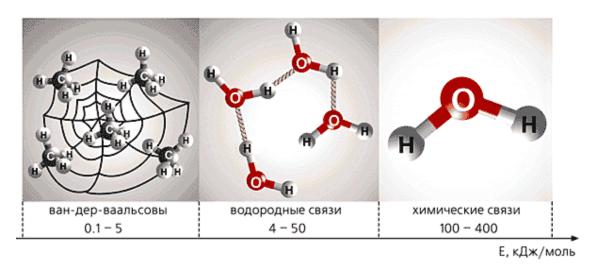


Рис. 5.4. Энергия трех типов связи

В молекуле воды энергия химической связи H-O составляет 456 кДж/моль (4,72 эВ), а энергия водородной связи H...O 21 кДж/моль (0,21 эВ).

Первую научную трактовку водородной связи дали в 1920 году В. Латимер и В. Родебуш [161]. Причину особых физических и химических свойств воды авторы объясняли наличием водородной связи, сущность которой состоит во взаимодействии атома водорода одной молекулы с

электронной парой атома кислорода другой молекулы. При этом атом водорода становится одновременно связанным с двумя атомами кислорода ковалентной и водородной связью. За все последующее время вплоть до наших дней не изменился принципиальный подход к трактовке водородной связи.

Введение энергии УЗ поля равной 14 эВ способствует разрыву водородных связей. Так проведено исследование изменения диэлектрической проницаемости дистиллированной воды (с помощью **цифрового прибора Е7-14**) после воздействия на нее ультразвуковых колебаний в течение 3 ч. Для дистиллированной воды, не подвергающейся внешнему воздействию,  $\varepsilon = 80$ , а для воды, обработанной ультразвуком,  $\varepsilon = 87$ . Измерения проводились через 30 мин после воздействия УЗ колебаний. Вводимая энергия УЗ поля приводит к возрастанию диэлектрической проницаемости дистиллированной воды на 9 % [84].

Диэлектрическая проницаемость є характеризует силу взаимодействия между зарядами в воде. Образование водородной связи, учитывая только электростатическое взаимодействие, описывается формулой

$$F = \frac{Q_1 \cdot Q_2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r^2},\tag{5.11}$$

где F — сила, с которой заряд 1 действует на заряд 2;  $Q_1$ ,  $Q_2$  — величины зарядов, взятые по абсолютной величине;  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды; r — расстояние между зарядами;  $\varepsilon_0 \approx 8.854187817 \cdot 10^{-12} \, \Phi/\text{м}$  электрическая постоянная.

Увеличение диэлектрической проницаемости воды, согласно (5.11), уменьшает электростатическую силу притяжения между молекулами, следовательно, ослабляет водородную связь.

Важной проблемой является оценка энергии, необходимой для изменения структуры воды. Однако часто отмечают, что разрыв водородных связей является обязательной предпосылкой изменения структуры воды. Однако имеется ряд веских соображений, прежде всего в работах И. Поила [284], свидетельствующих о необязательном разрыве водородных связей. Структурные изменения под влиянием различных внешних воздействий – температуры, давления, магнитных полей – определяются также величиной изгиба водородных связей (изменением угла между линией, соединяющей центры ближайших молекул воды, и направлением связи О-Н одной из этих молекул) [70,75]. Энергия, необходимая для изгиба водородных связей, неизмеримо меньше энергии их разрыва. Кроме того, одновременная деформация угла и длины связи молекул энергетически более выгодна, чем деформация только угла или только длины связи [67]. Таким образом, наряду с разрывом водородных связей происходит и деформация угла молекул, что также приводит к изменению структуры воды.

### 5.3. Диссоциация молекул воды в ультразвуковом поле

Вода состоит не только из одних молекул. Дело в том, что молекула воды может диссоциировать (расщепляться) на заряженный положительно ион водорода  $H^+$  и на заряженный отрицательно гидроксильный ион  $OH^-$  [11].

Уравнение диссоциации воды можно выразить следующим образом:

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$$
 (5.12)

При равенстве концентрации ионов  $H^+$  и  $OH^-$  (в чистой воде) концентрация каждого из них составляет:

$$[H^{+}] = [OH^{-}] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$
 (5.13)

При повышении температуры степень диссоциации воды возрастает, это вызывает возрастание концентрации ионов  $H^+$  и OH, увеличение ионного произведения  $K_w$ , уменьшение рН (табл. 3.1). При понижении температуры, равновесие диссоциации молекул воды смещается в сторону образования недиссоциированных молекул, степень диссоциации уменьшается, увеличивается рН [197].

Таблица 5.1 Диссоциация молекул воды в зависимости от температуры

t, °C	0	50		
$K_w$	$1,139\cdot 10^{-15}$	5,474·10 <sup>-14</sup>		
Концентрация $H^+$ и $OH$	3,38·10 <sup>-8</sup>	2,339·10 <sup>-7</sup>		
pН	7,972	6,631		

Если молекула воды приобретает достаточно большое количество энергии (4,72 >B), то может произойти разрыв какой-либо химической связи с образованием двух молекулярных осколков. Хотя вода в целом в химическом отношении инертна, наличие ионов  $H^+$  и  $OH^-$  делает ее чрезвычайно активной.

В работе [129] предполагается, что энергия, выделяющаяся в парогазовой смеси внутри кавитационного пузырька в водных растворах при воздействии ультразвуковых колебаний, приводит к возбуждению и расщеплению молекул воды на радикалы H и OH, а также ионизации молекул с образованием гидратированных электронов  $e_{aq}$ , т.е. электронов с присоединенными к ним нейтральными молекулами воды. Отмечено, что состав конечных продуктов ультразвукового разложения воды существенно зависит от природы растворенного в воде газов;  $HO_2$ ,  $O_2$ , OH,  $O_2$ 0 при наличии кислорода;  $O_2$ 0 наличии водорода.

Проведенное нами исследование влияния низкоэнергетических ультразвуковых колебаний на рН воды (с помощью **рН-метр-милливольтметр-термометр рН-150**) показало, что вводимой энергии УЗ поля (14 эВ) достаточно для разрыва химических связей (рис. 5.5). Через 6 часов ультра-

звукового воздействия рН воды составило 7,72. Дальнейшее воздействие, как показал эксперимент, не приводит к изменению числа ионов в воде.

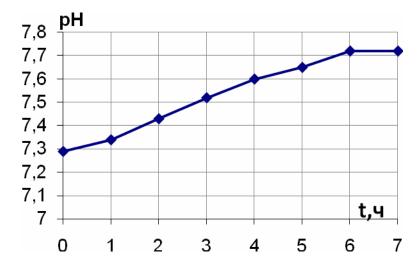


Рис. 5.5. Зависимость рН воды от времени обработки ее УЗ колебаниями

Образовавшиеся радикалы и ионы, как известно, являются вполне устойчивыми частицами, и при отсутствии в системе веществ, способных с ними реагировать, могут существовать весьма долго. Возбужденные же молекулы, в том числе и  $H_2O$ , сами по себе неустойчивы, и через малый промежуток времени спонтанно возвращаются в исходное состояние, выделяя избыточную энергию либо в виде кванта излучения, либо рассеивая ее в виде колебательной энергии.

Авторы [132] обнаружили, что вблизи порога кавитации поток сонолюминисценции и скорость звукохимических реакций не стремится к нулю, а к некоторым малым величинам, а при достижении порога кавитации наблюдается их заметный скачок [130, 202].

# 5.4. Ультразвуковой метод снижения жесткости воды и образования центров кристализации

Как известно, природные воды содержат в основном ионы кальция и магния и незначительное количество других ионов. В воде эти ионы могут быть связаны с различными анионами  $(HCO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-, CO_3^{2-}$  и др.). Общую жесткость воды определяют, как сумму карбонатной (временной) и некарбонатной (постоянной) жесткости. Карбонатная жесткость обусловлена присутствием солей гидрокарбонатов кальция и магния. Некарбонатная жесткость связана с присутствием в воде кальция и магния в виде солей серной, соляной и азотной кислот (при кипячении не устраняется).

При нагревании жёсткость воды, вызванная присутствием гидрокарбонатов кальция и магния, устраняется:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 \downarrow +CO_2 + H_2O,$$
 (5.14)

$$Mg(HCO_3)_2 \rightarrow MgCO_3 \downarrow +CO_2 + H_2O$$
. (5.15)

К наиболее распространенным методам умягчения воды относят: химический метод ионного обмена кальция и магния; использование мембранных фильтров; термические, реагентные, диализные и комбинированные. Их выбор определяется химическим составом воды, требуемой степенью умягчения и технико-экономическими показателями [219].

В настоящее время существует несколько технологий, уменьшающих скорость накипеобразования в теплообменном оборудовании. К их числу относятся магнитная, электромагнитная и ультразвуковая обработка воды. В основу этих технологий положены различные физические принципы воздействия на образующийся слой накипи и процесс ее формирования, но все они способствуют кристаллизации солей жесткости в толще воды и препятствуют достижению кристаллами размеров, необходимых для образования осадка. При озвучивании воды ультразвуком достаточной интенсивности происходит разрушение, раскалывание образующихся в нагреваемой воде кристаллов солей жесткости [46].

Проведено исследование влияния УЗ колебаний с интенсивностью ниже порога кавитации на общую жесткость воды. Воздействие ультразвуковых колебаний приводит к снижению общей жесткости воды. Общая жесткость водопроводной воды, исследованная комплексометрическим методом, составила 3 ммоль-экв/л. После воздействия ультразвуковых колебаний, жесткость воды уменьшилась до 1,5 ммоль-экв/л. Снижение общей жесткости воды составило 50 %.

В частности, была определена карбонатная жесткость водопроводной воды и воды, обработанной ультразвуковыми колебаниями. Для водопроводной воды карбонатная жесткость составила  $\mathbb{K}_{\kappa}=1,9$  ммоль-экв/л. После воздействия ультразвуковых колебаний жесткость снизилась до  $\mathbb{K}_{\kappa}=1,8$  ммоль-экв/л.

В [147] предполагается, что причина возможности существования пересыщенных растворов заключается в трудности первоначального возникновения центров кристаллизации, т.е. мельчайших зародышевых кристаллов. Так как кристалл характеризуется строго определенным расположением образующих его частиц, для возникновения центра кристаллизации необходимо, чтобы беспорядочно движущиеся частицы растворенного вещества сгруппировались в какой-то точке раствора именно таким образом, как это характерно для данного кристалла. Подобная закономерная группировка для разных веществ осуществима с разной степенью легкости, и в отдельных случаях может пройти очень много времени, прежде чем она возникнет самопроизвольно. При внесении в пересыщенный раствор кристалла он становится центром, от которого кристаллизация распространяется по всей массе раствора.

Ультразвуковое поле способствует образованию кристаллических микрозародышей в водных растворах, количество которых значительно больше, а размер меньше, чем при отсутствии предварительной обработки воды. Микрозародыши кристаллов, находясь в пересыщенном растворе, превращаются в центры кристаллизации. Это сокращается латентный период кристаллизации при твердении цемента, т.е. твердая фаза выделяется раньше.

Фундаментальными понятиями, применяемыми при описании процесса кристаллизации, является растворимость.

### 5.5. Активизация растворяющей способности воды

В отличие от большинства других жидкостей вода является идеальным растворителем для диссоцирующих веществ.

В молекуле воды положительные и отрицательные заряды распределены неравномерно, асимметрично (рис. 5.6). Такое расположение зарядов создает полярность молекулы. Хотя молекула воды нейтральна, но в силу своей полярности она ориентируется в пространстве с учетом тяготения своего отрицательно заряженного полюса к положительному заряду и положительно заряженного полюса к отрицательному заряду.

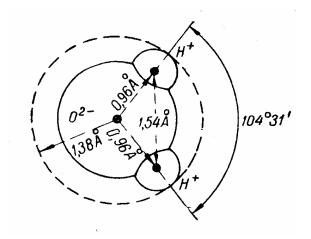


Рис. 5.6. Молекула воды и ее размеры

Внутри молекулы воды это разделение зарядов по сравнению с разделением зарядов у других веществ очень велико. Это явление называют дипольным моментом. Эти свойства молекул воды (называемые также диэлектрической проницаемостью, которая у  $H_2O$  очень велика) имеют очень большое значение, например в процессах растворения различных веществ.

Многостороннее по своему характеру влияние растворителя в первом приближении можно схематически свести к двум аспектам. С одной стороны, полярный растворитель, т.е. жидкость с высокой диэлектрической

проницаемостью, чисто физически снижает кулоновское взаимодействие зарядов. С другой стороны, молекула воды может стабилизировать ионы любого заряда за счет дипольных взаимодействий, образования водородных связей и комплексов разного типа (эффект сольватации). Известно, что эффекты сольватации приводят к значительному экранированию заряда иона молекулами растворителя и частичной делокализации заряда, распределению его между ионом и сольватной оболочкой [58].

Растворяющая способность воды, т.е. ослабление сил притяжения между ионами, зависит от диэлектрической проницаемости растворителя. Пользуясь основным законом электростатики (формула (5.4)), можно произвести ориентировочный подсчет энергии взаимодействия между ионами в водном растворе. Например, для ионов Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>, радиусы которых соответственно равны 0,98 Å и 1,81 Å, получаем:

$$F = \frac{Q_1 \cdot Q_2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r^2} = 10,3 \cdot 10^{-21} \text{Дж}.$$
 (5.16)

Средняя энергия теплового движения частиц равна:

$$E = \frac{3}{2}kT, (5.17)$$

где T – абсолютная температура; k – постоянная величина (1,38·10<sup>-16</sup> эрг/град). Принимая температуру равной +20 °C, получаем  $E=6,1\cdot10^{-21}$  Дж. Сопоставление этого значения с найденным выше показывает, что оба они являются величинами одного порядка.

Таким образом, растворяющая способность воды при одной и той же температуре, но с разными диэлектрическими проницаемостями, будет отличаться. Как уже было отмечено, ультразвуковые колебания способствуют возрастанию диэлектрической проницаемости воды. Это приводит к уменьшению энергии взаимодействия между ионами и возрастанию растворяющей способности воды.

Кристаллы большинства солей образованы ионами, процесс растворения этих кристаллов может быть связан с первоначальным переходом в раствор не молекул, а отдельных катионов и анионов. Частичное образование молекул является в этом случае вторичным процессом, протекающим уже в растворе.

Проведено исследование содержания ионов Са<sup>2+</sup> в 20 % цементной суспензии на основе водопроводной воды и воды, обработанной ультразвуковыми колебаниями (табл. 5.2). В работе применялся цемент разных производителей. При использовании Вольского ПЦ400-Д20 и воды, подвергшейся ультразвуковым колебаниям, в суспензии отмечается увеличение ионов Са<sup>2+</sup> на 11 % по сравнению с суспензией на основе водопроводной воды. Применение Мордовского ПЦ400-Д20 и предварительной подготовки воды с помощью ультразвукового поля, способствовало увеличению ионов  ${\rm Ca}^{2^+}$  на 13 %. Отметим, что исследование проводилось комплексометрическим методом через 2 часа после приготовления суспензии.

 $\label{eq: Tade} T\,a\,\delta\,\pi\,u\,\mu\,a\ \ \, 5\,.\,2$  Концентрация ионов  $Ca^{2^+}$  в цементной суспензии

	Ионы Ca <sup>2+</sup> , мг/л				
Изготовитель	Вода, обработанная	Водопроводная вода			
	ультразвуком				
Вольский цемент М400Д20	1228,1	1118,2			
Мордовский цемент М400Д20	681,4	601,2			

Использование воды, подвергшейся ультразвуковым колебаниям, способствует ускорению процесса растворения, гидратации. О чем свидетельствует повышенная концентрация ионов  $\operatorname{Ca}^{2+}$  в цементной суспензии.

Исследовано влияние воды, обработанной ультразвуковыми колебаниями на процесс растворения солей  $CaCO_3$  в воде. Для этого была приготовлена 1% суспензия  $CaCO_3$  с использованием водопроводной и обработанной воды. Через 7 сут были сняты показания pH отфильтрованного раствора  $CaCO_3$ . У раствора на основе водопроводной воды pH = 8, а на основе подготовленной pH = 7,7. По истечению 30 сут. было определено содержание свободной угольной кислоты в растворах с помощью титрования 0,1 H раствором соляной кислоты в присутствии метилоранжа. В растворе на основе водопроводной воды содержание  $CO_2$  составило 22 мг/дм<sup>3</sup>. На основе воды, приготовленной с помощью ультразвуковых колебаний,  $CO_2$  составило  $132 \text{ мг/дм}^3$ .

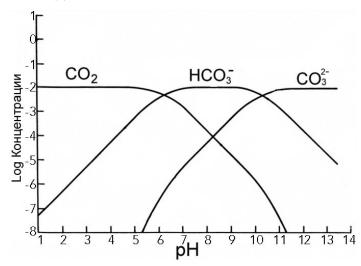


Рис. 5.7. Соотношение между различными формами углекислоты в воде и величиной рН

Исходя из рис. 5.7 и принципа Ле Шателье, при содержании в воде свободной угольной кислоты больше, чем соответствующее состояние

равновесия, часть свободной угольной кислоты будет взаимодействовать с карбонатами кальция. Это переводит его в более растворимый в воде гидрокарбонат кальция:

$$CO_2 + H_2O + CaCO_3 \leftrightarrow Ca(HCO_3)_2$$
. (5.18)

Эта реакция будет продолжаться до установления равновесного состояния, соответствующего изменившимся условиям.

#### 5.6. Метастабильное состояние воды. Релаксационная теория

В результате воздействия ультразвуковых колебаний вода переходит в метастабильное состояние, т.е. состояние неустойчивого равновесия. Примерами МС могут служить перегретая или переохлажденная жидкость и переохлажденный (пересыщенный) пар. Возникновению МС связывают с внешним температурным или полевым воздействием.

Например, на рис. 5.8 представлена полная диаграмма состояния воды (1 атм = 0,1 МПа). Римскими цифрами на ней обозначены области устойчивости различных видов льда. Кроме обычного льда могут быть получены другие его разновидности. Для плотностей этих льдов даются следующие значения: 0.92(I), 1.18(II), 1.15(III), 1.26(V), 1.34(VI), 1.51(VII).

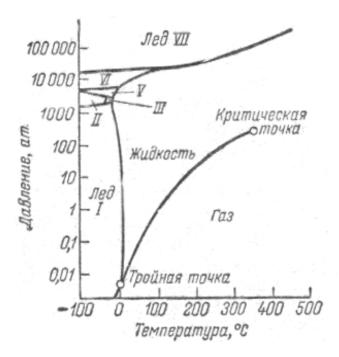


Рис. 5.8. Полная диаграмма состояния воды

Особые (метастабильные) формы льда существуют и при очень низких температурах. Так резким охлаждением водяного пара ниже –124 °C может быть получен «стеклянный» лед, характеризующийся беспорядочным относительным расположением отдельных молекул воды, т.е. отсутствием

определенной кристаллической структуры. Сообщалось также, что при температурах ниже -173 °C под давлением порядка  $10^{-3}$  мм рт.ст. был получен лед с плотностью 2,3 г/см<sup>3</sup> (1 мм рт.ст. = 133,3 Па) [147].

При небольшом отклонении системы от равновесия она неустойчива и переходит в состояние с абсолютным минимумом термодинамического потенциала, которое устойчиво по отношению к конечным отклонениям значений физических параметров от равновесных. Хотя МС в известных пределах устойчиво, однако система при взаимодействии с окружающей средой проходит ряд псевдоустойчивых состояний по пути достижения состояния термодинамического равновесия.

В процессе экспериментальных исследований были выявлены следующие физико-химические особенности состояния воды:

- после прекращения 3-х часового воздействия ультразвуковых колебаний на воду, система находится в метастабильном состоянии, характеризующемся аномальными значениями физико-химических параметров (диэлектрическая проницаемость, поверхностное натяжение, плотность воды);
- в химических реакциях с участием MC воды происходят необратимые физико-химические изменения;
- измененное состояние воды влияет на скорость и направление химических реакций.

Чем дальше от состояния равновесия сдвинуты термодинамические потенциалы, тем сильнее отклик воды на указанное воздействие, тем выше степень её метастабильности, тем больше скорость изменения физико-химических параметров в процессе последующей релаксации [155].

Как известно, все равновесные процессы можно описать с помощью термодинамических потенциалов. В зависимости от выбранных независимых переменных в качестве термодинамических потенциалов используют следующие функции: удельную внутреннюю энергию  $u(\rho,s)$ , свободную энергию f(p,T), энтальпию  $h(\rho,s)$  и термодинамический потенциал Гиббса g(p,T).

Для того чтобы количественно охарактеризовать кинетику неравновесных процессов, вводят набор некоторых дополнительных параметров  $\xi_i$  [120]. Таким образом, неравновесные значения термодинамических потенциалов имеют вид обычных независимых переменных и параметра неравновесности:

$$u(\rho, s, \xi); f(p, T, \xi); h(\rho, s, \xi); g(p, T, \xi).$$

Если система вновь придет к равновесному состоянию, то параметр  $\xi$  примет свое равновесное значение и потенциалы возвратятся к потенциальным функциям равновесной термодинамики.

Используя понятия обобщенных сил X и Y и обобщенных координат x и y, любой из термодинамических потенциалов обозначим символом обобщенного термодинамического потенциала  $L(x, y, \xi)$ .

Тогда приращение термодинамических функций в неравновесном процессе выражают формулами:

$$dL(x,y,\xi) = -Xdx - Ydy - \Psi d\Psi, \qquad (5.19)$$

где 
$$X=-\left(\frac{dL}{dx}\right)y,\xi, Y=-\left(\frac{dL}{dy}\right)x,\xi, \Psi=-\left(\frac{dL}{d\xi}\right)x,y$$
 — обобщенные силы;

 $\Psi$  – скорость изменения  $\xi$ ; x, y, z – обобщенные координаты.

Математическая формулировка закона релаксации производной обобщенной силы по независимой переменной x при постоянной другой независимой переменной может быть представлена в виде:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{v} = \frac{\left(\frac{\partial X^{(0)}}{\partial x_{y}}\right)}{1+jm}(1+jmmn), \qquad (5.20)$$

где 
$$n=\frac{\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)^{\infty}}{\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)^{(0)}}; \ m=\omega/\omega_0$$
 – частота звуковой волны, отнесенная к частоте

релаксации.

Формулы релаксационной теории настолько сложны, что непосредственное их применение ограничено небольшим числом простых случаев [140,152].

Исследования времени релаксации воды в МС показали, что после трех часового воздействия ультразвуковых колебаний вода может сохранять свои свойства в течение 24 часов, однако в связи с ее повышенной активностью при взаимодействии с окружающей средой, происходят различные химические процессы, снижающие степень ее эффективности.

Проведено исследование изменения эффективности использования воды в МС в зависимости от времени ее хранения. Оценка эффективности производилась по показателю предела прочности при сжатии образцов цементного камня, приготовленного на основе Мордовского ПЦ400-Д20 при В/Ц = 28,4 %. В качестве воды затворения использовалась:

- 1) водопроводная вода;
- вода в МС;
- 3) вода, хранившаяся 1 час после перевода ее в МС;
- 4) вода, хранившаяся 3 часа после перевода ее в МС.

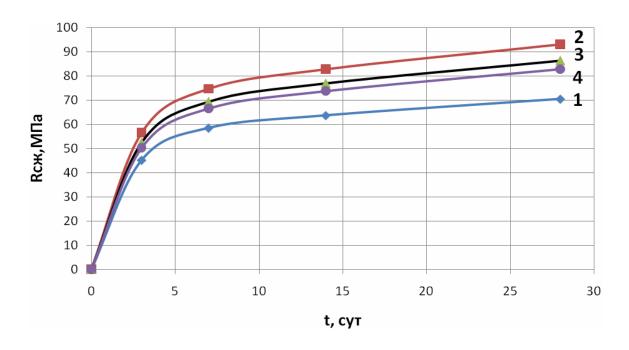


Рис. 5.9. Кинетика набора прочности цементного камня при использовании: 1 – водопроводной воды; – воды в МС; 3 – воды, хранившейся 1 час после перевода ее в МС; 4 – воды, хранившейся 3 часа после перевода ее в МС

В возрасте 28 суток цементный камень на основе водопроводной воды имел  $R_{\rm cж} = 70,5$  МПа сут, а при использовании воды затворения в МС  $R_{\rm cж} = 93$  МПа (рис. 3.9). Если вода, переведенная в МС состоянии хранится 1 час, то  $R_{\rm cж} = 86,4$  МПа, если 3 часа, то  $R_{\rm cж} = 82,8$  МПа. Максимальный прирост прочности цементного камня при использовании воды в МС сразу после ее получения составляет 32 %. Использование воды в МС, хранившейся 1 час, снижает прочность по сравнению с первоначальной на 7 %, а хранившейся 3 часа — на 11 %.

Необходимо отметить, что преимущество УЗ метода перевода воды в МС заключается в направленном изменении реакционной способности воды и ее физико-химических свойств. При этом данный метод является экологически чистым, т.е. не предполагает ввод дополнительных химических веществ. При использовании УЗ поля для перевода воды в МС, вода приобретает некоторый запас внутренней энергии, которая впоследствии изменяет кинетику сложных химических процессов.

# 6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ВОДЫ ЗАТВОРЕНИЯ В МЕТАСТАБИЛЬНОМ СОСТОЯНИИ НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ

# 6.1. Структурообразование цементного камня при использовании воды, находящейся в метастабильном состоянии

Более ста лет назад своей работой [290] Ле Шателье положил начало систематическому изучению как строения минеральных вяжущих, так и вопросов их взаимодействия с водой, то есть гидратации и твердению.

В настоящее время в развитии теории твердения минеральных вяжущих из-за большой сложности происходящих физико-химических процессов выдвигаются различные гипотезы. Основоположниками теории являются А.Ле Шателье, В. Михаэлис и А.А. Байков [272, 290, 292], в исследованиях которых основное внимание уделено кристаллохимии гидратных новообразований, изучению их состава и структуры.

Дальнейшему развитию теории твердения, физико-химическим исследованиям происходящих процессов, термодинамике, кристаллохимии вяжущих веществ и продуктов их гидратации, а также проблемам химизации технологии бетонов посвящены многие работы отечественных и зарубежных исследователей [15, 25, 101, 164, 192, 213, 220].

Ребиндер П.А. и его последователи [179] предложили теорию твердения минеральных веществ, которая является дальнейшим развитием теории А.А. Байкова [292]. Процессы схватывания и твердения Ребиндер рассматривает как развивающуюся во времени совокупность самопроизвольного диспергирования частиц вяжущего, образования тиксотропных коагуляционных структур и создания на их основе кристаллизационной структуры гидратных новообразований путем кристаллизации через раствор. Ребиндер и Сегалова считают, что развитие структуры при выкристаллизовании новообразований осуществляется в два этапа. На первом этапе происходит формирование каркаса кристаллизованной структуры с возникновением контактов между растущими кристаллами новообразований. В течение второго этапа новые кристаллизационные контакты не возникают, а происходит только обрастание уже имеющегося каркаса. Такое обрастание каркаса с одной стороны, приводит к повышению прочности, а, с другой стороны, является причиной появления внутренних напряжений.

Структурообразование в дисперсных системах является результатом самопроизвольно протекающих (термодинамически выгодных) процессов сцепления частиц, приводящих к уменьшению свободной энергии системы. Развитие пространственных сеток (дисперсных структур) лежит в основе способности дисперсной системы становиться материалом с определенными механическими свойствами.

Процессы гидролиза и гидратации клинкерных минералов протекают по всей поверхности контакта их с водой, но распространяются сравнительно на незначительную глубину, например, на 3-5 мкм через 7-28 дней взаимодействия, что в значительной степени зависит от температуры и концентрации окиси кальция в водной среде системы. Вследствие большой плотности и относительно малой реакционной способности зерен цементного клинкера (например, по сравнению с известью) их гидратация начинается с поверхности, медленно и более или менее равномерно распространяясь вглубь зерен. Количество новообразований оказывается, как бы пропорционально действующей поверхности цементных зерен. Однако необходимо учитывать, что при гидратации исходного цемента с водой происходит также физико-химическая диспергация. Она ведет к увеличению поверхности контактирования, а значит к ускорению реакции гидратации и возрастанию прочности сцепления.

В работе [185] проводилась ультразвуковая активация цементного теста, при этом высокая степень гидратации дает ультразвуковая активация трехкальциевого алюмината и особенно  $C_4AF$  с выпадением из растворов кубических и гексанальных (кристаллических) гидроалюминатов кальция  $(C_3AH_6)$  высокой дисперсности, что повышает устойчивость кристаллической структуры, плотность и прочность озвученного камня.

Для изучения влияния воды в метастабильном состоянии на диспергирование цемента было приготовлено две механические смеси, содержащие 1 г цемента, 0,05 г оксиэтилированного алкилфенола (ОП-10) и 100 мл водопроводной воды и воды в метастабильном состоянии. Методом седиментационного анализа через 2 часа определено распределение частиц цемента по их размерам в механической смеси цемента и воды (табл. 6.1). Откуда видно, что в смеси, приготовленной на воде в метастабильном состоянии, размеры частиц цемента с радиусом от 22-26 мкм не обнаруживаются, при этом увеличивается процентное содержание более мелких частиц, а также частиц размером менее 2 мкм (9,2 %). Анализ полученных данных свидетельствует об ускорении процесса диспергирования частиц цемента в воде, находящейся в метастабильном состоянии.

Таблица 6.1 Размеры и содержание частиц в суспензии на основе водопроводной воды и воды в метастабильном состоянии

Средний радиус частиц, мкм	2	6	10	14	18	22	26
Содержание частиц в воде, обработанной ультразвуковым полем, %	2	7,2	15,2	31,2	35,2	1	-
Содержание частиц в водопроводной воде, %	1,6	3,2	10,8	13,2	22	25,2	24

Для достижения наиболее плотной упаковки частиц, т.е. реализации максимального числа контактов в структуре и предотвращения возникновения высоких внутренних напряжений, широко применяют вибрационные воздействия. Вместе с тем для ослабления сцепления частиц используют добавки различных ПАВ, которые адсорбируясь на поверхности частиц, снижают прочность контактов в коагуляционных структурах и препятствуют на определенных этапах развитию фазовых контактов.

Энергия сцепления в коагуляционном контакте [277]:

$$U_k \approx \frac{A^* \cdot r}{12 \cdot h_0},\tag{6.1}$$

где r — радиус кривизны поверхности частиц в месте их соприкосновения;  $h_0$  — равновесный зазор между частицами;  $A^*$  — сложная константа Гамакера, которая описывает взаимодействие частиц в среде и имеет размерность энергии.

Сложная константа Гамакера в зависимости от поверхностного натяжения жидкости  $\sigma$  имеет вид:

$$A^* = 24\sigma\pi b^2, \tag{6.2}$$

где b – эффективное межмолекулярное расстояние.

Зависимость сложной константы Гамакера от диэлектрической проницаемости взаимодействующих сред:

$$A^* = \frac{3\hbar}{16\pi} \int_0^\alpha \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} d\xi$$
 (6.3)

где  $\hbar$  — постоянная Планка;  $\epsilon_2$  — диэлектрическая проницаемость воды;  $\epsilon_1$  — диэлектрическая проницаемость твердой фазы.

Так как различные грани кристалла имеют разные поверхностные натяжения [201], в работе [214] отмечается, что адсорбируясь на гранях с большим поверхностным натяжением, ПАВ могут уравнять поверхностные натяжения. Это способствует равновесным условиям образования кристаллов, т.е. при этом разрастаются в соответствии с принципом Гиббса-Кюри-Вульфа те грани, на которых вследствие адсорбции поверхностно-активных веществ, свободная поверхностная энергия снижена.

Проведенное исследование по определению поверхностного натяжения водного 0,05 % раствора ОП-10 на границе раздела раствор-воздух (раствор готовился на водопроводной воде и воде, подвергшейся акустическим колебаниям). Применение активированной ультразвуковыми колебаниями воды снижает поверхностное натяжение с 43,20 до 36,22 мН/м, что составляет 19,3 %.

Снижение поверхностного натяжения и возрастание диэлектрической проницаемости воды в МС (формула (6.1)) способствует улучшению

смачиваемости поверхности зерен цементного клинкера. Молекулы воды, находясь при этом в возбужденном состоянии, ускоряют процесс гидратации частиц цемента.

Авторы работы [185] отмечают, что ультразвуковая активация цементного теста способствует гидратации минеральных частиц цемента на максимальную глубину с периодическим разрушением гидратированного слоя и снятием оболочек новообразований, а также способствует ускорению химических реакций гидратации.

## 6.2. Особенности кинетики гидратации цементного раствора на основе метастабильной воды

Для подтверждения ускорения процесса гидратации при использовании метастабильной воды, проведено исследование подвижности цементного раствора состава Ц: $\Pi = 1:3$ , B/Ц = 0,7. В качестве воды затворения использовалась водопроводная вода и вода, подвергшаяся воздействию ультразвуковым колебаниям в течение 3 часов. Для цементно-песчаного раствора (Вольский  $\Pi$ Ц-400Д20), затворенный на основе водопроводной воды, расплыв конуса составил 12,5 см, а на основе метастабильной – 11,6 см.

Четкую картину кинетики гидратации цементного раствора показывают температурные кривые и пластограммы.

Реакции гидратации цементных минералов являются экзотермическими, и взаимодействие цемента с водой сопровождается выделением тепла. Тепловыделение различных портландцементов колеблется в больших пределах в зависимости от состава и тонкости измельчения [36, 102, 124].

Для определения тепловыделения готовили цементно-песчаный раствор состава  $\Pi$ :  $\Pi$  = 1:3,  $\Pi$ :  $\Pi$  = 0,7.  $\Pi$ 0 качестве вяжущего вещества использовался Мордовский цемент M400  $\Pi$ 20.  $\Pi$ 0 качестве воды затворения использовалась вода в  $\Pi$ 0 и водопроводная вода.

Опыты многих исследователей показали, что тепло в смеси портландцемента с водой выделяется ступенчато на протяжении первых суток твердения. На основании данных Лерча, Пауэрса и др., по интенсивности тепловыделения время начального твердения цементного раствора можно разделить на четыре периода (рис. 6.1). К первому периоду взаимодействия цемента с водой можно отнести первый промежуток в 30-40 мин, когда наблюдается сильное выделение тепла с последующим его уменьшением до незначительных значений.

Второй период — период малого тепловыделения, называется индукционным, протекает от 1,5 до 2,5 часов после начала реакции гидратации. Его продолжительность зависит от свойств цемента и содержания гипса.

Третий период, начинающийся через 2,5 часа от момента затворения цемента водой, характеризуется началом схватывания и постепенным

увеличением тепловыделения, достигающим максимума в 3 ч 20 мин. В этот момент обычно отмечается конец схватывания раствора.

Четвертый период наступает после перехода показателя тепловыделения через максимум и характеризуется снижением выделившегося тепла. В это время наблюдается интенсивный рост прочности системы.

Наличие индукционного периода с малым тепловыделением объясняется образованием на клинкерных частичках гелевых оболочек из гидратных соединений, которые почти прекращают доступ воды к непрореагировавшим внутренним зонам зерен вяжущего. Но наличие насыщенного раствора Ca(OH)<sub>2</sub> и других соединений в образовавшемся геле и у непрореагировавшей поверхности цементных частичек создает условия для диффузионного притока воды из межзеренного пространства с пониженной концентрацией раствора. Вследствие этого в гелевых оболочках постепенно нарастает осмотическое давление, приводящее при определенных значениях последнего к их разрыву. При этом возникает возможность прямого доступа воды к обнажившимся свежим поверхностям и ее реакции с цементом. Этот момент является концом индукционного периода малой активности и началом третьего периода со всевозрастающим тепловыделением.

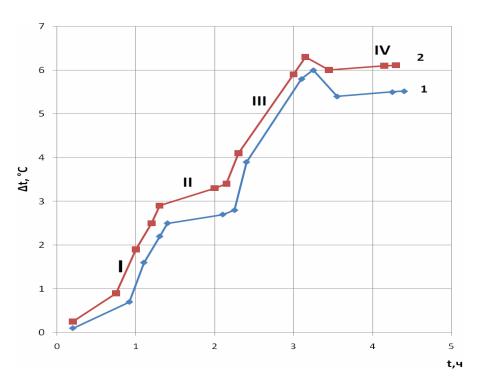


Рис. 6.1. Кривая тепловыделения при начальном твердении цементно-песчаного раствора: 1 — на основе водопроводной воды; 2 — на основе воды в МС

Как видно из рис. 6.1, во всех периодах наиболее интенсивно идет процесс тепловыделения при использовании воды в МС.

Скорость тепловыделения и образование частичек новой твердой фазы при гидратации вяжущих веществ большое влияние оказывает на формирование связанной структуры с образованием «затвердевшего камня».

Быстрое увеличение числа и последующий рост зародышей контактов – кристаллизованных мостиков, соединивших частицы, приводит к качественному изменению структуры: структура превращается в прочную, упругохрупкую (и необратимо разрушающуюся) кристаллизационную структуру. Образование новых фазовых контактов и рост их площади приводит к дальнейшему ее упрочнению. По мере протекания процесса гидратации полуводного гипса пересыщение в системе падает; соответственно снижается вероятность образования фазовых контактов. Поэтому на более поздних стадиях гидратация не сопровождается возникновением новых контактов, а приводит только к росту кристалликов и увеличению прочности ранее образовавшихся контактов.

## 6.3. Влияние воды в метастабильном состояние на структуру цементно-песчаных образцов различного водотвердого состава

Известно, что важнейшей механической характеристикой материала является его прочность R, которая объясняется возникновением в фазовых контактах частиц близкодействующих сил когезии, реализуемых на площадях значительно превышающих по своим линейным размерам элементарную ячейку (сцепление осуществляется при  $10^2 \dots 10^3$  межатомных связях) [277].

Величина R (H/м²) обуславливается совокупностью сил сцепления частиц в местах их контакта, т.е. прочностью  $p_1$  индивидуальных контактов между частицами и их числом на единицу поверхности разрушения  $\chi$  (размерность м⁻²):

$$R \approx \chi \rho_1,$$
 (6.4)

Величина  $\chi$  определяется геометрией системы, прежде всего размерами частиц и плотностью их упаковки. Последняя величина характеризуется пористостью структуры.

В первом приближении можно предположить  $\chi \approx \frac{1}{r^2}$ . Это позволяет оценить возможные значения  $\chi$  в реальных системах.

Так для рассматриваемых систем  $\chi=10^4\text{--}10^8$  контактов на 1 см $^2$ . Из табл. 6.1 следует, что уменьшение размеров частиц приводит к возрастанию числа контактов.

Минимальное значение прочности таких контактов можно оценить как

$$\rho_1 \approx 10^2 e^2 / (b^2 4\pi \epsilon_0) \sim 10^{-7} \,\mathrm{H}\,,$$
(6.5)

где b – характерное межатомное расстояние; e – заряд электрона.

Для исследования влияния воды, обработанной ультразвуковыми колебаниями, образцы цементного теста нормальной густоты затворяли водой в МС и водопроводной водой. В качестве вяжущего использовался Вольский ПЦ400-Д20 при В/Ц = 29,7 %. Полученные данные свидетельствуют о том, что активация воды ускоряет процессы твердения цемента (рис.6.2). Максимальная прочность достигается после 3-х часовой обработки воды затворения ультразвуковым полем. Так, прочность при сжатии контрольного образца в возрасте 28 суток твердения составляла R = 53,6 МПа, а образцов цементного камня, приготовленных на активированной в течение 3-х часов воде затворения, была равна 73,4 МПа. Таким образом, использование воды в МС приводит к увеличению прочности при сжатии на 37 %.

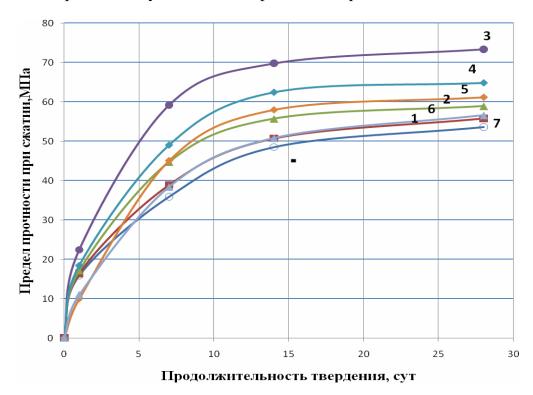


Рис. 6.2. Изменение прочности цементного камня при различном времени воздействия ультразвуковых колебаний на воду затворения: 1-1 час; 2-2 часа; 3-3 часа; 4-4 часа; 5-5 часов; 6-6 часов; 7- водопроводная вода

Проведено исследование кинетики набора прочности растворных образцов составов:  $1 - \text{Ц}:\Pi = 1:1$ , В/Ц = 0,5 и  $2 - \text{Ц}:\Pi = 1:2$ , В/Ц = 0,5. В качестве вяжущего использовался Вольский ПЦ400-Д20. Для затворения раствора применялась водопроводная вода и вода в МС. Твердение происходило в сухих условиях. На рис 6.3 представлено изменение прочности на сжатие растворных образцов при уменьшении отношения Ц:П и использовании воды, обработанной ультразвуковыми колебаниями. Применение воды в МС увеличивает прочность растворных образцов по сравнению с прочностью образцов, затворенных водопроводной водой. Увеличение прочности

рассмотренных составов при использовании активированной воды объясняется уплотнением структуры, снижением пористости и образованием более сильных фазовых контактов между составляющими бетон частицами.

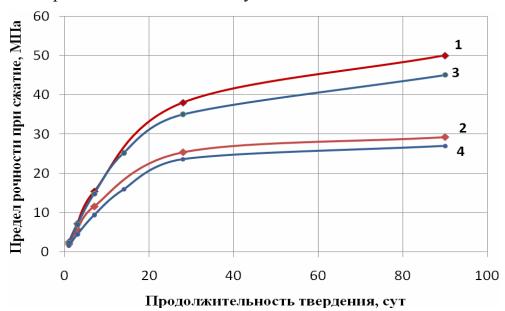


Рис. 6.3. Кинетика набора прочности растворных образцов при B/U=0,5, разном  $U:\Pi$  и воде затворения:  $1-\cos 1$ , метастабильная вода;  $2-\cos 1$ , водопроводная вода;  $3-\cos 2$ , метастабильная вода;  $4-\cos 2$ , водопроводная вода

Исследована зависимость прочности на сжатие растворных образцов составов: 1 состав — Ц: $\Pi$  = 1:3, B/Ц = 0,5; 2 состав — Ц: $\Pi$  = 1:3, B/Ц = 0,6; 3 состав — Ц: $\Pi$  = 1:3, B/Ц = 0,7 при использовании в качестве воды затворения водопроводной воды и воды в МС. В качестве вяжущего использовался Вольский ПЦ400-Д20. Кинетика набора прочности растворных образцов с различным B/Ц имеет общий и достаточно хорошо известный характер и связано с пористостью и водонепроницаемостью, которая зависит от количества воды, а также от способа ее подготовки. Как видно из рис. 6.4, использование воды в МС для затворения растворных образцов значительно повышает их прочность.

Одной из важнейших характеристик качества сформировавшейся структуры является прочность на изгиб.

Проведено исследование влияния воды в метастабильном состоянии на прочность при изгибе образцов состава Ц:П = 1:3 (Вольский ПЦ400-Д20), В/Ц = 0,7 после 28 сут твердения. Так, при использовании водопроводной воды,  $R_{\rm изг}$  = 2,7 МПа, затворение же образцов активированной водой способствует возрастанию прочности на изгиб на 38 % и составляет  $R_{\rm изг}$  = 3,8 МПа.

Полученные данные увеличения прочности цементно-песчаных образцов при использовании воды в МС свидетельствуют о повышении однородности смеси, улучшении структуры цементного камня.

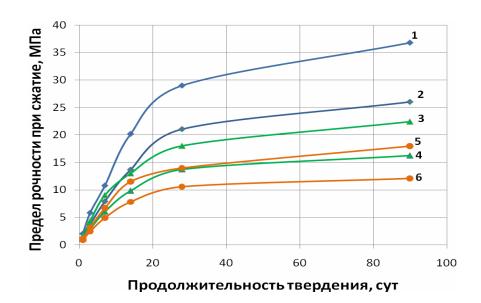


Рис. 6.4. Кинетика набора прочности бетонных образцов при Ц: $\Pi$  = 1:3, разном В/Ц и воды затворения: 1 – состав 1, вода в МС; 2 – состав 1, водопроводная вода; 3 – состав 2, вода в МС; 4 – состав 2, водопроводная вода; 5 – состав 3, вода в МС; 6 – состав 3, водопроводная вода

Микроструктура становится более плотной, тонкопористой и мелко-кристаллической, улучшаются макро – и мезоструктуры.

На рис 6.5 и 6.6 приведены микрофотографии поверхности разрушения образцов растворных кубов, полученных при значениях Ц:П = 1:1 (Вольский ПЦ400-Д20) и В/Ц = 0.6 после их испытания на сжатие, сделанные с помощью «Digital Blut Qx3 Computer Microscope»;  $\times 30$ . У образцов, затворенных водопроводной водой, имеет место развитая объемная макро — и микропористость. У образцов, затворенных водой в МС и имеющих аналогичный состав при прочих равных условиях, наблюдается хорошо сформировавшаяся структура, имеющая минимальное количество пор.

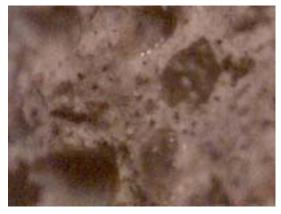


Рис. 6.5. Поверхность разрушения образца, приготовленного с использованием водопроводной воды

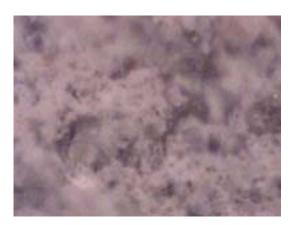


Рис. 6.6. Поверхность разрушения образца, приготовленного с использованием воды в МС

### 6.4. Влияние низкочастотных колебаний на водные растворы

Воздействие влияния ультразвука на химические и физические явления в жидкостях имеет кавитационный характер и связано обычно с высокими температурами и давлениями в локальных областях.

Отличительной особенностью является то, что нами применялся метод акустической эмиссии для наблюдения за процессами в жидкой среде, сопровождающих схлопывание кавитационных пузырьков [230]. Источниками акустической эмиссии являются элементы структуры материала, подвергаемые перестройке при локальном изменении поля внутренних напряжений в материале при достаточной скорости этого изменения. Для этой цели нами применялась установка для обработки воды.

Установка состоит из ультразвукового аппарата «Волна» (модель УЗТА-0,4/22-ОМ), электрические сигналы с которого передаются на пьезо-электрический преобразователь, помещенный в вентилируемый кожух. Ультразвуковые колебания распространяются в среде через грибовидный, металлический вольтовод с диаметром 25 мм. Исследуемая жидкость наполняется в прозрачный сосуд, который помещается в ячейку с основанием из металлических пластин, скрепляемых болтами. Такая конструкция обеспечивает надежное крепление сосуда и излучателя. Применение прозрачного сосуда обеспечивает наряду с нейтральностью среды, проведение визуальных наблюдений за процессами в жидкости.

Рабочий сосуд представляет собой цилиндр из прозрачного, полимерного материала диаметром 10 см и высотой 13 см. Емкость заполняется водопроводной водой. Затем она помещается в ячейку для обработки жидкости ультразвуком. Использовалась водопроводная вода имеющая температуру 3 °C, при этой температуре вода имеет плотность  $0,99999 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ , что практически равно максимальной плотности воды.

После обработки ультразвуком по заданному режиму, сосуд с водой помещается в звукоизоляционную камеру. Толщина стенок звукоизоляции составляет 17 мм. Сверху в крышку камеры вмонтирован датчик низких частот, диапазон которого составляет от 0,1 до 10 кГц. Датчик погружали на глубину  $\frac{1}{2}$  высоты столба жидкости, так что бы он ни касался стенок емкости рис.6.7. Это необходимо для уменьшения вибрационных и звуковых помех.

На рис.6.8, представлен характер звукового фона у необработанной воды

На прилагаемом графике рис.6.9, видно, что при мощности обработки 30 % от максимальной и времени обработки 20 мин, по сравнению с необработанной водой, наблюдаются большие флуктуационные выбросы, уровень звукового фона уменьшается. Имеет место повышение температуры воды от 3 °C до 9,5 °C.

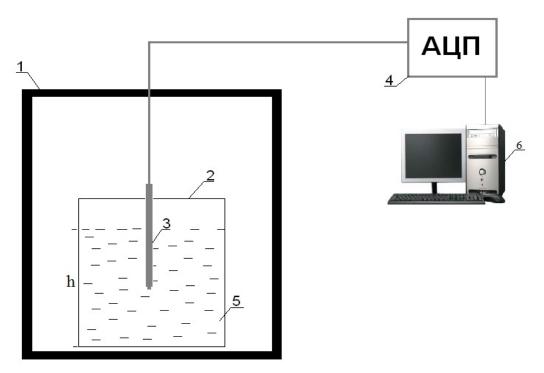


Рис.6.7. Схема установки для регистрации сигналов: 1 — звукоизоляционная камера; 2 — рабочий сосуд; 3 — датчик низких частот; 4 — компьютерный измерительный блок, 5 — обработанная ультразвуком вода; 6 — персональный компьютер; h — высота столба жидкости

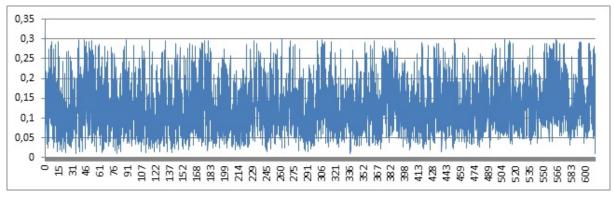


Рис. 6.8. Звуковой фон необработанной воды

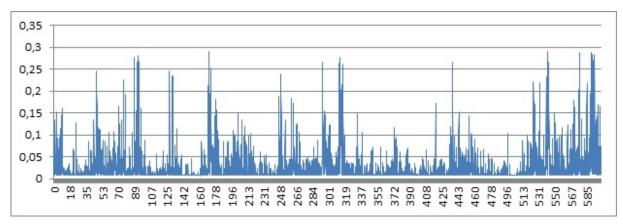


Рис. 6.9. Звуковой фон обработанной воды при 30 % от максимальной мощности

При повышении уровня ультразвукового сигнала наряду с уменьшением общего фона, при постоянной температуре воды, наблюдается изменение флуктуационных выбросов (рис.6.10, 6.11).

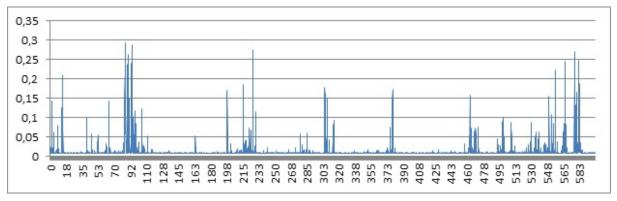


Рис.6.10. Звуковой фон обработанной воды при 50 % от максимальной мощности

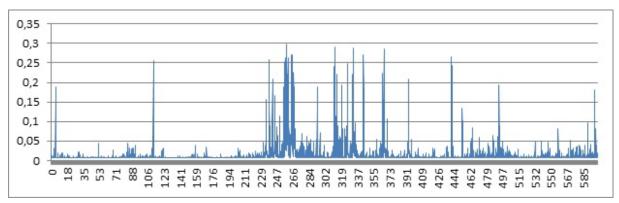


Рис.6.11. Звуковой фон обработанной воды при 60 % от максимальной мощности

В результате обработки ультразвуком вода нагревается табл.6.2. Это объясняется тем, что при быстром сжатии кавитационного пузырька, пары воды испытывают процесс, близкий к адиабатическому сжатию. При этом, поскольку радиус пузырька может уменьшиться в десятки раз, вполне возможен нагрев паров воды на порядок, т.е. до  $10^4\,\mathrm{K}$ . Известно, что эффективность нагрева при адиабатическом процессе определяется показателем адиабаты, который в свою очередь, сильно зависит от того, сколько атомный газ мы рассматриваем. Наиболее эффективно нагревание для одноатомных газов, так что даже небольшие примеси инертных газов в воде способны заметно повлиять на эффективность нагрева.

Общая характеристика изменения количества импульсов звукового фона, представлена на рис.6.12.

Таблица 6.2 Температура водопроводной воды до и после обработки ультразвуком

Мощность от максимальной	Температура воды до обработки	Температура воды после обработки	
30 %	ультразвуком 3 °C	ультразвуком 9,5°C	
40 %	3 °C	9,9 °C	
50 %	3 °C	9,3 °C	
60 %	3,2 °C	9,3 °C	

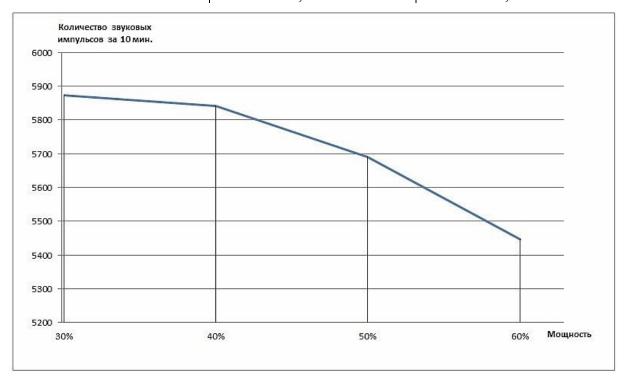


Рис. 6.12. Общая характеристика изменений звуковых импульсов

Из графика видно, что возрастание акустических импульсов уменьшается. Это происходит в результате того что при обработке малой мощностью количество удаляемого воздуха меньше, чем при обработке большими мощностями. В связи с этим количество кавитационных пузырьков уменьшается с увеличением мощности.

Для определения влияния воздействия ультразвука на расклинивающее действие воды затворения, а соответственно и на процесс диспергирования частиц вяжущего был проведен седиментационный анализ.

Определение размеров частиц в цементной суспензии проводилось для суспензии, содержащей 2 г портландцемент строительного марки М500 и 150 мл водопроводной воды, предварительно обработанной ультразвуком малой мощности в течение 10 минут.

Методом седиментационного анализа было получено следующее распределение частиц по их размерам в суспензии цемента и в обычной водопроводной воде (рис.6.13).

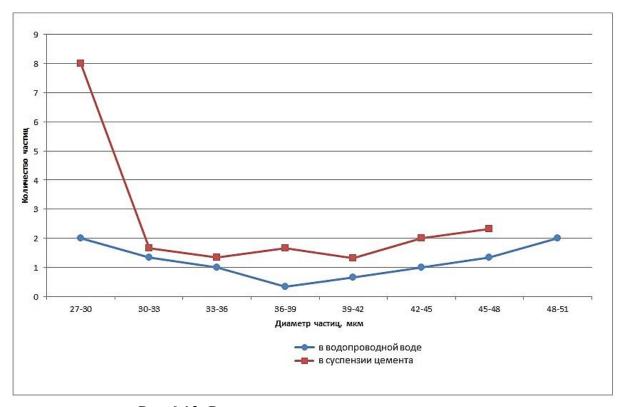


Рис. 6.13. Распределение частиц по их размерам

В ходе исследований установлено, что в суспензии, приготовленной на обработанной ультразвуком воде, фракции цемента с радиусом от 48 до 51 мкм не обнаруживаются, при увеличении процентного содержания более мелких частиц. В сравнении с водопроводной водой количество частиц с диаметром 27-30 мкм увеличивается, что свидетельствует о распаде более крупных частиц на более мелкие под действием ультразвука.

Анализ полученных данных свидетельствует о диспергировании частиц цемента в воде, подвергшейся воздействию ультразвуковых колебаний.

Обработка воды затворения низкочастотными, ультразвуковыми колебаниями малой мощности, обеспечивает повышение кавитационного эффекта, значительно усиливается эффект диспергации в водных растворах гидравлических вяжущих. Разработанная нами установка для обработки жидкости ультразвуком на основе аппарата «Волна» обеспечивает ускорение химических процессов в жидких средах.

## 6.5. Ускорение реакции твердения вяжущего низкочастотным ультразвуковым полем

Как известно схватывание и твердение бетона является по существу совокупностью химических и физико-химических процессов, порождаемых гелиевыми составляющими цемента, становится ясным, что любое вещество, влияющее на какую-либо часть этих сложных реакций, может в целом влиять на ход схватывания и твердения бетона [148]. Очень активными в этом отношении оказываются электролиты, которые могут либо повысить растворимость отдельных составляющих цементного клинкера, либо способствовать образованию большего количества частиц, т.е. влиять на коагуляцию.

Согласно классической теории электролитической диссоциации Аррениуса электролиты в водных и некоторых неводных растворах существуют в виде независимых друг от друга частиц – ионов, образовавшихся при распаде молекул. Такие частицы существуют в растворах независимо от того, наложено или нет на раствор электрическое напряжение. Аррениус ввел представление о частичной диссоциации элекролитов в растворах.

Степень диссоциации  $\alpha$  представляет собой отношение числа распавшихся на ионы молекул к общему числу молекул электролита в растворе до диссоциации. Величина  $\alpha$  увеличивается при возрастании разведения раствора.

Второе положение теории состоит в том, что растворы электролитов подчиняются законам разбавленных растворов. Экспериментальное доказательство справедливости этих утверждений может быть получено, если определяемая различными способами степень диссоциации данного электролита окажется одной и той же.

К группе методов позволяющих определить степень диссоциации, относятся такие, которые непосредственно используют наличие заряда у продуктов диссоциации, например, измерения электропроводности [63].

Для получения данных электропроводности в водном растворе было проведено исследование, которое состояло из трех последовательных измерений электропроводности в дистиллированной воде. Для этого использовалась дистиллированная вода т.к. она полностью очищенная от растворённых в ней минеральных солей, органических и других примесей в соответствии с ГОСТ 6709-72. Первоначально был произведен замер электропроводности в дистиллированной воде. Затем в эту воду был добавлен цемент. После этого воду с частицами цемента обработали низкочастотными ультразвуковыми колебаниями и измерили величину электропроводности. Полученные результаты представлены на рис. 6.14.

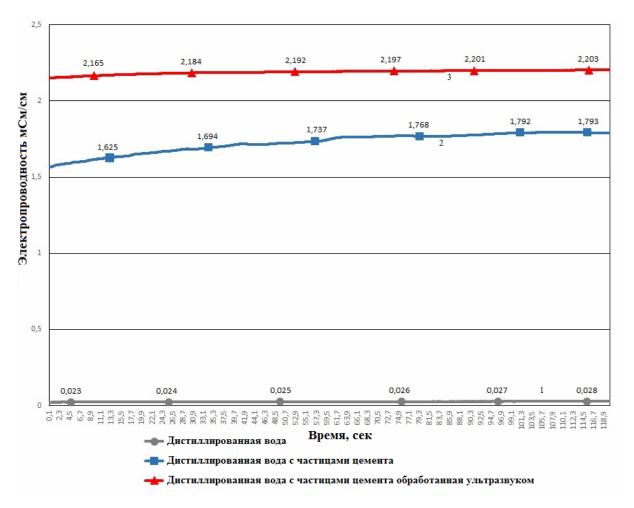


Рис. 6.14. Электропроводность

Из рис.6.14 следует, что при введении цемента резко возрастает электропроводность кривая 2, т.е. в растворе появились носители зарядов. При обработке ультразвуком наблюдается возрастание электропроводности кривая 3, это очевидно происходит в результате разрушения флоккул цемента.

Для оценки влияния ультразвуковой кавитации был произведен следующий опыт. Емкость объемом 1 литр заполнялась дистиллированной водой, в нее добавляется портландцемент марки 500 ГОСТ 10178-85, с последующей обработкой низкочастотными ультразвуковыми колебаниями в течении 5 минут. В полученный раствор опускались два электрода, сделанные из меди и цинка на расстоянии 1 см друг от друга. Так как в цинке концентрация свободных электронов выше, чем в меди, цинковый электрод обозначается знаком минус, а медный плюсом. Электроды подключены через осциллограф к компьютерному измерительному блоку L-micro. При погружении электродов в раствор возникает электрический ток, который фиксирует осциллографическая приставка и выдает осциллограмму на экран компьютера рис.6.15, где кривые 1 и 2 характеризуют изменение тока.

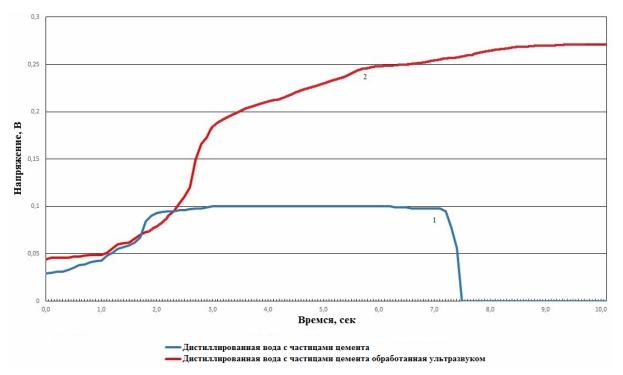


Рис. 6.15. Изменение тока

Под действием низкочастотных ультразвуковых колебаний крупные частицы цемента распадаются на более мелкие [228], что приводит к увеличению частиц способных участвовать в переносе тока кривая 2. Сравнивая кривые 1 и 2 мы видим, что напряжение сначала растет, а затем падает. Такое поведение объясняется тем, что ионам в растворе становится тесно, они начинают мешать друг другу. Противоположно заряженные ионы притягиваются друг к другу, а одноименно заряженные – отталкиваются. Вот поэтому ионы в растворе располагаются таким образом, чтобы как можно меньше мешать друг другу.

Влияние электролитов на скорость реакций в растворах проявляется в так называемых первичном солевом эффектах. Первичный солевой эффект сводится к изменению коэффициентов активности реагирующих частиц, в то время как вторичный эффект обусловлен фактическим изменением концентрации ионов в результате добавления в раствор электролита.

В разбавленных водных растворах коэффициент активности определяется формулой, которая при  $25\,^{\circ}\mathrm{C}$  имеет вид:

$$\lg k = \lg k^0 + 1,02 \cdot Z_a Z_b \sqrt{J} , \qquad (6.6)$$

где J – ионная сила раствора;  $Z_a Z_b$  – заряд иона;  $k^0$  – константа скорости реакции;

Отсюда следует, что величина  $\lg k$  линейно зависит от корня квадратного из ионной силы раствора. Очевидно, если заряды имеют одинаковые знаки, то увеличение ионной силы будет приводить к ускорению реакции, а при обратных знаках – к ее замедлению [63].

В бесконечно разбавленных водных растворах неэлектролитов коэффициент активности равен единице. По мере увеличения концентрации электролита величины уменьшаются, проходят через минимум, а затем снова увеличиваются и становятся существенно большими единицы в крепких растворах. Такой ход зависимости от концентрации определяется двумя физическими явлениями. Первое особенно сильно проявляется при малых концентрациях и обусловлено электростатическим притяжением между противоположно заряженными ионами. Силы притяжения между ионами преобладают над силами отталкивания, т.е. в растворе устанавливается ближний порядок, при котором каждый ион окружен ионами противоположного знака. Следствием этого является усиление связи с раствором, что находит отражение в уменьшении коэффициента активности. Естественно, что взаимодействие между ионами возрастает при увеличении их зарядов.

При возрастании концентрации все большее влияние на активность электролитов оказывает второе явление, которое обусловлено взаимодействием между ионами и молекулами воды (гидратацией). При этом в относительно концентрированных растворах количество воды становится недостаточным для всех ионов и начинается постепенная дегидратация, т.е. связь ионов с раствором уменьшается, следовательно, увеличиваются коэффициенты активности.

На этой основе был разработан метод позволяющий получать материалы повышенной прочности. В емкость содержащей водопроводную воду (ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая») добавляется портландцемента марки 500 ГОСТ 10178-85, с последующей обработкой низкочастотными ультразвуковыми колебаниями в течении 5 минут. Далее на этом растворе замешивается цементное тесто. На рис.6.16 представлен график температуры твердения цементного вяжущего изготовленного по разработанному и обычному методу.

Рис. 6.16 наглядно показывает, что разработанная методика повышает температуру активного процесса твердения цементного вяжущего, ускоряя химические реакции гидратации и таким образом благотворно воздействует на рост прочности без каких-либо отрицательных последствий [127].

Для подтверждения этого, из цементного вяжущего были изготовлены опытные образцы цементного камня. Результаты испытаний согласно ГОСТ 10180-2011 приведены в табл. 6.3.

Из таблицы 6.3 видно, что прочность цементного камня по сравнению с обычным методом увеличилась в 2 раза. Обработка низкочастотным ультразвуковым полем, обеспечивает повышение кавитационного эффекта, значительно усиливается эффект диспергации частиц цемента. Повышение прочности материала объясняется тем, что электролит благоприятно влияет преимущественно на растворимость отдельных составляющих цементного клинкера.

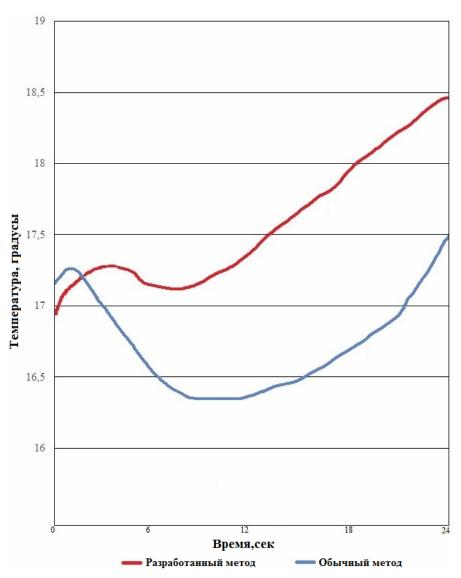


Рис. 6.16. Температура твердения цементного вяжущего

 $\label{eq: Tafnula} T\,a\,fn\,u\,\mu\,a\,\,\,\,6\,.\,3\;.$  Результаты испытаний опытных образцов

	№ серии	$R_{\rm cж}$ , кгс	$R_{\rm cж}$ , кгс/см <sup>2</sup>	R <sub>сж</sub> , мПа
Обычный метод	2	3500	218	21
	3	3500	218	21
	10	4560	285	27,94
	12	4000	250	24,51
Разработанный	14	5360	335	32,85
метод	16	5900	368,75	36,16
	17	5800	362,5	35,54
	18	6500	410	40

## 6.6. Изменение морозостойкости цементно-песчаных образцов изготовленных с применением воды в метастабильно состоянии

Морозостойкость является одним из важных свойств материала, насыщенного водой, выдерживать многократное попеременное замораживание и оттаивание без значительных признаков разрушения и снижения прочности. От морозостойкости в основном зависит долговечность материалов, применяемых в наружных зонах конструкций различных зданий и сооружений. Разрушение материала при таких циклических воздействиях связано с появлением в нем напряжений, вызванных как односторонним давлением растущих кристаллов льда в порах материала, так и всесторонним гидростатическим давлением воды, вызванным увеличением объема при образовании льда примерно на 9 %. У многих пористых материалов вода не может заполнить весь объем доступных пор, поэтому образующийся при замерзании воды лед имеет свободное пространство для расширения. При насыщении пористого материала в воде в основном заполняются водой макрокапилляры, микрокапилляры при этом заполняются водой частично и служат резервными порами, куда отжимается вода в процессе замораживания.

При работе пористого материала в атмосферных условиях (наземные конструкции) водой заполняются в основном микрокапилляры за счет сорбции водяных паров из окружающего воздуха; крупные же поры и макрокапилляры являются резервными. Следовательно, морозостойкость пористых материалов определяется величиной и характером пористости, и условиями эксплуатации изготовленных из них конструкций.

Для оценки пористости структуры растворных образцов изучалась кинетика водопоглощения образцов состава 1:7:0,9 (Вольский ПЦ400-Д20), затворенных водопроводной водой и водой, обработанной ультразвуковыми колебаниями (рис 6.17). Наблюдалось уменьшение показателя среднего размера открытых капиллярных пор с  $\lambda = 10,23$  для контрольных образцов до  $\lambda = 4,2$  для образцов на метастабильной воде. Показатель однородности размеров открытых капиллярных пор увеличился от  $\alpha = 0,3$  до  $\alpha = 0,95$  для образцов на воде в МС. Полученные данные свидетельствует о более оптимальной структуре растворных образцов, приготовленных с использованием воды в МС [86].

Представленные выше результаты исследований пределов прочности при сжатии и изгибе, отмеченное уменьшение общей пористости материала на основе воды, обработанной ультразвуковыми колебаниями, способствуют повышению морозостойкости материала.

Для исследования влияния воды в метастабильном состоянии на морозостойкость растворных образцов, были приготовлены 2 состава Ц: $\Pi = 1:3$ , В/Ц = 0,7 (Вольский ПЦ400-Д20) при использовании водопроводной воды и воды в МС.

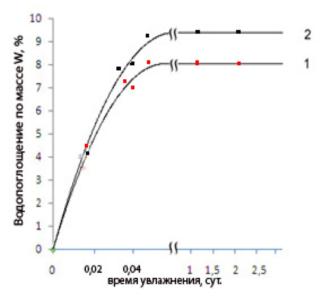


Рис. 6.17. Кинетика водопоглощения растворных образцов состава Ц: $\Pi$  = 1:7,  $B/\Pi$  = 0,9, приготовленных с использованием: 1 –воды в МС; 2 – водопроводной воды

Испытания на морозостойкость образцов проводились в соответствии с ГОСТ 10060.2-95.

На рис. 6.18 и 6.19 приведены фотографии поверхностей образцов, приготовленных с использованием разной воды затворения и прошедшие циклическое замораживание-оттаивание. Как видно, из рис. 6.8 и 6.9 поверхности образцов покрыты сетью мелких трещин. Если сравнить поверхность образца на основе метастабильной воды (рис.6.19), с поверхностью образца на основе водопроводной воды, то на рис. 6.18 сеть трещин по краям образца более глубокая.



Рис. 6.18. Поверхность образца, приготовленного на основе водопроводной воды после циклического замораживания- оттаивания



Рис. 6.19. Поверхность образца, приготовленного на основе воды в МС после циклического замораживания- оттаивания

Необходимо отметить, что использование воды, подготовленной с помощью ультразвуковых колебаний, не изменяет марку морозостойкости растворных образцов, однако повышает предел прочности при сжатии на 10 % после циклического замораживания-оттаивания.

## 6.7. Оценка эксплуатационной стойкости цементного камня на основе воды в метастабильном состоянии методом акустической эмиссии

Эффективность мер, направленных на оптимизацию технологии, определяется свойствами получаемых изделий. Перечень свойств, имеющих существенное значение для данного материала, зависит от условий работы. Несущая способность конструкции в первую очередь обусловлена её механической прочностью. Отсюда не случаен факт выбора механических характеристик в качестве оценочных критериев. Однако результаты механических испытаний позволяют лишь приближенно оценивать эксплуатационные свойства различных строительных материалов в условиях чередующихся смен замораживания – оттаивания, намокания – высушивания и т.д. Практика показала, что изделия различных заводов, характеризующиеся одной и той же маркой, в одинаковых сооружениях и в равных условиях эксплуатации обладают различной долговечностью. Более того, в ряде случаев, высокопрочные железобетонные изделия оказываются менее долговечными, чем низкомарочные. Основной причиной подобного несоответствия является характер возникновения и развития микротрещин, которые возникают при передаче на конструктивные элементы рабочих нагрузок. Постепенное увеличение их числа и линейных размеров вызывает снижение эксплуатационных характеристик, а в ряде случаев и разрушение материала конструкции. Локальные микроразрушения появляются уже при небольших нагрузках; в зоне рабочих нагрузок их количество может достигнуть больших значений [41, 133, 230].

Важнейшей задачей современного контроля производства и эксплуатации изделий является определение кинетики образования микротрещин и разработка таких составов, режимов производства и условий применения, при которых микротрещинообразование было бы минимальным.

Метод АЭ позволяет установить связь между интенсивностью деструктивных процессов и изменением динамических характеристик, происходящих в результате разрушения структуры. Эта зависимость положена в основу оценки эксплуатационной возможности строительных конструкций и изделий, которая в решающей степени определяется числом микротрещин, открывающихся в материале в зоне рабочих нагрузок уже в начальной стадии эксплуатации. Количество микротрещин зависит не только от марки изделия, но и от равнопрочности связей в нем. В высококачественных изделиях прочность отдельных связей максимальна, число дислокаций мало. Материал характеризуется повышенной сопротивляемостью внешним агрессивным воздействиям и долговечностью.

В материалах с неравнопрочными связями, согласно статистической теории прочности, уже при начальных нагрузках независимо от конечной прочности материалов открывается определенное, довольно значительное

число микротрещин, происходит их объединение в более крупные микротрещины. Эксплуатационная стойкость таких конструкций невелика.

При исследовании свойств строительных материалов довольно часто возникает необходимость изучения состояния структуры на различных этапах ее формирования [257]. Такое изучение дает возможность делать выводы о свойствах получаемых изделий. Представляется возможность делать достоверный прогноз о будущем поведении материала в сооружениях и конструкциях в условиях различных внешних воздействий.

Для исследования кинетики разрушения при нагрузке были изготовлены образцы-кубы цементного камня размером  $5 \times 5 \times 5$  см. Для приготовления цементного теста нормальной густоты использовался Мордовский ПЦ400-Д20, в качестве воды затворения — вода водопроводная и вода, обработанная ультразвуковыми колебаниями в течение 3-х часов при B/U = 28,4%. Через 7 сут. нормального твердения образцы цементного камня доводились до разрушения. В процессе нагружения регистрировалась средняя энергия акустической эмиссии.

В зависимости от прочности и однородности материала наблюдается ряд подъемов и спадов (рис. 6.20-6.21). Такая закономерность объясняется следующим образом. В цементном камне, как и в других хрупких материалах, имеется пористость, которая формирует объемное распределение дефектов. Приложенная извне нагрузка вызывает возникновение микротрещин, являющихся источниками акустических волн.

Как видно из рис. 6.20-6.21 образцы цементного камня не одинаково ведут себя под нагрузкой. Разрушение образцов цементного камня на основе водопроводной воды начинается практически сразу после приложения внешней нагрузки. Нарастание сигналов акустической эмиссии (рис. 4.20) свидетельствует о более дефектной структуре цементного камня по сравнению со структурой цементного камня, приготовленного с использованием волы в МС (рис. 6.21). Из рис 6.21 видно, что у образцов цементного камня имеется определенный запас прочности. Наиболее интенсивные сигналы АЭ наблюдаются лишь при приложении нагрузки в 0,6  $\sigma$ /R, в отличие от образцов при использовании водопроводной воды, где разрушение начинается при 0,4  $\sigma$ /R. Образцы на основе воды в МС имеют более оптимальную структуру, что подтверждается пределом прочности при сжатии. Образцы цементного камня в возрасте 7 сут. на основе воды, обработанной ультразвуковыми колебаниями, имели  $R_{\rm cж}$  = 74,7 МПа, а на основе водопроводной воды  $R_{\rm cж}$  = 54,8 МПа.

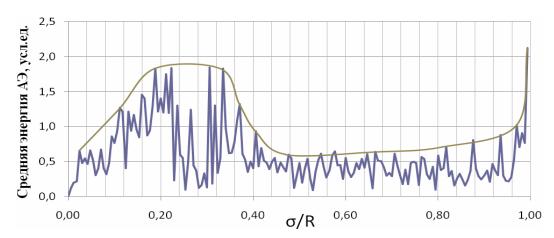


Рис. 6.20. Зависимость средней энергии АЭ от приложенного напряжения для образцов на основе водопроводной воды

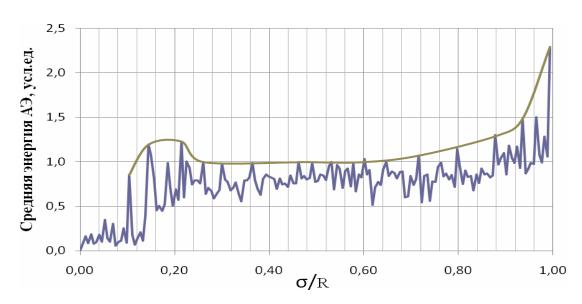


Рис. 6.21. Зависимость средней энергии АЭ от приложенного напряжения для образцов на основе воды в МС

Регистрация сигналов АЭ при разрушении и предел прочности при сжатии образцов свидетельствуют о более оптимальной структуре цементного камня на основе воды в метастабильном состоянии, а также о повышении эксплуатационной стойкости материала при приложении внешней нагрузке.

## 6.8. Эксплуатационные свойства штукатурного раствора, приготовленного на основе воды в метастабильном сотоянии

С целью активации и ускорения начальных процессов твердения смеси, быстрого формирования композиционной структуры и последующего обеспечения повышенных механических характеристик отделочного слоя, предложено затворять штукатурный раствор водой, обработанной в течение 3-х часов ультразвуковыми колебаниями.

Реологические свойства штукатурной смеси оценивали по показателю пластической прочности, которую определяли с помощью конического пластометра КП-3. В процессе проведения эксперимента исследовали влияние воды, предварительно обработанной ультразвуковыми колебаниями на реологические свойства смеси.

Анализ пластограмм на рис. 6.22-4.23 свидетельствует, что использование активированной воды ускоряет структурообразование композитной структуры.

На рис. 6.22 и 6.23 представлены изменения пластической прочности цементных растворов (Вольский ПЦ400-Д20) при разном В/Ц. Наблюдается пологий участок, соответствующий первому и второму периодам твердения. Затем кривая, характеризующая образование кристаллизационной структуры, круто идет вверх. Этот участок кривой для подготовленной воды и водопроводной заметно отличаются. Так при составе смеси Ц:П = 1:2, В/Ц = 0,5 и использовании водопроводной воды в момент времени t = 4,5 часа  $\eta = 0,01$  МПа, а при затворении того же состава водой, обработанной ультразвуковыми колебаниями,  $\eta = 0,04$  МПа (рис. 6.22). Для состава Ц:П = 1:2, В/Ц = 0,5 при t = 5 ч пластическая прочность состава на основе активированной воды  $\eta = 0,02$  МПа, а на основе водопроводной  $\eta = 0,01$  МПа [229].

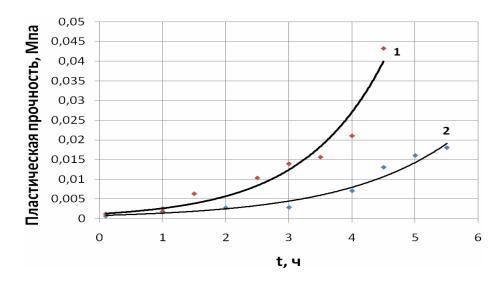


Рис. 6.22. Изменение пластической прочности цементного раствора состава 1:2:0,5, приготовленного на основе: 1 – воды в МС; 2 – водопроводной воды

На рис. 6.24 представлено изменение пластической прочности цементного раствора (Вольский ПЦ400-Д20) состава Ц: $\Pi = 1:3$ , B/Ц = 0,5 в зависимости от способа введения суперпластификатора в смесь. На пластограмме представлена кинетика изменения пластической прочности без использования пластификатора (график 1 и 2). Использование воды в МС (график 1) приводит к возрастанию пластической прочности раствора.

Процесс гидратации ускоряется. Для практических целей необходимо увеличить время удобоукладываемости смеси. Для этого применялся суперпластификатор Melflux 1641 F. Установлено, что при воздействии УЗ колебаний на водный раствор Melflux 1641 F, суперпластификатор частично теряет свои свойства, что приводит к снижению эффективности добавки [46]. Способ введения добавки в сухую смесь, а затем затворении водой приводит к увеличению времени удобоукладываемости смеси. Раствор длительное время пластичен. Однако использование воды в МС приводит к ускорению набора прочности, что очень важно для отделочных работ.

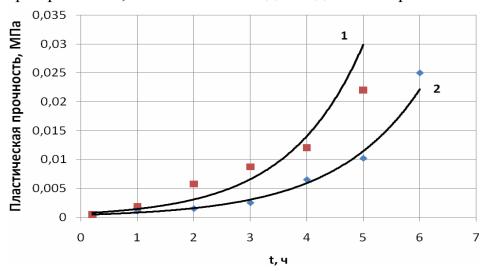


Рис. 6.23. Изменение пластической прочности цементного раствора состава 1:2:0,6, приготовленного на основе: 1 – воды в МС; 2 – водопроводной воды

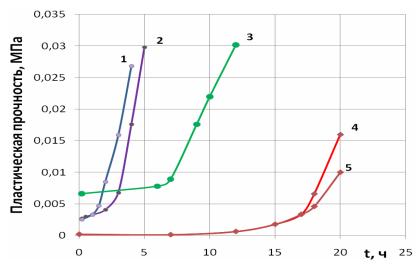


Рис. 6.24. Изменение пластической прочности цементного раствора состава 1:3:0,5, приготовленного на основе: 1 –воды в МС; 2 – водопроводной воды; 3 – активированного раствора

Melflux 1641 F; 4 – активированной воды, при добавлении в сухую смесь Melflux 1641 F; 5 – водопроводной воды, при добавлении в сухую смесь Melflux 1641 F

Проведено исследование пластической прочности фасадной цементной штукатурки «Unis Силин Фасадный» производства ООО «Унистром-Трейдинг». На рис 6.25 представлен процесс изменения пластической прочности во времени с использованием воды, обработанной ультразвуковыми колебаниями, и водопроводной воды.

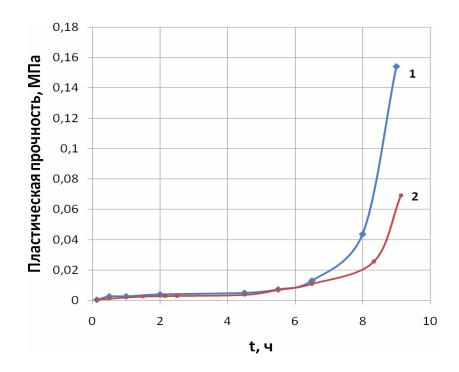


Рис. 6.25. Изменение пластической прочности во времени цементной штукатурки «Силин Фасадный» с использованием в качестве воды затворения: 1 –воды в МС; 2 – водопроводной воды

Приведенные пластограммы свидетельствуют о возрастании пластической прочности, ускорении процесса гидратации раствора на основе воды в МС. Проведенное исследование подтверждает возможность использования метода непосредственно на строительной площадке. Удобоукладываемость смеси остается достаточно длительное время, однако набор прочности ускоряется, что позволяет сократить сроки твердения штукатурного покрытия.

Одной из важнейших характеристик штукатурного раствора является его адгезионная прочность. Было приготовлено 3 состава: I состав – Ц: $\Pi = 1:3$ , В/ $\Pi = 1:3$ ,

вание воды, обработанной ультразвуковыми колебаниями, для смачивания поверхности и использование ее в качестве воды затворения, повышает прочность при сжатии и прочность сцепления с кирпичной подложкой [159].

Таблица 6.4 Прочность при сжатии и адгезионная прочность составов

Способ приготовления	№ состава	Предел прочности	Адгезионная
и укладки		при сжатии, МПа	прочность, МПа
Использование	1	32,8	0,75
метастабильной воды	2	17,2	0,59
	3	15,3	0,32
Использование	1	20,05	0,61
водопроводной воды	2	14,2	0,45
_	3	12,6	0,25

Возникновение внутренних напряжений неотделимо от процесса формирования адгезионной связки «покрытие-подложка». Образующийся в процессе отверждения отделочный слой связан с подложкой адгезионным взаимодействием и оказывается растянутым по сравнению с его равновесным состоянием. Как известно, внутренние напряжения обусловлены протеканием физико-химических процессов в твердеющем материале, разностью температур покрытия и подложки в период формирования отделочного слоя, а также при последующей эксплуатации покрытия. Возникновение внутренних напряжений сопровождается изменениями линейных размеров материалов, что может привести к появлению трещин и разрушению покрытия. С целью оценки стойкости к трещинообразованию, были проведены измерения усадочных деформаций.

Для исследования усадочных деформаций были приготовлены составы Ц:П = 1:7 (Вольский ПЦ400-Д20), В/Ц = 1,4 на основе метастабильной и водопроводной воды. Исследование проводилось в условиях близких к реальным. Для этого штукатурный раствор толщиной 12 мм наносили на подложку, в качестве которой использовался силикатный кирпич, смоченный, соответственно, метастабильной и водопроводной водой. Измерения усадочных деформаций проводилось в течение 70 суток при температуре  $20\pm2$  °C и относительной влажности воздуха  $W_{\rm отн}$  = 50-55 %. На рис. 6.26 представлены усадочные деформации отделочного раствора в процессе твердения. Использование метастабильной воды способствует значительному уменьшению усадочных деформаций.

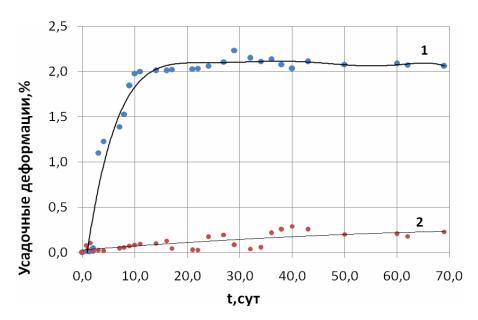


Рис 6.26. Усадочные деформации отделочного материала при использовании: 1- водопроводной воды; 2-воды в MC

Проведенное исследование усадочных деформаций свидетельствует о более оптимальной структуре штукатурного слоя на основе воды в МС.

Широкое исследование физико-механических свойств цементных дисперсных систем показало, что более высокие показатели их механических, физических и некоторых других свойств относятся к образцам на основе воды в МС.

# Раздел 3. ВИХРЕДИНАМИЧЕСКОЕ ПОЛЕ В ВОДОСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

### 7. ОСОБЕННОСТИ И ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБОРУДОВАНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДЛЯ АКТИВАЦИИ

Проведенный анализ зарубежного и отечественного опыта свидетельствует об эффективности использования полей электромагнитной природы в физико-химической активации водосодержащих систем в строительном материаловедении. Сравнительный анализ основных способов осуществления магнитной обработки воды и водосодержащих систем, применяемых в промышленности показывает, что самым оптимальным является использование для активации постоянных магнитов.

С целью усовершенствовать методику и усилить эффект воздействия авторы использовали для активации вихрединамическое поле (ВДП), которое представляюет собой механическое воздействие в поле, создаваемом вращающимися постоянными магнитами [243].

Предполагается, что в результате совместного механического и электромагнитного воздействия вращающихся постоянных магнитов (вихрединамическая активация) на воду затворения и водогипсовую суспензию, изменяются свойства обрабатываемых систем, что приводит к изменению физикохимических процессов твердения, улучшению структуры гипсового камня, и как следствие, к повышению прочностных характеристик материала.

Для осуществления необходимых операций (рис 7.1) по активации и изучению свойств активированной воды и растворов была создана комплексная установка, включающая блок для активации, компьютер, АЦП, набор датчиков (датчики электропроводности, рН, температуры и т.д.) (рис.7.1).

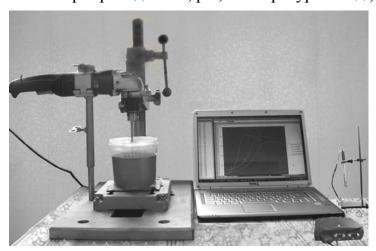


Рис. 7.1. Общий вид установки для активации воды и растворов, а также комплексного исследования изменения физико-химических параметров обрабатываемых систем

Принятые с датчиков сигналы записываются в файл с расширением .txt. Два следующие друг за другом измерения разделены промежутком времени, равным одной десятой доле секунды. Этот промежуток времени определен конструктивными особенностями датчиков и АЦП и не может быть изменен программно. Длительность эксперимента может быть произвольна, так как экспериментальная установка работает в автономном режиме, регистрация сигналов происходит без участия экспериментатора.

Файл данных, получаемый на выходе служебной программы, организован как последовательность записей времени от начала измерения и значений сигнала, разделенных пробелами; данные каждого нового измерения записываются в новой строке. При необходимости этот файл может быть отредактирован оператором вручную при помощи любого текстового редактора.

Основные возможности практического применения разработанной авторами установки приведены на рис 7.2.



Рис. 7.2. Возможности лабораторной установки

Для активации воды и растворных смесей ВДП в лабораторных условиях была создана специальная установка (рис. 7.3).

Данный аппарат состоит из следующих частей:

- 1) активатор;
- 2) вал активатора;
- 3) электрический привод;
- 4) станина;
- 5) массивное основание;
- 6) механизм для перемещения устройства вдоль вертикальной оси;
- 7) винт стопорный для фиксации положения устройства;
- 8) направляющая;
- 9) реактор.

Активатор представляет собой крестообразный ротор (перемешивающее устройство), на котором закреплены постоянные магниты (рис. 7.4).



Рис. 7.3. Лабораторный аппарат, предназначенный для воздействия на воду затворения и растворные смеси в лабораторных условиях при приготовлении образцов для испытаний



Рис. 7.4. Активатор

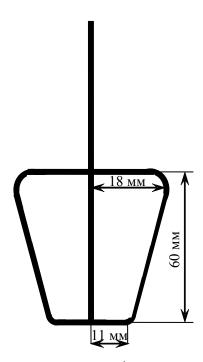


Рис. 7.5. Характерные размеры ротора (перемешивающего устройства)

Для наилучших результатов активации перемешивающий элемент должен находиться в центре емкости.

Применение вращающегося активатора обусловлено не только той целью, чтобы создать особую форму магнитного поля, но это необходимо ещё и для

того, чтобы обеспечить быстрое движение обрабатываемой жидкой системы в этом поле. По данным [281], системы с циркуляцией жидкости в магнитном поле с длительной выдержкой, дают более благосклонные результаты. Быстрое движение (1200 оборота в минуту) в сильном магнитном поле (порядка 4.75 Тл) имело более существенный результат по сравнению с использованием только механической или только магнитной обработки.

Магниты имеют цилиндрическую форму с диаметром 18 мм, высотой, равной 5 мм и установлены с чередованием полярности (рис. 7.6, 7.7).

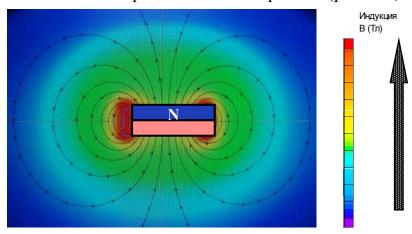


Рис. 7.6. Изображение силовых линий поля, созданного одним магнитом

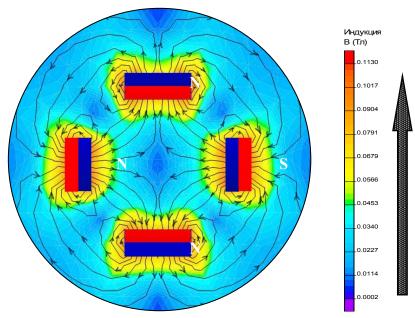


Рис. 7.7. Изображение силовых линий поля, созданного кольцом из четырех взаимодействующих постоянных магнитов

Использованные в исследованиях магниты имели следующие основные характеристики:

#### 1. Материал.

Как уже сказано, для производства постоянных магнитов используются 4 основных класса материалов:

- керамические (ферритовые);

- неодим-железо-бор (NdFeB);
- самарий-кобальт (SmCb);
- альнико (Alnico).

Использованные в наших экспериментах магниты изготовлены из керамического материала – феррита стронциевого.

Ферритовые постоянные магниты были разработаны в середине 50-х годов прошлого столетия как альтернатива более дорогим постоянным магнитам на основе металлических сплавав. Имея относительно низкие показатели остаточной индукции и энергетического произведения, будучи довольно хрупкими и твердыми, постоянные магниты из феррита имеют ряд несомненных достоинств, среди которых слабая подверженность размагничиванию, коррозионная стойкость и, конечно же, низкая стоимость. Постоянные магниты из ферритов и по сей день занимают по объёму потребления около 75 % мирового рынка постоянных магнитов.

Одной из важнейших особенностей постоянных магнитов из феррита стронция является большая величина удельного электросопротивления  $(10\text{-}10^3~\mathrm{Om}\cdot\mathrm{mm})$ , что исключает возможность возникновения в них вихревых токов и позволяет использовать их в цепях, подвергающихся воздействию полей высокой частоты.

#### 2. Остаточная индукция.

Остаточная индукция  $(B_r)$  — значение магнитной индукции при уменьшении напряжённости магнитного поля от максимального значения до нуля.

Остаточная индукция использованных магнитов B<sub>r</sub>=0,38 Тл.

3. Коэрцитивная сила.

Коэрцитивная сила  $(H_{cB})$  — значение напряжённости магнитного поля, необходимое для полного размагничивания образца.

Коэрцитивная сила использованных магнитов составляла  $H_{cs}$ =240 кА/м В качестве электрического привода к ротору служит машина AGT-25P-C, потребляющая мощность 950 Вт. Машина оснащена устройством, регулирующим число оборотов вала активатора, и обеспечивает вращение активатора с установленной скоростью. Диапазон возможного числа оборотов активатора — 1500-11000 об/мин. Данный диапазон скоростей перемещивания удовлетворит практически любые потребности.

В производственных условиях в соответствии с ГОСТ 12.2.013.0-91 необходимо пользоваться машинами класса III в брызгозащитном исполнении. Также операции, при выполнении которых требуется подача на рабочий инструмент воды или другой жидкости, допустимо выполнять машинами классов I и II, если получает питание от автономной двигательгенераторной установки, от разделительного трансформатора или преобразователя с разделенными обмотками.

Реактор представляет собой тонкостенный пластиковый сосуд с цилиндрической симметрией рабочим объёмом 1 литр.

Выбор подходящего типа сосуда производится с учетом требований к температуре, давлению, химической стойкости.

Чтобы избежать нежелательных последствий (нарушение целостности сосуда, разбрызгивание воды), следует закрепить сосуд на неподвижном основании и плотно закрыть его крышкой.

Если длинна вала активатора достаточно большая, то внутри емкости или аппарата устанавливается нижняя опора, которая фиксирует вал активатора.

Режим движения жидкости в реакторе, характеризуемый критерием Рейнольдса для процессов перемешивания, по безразмерной зависимости:

$$Re_{M} = \frac{\rho \cdot n^{3} \cdot d^{5}}{\mu},$$

где для воды

 $\rho$ =1000 кг/м<sup>3</sup> (плотность воды);

n=3000 мин<sup>-1</sup> =50 сек<sup>-1</sup> (число оборотов мешалки);

d=0,018 м (диаметр мешалки);

 $\mu$ =1,025·10<sup>-3</sup> м<sup>2</sup>/сек (вязкость воды);

 $Re_{M} = 230$ .

Из этого следует, что режим перемешивания жидкости в опытном реакторе осуществляется в турбулентной области, при  $Re_{\rm M} > 100$  (для ламинарной области в процессах перемешивания  $Re_{\rm M} < 30$ ).

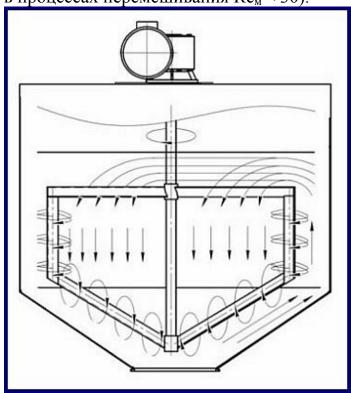


Рис. 7.8. Направление потоков в емкости с перемешивающим устройством

Направление потоков жидкости в емкости с перемешивающим устройством представлено на рис. 7.8.

### Порядок активации воды и растворов

Воду или водогипсовую суспензию с необходимым соотношением вяжущего и воды затворения помещают в аксиально-симметричный реактор. Затем в центр сосуда помещается активатор, который представляет собой миксер, с закрепленными на нем постоянными магнитами (остаточная индукция порядка 0,1 Тл). Следует закрепить сосуд на массивном основании и плотно закрыть крышкой, в центре которой имеется отверстие для вала активатора. После этого активатор приводится во вращение с необходимой угловой скоростью. В реакторе происходит магнитная и механическая активация воды за счёт движения активатора внутри реактора.

В различных опытах изменяли расположение полюсов магнитов и число оборотов мешалки (от 1500 обор/мин до 11000 обор/мин). Время обработки составляло от 1 мин до 1 часа.

При сопоставлении результатов опытов была выявлена тенденция положительного влияния магнитного поля на качество воды, обработанной в условиях:

- T обработки 20 мин,
- -n оборотов мешалки -3000 мин<sup>-1</sup>.

Данные условия были приняты нами как оптимальные и использованы в экспериментальных исследованиях.

Об оптимальных режимах обработки водогипсовой суспензии будет рассказано в последующих главах.

## 8. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ДЕЙСТВИЯ ВДП НА ВОДУ ЗАТВОРЕНИЯ И СТРОИТЕЛЬНЫЕ СМЕСИ

## 8.1. Обоснование эффективности воздействия слабых магнитных полей на водосодержащие системы

Природа эффектов воздействия слабых электромагнитных полей на водные системы, несмотря на большой объем полученного материала, остается неясной. Трудность объяснения этих эффектов обычно связывают с тем фактом, что квант электромагнитного поля низкой частоты существенно меньше характерной энергии химических превращений порядка  $k_BT$ . Энергия взаимодействия молекул диамагнетиков и магнитных полей порядка геомагнитного поля на много порядков меньше  $k_BT$  при обычных температурах T, т.е.  $\mu H << k_BT$ , где  $\mu$  — молекулярный магнитный момент, H — напряженность внешнего магнитного поля,  $k_B$  — постоянная Больцмана ( $k_B$ =7·10<sup>-21</sup>Дж). Распространено мнение, что этот факт указывает на парадокс или даже служит доказательством невозможности существования эффектов воздействия слабых магнитных полей на воду и водные системы. Данный тезис получил в литературе название «проблема kT».

Уточним, что речь идет о магнитных полях порядка геомагнитного поля и частотах от единиц до сотен герц. Такие поля не вызывают скольконибудь существенного индукционного нагрева, поэтому эффекты от их воздействия называют нетепловыми эффектами.

Наблюдаемое изменение характеристик водных систем в магнитном поле связано с существенным изменением концентраций содержащихся в ней веществ, или, другими словами, с изменением скоростей тех или других химических реакций.

Однако, на первый взгляд, скорость химического процесса не может измениться в слабом магнитном поле: в постоянном поле магнитная энергия реагентов на много порядков меньше их тепловой энергии, а в переменном поле также и квант энергии поля на много порядков меньше  $k_B T$ .

Между тем, очевидно, проблема kT в вышеприведенной формулировке содержит следующие предположения:

- 1) взаимодействие переменного магнитного поля и молекулярной мишени есть одноквантовый процесс,
- 2) взаимодействие поля и мишени происходит в условиях теплового равновесия.

Эти предположения или постулаты не совсем обоснованы и нуждаются в уточнениях. В разное время проблему kT в той или иной части обсуждали в работах [27, 28, 250, 281].

Необходимо отметить, что для описания состояния молекулярной мишени взаимодействующей с магнитными полями достаточно так называемого полуклассического приближения, в рамках которого квантовая динамика частиц рассматривается в классическом электромагнитном поле. В этом приближении динамическое уравнение частицы имеет вид уравнения Шредингера, а электромагнитное поле входит в уравнение не в виде переменных поля или квантов, а в виде параметров — векторного A и скалярного  $A_0$  потенциалов классического электромагнитного поля.

Известно, что состояния электромагнитного поля близкие к классическим описываются в квантовой электродинамике при помощи так называемых когерентных состояний, минимизирующих квантовую неопределенность. Когерентные состояния являются многоквантовыми возбуждениями поля. Поэтому и процессы взаимодействия с классическим полем — это также процессы многоквантовые. Следовательно, говорить о поглощении одного кванта поля при взаимодействии с молекулярной мишенью можно лишь в некотором абстрактном смысле, и такой умозрительный процесс не может быть основанием для суждений о возможности или невозможности эффектов от воздействия слабых магнитных полей [93].

В прецессирующем магнитном поле  $H_x = h\cos(\omega t)$ ,  $H_v = h\sin(\omega t)$ ,  $H_z = H$  с частотой  $\omega$ , которое меняется только по направлению, но не по величине, вероятности зеемановских состояний магнитного момента осциллируют с частотой Раби:

$$\lambda = \sqrt{\left(\gamma H + \omega\right)^2 + \left(\gamma h\right)^2} \ .$$

В резонансе, т.е. когда  $\omega$ = $-\gamma h$ , частота Раби равна  $\gamma h$ . В случае h << H, когда можно говорить о квантах поля и уровнях квантовой системы или «атома» по отдельности, частота Раби в этой же пропорции меньше частоты кванта поля. Тогда в качестве иллюстрации можно представить, что на интервалах полупериодов 1/2  $\lambda$  кванты поля, действуя когерентно, увеличивают энергию атома, как бы суммируя свою энергию и передавая ее атому, затем уменьшают ее, и т.д. То есть происходит закачка энергии квантов поля в возрастающие по энергии состояния квантового осциллятора.

Также объяснение наблюдаемых эффектов слабых магнитных полей на диамагнитные системы, связано с существованием таких мишеней магнитных полей, которые не находятся в состоянии теплового равновесия с окружающей средой, то есть находятся в метастабильном состоянии. Для них понятие температуры может быть использовано лишь в условном смысле, понятие kT имеет смысл для систем близких к тепловому равновесию, и соответственно неравенство  $\mu H << k_{\rm B}T$  неприменимо.

В системах, слабо связанных с термостатом, процесс термализации сравнительно медленный и такие системы могут продолжительное время находиться в условиях далеких от равновесия. Тогда магнитное поле способно вызвать большое относительное изменение энергии некоторых динамических переменных, энергия которых по тем или иным причинам первоначально мала. Другими словами, если время термализации неко-

торых степеней свободы, взаимодействующих с магнитным полем, больше характерного времени жизни самой системы, то понятие температуры в традиционном термодинамическом смысле к таким степеням свободы неприменимо и сравнение изменений их энергии с  $k_{\rm B}T$  при поглощении квантов поля теряет смысл.

Реакции с участием пар свободных радикалов являются примером мишеней такого типа: магнитные процессы, основанные на спиновой динамике, развиваются гораздо быстрее, чем успевает установиться тепловое равновесие. Другой пример — модель молекулярного гироскопа [272]. В этой модели малая биологически активная молекула закреплена в полости белка двумя ковалентными связями и ее вращательная степень свободы эффективно изолирована от тепловых флуктуаций окружения. Отсюда следует, что, по крайней мере, на концептуальном уровне имеются различные пути преодоления рассматриваемой проблемы.

Время жизни состояний мишени магнитных полей определяет уровень чувствительности в каждом конкретном случае. Важно, что время жизни может быть достаточно большим, благодаря состоянию элементов структур подвергающихся воздействию магнитных полей, далекому от теплового равновесия.

Неравновесность или метастабильность мишени — это необходимое свойство молекулярного механизма магниторецепции.

Пример метастабильной мишени, молекулярный ротатор, вероятность реакции которого с окружением зависит от магнитного поля, описан в работе [274]. Суть примера в следующем. Переменное магнитное поле создает вихревое электрическое поле. Плотность заряда молекулы обычно распределена неравномерно, поэтому электрическое поле, в свою очередь, создает вращательный механический момент, ускоряющий или тормозящий случайные тепловые вращения молекулы. Если молекула закреплена парой ковалентных связей, или опор, а пространства вокруг достаточно для более-менее свободных вращений либо вращательных осцилляций, то тепловые колебания не создают вращательного момента относительно оси вращения ротатора. Эта гироскопическая степень свободы термализуется медленно за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Следовательно, вращательная динамика когерентна на больших интервалах времени, и низкочастотное магнитное поле эффективно управляет вращением молекулы посредством индуцированного электрического поля.

При некоторых особых сочетаниях частот и амплитуд магнитного поля возникает специфический режим неоднородного вращения молекулы: в течение почти всего периода изменения магнитного поля она почти неподвижна, а затем сравнительно быстро поворачивается на полный угол, и т.д. В этом режиме увеличена вероятность реакции боковых групп молекулярного гироскопа с окружением. Если говорить о воде (которая в при-

родных условиях всегда содержит растворённые вещества) и дисперсные системы на её основе (в том числе и строительные смеси), то указанные процессы приводят к снижению степени гидратированности ионов находящихся в водной среде, что в свою очередь приводит к повышению их реакционной способности [231, 235, 244].

#### 8.2. Исследование процесса перехода дисперсионной среды в неравновесное состояние

В нашем случае избыток сообщений системе вихрединамическим полем энергии изменяет колебательное движение сложной молекулы, ассоциата, комплекса, перераспределяется по степеням свободы внутримолекулярных колебаний, спонтанно переходит в кинетическую энергию трансляционного движения молекул жидкости. В результате происходит локальный разогрев жидкости, который сопровождается возникновением температурных волн и изобарических флуктуаций плотности. Это хорошо видно на представленных графиках рис. 8.1 (а, б), где в жидкости, находящейся в равновесном состоянии просматриваются регулярные трансляции локального изменения температуры в реальном режиме времени. После обработки ВДП характер зависимости температуры от времени изменяется. Частота температурных трансляций увеличивается, а их длительность сокращается. Такой характер поведения температуры вполне соответствует изложенным теоретическим предпосылкам. Практически вода переходит в неравновесное состояние [233, 241].

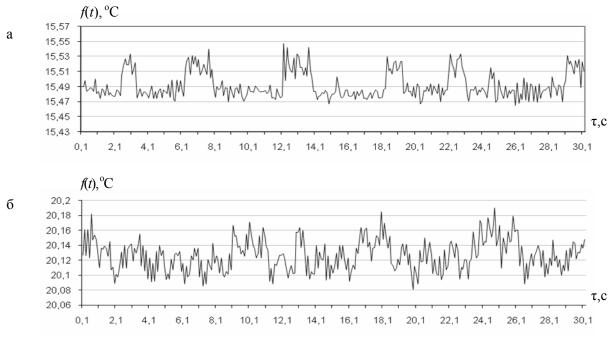


Рис. 8.1. Флуктуации температуры: а – необработанная вода; б – вода после 25 минут обработки ВДП

Процессы, сопровождающие эти явления, носят квантовый характер. Спектр воды при  $25^{\circ}$ С в магнитном поле, перпендикулярном электрической компоненте волны  $TE_{10}$ , приведен на рис. 8.2 [87].

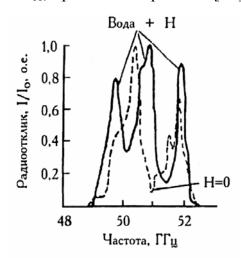


Рис. 8.2. Спектр воды при наложении постоянного магнитного поля

Там же для сравнения штриховой линией показан спектр воды без магнитного поля. Из рисунка видно, что влияние магнитного поля на воду сводится к появлению трех пиков: пик на частоте  $51.8~\Gamma$ Ц сохраняется, а пик с частотой  $50.3~\Gamma$ Гц расщепляется на два с частотами  $49.7~u~50.8~\Gamma$ Гц, располагающихся симметрично относительно центральной частоты со смещением на величину  $\Delta v = \pm 0.6~\Gamma$ Гц. Этот дублет является результатом снятия ориентационного вырождения и расщепления пика в магнитном поле, т.е. проявлением эффекта Зеемана для воды. Хотя вода макроскопически является очень слабым диамагнетиком, на микроуровне она имеет ненулевые магнитные моменты, так как ионы кислорода обладают магнитным моментом (М) в гексагональных кольцах водной структуры. Также магнитным моментом обладают ионные ассоциаты образовавшиеся в результате уменьшения гидратации ионов под воздействием магнитного поля.

Кольцевые структуры из молекул воды, где только один протон каждой молекулы  $H_2O$  участвует в формировании водородной связи, оказываются более стабильными, чем образованные молекулами воды другие структуры. Замкнутые водородными связями кольца из молекул воды, равновероятно ориентируясь вдоль и против направления магнитного поля  $\overline{H}$ , могут изменить колебательную энергию своих поперечных колебаний на величину:

$$\Delta \varepsilon^H = \pm |\Delta v| = MH$$
,

где  $\hbar$  — постоянная Планка; M — магнитный момент кольца; H — внешнее магнитное поле.

Отсюда, при напряженности слабого магнитного поля  $H = 5 \cdot 10^{-3}$  Тл получается значение магнитного момента  $M \approx 10^{-23}$  Дж/Тл. Эта величина имеет порядок магнетона Бора. На рис. 8.3 изображено хаотическое (а) и упорядоченное (б) расположение гексагональных колец водной среды без поля и в магнитном поле [245].

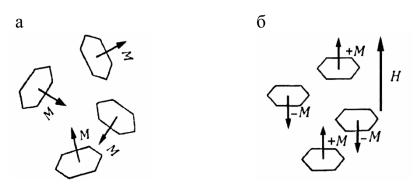


Рис. 8.3. Молекулярная структура воды

Такая перестройка внутренней структуры воды подтверждается обнаруженным в ходе исследований роста плотности воды и увеличение её рН на 6-7 %.

Для выяснения специфической роли системы электромагнитные волны — вода исследователями были проведены целенаправленные эксперименты по изучению взаимодействия электромагнитных волн с водными средами. Было обнаружено резонансное взаимодействие этих сред с электромагнитным излучением в узких полосах частот, проявляющееся в немонотонных, экстремальных частотных зависимостях радиоотклика. Эти частотные зависимости названы резонансными спектрами. В исследованном диапазоне частот (1...120 ГГц) резонансы наблюдались только в трех поддиапазонах, вблизи  $v_1$ =50 ГГц,  $v_2$ =65 ГГц,  $v_3$ =100 ГГц (рис. 8.4) [244].

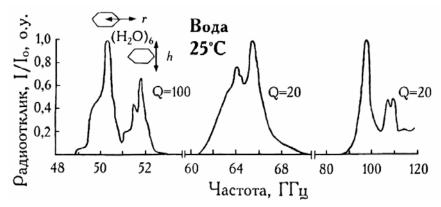


Рис. 8.4. Частотный спектр воды

Таким образом, под воздействием излучения, структуры из молекул  $H_2O$  и ионные ассоциаты могут ориентироваться под воздействием магнитного поля при общем нулевом суммарном магнитном моменте молекул воды. Это способно упорядочить структуру всей облучаемой воды.

Жидкая вода является поглотителем электромагнитных волн. При воздействии миллиметровых волн на воду при традиционном рассмотрении, энергия излучения трансформируется в кинетическую энергию полярных молекул, связанную с вращательными степенями свободы. Далее происходит диссипация этой энергии в тепловую энергию, за счет межмолекулярного взаимодействия. Этот факт также нашел подтверждение в нашей работе (см. рис. 8.1).

Водородная связь не накладывает жестких ограничений на геометрию системы из молекул воды, поэтому потенциал, в котором находится протон, обеспечивающий водородную связь, может принимать различную форму. В некоторых случаях уровни энергии протона расщепляются. Величина расщепления уровней тесно связана с частотой туннелирования.

Вода при комнатной температуре представляет собой динамическую и изменяемую сетку из сильных и слабых водородных связей, подверженную спонтанной перестройке в результате теплового движения входящих в ее состав молекул. Перестройка структуры воды играет очень существенную роль в понимании ее взаимодействия с магнитным полем. Вода обладает только ближним порядком. В свободном состоянии электроны молекулы  $H_2O$ , не участвующие в связи располагаются ближе к ядру кислорода, чем связанные электроны, при этом угол НОН составляет  $\sim 105^\circ$ . Энергия водородной связи из-за перестроек в структуре принимает значения от 0,056 до 0,260 эВ.

Характерные времена оседлой жизни молекул воды отчасти определяются тем, что их ориентация должна благоприятствовать образованию водородных связей. Спустя  $10^{-11}$  с большая часть молекул изменяет свою ориентацию, и водородные связи возникают в новых местах. Каждые  $10^{-12}$ – $10^{-11}$  с в воде чередуются поступательные и вращательные смещения. Разность между симметричной и антисимметричной модами колебания в молекуле  $H_2O - 5,22\cdot10^{-3}$  эВ. Потому магнитное поле способно влиять на формирование структуры воды после разрыва водородных связей [245].

Энергия ближних взаимодействий молекул воды, проявляющаяся при их вращении относительно собственных осей и другой частицы, определяет общую конформационную энергию сетки водородных связей. Природа этих взаимодействий связана как с отталкиванием атомов, у которых перекрываются электронные оболочки, так и с Ван-дер-Ваальсовыми силами. Вследствие этих сил появляется энергетический потенциал внутреннего вращения молекул воды. В зависимости от расположения соседних молекул воды, а также от типа частицы, вокруг которой молекул воды вращается, значение этого потенциала изменяется. Поэтому различные повороты молекул  $H_2O$  дают индивидуальный вклад в конформационную энергию всей сетки водородных связей и при определенных условиях они могут быть восприимчивы к воздействию магнитного поля.

### 8.3. Механизм действия магнитной компоненты ВДП на заряженные частицы

Исследования механизма воздействия слабых магнитных полей на водные растворы и дисперсные системы показали, что магнитное поле вызывает направленные моменты сил.

В случае исследования динамики колебаний связанной заряженной частицы зарядом q и массой m в постоянном магнитном поле с индукцией  $B_{0}$ , решение соответствующего уравнения имеет вид:

$$\vec{\xi}_{0} = \frac{q}{m} \frac{a_{0}}{a_{0}^{2} - \Omega_{c}^{2} \omega^{2}} \vec{e} + i \frac{q^{2}}{m^{2}} \frac{\omega}{a_{0}^{2} - \Omega_{c}^{2} \omega^{2}} \left[ \vec{e} \times \vec{B}_{0} + i \frac{q}{m} \frac{\omega}{a_{0}} (\vec{e} \vec{B}_{0}) \vec{B}_{0} \right], \quad (8.1)$$

где 
$$\vec{e}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}(t) \exp(-i\omega t) dt$$
,  $\vec{\xi}_0 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{r}(t) \exp(-i\omega t) dt$ ;

$$a_0 = \omega_0^2 - \omega^2 + i\omega/\tau$$
,  $\vec{\Omega}_c = (q/m)\vec{B}_0$ ;

 $\vec{E}(t)$  – напряженность электрического поля,

 $\vec{r}(t)$  – вектор смещения,

 $\omega_0$  – собственная частота.

В качестве  $\vec{E}(t)$  рассматривается тепловое электрическое поле в среде.

Действующий на частицу средний по ансамблю (в случае эргодичности – средний по времени) постоянный вращающий момент относительно центра колебаний равен:

$$\left(\vec{M}\right) = \frac{2}{3}i\frac{q^3}{m^2}\vec{B}_0 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega}{a_0^2 - \Omega_c^2 \omega^2} g_e(\omega) d(\omega), \tag{8.2}$$

где  $g_e(\omega)$  — спектральная плотность электрической компоненты электромагнитного поля.

Для определения  $g_e(\omega)$  и времени релаксации частицы  $\tau(\omega)$  использована флуктуационно-диссипационная теорема [184]. Спектральная плотность  $g_e(\omega)$  может быть найдена из корреляционных свойств теплового электромагнитного поля, и в частности, для однородной среды с помощью уравнений Максвелла [117]. Для расчета времени релаксации использовано соотношение [184]:

$$g_e(\omega)\tau(\omega) = (3m/\pi\pi q^2)\theta(\omega,T),$$
 (8.3)

где  $\theta(\omega, T) = (\hbar \omega/2) C t h (\hbar \omega/2kT)$  — средняя энергия квантового осциллятора.

В результате получаем из (8.3) при  $\omega_0 \tau >> 1$ :

$$\langle M \rangle = 2kT\Omega_c \left[ \frac{\partial}{\omega \partial \omega} \left( \frac{1}{\tau} \right) \right]_{\omega = \omega_0},$$
 (8.4)

где использовано классическое приближение  $\theta(\omega,T)=kT$  в предположении, что  $\hbar\omega_0 << kT$ .

Из выражения (8.4) следует, что постоянный вращающий момент, направленный вдоль  $B_0$ , сильно увеличивается при  $\omega_0 \rightarrow 0$ . Можно показать, что на свободную частицу ( $\omega_0 = 0$ ) будет действовать большой вращающий момент

$$\langle M \rangle = -2kT\Omega_c \tau \,. \tag{8.5}$$

Итак, на частицы с одинаковым знаком заряда в магнитном поле действуют постоянные, одинаково направленные, вращающие моменты. Это эквивалентно появлению вокруг каждой заряженной частицы соленои-дального электрического поля. Если считать, что это электрическое поле возникает за счет действия на частицу некоего эквивалентного переменного магнитного поля  $B_e$ , то скорость изменения этого магнитного поля равна:

$$\frac{\partial B_e}{\partial t} = \frac{4\langle M \rangle}{r_0^2 q},\tag{8.6}$$

где  $r_0$  – амплитуда тепловых колебаний частицы.

Оценки по формулам (8.5) и (8.6) для слабых водных растворов показывают, что постоянные вращающие моменты для полей порядка геомагнитного имеют величины около  $10^{-30}-10^{-32}$  Нм, а скорости  $\partial B_e/\partial t$  для  $r_0\sim 0.2$  Å – огромны, ориентировочно  $10^9-10^{11}$  Тл/с [49...52,93].

Если частица обладает не только зарядом, но и магнитным моментом, то легко показать, что отношение вращающих моментов, действующих со стороны магнитного поля на заряд и на магнитный момент, порядка  $\sim kT\tau/\hbar$  и при комнатных температурах это отношение не мало. Из полученных оценок следует, что в слабых магнитных полях на частицы среды действуют относительно большие постоянные вращающие моменты, величина которых пропорциональна kT.

Таким образом, показано, что тепловое движение частиц среды в магнитном поле вызывает поляризацию среды и поэтому степень поляризации среды тем больше, чем выше температура.

Отметим, что аналогичный анализ воздействия на среду переменных магнитных полей показывает, что в этом случае на частицы среды действуют переменные вращающие моменты, изменяющиеся с частотой  $\Omega$  магнитного поля.

Действие вращательного момента на связанную частицу через силу трения и упругую силу приводит к натяжению сетки связей. Усиление вращательного момента вызывает разрыв частицы с сеткой связи и делает ее свободной. Действие вращательного момента на свободную частицу через силу трения приводит к возникновению у неё кинетического момента, а усиление его вызывает за счет кинетической энергии деформацию самой свободной частицы вплоть до ее разрушения. У свободной частицы

возникает спектр скоростей и их усиление в плоскостях ортогональных магнитных полей, что приводит к увеличению вероятности столкновения частиц при химических реакциях, а также к уменьшению их энергии активации. В этом, по-видимому, и заключен один из механизмов влияния постоянного и переменного магнитного поля на химические процессы.

## 8.4. Обеспечение равномерности воздействия магнитной компоненты ВДП на обрабатываемую систему

Как известно, отдельные области обрабатываемой жидкости имеют различные термодинамические вероятности состояния, т.е. различные значения энтропии  $(S_1, S_2, S_3, ..., S_n)$  [142], в то время как с макроскопической точки зрения система находится в состоянии термодинамического равновесия. Процессы, происходящие при воздействии магнитного поля относятся к отдельным микрообластям, поэтому оптимальным вариантом является условие, при котором  $S_1 = S_2 = S_3 = ... = S_n$ , т.е. термодинамическая вероятность состояния системы W должна быть равна единице, откуда мы получим  $S = \ln W = 0$ . Это состояние абсолютно упорядоченной системы, у которой энтропия имеет минимальное значение.

Равенство значений энтропии для отдельных областей обрабатываемой жидкой среды приводит к тому, что происходящие в них при взаимодействии с магнитным полем процессы, протекают с одинаковой скоростью [194], т.е. полученный в результате продукт реакции является в большей степени однородным.

При обработке ВДП воды и строительных смесей, на процессы перехода в состояние с наименьшим значением энтропии необходимо время. В рассматриваемом случае (жидкость вращается в сосуде под действием динамической компоненты ВДП), интерес представляет состояние жидкости с наименьшей энергией. Для вращения системы с заданным моментом импульса кинетическая энергия минимальна в том случае, когда, проводя аналогию с твердым телом, угловая скорость вращения  $\omega$  постоянна для всей жидкости.

Покажем возможность реализации такой системы.

Пусть вся масса жидкости движется со скоростью V. Зависимость поля скоростей V(R) от координаты R определяется функцией  $\theta(R)$  согласно соотношению

$$\mathbf{V}(R) = \frac{\hbar}{m} \nabla \Theta(R) \,,$$

где  $\hbar$  — приведенная постоянная Планка; m — масса молекулы воды.

Отсюда следует, что  $\nabla \times \mathbf{V}(R) = 0$ , так что движение в односвязной системе является безвихревым. Для такой модели движения, энергия вра-

щающейся жидкости оказывается в  $10^4 - 10^6$  раз больше энергии твердого тела, вращающегося с той же скоростью. Поэтому такая модель не подходит.

Если же жидкость образует вокруг полости вихрь (как это показано на рис. 8.5), т.е. система является двусвязной, то циркуляция вектора V в системе может не равняться нулю. Положим  $\theta = k\alpha$ .

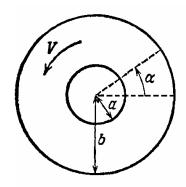


Рис. 8.5. Циркуляция вектора V в двусвязной системе

При таком выборе  $\theta$  скорость  $\mathbf{V}(R)$  перпендикулярна радиусу, а ее величина равна  $|V| = \frac{\hbar k}{mr}$ , причем k может принимать, только целые значения n = 1, 2, 3...[180], тогда:

$$\theta = n\alpha$$
,  $|\mathbf{V}| = \frac{\hbar}{mr} n$ ,  $\Phi \mathbf{V} \cdot d\mathbf{S} = 2\pi \frac{\hbar}{m} n$ 

Таким образом, циркуляция вектора скорости отлична от нуля, при этом скорость изменяется обратно пропорционально радиусу, принимая столь большие значения вблизи центра вихря (если  $r \to 0$ , то  $V \to \infty$ ), что возможно образование свободной от жидкости полости за счет центробежных сил, то есть поле скоростей терпит разрывы.

Вследствие существования разрывов скорости V, можно получить состояние с более низкой энергией. Предположим, что в жидкости имеется не один вихрь в центре сосуда, а несколько вихрей. кроме центрального, Например, имеется некоторое число вихрей, расположенных по кругу радиусом R/2 (R – радиус всего сосуда), причем все эти вихри вращаются в одном направлении, как вихрей, вращающихся показано на рис. 8.6.

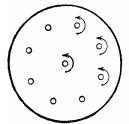


Рис. 8.6. Несколько в одном направлении

Если их число на расстоянии R/2 от центра достаточно велико, то такое состояние можно рассматривать как вихревую поверхность, на которой тангенциальная составляющая скорости может меняться скачком при переходе с внутренней стороны поверхности на внешнюю. Выигрыш в

энергии, возникающий за счет более выгодного распределения скоростей, в этом случае, может с избытком компенсировать дополнительное увеличение энергии, необходимое для создания новых полостей.

Продолжая увеличивать число вихрей, мы скоро обнаружим, что энергия системы всегда может быть уменьшена за счет образования большего числа вихрей. Однако существует определенный предел для роста их числа. В силу условия квантования вихрей наименьшее значение циркуляции для вихря равно  $2\pi\hbar/m$ . Поэтому энергия достигает наименьшего значения, когда во всей жидкости образуется большое число вихревых линий с наименьшим значением циркуляции (будем называть их «единичными вихревыми линиями»), распределенных с почти равномерной плотностью.

Найдем плотность вихревых линий, пользуясь теоремой Стокса:

$$\oint \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = \iint (\nabla \times \mathbf{F}) \cdot d\mathbf{S},$$

То есть циркуляция векторного поля вдоль замкнутого контура равна потоку ротора (вихря) поля через поверхность, ограниченную этим контуром.

Поскольку ротор скорости равен циркуляции на единицу площади и равен  $2\omega$ , то согласно теореме Стокса получим:

$$2\omega \frac{m}{2\pi\hbar} = 400 \cdot 10^3 \text{ линий/см}^2, \tag{8.7}$$

где  $\omega$  – скорость в рад/с.

Для скорости  $\omega = 200$  рад/с линии расположены на расстояниях примерно 0.004 мм друг от друга, так что распределение скорости является практически однородным.

Энергия, связанная с одной вихревой линией определяется формулой  $\rho_0 \pi \frac{\hbar^2}{m} \ln \left( \frac{b}{a} \right)$ , где  $\rho_0$  – число молекул в 1 см<sup>3</sup>. Примем b = 0.004 мм и a = 0.4 Å (так как вода это классическая жидкость с поверхностным натяжением, то при образовании вихрей должна возникать полость, размер которой близок к межатомному расстоянию) и, пользуясь формулой (8.7), для полной энергии вихревых линий на единицу объема получим:

$$\rho_0 \omega \hbar \ln \left( \frac{b}{a} \right) = 13 \rho_0 \omega \hbar$$
.

Следовательно, полная энергия вихревых линий для вращающейся жидкости, толщина слоя которой в сосуде радиусом R равна единице, составляет  $13\rho_0\omega\hbar\pi R^2$ . Кинетическая энергия вращающегося твердого тела

радиусом R и единичной толщины равна  $\pi m \rho_0 R^2 \omega^2 / 4$ . Оценим отношение этих двух величин:

$$13 \cdot 4 \frac{\hbar}{mR^2 \omega} \approx 10^{-5}$$

(значение  $10^{-5}$  получено при R = 1 см и  $\omega = 200$  рад/с) [244].

Таким образом, энергия в такой модели на несколько порядков ниже, чем в модели непрерывного поля скоростей. Для макроскопических образцов, используемых в лабораторных условиях, дополнительная энергия, идущая на образование вихрей, мала. Вихри возникают под действием динамической компоненты ВДП. При этом распределение угловой скорости будет незначительно отличаться от однородного.

## 8.5. Влияние динамической компоненты ВДП на активацию вяжущего в обрабатываемой строительной смеси

Интенсивное разнонаправленное поступательно-вращательное движение всей смеси, её микрообъемов и каждой отдельной частицы обеспечивает получение высококачественной смеси, отличающейся высокой степенью гомогенности и безупречным покрытием каждого зерна.

Высокие скорости движения зерен и непрерывное соударение частиц приводит к тому, что под воздействием механического нагружения зерен вяжущего возникают физические дефекты в подрешетках и решетках минералов, что значительно ускоряет элементарные взаимодействия поверхностного слоя вяжущего с водой, а также происходит так называемая механическая активация связующего комплекса, тем самым обеспечивается повышение прочностных характеристик смеси.

Частицы твердого тела крепко привязаны к своим местам, и только поверхностный слой допускает прямые контакты реагентов, способные привести к взаимодействию. Значит, твердые тела будут реагировать друг с другом тем легче, чем больше их удельная поверхность, то есть поверхность, приходящаяся на единицу объема. А эта величина тем больше, чем сильнее вещество измельчено. Измельчение твердых реагентов широко используется в современной технологии. До некоторого времени было принято считать, что при дроблении вещества происходят лишь количественные изменения: раз скорость реакции определяется величиной удельной поверхности, то эффект будет пропорциональным степени измельчения.

Но выяснилось, что сам процесс разрушения твердых тел сопровождается многочисленными химическими и физическими явлениями — механохимическими и механоэмиссионными.

Существуют любопытные факты, свидетельствующие о том, что механическое разрушение твердых тел сопровождается многими интересными и не всегда понятными явлениями [20]. Но самые удивительные явления

начинаются тогда, когда механическое воздействие на вещество служит не просто инициатором механохимических превращений, а приводит к его активации.

Было обнаружено, что если твердое вещество не просто измельчать, а разрушать мощными механическими импульсами, то оно приобретает новые физико-химические свойства, сохраняющиеся на протяжении достаточно длительного времени, до нескольких месяцев. Этот метод, названный ударной активацией, удалось с успехом применить для многих практических целей. Например, если известково-песчаную смесь пропустить через специальное приспособление, в котором каждая частичка вещества испытывает несколько быстро следующих друг за другом ударов, каждый из которых наносится со скоростью около 250 м/с, то образуется вяжущий материал, названный силикальцитом и широко используемый при изготовлении строительных панелей. Прочность силикальцита в 2,5 раза превышает прочность аналогичного материала, получаемого измельчением песка обычными методами. Может быть, измельчение песка методом ударной активации эффективно потому, что при этом повышается удельная поверхность составляющих его частичек? Ничего подобного: специальные исследования показали, что свойства материалов различаются и в том случае, если их удельные поверхности равны. Но самое удивительное заключается в том, что в результате ударной активации значительная часть затраченной энергии (до 30%) аккумулируется самим материалом, не выделяется в виде тепла.

Описанные эффекты имеют место и в случае обработки растворных смесей ВДП, т.к. в режиме частота вращения активатора n = 11000 мин<sup>-1</sup> удары по частичкам вяжущего осуществляются со скоростью около 20 м/с.

#### 9. ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРИАЛОВ. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

#### 9.1. Характеристика материала

В качестве исходного сырья использовали строительный гипс ООО "Унистром-Трейдинг" г. Жуковский марки Г-5 Б II ГОСТ 125-79 (табл.9.1).

Таблица 9.1

#### Характеристики гипса строительного производства ООО "Унистром-Трейдинг"

Характеристика	Значение
Предел прочности на изгиб	25кгс/см <sup>2</sup>
Предел прочности на сжатие	50 кгс/см <sup>2</sup>
Сроки схватывания	
начало	8 мин
конец	13 мин
Остаток на сите 0,2мм (помол)	10,0 %

Строительный гипс Г-3 Б II ЗАО "Максмел" г. Саратов и Г-5 Б II ( $\alpha$ -модификация).

Для приготовления цементных растворов применялся сульфатостойкий портландцемент с минеральными добавками ССПЦ 400 – Д20 ГОСТ 22266-94 производства ОАО «Вольскцемент» г. Вольск (табл. 9.2, табл. 9.3).

Таблица 9.2 Физико-механические свойства Вольского ССПЦ-400Д20

Тонкость помола сито № 008 (остаток), %	5,1		
Добавки:66	6,7 %		
опока	10,1 %		
шлак			
Нормальная густота цементного теста	28 %		
Сроки схватывания, час/мин:			
начало	3/30		
конец	4/30		
Признаки ложного схватывания	нет		
Средняя активность в возрасте 3 суток (сжатие)	28,9 МПа		
Средняя активность при пропаривании	34,1 МПа		
Удельная эффективная активность естественных	Не более 370 Бк/кг		
радионуклидов			

Таблица 9.3 Химико-минералогический состав клинкера, %

Химический состав	Требование ГОСТ 22266-	Фактически
	94	ССПЦ400-Д20
$SiO_2$	H/T	22,56
$A1_2O_3$	Не более 5	4,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H/T	4,7
CaO	H/T	65,18
$SO_3$	H/T	0,42
MgO	Не более 5	1,27
$R_2O$	H/T	0,76
Нерастворимый остаток	H/T	0,3
Потери при прокаливании	H/T	0,08
C <sub>3</sub> S	H/T	58
$C_2S$	H/T	21
СаОсв.	H/T	0,08
C <sub>3</sub> A	Не более 5	4,2
C <sub>4</sub> AF	H/T	14
C <sub>3</sub> A+C <sub>4</sub> AF	Не более 22	18,2

В качестве заполнителя применяли кварцевый песок Сурского месторождения (ГОСТ 8736-93) истинной плотностью 2650 кг/м $^3$ , насыпной плотностью 1330 кг/м $^3$ , модулем крупности 1,36. Зерновой состав песка приведен в табл. 9.4.

Таблица 9.4 Зерновой состав песка, %

Остатки	Размеры отверстий сит, мм				
на ситах	2,5	1,25	0,63	0,315	0,15
Частные	0,5	7	27,5	58	7
Полные	0,5	7,5	35	93	100

Для затворения смесей использовали воду из хозяйственно-питьевого водопровода, удовлетворяющую требованию ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая» и воду, подвергшуюся воздействию ВДП.

Для исследования химических свойств воды готовили следующие химических реактивы:

- раствор трилона Б на основании соли динатриевой этилендиамина  $N_1N_1N_1^1N_1^1$  тетрауксусной кислоты, 2-водной, ч.д.а. ГОСТ 10652-73;
- мурексид органический краситель, пурпурат аммония, аммиачная соль 5,5'-нитрилодибарбитуровой (пурпуровой) кислоты. Брутто-формула  $C_8H_8N_6O_6\cdot H_2O$  (расширенно:  $NH_4C_8H_4N_5O_6$ , или  $C_8H_5N_5O_6.NH_3$ ). ТУ 6-09-13-945-94.

## 9.2. Методы исследований физико-механических и реологических характеристик гипсового и цементного камня, и растворов

Экспериментальные исследования проводились на основе стандартных методов, регламентированных ГОСТ.

<u>Предел прочности при сжатии гипсового камня</u> определялся в соответствии с ГОСТ 23789-79 «Вяжущие гипсовые. Методы испытаний».

<u>Предел прочности при изгибе и сжатии цементного камня и бетона</u> определялся в соответствии с ГОСТ 10180-90 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам».

Определение стандартной консистенции (нормальной густоты) и сроков <u>схватывания</u> гипсового теста проводилось в соответствии с ГОСТ 23789-79 «Вяжущие гипсовые. Методы испытаний».

Для <u>измерения температуры</u> исследуемых объектов и определения <u>тепловыделения при твердении</u> гипсового теста использовались калориметр и датчик температуры, выполненный на основе полупроводникового чувствительного элемента (терморезистора). Приготовленную гипсовую суспензию помещают в калориметр. В центр вводится температурный датчик. Датчик подключался к компьютерному блоку. Получение данных и вывод их на экран осуществлялся компьютерной программой L-micro каждую десятую долю секунды, температура измерялась до тысячных долей °C. Тепловыделение в гипсовой суспензии оценивалось по изменению температуры:

$$\Delta t = t - t_0, \tag{9.1}$$

где  $t_0$  — начальная температура раствора, °C; t — температура гипсового теста в конце данного промежутка времени, °C.

## 9.3. Методы исследованией физических и химических свойств воды, и водных растворов

Замер величины <u>активности ионов водорода</u> в воде проводился с помощью датчика pH стеклянного комбинированного со встроенным одноключевым неперезаправляемым электродом сравнения с загущенным электролитом, входящего в программно-аппаратный комплекс L-micro. Датчик работает в комплекте с измерительным блоком и персональным компьютером.

Основные технические характеристики:

Диапазон измерения pH, ед. pH от 0 до 12 Чувствительность, ед. pH 0,01 Диапазон температур исследуемых растворов, °C от 0 до 80

Определение ионов  $Ca^{2+}$  в гипсовой суспензии проводилось комплексометрическим методом. Сущность метода заключается в том, что ионы  $Ca^{2+}$  в щелочной среде образуют комплексное соединение с индикатором

мурексидом, которое разрушается при титровании динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилоном Б), в результате образования более устойчивого комплексоната кальция с трилоном Б. Мурексид взаимодействует с ионами  $Ca^{2+}$ , образую соединение розового цвета:

$$Ca^{2+} + 2NH_4Jnd \leftrightarrow CaJnd_2 + 2Nh_4$$
. (9.2)

При титровании трилоном Б соединение CaJnd<sub>2</sub> разрушается, вместо него образуется бесцветный CaNa<sub>2</sub> ЭДТА. В точке эквивалентности появляется лиловая окраска, обусловленная анионами индикатора (Jnd<sup>-</sup>):

$$Na_2H_2$$
ЭДТА+  $CaJnd_2 = CaNa_2$ ЭДТА+ $2H^+$ + $2Jnd^-$ . (9.3)

Содержание Ca $^{2+}$ (в мг/л) вычисляли по формуле:

$$X = \frac{1000V_1 N \ni}{V_2},\tag{9.4}$$

где  $V_1$  – объем рабочего раствора трилона Б на титрование, см<sup>3</sup>; N – эквивалентная концентрация рабочего раствора трилона Б; Э – эквивалентная масса кальция (20,04);  $V_2$  – объем гипсовой суспензии для определения, см<sup>3</sup>.

Определение <u>размеров частиц</u> в гипсовой суспензии проводилось с помощью седиментационного анализа. Этот метод основан на наблюдениях за скоростью оседания (седиментацией) частиц под действием силы тяжести.

Для определения веса чашечки без осадка в водной среде наливают в цилиндр 150 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, навешивают чашечку на крючок, погружают в цилиндр с водой и взвешивают. Здесь же с помощью линейки измеряют высоту оседания H (рис.9.1).

В тот же цилиндр готовят 150 см<sup>3</sup> суспензии гипса. Тщательно перемешав, быстро опускают чашечку и вешают на коромысло весов. Скорость седиментации в начале опыта наибольшая, поэтому сначала делают отсчеты с небольшим интервалом (30 с).

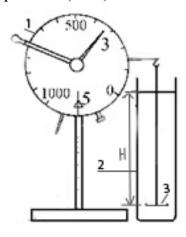


Рис. 9.1. Установка для проведения седиментационного анализа: 1 – торсионные весы; 2 – цилиндр с суспензией гипса в воде; 3 – чашечка

Кривая осаждения полидисперсной системы имеет начальный прямолинейный участок, который отвечает оседанию частиц всех размеров; он заканчивается при времени  $t_{\min}$ , когда самые крупные частицы с радиусом  $r_{\max}$  пройдут весь путь H от верха цилиндра до чашечки (рис.9.2). После завершения оседания всех частиц вес осадка перестает изменяться; соответствующее время  $t_{\max}$  позволяет определить радиус самых малых частиц  $r_{\min}$ .

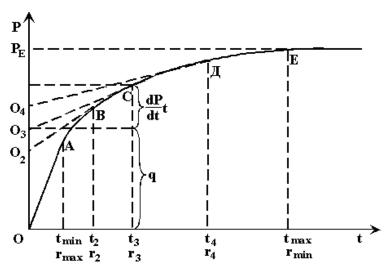


Рис. 9.2. Кривая осаждения

По кривой осаждения определяется фракционный состав суспензии и строится кривая распределения. Отношение длин отрезков, отсекаемых касательными, проведенными в различных точках кривой осаждения к наибольшему количеству осадка, указывает процентное содержание частиц, обладающих размерами данного и больших радиусов:

$$P_n = \frac{OP_n \cdot 100\%}{P_m} \tag{9.5}$$

Рассчитав значения  $P_n$  для последовательного ряда времени осаждения  $t_n$ , можно построить интегральную кривую распределения (рис.9.3,а).

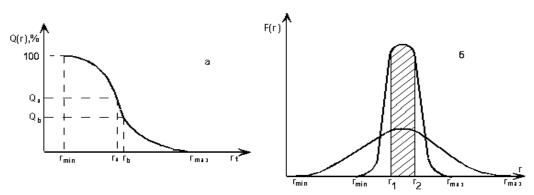


Рис. 9.3. а — интегральная кривая распределения; б — дифференциальная кривая распределения

Кривая интегральной функции распределения изображает содержание (в вес. %) частиц с радиусами, большими данного r. С помощью интегральной кривой распределения частиц по размерам легко определить процентное содержание частиц с размерами, находящимися в заданном интервале от  $r_a$  до  $r_b$ : оно равно разности соответствующих ординат  $Q_a - Q_b$ .

Наглядная характеристика полидисперсной системы выражается дифференциальной кривой распределения (рис. 9.5,б).

## 9.4. Планирование и обработка результатов экспериментальных исследований

Для получения достоверных данных проводилась статистическая обработка результатов эксперимента с использованием известных формул [16, 144, 233]:

$$\overline{X} = \sum_{i=1}^{n} x_i / n; \qquad (9.6)$$

$$S_i^2 = \sum (x_i - \overline{x})^2 / n;$$
 (9.7)

$$S_{\text{восп}} = \sqrt{S_{\text{восп}}^2} , \qquad (9.8)$$

где  $\overline{X}$  — среднее арифметическое;  $x_i$  — численное значение результатов опытов; n — количество опытов;  $S_i$  — выборочная дисперсия;  $S_{\text{восп}}$  — ошибка опыта;  $S_{\text{восп}}^2$  — дисперсия воспроизводимости.

В работе использовался трехфакторный трехуровневый планированный эксперимент. Целью планирования эксперимента является получение большей информации при меньших затратах, чем это можно сделать традиционными методами.

Модель эксперимента можно представить в следующем виде (9.9):

$$Y = C_0 + C_1 \cdot X_1 + C_2 \cdot X_2 + C_3 \cdot X_3 + C_4 \cdot X_1^2 + C_5 \cdot X_2^2 + C_6 \cdot X_3^2 + C_7 \cdot X_1 \cdot X_2 + C_8 \cdot X_1 \cdot X_3 + C_9 \cdot X_2 \cdot X_3$$

где  $X_i$  – i-й фактор;  $C_j$  – эффект j-го уровня фактора.

Лучшим для построения квадратичной модели в области материаловедения и технологии можно считать план Бокса (ВЗ). Математический план в кодированных значениях предусматривает варьирование трех факторов на трех уровнях (нижнем, среднем и верхнем). План Бокса, хотя и не является полностью ортогональным, тем не менее обладает высокой степенью D-оптимальности (минимальный определитель ковариационной матрицы) и меньшим числом необходимых опытов по сравнению с другими планами [153].

Матрица планирования выглядит следующим образом:

No	V	V	V
п/п	$X_1$	$X_2$	$X_3$
1	+1	+1	+1
2	-1	+1	+1
3	+1	-1	+1
4	-1	-1	+1
5	+1	+1	-1
6	-1	+1	-1
7	+1	-1	-1
8	-1	-1	-1
9	+1	0	0
10	-1	0	0
11	0	+1	0
12	0	-1	0
13	0	0	+1
14	0	0	-1
15	0	0	0

Уравнение модели (9.9) отражает влияние выбранных факторов на изменчивость исследуемого отклика системы.

Проверка полученной математической модели на адекватность изучаемому процессу проводилась по F-критерию Фишера при доверительной вероятности 95 % (5 %-ном уровне значимости).

Обработку результатов эксперимента производили на ПЭВМ по специально разработанной программе.

#### 10. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВДП НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДЫ ЗАТВОРЕНИЯ

## 10.1. Исследования изменения концентрации водородных ионов в воде обработанной ВДП

Омагниченная вода, считают Г.П. Стародубцева и Г.М. Федорищенко, отличается от равновесной по ряду физико-химических свойств, в том числе и повышенной концентрацией водородных ионов (рН) [209]. В работах [111, 18] показано, что значение рН воды при воздействии магнитного поля не изменяется. В то же время другие авторы отмечают незначительное изменение этого показателя. Так при рН = 6 и ниже прирост рН может составить 0,5...1,0 единицы. В ходе проведенных автоами работы [137] исследований значение показателя в активированной воде возросло от 7 до 8 и более единиц.

Содержание ионов водорода (гидроксония —  $H_3O^+$ ) в воде определяется в основном количественным соотношением концентраций угольной кислоы и ее ионов:

$$CO_2+H_2O \longleftrightarrow H^++HCO_3^- \longleftrightarrow 2H^++CO_3^{2-}$$
.

Также, необходимо отметить, что вода состоит не только из одних молекул. Дело в том, что молекула воды может диссоциировать (расщеляться) на заряженный положительно ион водорода  $H^+$  и на заряженный отрицательно гидроксильный ион  $OH^-$  [11].

Уравнение диссоциации воды можно выразить следующим образом:

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$$
 (10.1)

При равенстве концентрации ионов  $H^+$  и  $OH^-$  (в чистой воде) конценрация каждого из них составляет:

$$[H^{+}]=[OH^{-}]=\sqrt{10^{-14}}=10^{-7}$$
 моль/л. (10.2)

При повышении температуры степень диссоциации воды возрастает, это вызывает возрастание концентрации ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , увеличение ионного произведения  $K_w$ , уменьшение рН (табл. 10.1). При понижении температуры, равновесие диссоциации молекул воды смещается в сторону образования недиссоциированных молекул, степень диссоциации уменьшается, увеличивается рН [219].

Таблица 10.1 Диссоциация молекул воды в зависимости от температуры Диссоциация молекул воды в зависимости от температуры

t, ° C	0	50
$K_w$	$1,139\cdot 10^{-15}$	5,474·10 <sup>-14</sup>
Концентрация H <sup>+</sup> и OH <sup>-</sup>	3,38·10 <sup>-8</sup>	2,339·10 <sup>-7</sup>
рН	7,972	6,631

Если молекула воды приобретает достаточно большое количество энергии (4,72 >B), то может произойти разрыв какой-либо химической связи с образованием двух молекулярных осколков. Хотя вода в целом в химическом отношении инертна, наличие ионов  $H^+$  и  $OH^-$  делает ее чрезвычайно активной.

Для удобства выражения содержания водородных ионов была введена величин, представляющая собой логарифм их концентрации, взятой с обратным знаком:

$$pH=-lg[H^+].$$

С целью выявления изменения физико-химичкских свойств воды были проведены исследования изменения концентрации водородных ионов (рН). Активация питьевой водопроводной воды проводилась путем обработки вихрединамическим полем, с этой целью использовался описанный в главе 3 аппарат.

Активация воды вызвала изменение значений рН в сравнении с контрольными данными, а степень ее изменения зависела от времени воздействия [231]. Наибольшее увеличение концентрации водородных ионов отмечается в воде, активированной ВДП в течение 20 минут (рис. 10.1).

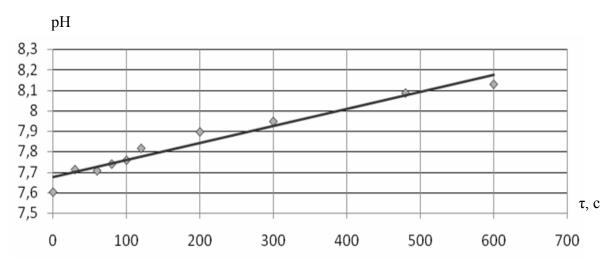


Рис. 10.1. Зависимость рН воды от времени обработки ее вихрединамическим полем

Наблюдаемое в эксперименте возрастание рН на 6-7 % связано с изменением ионного состава и структуры воды. При этом в результате разрыва водородных связей могут содержаться более мелкие ассоциаты. При неизбежном наличии примесей могут образоваться сольватированные структуры.

Повышение рН воды в результате воздействия ВДП свидетельствует о разрыве химических связей в молекуле воды. Через 20 минут воздействия ВДП рН воды составило 8,1, тогда как начальное значение составляло 7,6

(рис. 10.1). Дальнейшее воздействие, как показал эксперимент, не приводит к изменению числа ионов в воде.

Образовавшиеся радикалы и ионы, как известно, являются волне устойчивыми частицами, и при отсутствии в системе веществ, способных с ними реагировать, могут существовать весьма долго. Возбужденные же молекулы, в том числе и  $H_2O$ , сами по себе неустойчивы, и через малый промежуток времени спонтанно возвращаются в исходное состояние, выделяя избыточную энергию либо в виде кванта излучения, либо рассеивая ее в виде колебательной энергии (теплота).

Согласно существующим представлениям увеличение рН воды приводит к уменьшению свободной угольной кислоты до 5 % и, соответственно, увеличению гидрокарбонатов в воде до 95 % [270]. Такое увеличение щелочного резерва ускоряет процесс взаимодействия частиц вяжущего (стадию их коагуляции).

Свойства обработанной ВДП воды, отраженные в изменении рН, сохраняются на протяжении длительного времени (рис.10.2).

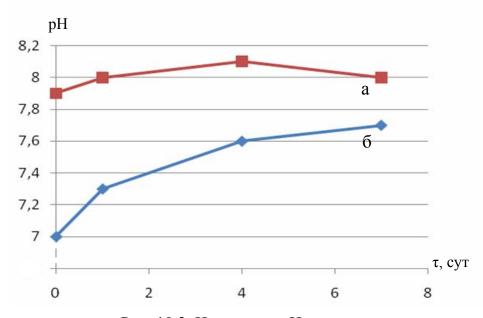


Рис. 10.2. Изменение pH воды со временем: а – обработанная вихрединамическим полем вода; б – водопроводная вода

Повышение pH обычной воды с течением времени связано с тем, что вода часто перенасыщена  $CO_2$ , который понижает pH воды (рис.10.3). Со временем  $CO_2$  улетучивается или выделяется в виде пузырьков газа на стенках и дне сосуда в котором находиться вода (рис.10.4), при этом pH увеличится.

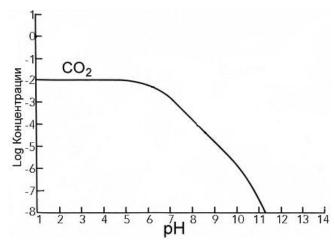


Рис. 10.3. Соотношение между содержанием СО<sub>2</sub> в воде и величиной рН

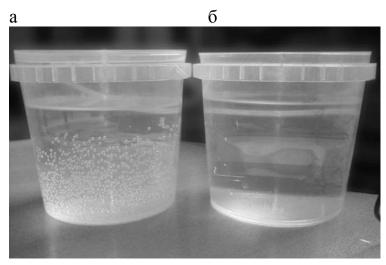


Рис. 10.4. Сосуды: а – с водопроводной водой; б – с водой, обработанной ВДП

#### 10.2. Растворяющая способность воды

Самая удивительная особенность воды — ее способность растворять другие вещества и ковалентные соединения. Вода широко используется в качестве растворителя в химической технологии, а также в лабораторной практике. Она представляет собой универсальный растворитель.

Способность воды хорошо растворять многие вещества обусловлена полярностью ее молекул. Два атома водорода образуют с атомом кислорода угол 105° (рис. 10.5). Свойства воды следуют из такой модели молекулы. Вследствие такой симметрии одна сторона молекулы воды имеет общий положительный заряд, в то время как другая сторона имеет общий отрицательный заряд. Так как электрические заряды разделены, то молекула воды является электрическим диполем, подобно магниту: северный и южный полюса расположены по разные стороны друг от друга. Благодаря электрическому дипольному моменту молекулы воды взаимодействуют друг с другом сильнее, чем у других веществ. Поэтому требуется относи-

тельно большое количество тепла, чтобы разделить молекулы и превратить жидкую воду в водяные пары.

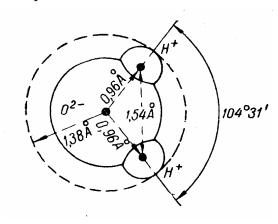


Рис. 10.5. Молекула воды и ее размеры

Молекула воды обладает сравнительно большим дипольным моментом. Поэтому при растворении в ней ионных веществ молекулы воды ориентируются вокруг ионов, т.е. сольватируют их (рис.10.6). Водные растворы ионных веществ являются электролитами.

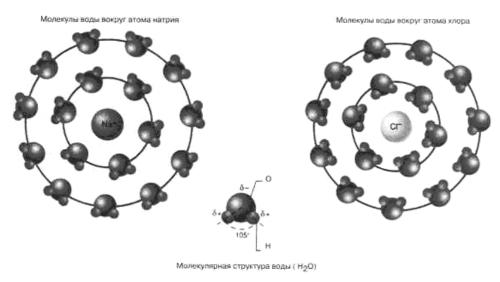


Рис. 10.6. Ориентация молекул воду у поверхности ионов

В воде происходит следующий процесс. Сила притяжения или отталкивания электрических зарядов обратно пропорциональна диэлектрической проницаемости среды, окружающей данные заряды. Это значит, что два противоположных электрических заряда взаимно притягиваются в воде с силой, равной 1/80 силы их взаимного притяжения в воздухе (или в вакууме). Поэтому, если кристалл находится в воде, то образующие его ионы отделяются от кристалла значительно легче, чем если бы кристалл находился на воздухе, поскольку электростатическая сила, притягивающая ион обратно к поверхности кристалла из водного раствора, составляет лишь 1/80 силы притяжения данного иона из воздуха. Поэтому не удивительно, что при комнатной температуре тепловое движение не может вызвать переход ионов из кристалла в воздух, но в то же время теплового движения ионов вполне достаточно для преодоления относительно-слабого притяжения, когда кристалл окружен водой, что и приводит к переходу большого числа ионов в водный раствор.

Растворимость ковалентных соединений в воде зависит от их способности образовывать водородные связи с молекулами воды. Водородные связи — это диполь-дипольные взаимодействия между атомами водорода в молекулах воды и электроотрицательными атомами молекул растворенного вещества. Простые ковалентные соединения, как, например, диоксид серы, аммиак и хлороводород, растворяются в воде. Кислород, азот и диоксид углерода плохо растворяются в воде.

Попадая в воду, ионы и молекулы гипса, находящиеся на поверхности кристаллов, образуют с молекулами воды донорно-акцепторные (водородные) связи. При этом с одним ионом связывается несколько молекул воды. Тепловое движение молекул воды заставляет связанные с ними молекулы гипса отрываться от кристалла и переходить в толщу молекул растворителя (рис. 10.7).

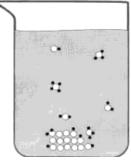


Рис. 10.7. Ионы и молекулы гипса (белые кружочки), находящиеся на поверхности кристалла, окружены молекулами воды (темные кружочки). Между частичками гипса и воды возникают водородные связи, благодаря которым частицы гипса отрываются от поверхности кристалла. Молекулы воды, не связанные с молекулами гипса, на рисунке не показаны

Молекулы гипса, перешедшие из кристалла в раствор, могут передвигаться по всему объему раствора вместе с молекулами воды благодаря тепловому движению. Это явление называется диффузией. Диффузия происходит медленно, поэтому около поверхности кристаллов находится избыток уже оторванных от кристалла, но еще не диффундировавших в раствор молекул растворяющегося вещества.

Они мешают новым молекулам воды подойти к поверхности кристалла, чтобы связаться с его молекулами водородными связями. Если раствор перемешивать, то диффузия происходит интенсивнее и растворение гипса

идет быстрее. Частицы гипса распределяются равномерно, и раствор становится однородным по всему объему.

Количество молекул, способных перейти в раствор, часто ограничено. Молекулы вещества не только покидают кристалл, но и вновь присоединяются к кристаллу из раствора. Пока кристаллов относительно немного, больше молекул переходит в раствор, чем возвращается из него – идет растворение.

Растворимость большинства твердых веществ с увеличением температуры увеличивается, а растворимость газов, наоборот, уменьшается. Это связано, прежде всего, с тем, что молекулы газов при тепловом движении способны покидать раствор гораздо легче, чем молекулы твердых веществ.

Если измерять растворимость веществ при разных температурах, то обнаружится, что одни вещества заметно меняют свою растворимость в зависимости от температуры, другие – не очень сильно (табл. 10.2).

Таблица 10.2. Влияние температуры на растворимость некоторых твердых веществ. В таблице приведена растворимость в г/100 г воды

Вещество	Температура, °С				
Бещество	0	20	50	80	100
KBr	53,5	65,2	80,8	94,6	103,3
NaCl	35,7	35,9	36,8	38,1	39,4
CaSO <sub>4</sub>	0,176	0,206	0,180	0,102	0,066

Следует отметить, что нахождение в растворе некоторых веществ может либо способствовать, либо препятствовать растворению других. Так, например, если в воде уже имеется в растворе углекислота, то растворимость в такой воде углекислой извести (известняка, мела) повышается почти втрое, а растворимость сернокислого кальция не изменяется. Наличие NaCl повышает растворимость  $CaSO_4$  в воде почти вчетверо, а наличие сернокислого магния понижает растворимость его до нуля.

Проведено исследование содержания ионов  $Ca^{2+}$  в растворе, полученном при смешении 2 г гипса и 150 мл воды (табл.10.3).

В работе применялся гипс двух видов: 1) Г5 БІІ ( $\alpha$ -модификация) и 2) Г5 БІІІ ( $\beta$ -модификация). В качестве растворителя использовались: водопроводная вода и дистиллят; обработанные в течение 20 мин ВДП водопроводная вода и дистиллят.

При использовании гипса вида 1 и водопроводной воды, подвергшейся воздействию ВДП, в растворе отмечается увеличение ионов  $Ca^{2+}$  на 32 % по сравнению с раствором на основе обычной водопроводной воды. Применение гипса вида 2 и предварительной подготовки воды с помощью ВДП, способствовало увеличению ионов  $Ca^{2+}$  на 12 %.

При использовании гипса вида 1 и дистиллированной воды, подвергшейся воздействию ВДП, в растворе отмечается увеличение ионов  $Ca^{2+}$  на 25 % по сравнению с раствором на основе простой дистиллированной воды. Применение гипса вида 2 и предварительной подготовки воды с помощью ВДП, способствовало увеличению ионов  $Ca^{2+}$  на 11 %.

. Таблица 10.3 Концентрация ионов  $\text{Ca}^{2^{+}}$  в растворе гипса

Гипс	Водопроводная вода, обработанная ВДП	Обычная водопроводная вода	Дистиллят, обработанный ВДП	Дистиллят
1	17,7	13,4	11,3	9
2	22	19,7	12,7	11,4

Таким образом, использование воды, подвергшейся воздействию ВДП, способствует ускорению процесса растворения, гидратации. О чем свидетельствует повышенная концентрация ионов  $Ca^{2+}$  в растворе гипса.

# 10.3. Исследование влияния активации воды затворения ВДП на диспергирование вяжущего

Процессы гидратационного взаимодействия минеральных вяжущих протекают по всей поверхности его контакта с водой, но распространяются сравнительно на незначительную глубину. Гидратация начинается с поверхности, и более или менее равномерно распространяясь вглубь кристаллов вяжущего. Количество новообразований оказывается, как бы пропорционально действующей поверхности зерен вяжущего. Однако необходимо учитывать, что при гидратации исходного вещества с водой происходит также физико-химическая диспергация. Она ведет к увеличению поверхности контактирования, а значит к ускорению реакции гидратации и возрастанию прочности сцепления.

Согласно общей теории твердения цементных и гипсовых вяжущих, дополненной в последующем и в отношении молотой извести-кипелки, все минеральные вяжущие вещества обладают способностью к гидратационному твердению. Твердение вяжущего представляет собой сложный физико-химический процесс, сопровождаемый непрерывным изменением и становлением структуры камня, и формированием его свойств, а также свойств бетона, в котором данный камень применен. При затворении вяжущего водой в смесительной установке ближайшие к поверхностным слоям вяжущего оболочки воды вступают с ним в физическое и химическое взаимодействия. В результате химического взаимодействия

вяжущего и воды образуются продукты гидратации. Эти продукты, соприкасаясь с избыточным количеством воды в системе вяжущее – вода, растворяются и переносятся в зоны свободной воды имеющейся вначале в избыточном количестве. По мере увеличения продуктов гидратации и переноса их в зону свободной воды уменьшается количество свободной воды в системе, повышается ее структурная вязкость и наступает загустевание смеси, называемое в технике схватыванием. Процесс коллоидации обязательный процесс гидратационного твердения всех минеральных вяжущих веществ. Чем полнее химическое взаимодействие вяжущего с водой в смесителе, тем в большей степени происходит и химическое диспергирование частиц твердеющего вяжущего. Наряду с химическим диспергированием продуктов гидратации наблюдается и механическое раздробление частиц вяжущего водой, адсорбирующейся на поверхностях микрощелей, которые имеются в этих частицах, как во всяком твердом теле, вследствие дефектности их структуры и между отдельными блоками кристаллов или между отдельными частицами в агрегатах. В результате расклинивающего действия адсорбированной воды в микротрещинах происходит так называемое адсорбционное диспергирование. Адсорбируясь на поверхности твердых частиц, жидкость понижает запас свободной поверхностной энергии, и препятствуют соединению мелких частиц. Эти процессы увеличивают поверхность взаимодействия частиц вяжущего с водой, и способствует ускорению процессов растворения и гидратации зерен вяжущего.

Следует учитывать, что мелкие кристаллы обладают не только высокой скоростью растворения в соответствии с уравнением Томпсона-Кельвина, но могут обеспечить и более значительное пересыщение:

$$\ln (c_r/c_\infty) = 2M\sigma/R_0T\rho r$$
,

где  $c_{\infty}$  — растворимость крупных кристаллов;  $c_r$ , — растворимость мелких кристаллов полугидрата;  $\sigma$  — величина межфазной удельной энергии, ориентировочно принятой 12 эрг/см²; M — молекулярная масса;  $R_0$  — газовая постоянная, равная 8,3 ·107 эрг/моль град; T — абсолютная температура;  $\rho$  — плотность полугидрата, равная 2,7 г/см³; r — критический радиус мелких кристаллов.

Расчеты, проведенные по формуле Томпсона-Кельвина, показали, что начиная с размера 0,005 мкм, растворимость кристаллов полугидрата заметно возрастает.

Трех-четырехкратную и большую степень пересыщения создают кристаллы размером 0,0038 мкм.

Несмотря на то, что данные расчеты являются приближенными, тем не менее они дают ясное представление о взаимосвязи степени пересыщения, величине равновесных зародышей и их растворимости.

Вероятность образования зародышей при небольших пересыщениях близка к нулю, затем она экспоненциально возрастает и при степени перенасыщения [104].

Расклинивающее действие жидкости можно охарактеризовать с помощью такого понятия, как расклинивающее давление.

Расклинивающее давление термодинамический параметр, характеризующий состояние тонкого слоя (плёнки) жидкости или газа в промежутке между поверхностями тел. В условиях равновесия системы расклинивающее давление  $\Pi = P_2 - P_1$ , где  $P_2$  – нормальное давление на плёнку со стороны разделённых ею тел, а  $P_1$  – давление в объёме жидкости (газа), из которой образовалась плёнка (см. рис. 10.8). Если расклинивающее давление имеет положительное значение ( $\Pi > 0$ ), то плёнка устойчива, если отрицательное ( $\Pi < 0$ ), – плёнка самопроизвольно утончается вплоть до прорыва. Расклинивающее давление возникает при взаимном перекрытии 2 поверхностных слоев и обусловлено совокупным действием сил различной природы. Так, составляющими расклинивающего давления могут быть электростатические силы, силы «упругого» сопротивления сольватных (или адсорбционно-сольватных) слоев, силы межмолекулярного взаимодействия. Расклинивающее давление зависит от толщины плёнки, состава и свойств взаимодействующих фаз (тел) и температуры. Учение о расклинивающем давлении положено в основу теории устойчивости гидрофобных коллоидов Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека (сокращённо – теория ДЛФО), объясняет многие поверхностные явления. Преодоление положительного расклинивающего давления, препятствующего утончению плёнки под действием внешних сил, приводит к слипанию или слиянию соприкасающихся тел. В случае коллоидных систем это означает коагуляцию или коалесценцию частиц дисперсной фазы. Расклинивающее давление оказывает решающее влияние на эффективность таких важных в практическом отношении процессов, как набухание и пептизация глинистых минералов, флотация, пропитка, склеивание [57].

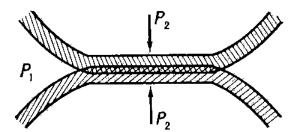


Рис. 10.8. Расклинивающее давление

Для определения влияния воздействия ВДП на расклинивающее действие воды затворения, а соответственно и на процесс диспергирования частиц вяжущего был проведен седиментационный анализ.

Определение размеров частиц в гипсовой суспензии проводилось для двух суспензий, содержащих 4 г гипса строительного марки Г5 и 100 мл водопроводной воды и воды, предварительно обработанной в течение 20 минут ВДП.

Методом седиментационного анализа было получено следующее распределение частиц по их размерам в суспензии гипса (рис. 10.9).

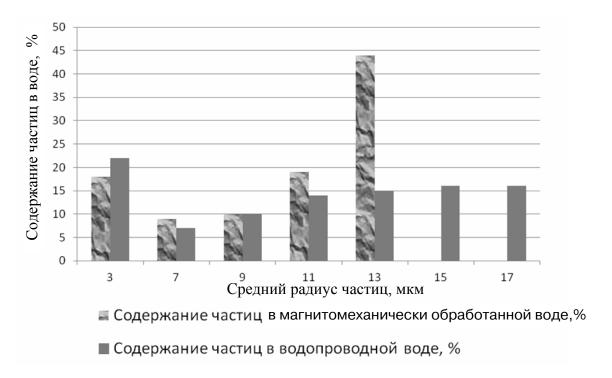


Рис. 10.9. Размеры и содержание частиц в суспензии на основе водопроводной воды и магнитомеханически обработанной воды

В ходе исследований установлено, что в суспензии, приготовленной на воде в активированном состоянии, фракции гипса с радиусом от 14 до 18 мкм не обнаруживаются, при увеличении процентного содержания более мелких частиц. В сравнении с водопроводной водой в обработанной ВДП воде увеличилось процентное соотношение частиц со средним радиусом 7 мкм на  $\approx$ 20 %; со средним радиусом 11 мкм на  $\approx$ 35 % и со средним радиусом 13 мкм почти в три раза.

Анализ полученных данных свидетельствует о диспергировании частиц гипса в воде, подвергшейся воздействию ВДП.

Процесс диспергирования твердых образцов в обрабатываемой и не обработанной ВДП воде наблюдали ранее при изучении влияния магнитного [48] и ультразвукового поля вблизи порога кавитации [85] на воду затворения. В частности, в работе [85] аналогичным методом седиментационного анализа определено распределение частиц цемента по их размерам в суспензии, приготовленной с использованием водопроводной воды и воды, обработанной в течение 3 часов ультразвуковыми коле-

баниями. В суспензии, приготовленной на воде в метастабильном состоянии, крупные фракции (с радиусом 20-28 мкм) цемента также не обнаруживаются, при увеличении процентного содержания более мелких частиц. В работе [48] исследовалось распределения цементных частиц по размерам до и после активации магнитным полем.

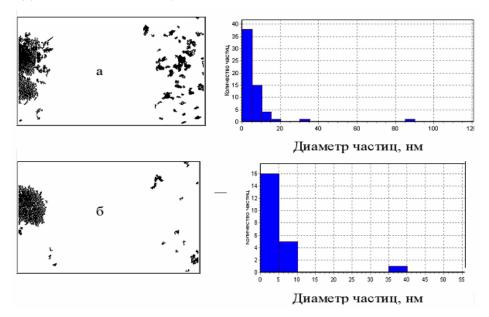


Рис.10.10. Изображение рабочей зоны микроскопа и гистограммы распределения среднего диаметра частиц контрольного образца (а) (средний размер частиц – 9 мкм) и активированного (б) (средний размер частиц 4мкм) после 5 минут от начала затворения

Анализ полученных данных показал, что основные изменения дисперсности частиц после активации магнитным полем наблюдаются в первые 5 минут взаимодействия цемента с водой (рис. 10.10).

Таким образом, во всех исследованных методах обработки воды наблюдается диспергирование более грубых частиц с образованием мелких (4, 6, 12 мкм) фракций, в зависимости от типа вяжущего и способа активации воды.

Подобные процессы при затворении минерального вяжущего активированной водой являются важными при образовании структуры, как на стадии коагуляции, так и на конечной стадии формирования однородной кристаллической структуры.

Активация ВДП воды затворения гипса способствует гидратации минеральных частиц на максимальную глубину с периодическим разрушением гидратированного слоя и снятием оболочек новообразований, а также способствует ускорению химических реакций гидратации, что также подтверждено при изучении процесса тепловыделения при твердении гипсового теста.

# 11. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВИХРЕДИНАМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ТВЕРДЕНИЕ ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО

#### 11.1. Анализ тепловыделения твердеющих гипсовых суспензий

Для тепловых эффектов реакций сопровождающих формирование гипсового камня справедлив закон Гесса, согласно которому величина теплового эффекта не зависит от её промежуточных состояний, значит, при неизменных условиях эксперимента количество теплоты, выделяющейся в процессе структурообразования, будет пропорционально величинам изменения температуры системы. Следовательно, по характеру изменения температуры саморазогрева гипсовой смеси можно судить о процессах структурообразования.

В исследованиях использовали термостат упрощённой конструкции, позволяющей лишь регистрировать изменение температуры твердеющей композиции. Кроме того, для уменьшения потерь теплоты на нагревание калориметра металлический стакан был заменён ёмкостью из полимерного теплоизоляционного материала.

Изучению подвергались составы на основе гипса строительного Г-3 Б II, для затворения использовались вода водопроводная и вода подвергнутая вихрединамическому воздействию [238].

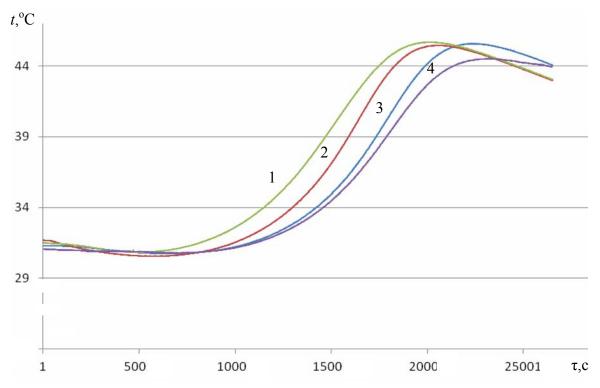


Рис. 11.1. Температурные кривые, полученные при твердении гипсового теста, изготовленного с использованием:

1 – воды активированной в течение 10 мин; 2 – воды активированной в течение 20 мин; 3 – воды активированной в течение 30 мин; 4 – обычной воды

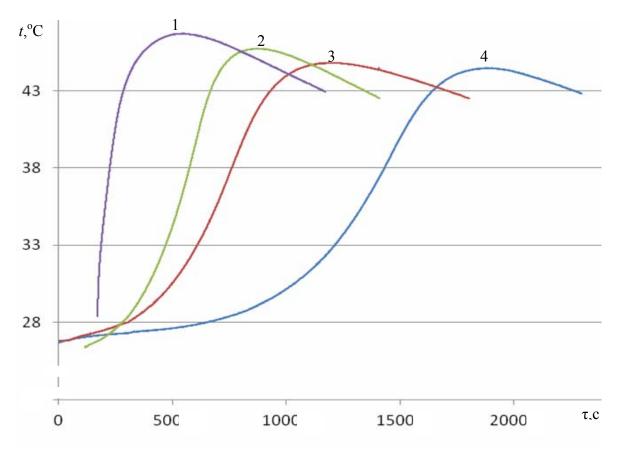


Рис. 11.2. Температурные кривые, полученные при твердении гипсового теста, изготовленного с использованием водопроводной воды: 1 — активированного в течение 3 мин; 2 — активированного в течение 1,5 мин; 3 — активированного в течение 0,5 мин; 4 — изготовленного с использованием

обычной технологии

На рис. 11.1 и рис. 11.2 представлены влияние времени активации воды и гипсовой суспензии вихрединамическим воздействием на интенсивность тепловыделения твердеющих систем. Во всех экспериментах отношение В/Г принимали равным 0,6 по массе, что соответствует нормальной густоте гипсового теста. Из рис. 11.1 и рис. 11.2 видно, что обработка воды затворения или суспензии в течение любого времени повышают температуру саморазогрева твердеющих систем, что говорит о том, что вихрединамическая активация оказывает влияние на процессы образования структуры.

Как показали результаты эксперимента, время обработки оказывает значительное влияние на кинетику саморазогрева композиции.

С ростом времени его обработки происходит закономерное увеличение максимальной температуры отверждения состава. Так, при t = 30 с максимум экзотермии составил  $T_{\text{макс}} = 43.6$  °C, а при t = 1.5 мин – уже  $T_{\text{макс}} = 47.6$  °C. При этом пики температурных кривых смещаются в сторону более ранних сроков твердения.

Изучалось также тепловыделение гипсовых суспензий приготовленных с использованием комплексного метода активации (обработка воды затворения и активация суспензии) (рис. 11.3, рис. 11.4).

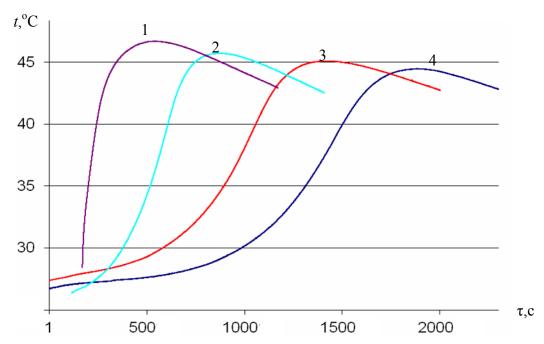


Рис. 11.3. Температурные кривые, полученные при твердении гипсового теста изготовленного с использованием: 1 — воды, активированной в течение 10 мин, и в течение 3 мин активированной

воды, активированной в течение 10 мин, и в течение 3 мин активированной суспензии; 2 – воды, активированной в течение 10 мин, и в течение 1,5 мин активированной суспензии; 3 – воды, активированной в течение 10 мин, без активации суспензии; 4 – обычной технологии

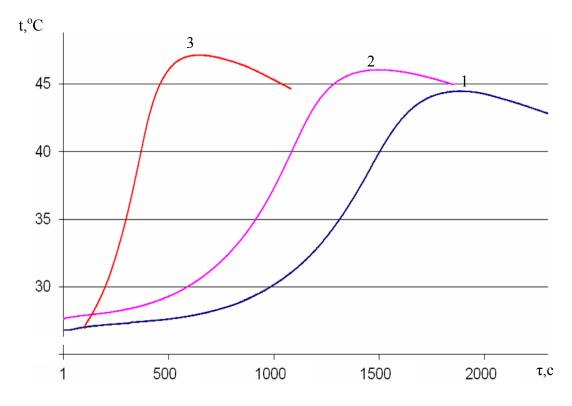


Рис. 11.4. Температурные кривые, полученные при твердении гипсового теста, изготовленного с использованием: 1 — воды, активированной в течение 20 мин, и в течение 1,5 мин активированной

воды, активированной в течение 20 мин, и в течение 1,5 мин активированной суспензии; 2 – воды, активированной в течение 20 мин, без активации суспензии; 3 – обычной технологии

В ходе исследований выявлено влияние времени обработки воды затворения и гипсовой суспензии на температуру саморазогрева смесей при кристаллизации (см. рис. 11.1–11.4). Как видно из этих рисунков, зависимость максимальной температуры саморазогрева гипсовых смесей от времени и способа активации носит экстремальный характер. И максимальная температура саморазогрева наиболее велика при 20-минутной обработке воды затворения и 3-х минутной обработке суспензии.

На всех термограммах можно выделить несколько характерных участков, соответствующих основным фазовым превращениям в твердеющем гипсе. На начальной стадии наблюдается плавный рост температуры. На этой стадии происходят растворение и образование насыщенного раствора и образование центров кристаллизации, то есть превращение небольшой доли  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$  в активные центры структурообразования в результате взаимодействия с водой, рост зародышей кристаллизации.

Далее температура резко растёт, достигая своего максимального значения. В этот период происходит образование коллоидальной массы, или схватывание, характеризуется тем, что образующиеся в результате реакции гипса с водой продукты не могут растворяться в окружающей жидкой среде, а получаются в коллоидальном состоянии, минуя растворение. В течение этого периода наблюдается быстрое повышение температуры (из-за отсутствия процесса растворения), в результате чего скорость реакции увеличивается. Начинается образование упорядоченных структур гипсового камня.

В конечной стадии, характеризующейся скоростью спада температуры, температура медленно понижается. На этом этапе происходит твердение, коллоидные новообразования превращаются в кристаллическое состояние. В течение этого более продолжительного периода, сопровождающегося ничтожным выделением тепла, нарастает механическая прочность изделия. Скорость понижения температуры находится в зависимости от условий прохождения тепловых квантов через отверждённую композицию. Скорость прохождения тепловых квантов, в свою очередь, определяется регулярностью структуры композита, наличием или отсутствием уплотненных структурных элементов. Как видно из рисунков 11.1-11.4, использование активированной воды увеличивает скорость снижения температуры, что говорит о появлении более однородной и бездефектной структуры материала.

Это позволяет сделать вывод о том, что применение активации ВДП воды затворения и гипсовой суспензии улучшают структуру гипсового камня, делая её менее дефектной и более упорядоченной.

Анализируя температурные кривые, на них, как уже было сказано, можно выделить три характерных периода.

При этом на температурных кривых с ростом длительности обработки водогипсовой суспензии первые два периода постепенно сливаются в один, что связано, вероятно, с ускорением растворения и зародышеобразования. Одновременно температурные пики смещаются в сторону ранних сроков, особенно при длительной обработке суспензии. Очевидно, что слишком длительная обработка резко сокращают жизнеспособность смесей и не могут использоваться на практике. Но вот активация воды затворения или кратковременная вихрединамическая обработка суспензий может применяться в практических целях в том случае если необходимо сокращение сроков схватывания, например при производстве гипсокартонных листов.

#### 11.2. Влияние ВДП на процесс гидратации гипсовой суспензии

Процессы гидратации и гидролиза клинкерных минералов, и оксидов в цементных и оксидных вяжущих системах во многом определяют кинетику и механизм формирования структур твердения. При этом интенсивность гидратообразования зависит от активности гидратированных комплексов и радиуса гидратированного иона. Одним из важных следствий магнитомеханического воздействия является изменение степени гидратации ионов в растворе. Так в работе [48] изменение степени гидратации рассмотрено на примере переноса катионов ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ , Fe<sup>3+</sup>) через мембрану в условиях внешнего воздействия магнитным полем. Лимитирующая стадия переноса ионов через мембрану с размерами пор, а, сопоставимыми с размерами гидратированных ионов, определяется диффузией ионов в слое мембраны. Следовательно, их скорость диффузии пропорциональна радиусу переносимой частицы. Выявлено, что при прохождении катионов разной природы через ацетилцеллюлозную мембрану наблюдается интенсификация массоперенос которая при оптимальных условиях магнитной обработки раствора достигает величины более 40 % по сравнению с контролем. При этом отмечается корреляционная зависимость скорости диффузии ионов через мембрану, а, следовательно, и степени гидратации от поляризующей силы, энергии гидратации, радиуса иона. Основной причиной появления отклика является увеличение коэффициента диффузии гидратированного иона в результате уменьшения его радиуса.

Четкую картину кинетики гидратации гипсовой суспензии показывают температурные кривые.

Гидратация полуводного гипса является экзотермическим процессом, т.е. сопровождается выделением тепла, количество его составляет 133 кДж на 1 кг полуводного гипса. Подъем температуры твердеющего строительного гипса зависит от чистоты продукта, условий обжига и тонкости помола, а также от теплоемкости раствора и условий теплоотдачи в окружающее пространство.

На рис. 11.1—11.4 представлены результаты изучения кинетики тепловыделения в процессе твердения полуводного гипса при вихрединамической обработке воды и гипсового теста.

Кинетика нарастания температуры аналогична кривым для акустической эмиссии и изменению скорости ультразвука [59, 231].

Наличие периода с малым тепловыделением объясняется процессом растворения вяжущего в воде сопровождающимся поглощением тепла и образованием на частичках гипса гелевых оболочек из гидратных соединений, которые замедляют доступ воды к не прореагировавшим внутренним зонам зерен вяжущего.

Окончание процесса растворения является концом индукционного периода малой активности и началом периода со всевозрастающим тепловыделением.

Как видно из рис. 11.1–11.4, наиболее интенсивно идет процесс тепловыделения при использовании активации.

Скорость подъема температуры и изменение пикового значение температуры при наличии магнитомеханического воздействия являются существенными. Всё это характеризует активность структурообразования, одним из важных этапов которого является процесс гидратации. Степень гидратации H рассчитывается по формуле, используемой в практикуме по коллоидной химии на химическом факультете МГУ:

$$H = \frac{T_t - T}{T_t - T_{\text{max}}} \cdot 100\%,$$

где  $T_t$  — термостатируемая температура;  $T_{\rm max}$  — максимум температуры теплового потока.

Из данной формулы и рис. 11.1–11.4, можно сделать вывод о том, что активация воды и растворов приводит к значительной интенсификации процесса гидратации.

Смещение максимума температуры тепловыделения в область более высоких температур говорит о том, что большее количество полуводного гипса вступает в реакцию гидратации (увеличивается глубина гидратации). Следовательно, магнитомеханическое воздействие на воду затворения и гипсовое тесто обладает упрочняющим действием на структуру продуктов твердения гипсовых смесей.

Скорость тепловыделения и образование частичек новой твердой фазы при гидратации вяжущих веществ большое влияние оказывает на формирование связанной структуры с образованием «затвердевшего камня».

Быстрое увеличение числа и последующий рост зародышей контактов – кристаллизованных мостиков, соединивших частицы, приводит к качественному изменению структуры: структура превращается в прочную, упругохрупкую кристаллизационную структуру. Образование новых фазо-

вых контактов и рост их площади приводит к дальнейшему ее упрочнению. По мере протекания процесса гидратации полуводного гипса пересыщение в системе падает; соответственно снижается вероятность образования фазовых контактов. Поэтому на более поздних стадиях гидратация не сопровождается возникновением новых контактов, а приводит только к росту кристалликов и увеличению прочности ранее образовавшихся контактов.

Испытание гипсовых образцов на сжатие при одном и том же водогипсовом отношении и температуре воды затворения, показало, что смещение кривых тепловыделения вправо сопровождается уменьшением прочности.

#### 11.3. Исследование влияния ВДП на процесс кристаллизации

Период кристаллизации – один из ответственных этапов процесса структурообразования в гипсовых вяжущих системах.

В литературе имеется много указаний на то, что магнитная обработка воды изменяет природу кристаллов, например после нее из воды выпадают кристаллы не кальцита, а арагонита [5, 106, 112, 135].

В изобретении Вермайерна, применяется магнитная обработка воды для уменьшения образования накипи на стенках паровых котлов. В основе этого эффекта лежит улучшение условий выпадения кристаллов солей жесткости из нагреваемой воды (при пересыщении раствора) не на твердых стенках, а в объеме воды. При этом образуется гораздо большее число кристалликов, а размеры их соответственно уменьшаются (рис. 11.5). Влияние магнитной обработки на кинетику кристаллизации исследовалось неоднократно [83, 135, 205, 248] поскольку в уменьшении отложения солей и регулировании скорости кристаллизации заинтересованы самые различные отрасли промышленности.

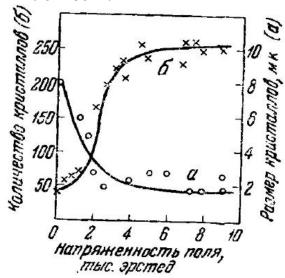


Рис. 11.5. Магнитная обработка воды влияет на количество и размеры выпадающих из нее кристаллов солей жесткости

При борьбе с накипью используется эффект ускорения кристаллизации в объеме. Часто уменьшение размеров кристаллов очень наглядно. На рис. 11,6 приведены микрофотографии кристаллов карбоната кальция (арагонита), выпадающих из раствора Са (HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

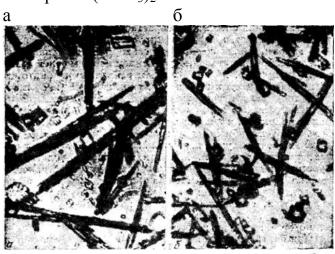


Рис. 11.6. Магнитная обработка раствора бикарбоната кальция уменьшает размеры выпадающих кристаллов арагонита: а — до обработки, б — после обработки

Ускорение кристаллизации наиболее заметно в пересыщенных растворах, что совершенно естественно.

Как показывают экспериментальные данные, наиболее характерной особенностью поведения активированных пересыщенных водных растворов при выделении из них кристаллической фазы является повышение дисперсности твердой фазы и однородности структурных образований по сравнению с контрольными образцами. Это подтверждают экспериментальные исследования, проведенные на модельных системах на основе оксидов и солей кальция, магния, алюминия, железа, меди, никеля и других. В качестве примера на рис.11.7 приведена структура карбоната кальция, полученного осаждением хлорида кальция содой до и после активации растворов магнитным полем [48].

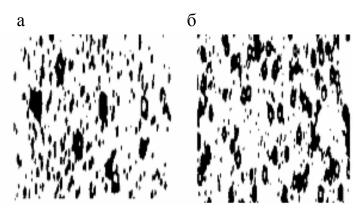


Рис. 11.7. Образование кристаллов карбоната кальция без (а) и при активации растворов магнитным полем (б). (Увеличение ×40)

По мнению некоторых авторов [289], это происходит потому, что магнитное поле разбивает некоторых из комплексов, которые содержатся в воде, освобождая частицы «минерала-пленника». Став свободными, эти частицы действуют как центры кристаллизации, не давая возможность окружающим молекулам минерала, растворенным в воде, формировать крупные новообразования.

На ранней стадии гидратации после обработки воды или гипсовой суспензии ВДП увеличивается количество зародышей новой фазы по следующей схеме. Согласно [177], зародыши новой фазы — центры кристаллизации — возникают в результате флуктуации плотности. Вероятность возникновения зародышей новой фазы в единице объема за единицу времени  $\alpha$  зависит от высоты энергетического барьера  $\Delta F_{max}$  и описывается известной формулой

$$a = A \exp\left\{-\frac{\Delta F_{\text{max}}}{RT}\right\},\,$$

которая после соответствующих преобразований приводится к виду:

$$a = A \exp\left\{-\frac{4\gamma V^2 \sigma^3}{(RT)^2 \ln(\Pi\Pi/\Pi P)}\right\},\tag{11.1}$$

где A — предэкспоненциальный множитель, учитывающий энергию активации процесса U;  $\gamma$  — коэффициент формы частицы; V — молекулярный объем;  $\sigma$  — свободная поверхностная энергия (межфазовая энергия); R — универсальная газовая постоянная;  $\Pi\Pi$  — произведение пересыщения, т.е. произведение активностей имеющихся в растворе ионов;  $\Pi P$  — равновесное с гидратами произведение активностей ионов.

Возникновение зародышей кристаллизации — энергетически невыгодный процесс по сравнению с ростом кристаллов. Его протекание существенно облегчается наличием границ раздела фаз. Отмечено, что при взаимодействии с водой кристаллы полуводного гипса частично слипаются, не успев прореагировать. Следовательно, в получаемом гипсовом тесте содержится некоторое количество скоплений частиц. Мелкие частицы вяжущего, не прореагировавшие с водой, остаются как бы упакованными в затвердевшем гипсе. Обработка гипсовой суспензии ВДП, способствует разрушению скоплений гипса на более мелкие составляющие, что повышает эффективность его использования за счет увеличения поверхности раздела фаз.

Введение энергии при воздействии ВДП обуславливает снижение высоты энергетического барьера за счет сообщения активным группировкам поверхности дополнительной энергии.

Таким образом, структурообразующая роль воздействия ВДП при возникновении зародышей новой фазы может быть объяснена тем, что пере-

менное магнитное поле облегчает работу образования зародышей, в том числе и за счет увеличения поверхности раздела фаз.

Также из формулы (11.1) видно, повышенную чувствительность процессов кристаллизации к радиусу зародыша r ( $r \sim \sigma$ ), критический размер которого зависит от радиуса гидратированного иона. Незначительное его изменение приводит к резкому увеличению вероятности процесса кристаллизации.

Для возникновения центра кристаллизации необходимо, чтобы беспорядочно движущиеся частицы растворенного вещества сгруппировались в какой-то точке раствора именно таким образом, как это характерно для данного кристалла. Подобная закономерная группировка для разных веществ осуществима с разной степенью легкости, и в отдельных случаях может пройти очень много времени, прежде чем она возникнет самопроизвольно. При внесении в пересыщенный раствор кристалла он становится центром, от которого кристаллизация распространяется по всей массе раствора. ВДП способствует образованию кристаллических микрозародышей в водных растворах, количество которых значительно больше, а размер меньше, чем при отсутствии предварительной обработки воды. Микрозародыши, находясь в пересыщенном растворе, превращаются в центры кристаллизации. Это сокращается латентный период кристаллизации, при твердении гипса, т.е. твердая фаза выделяется раньше.

Улучшение коагуляции и взаимослипания твердых частиц в системе, обработанной магнитным полем также может найти и находит практическое применение.

Выделение из воды взвешенных в ней мельчайших твердых частиц и растворенных солей — серьезная практическая задача. Во многих случаях гравитационную силу, способствующую коагуляции, заменяют на несколько порядков большей центробежной силой, вращая воду в центрифугах и им подобных аппаратах. Но часто это мероприятие оказывается слишком сложным и дорогим. Опыты показывают, что слипание частиц в воде можно ускорить с помощью магнитной обработки — здесь проявляется коллоидно-химический эффект. Возможность промышленного применения магнитной обработки воды для коагуляции показана А. И. Шаховым с сотрудниками. Опыты показали, что после магнитной обработки скорость коагуляции возрастает на 20-90 %. Магнитная обработка воды повышает прочность слипания мелких твердых частиц. Этот коллоидно-химический эффект может быть использован и уже частично используется во многих разнообразных технологических процессах.

Визуальное наблюдение за ростом кристаллов двуводного сульфата кальция в пересыщенном растворе, подтвердили предположение об улучшении структуры материала при использовании воздействия ВДП [234].

На рис. 11.8 приведены микрофотографии сделанные с помощью микроскопа МБР-1 и цифровой фотокамеры с разрешением 3,2 Mpics.

Количество кристаллов  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  при затворении активированной водой увеличилось. Приведенная фотография свидетельствует о резком увеличении кристаллических сростков на единицу поверхности. За тот же промежуток времени в обычной водопроводной воде наблюдаются новообразования, связанные коагуляционными контактами и практически отсутствуют прочные кристаллизационные контакты.

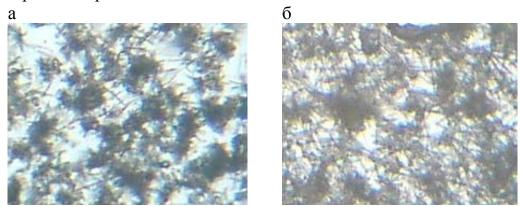


Рис. 11.8. Образование кристаллов двуводного гипса: а – без активации воды затворения; б – при активации воды затворения ВДП. (Увеличение  $\times 540$ )

Также большое значение имеет то, что в обработанной ВДП воде образуются более крупные кристаллы двуводного гипса. Образующиеся более крупные зерна обеспечивают большую плотность кристаллизационных контактов между ними, что приводит к повышению плотности и прочности исследованных образцов.

Одновременно с кристаллизацией новообразований происходит перекристаллизация за счет большей растворимости мелких кристалликов по сравнению с крупными того же химического состава и модификации. Процесс перекристаллизации неизбежен, так как мелкие кристаллы, обладая избытком свободной поверхностной энергии, стремятся к укрупнению за счёт этой энергии. Процесс перекристаллизации снижает прочность материала, может затормозить уплотнение смеси. То есть структура, изначально состоящая из крупных кристаллов, является более выгодной.

Все вышеуказанные факторы приводят к тому, что, как показали результаты испытаний, прочность на сжатие гипсовых образцов на активированной воде по сравнению с контрольными образцами возросла на 5-30 % в зависимости от времени воздействия на воду затворения ВДП и водогипсового отношения. А при активации ВДП гипсового теста прочность образцов возрастает до полутора раз.

#### 11.4. Исследование процесса рекристаллизации

Из анализа литературы следует, что процессы структурообразования и деструкции, сопровождающие твердение гидравлических вяжущих, неразрывно связаны друг с другом.

Одной из особенностей твердения гипса является активизация процесса рекристаллизации структуры, при завершении процесса кристаллизации [231]. Исследования методом акустической эмиссии показали, что между суммой приращения импульсов акустической эмиссии, зарегистрированных в период твердения, и прочностью существует экспоненциальная зависимость (рис. 11.9).

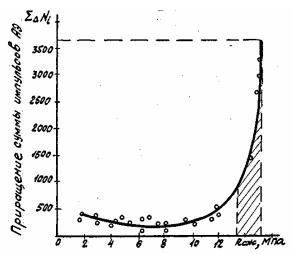


Рис. 11.9. Влияние деструктивных процессов при твердении на предел прочности формовочного гипса

Заштрихованная область соответствует резкому возрастанию импульсовакустической эмиссии. Можно считать, что для данной технологии это является границей максимального значения предела прочности, дальнейшее увеличение которой невозможно из-за интенсификации разрушения структуры под влиянием внутренних напряжений, возникающих в процессе направленного роста кристаллов [193]. Экспоненциальная форма экспериментальной кривой объясняется закономерностями релаксации напряжений, которые для реальных материалов количественно описываются уравнением Б.М. Ровинского.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_\sigma}\right)^p$$
.

Здесь p — показатель релаксационной податливости. Данные говорят о том, что повышение температуры, ускоряя процесс твердения, одновременно вызывает усиление дефектообразования [169].

Детальное изучение температурных кривых, показало, что после завершения кристаллизации начинают четко проявляться области температур-

ных трансляций, длительностью порядка 3 с, частота которых растет со временем. Они носят импульсный характер (рис. 11.10).

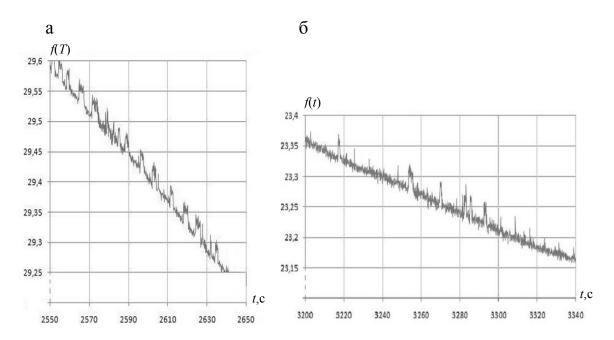


Рис. 11.10. Участки температурных кривых, полученных при твердении гипсового теста на основе: а – активированной воды; б – водопроводной воды

Очевидно, это обусловлено активизацией процесса рекристаллизации сопровождающегося выделением энергии, в том числе и акустической. Несмотря на усиленное дефектообразование, прочность гипсовых образцов на основе активированной воды растет. Мы объясняем это тем, что вследствие быстрого нарастания кристаллизационного давления в отдельных участках объема за счет ускорения процессов роста кристаллов из пересыщенного раствора разрушается часть кристаллов, микроструктура становится более плотной и тонкопористой, а соответственно повышается прочность материала. Возрастание суммы импульсов повышения температуры также можно объяснить ускорением роста кристаллических сростков, что тоже повышает прочностные характеристики материала. Сказанное хорошо согласуется с существующими воззрениями на переход жидкость – твердое тело, сопровождающийся физическими эффектами. Переход порядок – беспорядок влечет за собой изменение потенциальной энергии [255]. В твердой фазе потенциальная энергия минимальна за счет энтропии, которая уменьшается при переходе в упорядоченную систему [82]. Часть энергии выделяющейся при уменьшении потенциальной энергии (в результате перехода в твердое состояние) переходит в тепловую энергию, что и проявляется в температурных импульсах.

## 12. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАЗЦОВ ГИПСОВОГО КАМНЯ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Одной из важнейших механической характеристик материала является его прочность  $P_c$ , которая объясняется возникновением в фазовых контактах частиц близкодействующих сил когезии, реализуемых на площадях значительно превышающих по своим линейным размерам элементарную ячейку (сцепление осуществляется при  $10^2...10^3$  межатомных связях) [277].

Величина  $P_c$  (H/м²) обуславливается совокупностью сил сцепления частиц в местах их контакта, т.е. прочностью  $p_1$  индивидуальных контактов между частицами и их числом на единицу поверхности разрушения  $\chi$  (размерность м²²):

$$P_c \approx \chi \rho_1$$
, (12.1)

Величина  $\chi$  определяется геометрией системы, прежде всего размерами частиц и плотностью их упаковки.

В первом приближении можно предположить  $\chi \approx \frac{1}{r^2}$ . Это позволяет оценить возможные значения  $\chi$  в реальных системах.

Так для рассматриваемых систем  $\chi = 10^4 - 10^8$  контактов на 1 см $^2$ . Из рис. 11.9 следует, что уменьшение размеров частиц приводит к возрастанию числа контактов.

Минимальное значение прочности таких контактов можно оценить как

$$p_1 \approx 10^2 e^2 / (b^2 4\pi \epsilon_0) \sim 10^{-7} H$$
, (12.2)

где b – характерное межатомное расстояние; e – заряд электрона.

Для исследования влияния воды, обработанной вихрединамическим полем, образцы гипсового теста с различным значением В/Г затворяли водопроводной и водой подвергавшейся различному времени воздействия ВДП. В качестве вяжущего использовались строительный гипс Г5 Б II производства ООО "Унистром-Трейдинг" и строительный гипс Г3 Б II производства ЗАО "Максмел". Полученные данные свидетельствуют о том, что активация воды ускоряет процессы твердения гипсового теста (см. рис. 11.2). Максимальная прочность образцов достигается после 20 минутной обработки воды затворения ВДП (рис. 12.1 и 12.2).

Так, прочность при сжатии контрольного образца изготовленного из гипсового теста нормальной густоты (вяжущее — гипс строительный ГЗ Б II) высушенного до постоянной массы составляла R=5,9 МПа, а образцов гипсового камня, приготовленных на активированной в течение 20 минут воде затворения, была равна 6,95 МПа. Таким образом, использование активированной воды приводит к увеличению прочности при сжатии на 18 %.

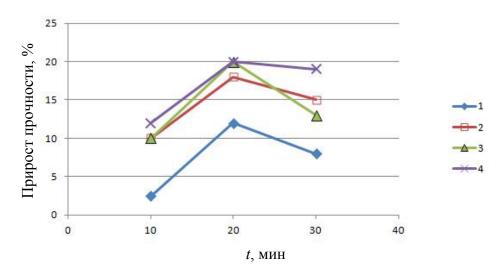


Рис. 12.1. Влияние В/Ц на прирост прочности при различном времени воздействия ВДП на воду затворения для образцов, высушенных до постоянной массы, на основе строительного гипса ГЗ Б II:  $1 - B/\Pi = 0.6$ ;  $2 - B/\Pi = 0.7$ ;  $3 - B/\Pi = 0.8$ ;  $4 - B/\Pi = 0.9$ 

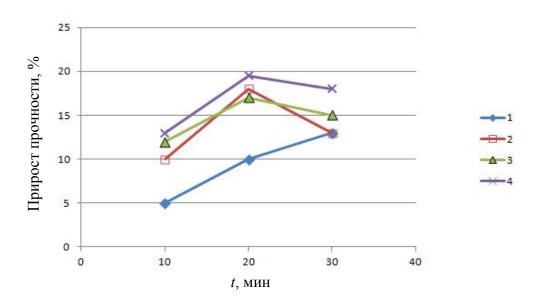


Рис. 12.2. Влияние В/Ц на прирост прочности при различном времени воздействия ВДП на воду затворения для образцов, высушенных до постоянной массы, на основе строительного гипса  $\Gamma$ 5 Б II:  $1-B/\Pi=0.5$ ;  $2-B/\Pi=0.55$ ;  $3-B/\Pi=0.6$ ;  $4-B/\Pi=0.7$ 

Также по данным приведенных графиков можно сделать вывод, что эффект от активации воды затворения зависит не только от времени воздействия на нее ВДП, но и от характеристики самой гипсовой суспензии для приготовления которой она используется, а именно от водогипсового отношения. Как следует из приведенных данных эффект от активации воды затворения ВДП увеличивается при повышении В/Г. Это объясняется тем, что как уже указывалось выше, вода затворения меняет свои свойства под действием ВДП, а следовательно при увеличении её количества в

суспензии естественно ожидать закономерного увеличения прироста прочности.

Также нами исследовалась зависимость прочностных характеристик гипсового камня от времени активации ВДП гипсовой суспензии. Для этого сравнивалась прочность при различных значениях В/Г образцов изготовленных ПО обычной технологии прочность образцов из гипсового теста в течении различного времени изготовленных обработанного ВДП. В качестве вяжущего использовались строительный гипс ГЗ Б II производства ЗАО "Максмел". Во всех случаях тесто затворялось водопроводной водой. Полученные данные свидетельствуют о том, что воздействие ВДП на водогипсовую суспензию приводит к значительному ускорению процесса твердения гипсового теста (рис.11.2).

Данные свидетельствуют о том, что активация водогипсовой суспензии оказывает положительный эффект на прочностные характеристики образцов гипсового камня (рис.12.3).

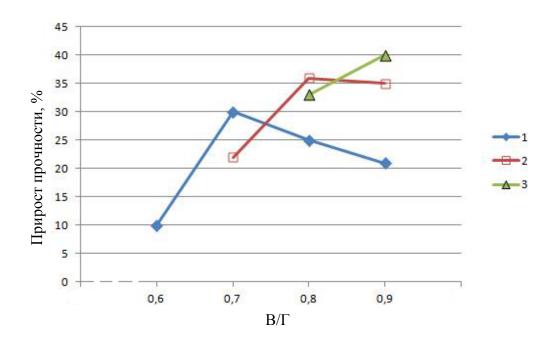


Рис. 12.3. Влияние времени обработки гипсовой суспензии ВДП на прирост прочности при различном значении В/Г для образцов высушенных до постоянной массы на основе строительного гипса ГЗ Б II: 1 – время обработки суспензии 0,5 мин; 2 – время обработки суспензии 1 мин; 3 – время обработки суспензии 3 мин

Оптимальное время воздействия зависит от значения  $B/\Gamma$  активируемой суспензии. Так для теста нормальной густоты ( $B/\Gamma$ =0,7) оптимальным является воздействие  $BД\Pi$  в течение 0,5 мин. Прочность высушенных до постоянной массы образцов при этом возрастает с 5,9 до 7,7 МПа.

Подвергать действию ВДП суспензии со значениями В/ $\Gamma$  значительно меньшими 0,7 (для данного вяжущего) не рекомендуется, так как в резуль-

тате воздействия гипсовое тесто начинает слишком рано схватываться и его дальнейшее использование становиться не возможным.

Для суспензий с  $B/\Gamma > 0,7$  время воздействия необходимо повысить для достижения лучшего эффекта. Активность вяжущего зависит от числа дислокаций, в том числе и вышедших на поверхность. В работе [237] на основе модели С.Н. Журкова показано, что пластическую деформацию, развивающуюся по дислокационному механизму, можно представить, как продвижение вперед атомной конфигурации на один шаг (на параметр решетки) – результат перегруппировки межатомных связей под действием напряжений сдвига  $\sigma_T$ . На каждом шаге затрачивается работа  $\sigma_T V_0$  ( $V_0$  – атомный объем) и величина деформации єявляется функцией количества поглощенной системой механической энергии D:  $\varepsilon = f(D)$ . Точно также от величины (дозы) передаваемой системе механической энергии зависят основные дислокационные процессы: размножение дислокаций, захват дислокациями атомов и др. [237].

Следовательно, при ведении в вяжущую систему энергии ВДП, на поверхности и в объеме закономерно увеличивается число дислокаций, причем тем в большей степени, чем больше энергии было введено.

По данным [3,215...217], многочисленные эксперименты указывают на то, что места выхода дислокаций на поверхность являются активными в химическом отношении центрами. В работе [3] указывается, что сама дислокация ещё не служит активным центром, а активными центрами являются атомы, находящиеся в области упругих искажений вокруг дислокации (рис. 12.4).

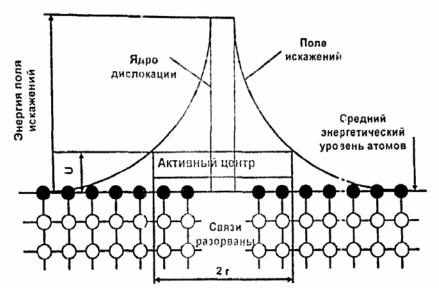


Рис.12.4. Модель активного центра, образованного при выходе дислокации на поверхность

Следует отметить, что описанные выше активные центры различных типов, количество которых увеличивается в результате воздействия ВДП, активно участвуют в процессах гидратации.

Исследование влияния активации ВДП проводились не только для воздушных, но и для гидравлически вяжущих.

Нами исследовалось прочностные характеристики цементно-песчанных образцов с Ц/ $\Pi$  = 1:2, и различным В/Ц. В качестве вяжущего использовался Вольский цемент М400. Для затворения раствора применялась водопроводная вода и вода активированная ВДП. Также воздействию поля подвергался и сам раствор.

На рис 12.5, представлено изменение прочности на сжатие бетонных образцов при увеличении В/Ц и активации ВДП воды и растворной смеси. Применение метода активации ВДП увеличивает прочность бетонных образцов по сравнению с прочностью контрольных образцов, затворенных водопроводной водой в зависимости от водоцементного отношения — на 3-35 %.

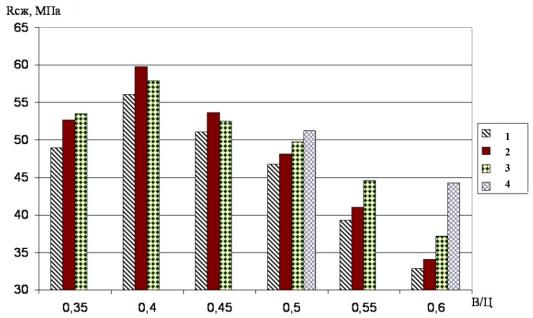


Рис. 12.5. Прочностные характеристики цементно-песчанных образцов с Ц/П = 1:2, и различным В/Ц на 28 сутки при использовании: 1 – водопроводной воды; 2 – воды, 30 мин обработанной ВДП; 3 – воды, 15 мин обработанной ВДП; 4 – 3-минутной обработки раствора ВДП

К повышению прочности цементно-песчаных образцов приводят процессы аналогичные рассмотренным для гипсового вяжущего.

### Исследование влияния комплексного воздействия ВДП на прочностные характеристики гипсового камня

Для выяснения эффекта от комплексного воздействия ВДП на прочность гипсового камня нами применялся планированный трехфакторный трехуровневый эксперимент.

Прежде чем приступить к планированию эксперимента, необходимо определить варьируемые факторы и интервалы варьирования. Количество

регулируемых факторов, воздействующих на объект, принимаем равное трем (табл. 12.1).

Таблица 12.1 Факторы и уровни их варьирования

Уровни варьирования Факторы	- 1	0	+ 1
$X_1$ – время активации водогипсовой суспензии	0,5 мин	1 мин	3 мин
$X_2 - B/\Gamma$ смеси	0,7	0,8	0,9
$X_3$ – время воздействия на воду затворения	10 мин	20 мин	30 мин

В ходе выполнения эксперимента необходимо выяснить, как влияют данные факторы на основное физико-механическое свойство объекта исследования:

Y – прирост прочности в результате влияния ВДП, %

Количество регулируемых факторов  $(X_i)$ , воздействующих на объект, примем равным 3. Тогда уравнение модели запишется в следующем виде:

$$Y = C_0 + C_1 \cdot X_1 + C_2 \cdot X_2 + C_3 \cdot X_3 + C_4 \cdot X_1^2 + C_5 \cdot X_2^2 + C_6 \cdot X_3^2 + C_7 \cdot X_1 \cdot X_2 + C_8 \cdot X_1 \cdot X_3 + C_9 \cdot X_2 \cdot X_3.$$

Лучшим для построения квадратичной модели в области материаловедения и технологии можно считать план Бокса (В3). Математический план в кодированных значениях предусматривает варьирование трех факторов на трех уровнях (нижнем, среднем и верхнем).

Результаты эксперимента приведены в табл. 12.2.

Таблица 12.2 Информационная таблица о проведении эксперимента и полученных результатах

No	Код	цировані	ные	План	н эксперим	мента	Результаты
<u>№</u> п/п	3	вначения	I	в натур	наблюдений		
11/11	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Y_1$
1	+1	+1	+1	3 мин	0,9	30 мин	+39
2	-1	+1	+1	0,5 мин	0,9	30 мин	+33
3	+1	-1	+1	3 мин	0,7	30 мин	-15
4	-1	-1	+1	0,5 мин	0,7	30 мин	+22
5	+1	+1	-1	3 мин	0,9	10 мин	+40
6	-1	+1	-1	0,5 мин	0,9	10 мин	+32
7	+1	-1	-1	3 мин	0,7	10 мин	-5
8	-1	-1	-1	0,5 мин	0,7	10 мин	+19
9	+1	0	0	3 мин	0,8	20 мин	+34
10	-1	0	0	0,5 мин	0,8	20 мин	+35
11	0	+1	0	1 мин	0,9	20 мин	+37
12	0	-1	0	1 мин	0,7	20 мин	+24
13	0	0	+1	1 мин	0,8	30 мин	+33
14	0	0	-1	1 мин	0,8	10 мин	+37
15	0	0	0	1 мин	0,8	20 мин	+38

Полученные в ходе эксперимента данные были использованы для построения модели изучаемого объекта в виде полиномиальных уравнений второго порядка.

Расчет коэффициентов уравнений модели осуществляли по методу наименьших квадратов на ЭВМ в программе «Microsoft Office Excel 2007».

В результате обработки экспериментальных данных получены следующие уравнения:

Прирост прочности в результате влияния ВДП:

$$Y = -55,3 + 0,062X_1 + 138,70X_2 - 0,046X_3 - 1,435 \cdot 10^{-5}X_1^2 - 125,67X_2^2 + 0,02X_3^2 - 0,0012X_1X_2 - 0,0015X_1X_3 - 0,577X_2X_3.$$

Данное уравнение модели отражает влияние выбранных факторов на изменчивость исследуемого отклика системы.

Проверка полученной математической модели на адекватность изучаемому процессу по F-критерию Фишера показала, что данная модель адекватна исследуемому процессу при доверительной вероятности 95 % (5 %-м уровне значимости).

# 13. ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ВИХРЕДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

### 13.1. Рекомендации по конструированию оборудования для активации вихрединамическим полем

Установка для активации воды затворения и растворных смесей, используемая в данной работе для разработки эффективных строительных материалов на основе гипсового вяжущего, может быть использована в заводских лабораториях для определения оптимальных условий магнитомеханического воздействия на конкретные растворные смеси.

Но рассматриваемый метод активации может найти применение как непосредственно при приготовлении растворов на строительной площадке, так и в крупном производстве. Важно отметить, что применение разработанной методики активации не требует изменения основной технологической линии, необходим лишь монтаж постоянных магнитов на перемешивающие устройства уже существующих смесителей (рис. 13.1).



Рис. 13.1. Возможные базовые варианты перемешивающих устройств, которые можно использовать для магнитомеханической активации

Широкий спектр существующих магнитных материалов с различными свойствами (табл. 13.1.) дает возможность выбирать магнит, обеспечивающий оптимальные условия активации для каждого конкретного материала.

В течение прошлого столетия и до 1940, все магниты были сделаны от стали. Магниты, сделанные из стали теряют силу очень медленно, на протяжении многих, многих лет. Но этот процесс «старения» должен был быть принят во внимание всеми отраслями промышленности приблизительно до 1950 г.

Таблица 13.1

Характеристики магнитных материалов

ические іства и дооо дооо	своу	Твердые, прочные	ГП, ОР, Шт	Вязкие, ХП, В, ОР,	Шт		Твердые, хрупкие, Л, Шл			T. Common of the contract of t	і вердые, прочные, Пр, Сп, Шл		Химина	Apymene, up	Иовина внаси	ловинс, вязкие, ли, ОР, Шт
гность, г/м <sup>3</sup>		8,1	7,9	8,2	8,6	7,3	7,8	7,7	7,7	8,9	7	4,9	5,1	5,5	11	6,6
квнап.я квнап.вм квнтин <sup>€</sup> м\жД ,ки	мякси	1160	2500	4000	7800	3600	0009	9700	16000	4900	13200	13000	1620	1300	19000	320
Напряженность магнитного поля, кА/м	в точке максимальной магнитной энергии	3,4	9,2	15	35	24	28	34	34	28	33	ſ	17	22	ı	ı
Индукция магнитного поля, Т	в точке м	89,0	0,54	0,55	0,42	0,3	0,43	0,57	0,95	0,35	8,0	L	0,19	0,21	ı	1
ввнаити м\Ая д		4,94	13,5	24	47	40	48	55	4	48	4	150	38	41	210	44
квнеот. Т ,киля		1	8,0	0,88	0,58	0,5	0,75	6,0	1,23	0,57	1,15	0,38	0,3	0,33	0,45	0,056
УТ ипл	LOCI	FOCT 6862-54	TOCT 6862-54	I	ı	FOCT 9575-60	TOCT 9575-60	TOCT 9575-60	ı	Каталог 9713 ЦИНТИЭП	Каталог 9713 ЦИНТИЭП	003TY HO.707	Каталог 9713 ЦИНТИЭП	Каталог 9713 ЦИНТИЭП	ı	1
вbка	W	E7B6	EX9K15M	Викаллой-1	Кунифе-1	ЮНД4 (АН3)	ЮНДК15 (АНК02)	ЮНДК18 (АНК03)	ЮНДК24 (АНК04)	Альнико 13-24-3	Магнико 8-13, 5-23	35A	Альни 15-24	Альнико 9-20-15	ı	Сильманал
.еbивл	rsM	Вольфрамовая сталь	Кобальтовая сталь	Кобальто-ванадиевый сплав	Никелево-медный сплав	Алюминий-никелево-медный сплав	Алюминий-никелево-медный- кобальтовый сплав	Алюминий-никелево-медный- кобальтовый сплав	Алюминий-никелево-медный- кобальтовый сплав	Железо-никелево-медный-кобальтовый сплав	Железо-никелево-медный-кобальтовый сплав	Оксидный бариевый (феррит бария)	Железо-никелевый-алюминевый сплав	Железо-никелевый-алюминевый- кобальтовый сплав	Платино-кобальтовый сплав	Серебряно-марганцево алкоминевый сплав
Š	11 /11	-	2	3	4	S	9	7	∞	6	10	11	12	13	14	15

Обозначения: ГП - горячая прокалка; ХП - холодная прокатка; В - волочение; ОР - обработка резанием; Шт - штамповка; Сп - спекание; Пр - прессование; Л - литье.

Это изменилось с изобретением alni и alnico магнитов. Их материал не изменялся с возрастом. Они теряют свою магнитную силу только в случае воздействия большой энергии, типа сильных токов или ударов молнии.

С появлением керамических магнитов, даже такие вмешательства энергии не могли уменьшить магнитную силу. Керамические магниты несколько слабее, чем alnico, но они не размагничеваются под действием высокой температурой.

После 1970, изобретение магнитов, содержащих редкоземельные металлы, подобные самарию или неодиму, сделало доступными чрезвычайно мощные магниты, которые не показали никакого свидетельства того, что их сила со временем уменьшается.

В промышленных условиях для сокращения затрат на покупку магнитов рекомендуется использовать интенсивные смесители АЙРИХ типа R. Они созданы для применения в различных отраслях для обработки сырья и приготовления смесей. Благодаря возможностям регулирования оснащения машин и энергетической зоны гарантируется высокая степень эффективности. Интенсивные смесители АЙРИХ могут изготавливаться по принципу встречного или поперечного потоков (рис. 13.2. а, б). Принцип действия пригоден как для периодического так и для непрерывного режимов работы. За счет эксцентрического расположения перемешивающее устройство данных смесителей имеет небольшие по отношению ко всему объему смесителя размеры, но в тоже время конструкция обеспечивает попадание всего обрабатываемого материала в рабочую область мешалки. А раз мешалка не велика, то, соответственно, требуется меньшее количество магнитов. К тому же независимо работающая мешалка может позволить выбирать мощность, требуемую для данной конкретной задачи. Поскольку мешалка (агитатор) только перемешивает и не контактирует с дном камеры смесителя, она может вращаться с любой заданной скоростью.

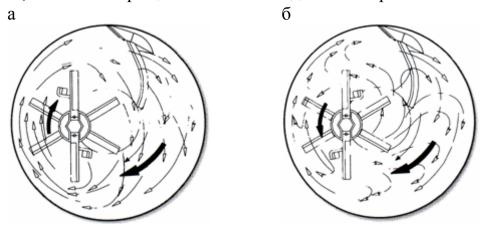


Рис. 13.2. Схема потоков: а – принцип поперечных потоков; б – принцип встречных потоков

# 13.2. Экономическая эффективность применения вихрединамической активации при производстве гипсовых четырехсторонних пазогребневых плит

Для изготовления перегородок весьма большое распространение получили перегородочные гипсовые плиты для поэлементной сборки перегородки на месте строительства. Они используются в первую очередь при сооружении промышленных, учебных, торговых зданий, жилых нетиповых и малоэтажных домов с нестандартными размерами помещений.

Для производства мы предлагаем использовать метод литья, при котором изделия формуют из гипсовой формовочной массы весьма подвижной консистенции при содержании 70-80 % воды от веса гипса. После схватывания отлитые изделия освобождают из форм. Изготовленные изделия имеют определенную влажность и требуют дополнительной сушки.

Для производства пазогребневых гипсовых плит можно использовать любой доступный гипс марок Г-5, Г-6, Г-7. Использование более высокопрочного гипса позволяет получить высокопрочный материал, однако экономически это оказывается не всегда выгодно. Гипс марок Г-5 приходится использовать без дополнительного вспенивания. Использование предлагаемой методики активации водогипсовой суспензии позволяет вспенить гипсовую массу и снизить плотность материала при сохранении необходимой прочности. Также можно повысить экономический эффект производства гипсовых плит, применяя магнитомеханическую активацию водогипсовой суспензии, при этом сокращается расход гипсового вяжущего, за счет увеличения водогипсового отношения, при сохранении прочностных показателей.

Производство плит предлагается осуществлять путем формирования гипсового теста литьевой консистенции в форме. Рассмотрим случай использования смесителя периодического действия объемом 400 л. Выгрузка готовой гипсовой массы из смесителя производится самотеком. Разборка, сборка формы, выемка плит производится вручную. Загрузка смесителя производится дозаторами.

При размере плиты  $667\times500\times80$  мм  $(0.0267 \text{м}^3)$  выход с 1 м<sup>3</sup> раствора гипса 37.45 шт.

Таблица 13.2 Калькуляция стоимости сырьевых материалов на изготовление 1  ${\rm m}^3$  гипсового раствора и на 1 плиту

No No		Ед.	Существующий вариант			Предлагаемый вариант			
п/п	Материал		Кол-во,	Цена,	Стоимость,	Кол-во,	Цена,	Стоимость,	
11/11		изм.	КГ	руб./т	руб.	ΚΓ	руб/т.	руб.	
1	Гипс*	КГ	1010	4000	4040	961,5	4000	3846	
2	Вода	Л	626,3	22	13,78	644,2	22	14,17	
	ИТОГО				4053.78			3860,17	
	Расход на				108,25			103,07	
	1плиту, руб.				100,23			103,07	

<sup>\*</sup> Цена на гипс по регионам колеблется ощутимо.

На долю гипса приходится свыше 90 % затрат на сырье.

Наименование	Смеситель объемом 400 л
Фактический выход гипсового теста, л	380
Загрузка сырья:	
гипс	319,26
вода	175,34
Объем формы на 7 камней-187л	2 формы

Таблица 13.4 Длительность технических операций, мин.

Загрузка сырья	Смеситель объемом 400 л
Вода	2
Гипс	3
Перемешивание	2
Выгрузка	3
Всего	10
Кол-во замесов в 1час	5
Кол-во требующихся форм	8-10
Плит час\смену: шт.	56 / 448

Таблица 13.5 Расчет стоимости необходимого для производства оборудования, руб.

Оборудование	Существующий вариант	Предлагаемый вариант
Растариватель биг-бэгов 1шт.	105000	105000
Шнековый конвейер (6м) 1шт.	93000	93000
Дозатор гипса 1шт.	96000	96000
Дозатор воды 1шт.	40000	40000
Смеситель 1шт.	220000	220000
Форма 7 камней 8шт.	444800	444800
Гидравлическая тележка 2шт.	15000	15000
Постоянные магниты	_	30000
ОПОТИ	1013800	143800

Таким образом, дополнительные траты на оборудование необходимого для магнитомеханической активации составляют всего  $\sim$ 3 % от стоимости оборудования необходимого для производства.

Срок службы постоянных магнитов зависит от абразивного износа и можно принять его равным 5 годам.

Таблица 13.6 Калькуляция себестоимости одной пазогребневой гипсовой плиты

$\mathcal{N}_{\underline{0}}$	Наименование статьи	Существующий	Предлагаемый
п/п	расходов вариант		вариант
1	Сырье	108,25	103,07
2	Заработная плата	20	20
3	Электроэнергия	10	10
4	Стоимость активации	_	0,055
	ОТОТИ	138,25	133,18

Таким образом, дополнительные траты на магнитомеханическую активацию составляют всего ~0,0005 % от себестоимости одной плиты.

Прибыль от использования предлагаемой методики с 1 плиты равна 138,25-133,18=5,07 руб.

Условная прибыль с 448 плит при реализационной цене 1 плиты 170 руб.:

при использовании существующей технологии – 14224 руб.; при использовании предлагаемой технологии – 16495,36 руб.

Условная прибыль от применения предлагаемой методики с 448 плит равна 2271,36 руб., т.е. составляет 16 % от общей условной прибыли.

При этом расчетная плотность плит, уменьшается на 5 %.

Плотность сухих гипсовых плит определялась по формуле

$$\rho_{\text{отл.}} = \Gamma[1 + (B/\Gamma)_T], \, \kappa_{\Gamma}/M^3$$

где  $\Gamma$  – расход гипсового вяжущего, в кг;  $(B/\Gamma)_T$  – водогипсовый фактор, соответствующий количеству воды, необходимой для гидратации гипсового вяжущего в растворной части (принимается равным 0,182).

Таким образом, применение предлагаемой методики активации водогипсовой суспензии при производстве гипсовых четырехсторонних пазогребневых плит является перспективным и экономически целесообразным.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. А.с. 1315444 М.кл. C04 В 40/00. Способ приготовления бетонной смеси Н.Т. Решетняк // Опубл. в Б.И. 07.06.87.
  - 2. A.c. 1650603, C 02 P 1/46, 1991.
- 3. Авакумов, А.Н. Механические методы активации химических процессов [Текст] / А.Н. Авакумов. М.: Изд-во Наука, 1986. 305 с.
- 4. Авраменко, С.В. Электромагнитная активация связанных состояний воды в процессе твердения цементных паст [Текст] / С.В. Авраменко, А.А. Стехин, Г.В. Яковлева, А.Ю. Белоусов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. − 2002 − №11 − С. 28-30.
- 5. Агаларов, Д.М. Исследование влияния магнитного поля на солеотложение в трубах при эксплуатации нефтяных скважин [Текст] / Д.М. Агаларов // Нефтяное хозяйство. 1965. №10.
- 6. Агранат, Б.А. Основы физики и техники ультразвука: учеб. пособие для вузов / Б.А. Агранат [и др.]. М.: Высш. шк., 1987. 352 с.
- 7. Агранат, Б.А. (под ред.) Ультразвуковая технология / Б.А. Агранат. М.: Металлургия, 1974.
- 8. Акуличев, В.А. Кавитация в криогенных и кипящих жидкостях [Текст]/ В.А. Акуличев.— М.: Наука, 1978. 220 с.
- 9. Акуличев, В.А. Пульсации кавитационных полостей // Мощные ультразвуковые поля / под ред. Л.Д. Розенберга [Текст] / В.А. Акуличев М.: Наука, 1968. Ч. 4. С. 129-166.
- 10. Акуличев, В.А. Кавитация в криогенных и кипящих жидкостях [Текст] / В.А. Акуличев М.: Наука, 1978. 220 с.
- 11. Антонченко, В.Я. Основы физики воды [Текст] / В.Я. Антонченко, А.С. Давыдов, В.В. Ильин. Киев: Наукова Думка, 1991. 668 с.
- 12. Арадовский, Я.Л. Свойства бетона на магнитнообработанной воде [Текст] / Я.Л. Арадовский, Р.Г. Тер-Осипянц, Э.М. Арадовская // Бетон и железобетон. 1972. № 4. С. 32–34.
- 13. Арзуманов, З.С. Кавитация в местных гидравлических сопротивлениях [Текст] / З.С. Арзуманов М.: Энергия, 1978. 303 с.
- 14. Афанасьева, В.Ф. Магнитная обработка воды при производстве сборного железобетона [Текст] / В.Ф. Афанасьева // Бетон и железобетон. М., 1993. №11.
- 15. Ахвердов, И.Н. Основы физики бетона [Текст] / И.Н. Ахвердов М.: Стройиздат, 1981. 464 с.
- 16. Ахназарова, Л.С. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии [Текст] / Л.С. Ахназарова, В.В. Кафаров. М.: Высш.шк., 1985. 327 с.
  - 17. Бабчук А.С. Канд.дис. М.б Акуст. Ин-т АН СССР, 1960.

- 18. Байков, А.А. Собрание трудов. Т. 5 [Текст] / А.А. Байков. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1958. 271 с.
- 19. Балдев, Радж. Применения ультразвука [Текст] / Радж Балдев, В. Раджендран, П. Паланичами: Москва: Техносфера, 2006 576 с.
- 20. Батраков, В. Созидательное разрушение [Текст] / В. Батраков // Химия и жизнь. -1982. N = 1. C. 32 34.
- 21. Бахир, В.М. Электрохимическая активация: история, состояние, перспективы [Текст] / В.М. Бахир [и др.]. М.: ВНИИИМТ, 1999. 256 с.
- 22. Бахир В.М. Теоретические аспекты электрохимической активации [Текст] / В.М. Бахир // Электрохимическая активация: тез. докл. и краткие сообщ. второго Междунар. симп. М., 1999. С.39–49.
- 23. Бегрман, Л. Ультразвук [Текст]: пер с англ. / Л. Бегрман. М.: Издатинлит, 1957. —726 с.
- 24. Белик, Д.В. Основы построения импедансных электрохирургических аппаратов [Текст]: научное издание / Д.В. Белик, Б.М. Рогачевский // Биомедицинские технологии и радиоэлектроника: научно-прикладной журн. 2003. N 25. C. 56-61.
- 25. Белов, Н.В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами [Текст] / Н.В. Белов. М: Изд-во АН СССР, 1961. 69 с.
- 26. Белянин, В.С. Жизнь, молекула воды и золотая пропорция [Текст] / В.С.Белянин, Е.Н. Романова // Наука и жизнь. 2004. № 10.
- 27. Бецкий, О.В. Миллиметровые волны в биологии и медицине [Текст] / О.В. Бецкий // Радиотехника и электроника. 1993. № 10. С. 1760—1782.
- 28. Бинги, В.Н. Физические проблемы действия слабых магнитных полей на биологические системы [Текст] / В.Н. Бинги, А.В. Савин // УФН. -2003. Т. 173, № 3. С. 265- 300.
- 29. Будников, П.П. Гипс, его исследование и применение [Текст] / П.П. Будников. -3-е изд. М.-Л., 1943.
- 30. Бутков, В.В. Процессы и аппараты химической технологии с использованием электрических полей [Текст] / В.В. Бутков, В.В.Вишняков М.: НИИТЭХИМ, 1982. 48 с.
- 31. Буйвол, В.Н. Тонкие каверны в течениях с возмущениями [Текст] / В.Н Буйвол. Киев: Наукова думка, 1980. 296 с.
- 32. Бутт, Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов [Текст] / Ю.М. Бутт [и др.]. М.: Высшая школа, 1980.
- 33. Бушуев, Ю.Г. Топологические свойства сеток водородных связей моделей воды. Сравнение потенциалов разного типа [Текст]/ Ю.Г. Бушуев, А.К. Лященко // Журн. физ. химии. -1996.-70, № 3. С. 416-421.
- 34. Быхов, В.Г. Влияние индукции магнитного поля и скорости течения раствора на кристаллизацию  $CaSO_4$  [Текст] / В.Г. Быхов, Ю.А. Ка-

- чалов / Труды Новочеркасского политехнического ин-та. 1973. Т. 285. С. 64—69.
- 35. Вагнер, Г.Р. Физико-химия процессов активации цементных дисперсий [Текст] / Г.Р. Вагнер. Киев: Наукова думка, 1980.
- 36. Вербек, Г.Дж. Структура и физические свойства цементного теста: тез. Докл. [Текст] / Г.Дж. Вербек, Р.А. Гельмут. // V Международный конгресс по химии цемента: М.: Стройиздат, 1973. С. 250-271.
- 37. Верижская, Е.В. Влияние магнитного поля на скорость коррозии стаж 20 в растворах кислот [Текст] / Е.В. Верижская, Н.Г. Ключников // Сборник работ аспирантов. Краснодар, 1969. С.50.
- 38. Верижская, Е.В. Влияние магнитной обработки на электропроводность, рН, и температуру замерзания растворов соляной кислоты [Текст] / Е.В. Верижская, Н.Г. Ключников // Учёные записки МГШ. № 340. С. 356.
- 39. Внутреннее вращение молекул [Текст] / под ред. В.Д. Орвилл-Томас. М.: Мир, 1977. 510 с. Пер. с англ. [Internal Rotation in Molecules. (Ed. W.J.Orville-Thomas). Wiley, New York, 1974.
- 40. Волженский, А.В. Гипсовые вяжущие и изделия [Текст] / А.В. Волженский, А.В. Ферронская. М.: Стройиздат, 1974. 328 с.
- 41. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества [Текст] / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. М.: Стройиздат, 1979.
- 42. Волконский, Н.А. Режимы орошения и водопотребления [Текст] / Н.А. Волконский. Новочеркасск, 1984.
- 43. Воробьев, В.А. Теория ультразвуковых колебаний как основа построения и применения технических средств получения информации [Текст]: учеб. пособие / В.А. Воробьев. СПб.: СПбГУАП, 2002. 54 с.
- 44. Гарькин, И.Н. Нанотехнологии в производстве строительных материалов [Текст] / И.Н.Гарькин, О.В.Фолимагина, Г.А. Фокин // Региональная архитектура и строительство. 2009. Neq 1 (июль). С. 111-112.
- 45. Гайдуков, Ю.П. Импульсные магнитные поля [Текст] / Ю.П. Гайдуков // Соровский образовательный журнал. 1996. №4.
- 46. Гершгал, Д.А. Ультразвуковая технологическая аппаратура [Текст] / Д.А. Гершгал, Д.А. Фридман. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Энергия, 1976. 319 с.
- 47. Голямина, И.П. (глав.ред.) Ультразвук. Маленькая энциклопедия [Текст] / И.П. Голямина. –М.: Советская. энциклопедия, 1979. 400 с.
- 48. Горленко, Н.П. Низкоэнергетическая активация цементных и оксидных вяжущих систем электрическими и магнитными полями [Текст]: дис. ... д-ра техн. наук / Н.П. Горленко. Томск, 2007. 403 с.
- 49. Гордеенко, Н.П. Низкоэнергетическая активация цемента и оксидных вяжущих систем электрическими и магнитными полями [Текст]:

- автореф. дис. . . . д-ра техн. наук / Н.П. Гордеенко. Томск: ТГАСУ, 2007. 46 с.
- 50. Государственный Комитет Строительства России, «Применение магнитных полей в национальной экономике», № 1058, октябрь, (1993).
- 51. Грушко, И.М. Повышение прочности и выносливости бетона [Текст] / И.М.Грушко, Ильин А.Г., Чихладзе Э.Д. Х: Виша шк.; изд-во при Харьк. ун-те, 1986. 152 с.
- 52. Гульков, А.Н. Применение магнитной обработки воды на предприятиях Дальнего Востока [Текст] / А.Н Гульков, Ю.А. Заславский, П.П. Ступаченко. Владивосток: Изд-во Дальневосточного ун-та, 1990. С. 134.
- 53. Гуриков, Ю.В. Физико-химические аспекты реакции водных систем на физические воздействия [Текст] / Ю.В. Гуриков // Труды Агрофизического научно-исследовательского института. Л., 1979. С. 159.
- 54. Дежкунов, Н.В. Оптимизация активности кавитации в импульсно модулированном ультразвуковом поле [Текст] / Н.В. Дежкунов, П.В, Игнатенко, А.В. Котухов // Электронный журнал Техническая акустика. − 2007. ¬№16. ¬С.1¬11.
- 55. Денисов, И.В. О влиянии омагничивания на рефракцию, вязкость, электропроводность и рН серной кислоты [Текст] / И.В. Денисов, С.Л. Репринцев // Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем: сб. М., 1971.
- 56. Денисов, Г.С. Водородная связь // Химическая энциклопедия [Текст]/ Г.С. Денисов, Н.Д. Соколов. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 403-404.
- 57. Дерягин, Б.В. К вопросу об определении понятия и величины расклинивающего давления и его роли в статике и кинетике тонких слоев жидкостей [Текст] / Б.В. Дерягин // Коллоидный журнал. 1955. Т. 17, в. 3.
- 58. Дерягин, Б.В. Вода в дисперсных системах [Текст] / Б.В. Дерягин [и др.]. М.: Химия, 1989. 288 с.
- 59. Дзенис, В.В. Акустические методы контроля в технологии строительных материалов [Текст] / В.В. Дзенис [и др.]. Л.: Стройиздат, Ленингр. отд-ние, 1978. 152 с.
- 60. Добролюбов, Г. Прогнозирование долговечности бетонов с добавками [Текст] / Г. Добролюбов, В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. М.: Стройиздат, 1983. 212 с.
- 61. Домрачев, Г.А. Механо-химически активированное разложение воды в жидкой фазе [Текст] / Г.А. Домрачев, Ю.Л. Родыгин, Д.А. Селивановский // ДАН. 1993. 329 (2). С. 86–188.
- 62. Духанин, В.С. Исследование влияния магнитного поля на гидратацию ионов в растворах электролитов и на скорость некоторых хими-

- ческих реакций [Текст]: дис. ... на канд. хим. наук / В.С. Духанин. М., 1973.-21 с.
- 63. Жуховицкий, А.А. Физическая химия [Текст]: учеб. для вузов / А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1987.-688 с.
- 64. Зарембо, В.И. Технология твердения минеральных вяжущих в режиме резонансного электромагнитно-акустического преобразования [Текст] / В.И. Зарембо, О.Л. Киселева, А.А. Колесников, О.С. Алехин, К.А. Суворов // Технология неорганических веществ. − 2003. − Т. 80, №1. − С. 35.
- 65. Зацепина, Г.Н. Физические свойства и структура воды [Текст] / Г.Н. Зацепина М.: изд-во МГУ, 1998. 184 с.
- 66. Зацепина, Г.Н. Физические свойства и структура воды [Текст]/ Г.Н. Зацепина. 2-е изд. М.: МГУ, 1987. 171 с.
- 67. Зацепина, Г.Н. Структура и свойства воды [Текст] / Г.Н. Зацепина. М.: Изд. МГУ, 1974.–167 с.
- 68. Зенин, С.В. Экспериментальное доказательство наличия фракций воды [Текст] / С.В. Зенин, Б.М. Полануер, Б.В. Тяглов // Гомеопатическая медицина и акупунктура. 1997. №2. С. 42-46.
- 69. Зенин, С.В. Гидрофобная модель структуры ассоциатов молекул воды [Текст] / С.В. Зенин, Б.В. Тяглов // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. №4. С. 636-641.
- 70. Зенин, С.В. Исследование структуры воды методом протонного магнитного резонанса [Текст] / С.В. Зенин// Докл. РАН. 1993. Т.332. N23. С. 328-329.
- 71. Зенин, С.В. Природа гидрофобного взаимодействия. Возникновение ориентационных полей в водных растворах [Текст] / С.В. Зенин, Б.В. Тяглов// Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. №3. С. 500-503.
- 72. Зенин, С.В. Исследование внутримолекулярных взаимодействий в нуклеотидамидах методом ЯМР [Текст] / С.В. Зенин, Б.В. Тяглов, Г.Б. Сергеев, З.А. Шабарова // Материалы 2-й Всесоюзной конф. по динамич. стереохимии. Одесса, 1975. 53 с.
- 73. Зенин, С.В. Структурированное состояние воды как основа управления поведением и безопасностью живых систем [Текст]: дис. ... док. биол. наук: защищена 1999. 05. 27. Утв: 05.26.02 / С.В. Зенин. М.: Государственный научный Центр «Институт медико-биологических проблем», 1999. 207 с.
- 74. Зенин, С.В. Исследование медико-биологических свойств матричных аппликаторов «Айрес». Результаты апробации матричных аппликаторов «Айрес» [Текст] / С.В. Зенин, М.Ф. Меркулов, Д.Г. Мирза СПб., 2000. С. 14-21.

- 75. Зенин, С.В. Гидрофобная модель структуры ассоциатов молекул воды [Текст]/ С.В. Зенин, Б.В. Тяглов // Журн. физ. Химии. 1994. Т.68. N24. С. 636.
- 76. Зенин, С.В. Исследование структуры воды методом протонного магнитного резонанса [Текст]/ С.В. Зенин // Докл. РАН. 1993. Т.332. N23. С. 328.
- 77. Зенин, С.В. Возникновение ориентационных полей в водных растворах [Текст] / С.В. Зенин // Журнал физ. химии. 1994. Т. 68. С. 500-503.
- 78. Ибрагимов, М.И. Импульсная магнитная обработка питьевой воды [Текст] / М.И. Ибрагимов, А.С. Бердышев // Механизация и электрификация сельского хозяйства. 1990. N 2-3. C. 19-20.
- 79. Иванова, Г.М. Изменение структуры воды и водных растворов под действием магнитного поля [Текст] / Г.М. Иванова, Ю.М. Махнев // Вопросы теории и практики магнитной обработки воды: тезисы докладов ко второму Всесоюзному семинару. М., 1969.
- 80. Изотов В.С. Химические добавки для модификации бетона [Текст]: моногр. / В.С. Изотов, Ю.А. Соколова. М.: Изд-во «Палеотип», 2006. 244 с.
- 81. Исследования по развитой кавитации [Текст]: сб. науч. тр. Новосибирск: Ин-т теплофизики СО АН СССР, 1976. 144 с.
- 82. Исакович, М.А. Общая акустика [Текст] / М.А. Исакович. М.: Наука, 1973.-496 с.
- 83. Инюшин, Н.В. Магнитная обработка промысловых жидкостей [Текст] / Н.В. Инюшин [и др.]. Уфа, ГИНТЛ «Реактив», 2000. 58 с.
- 84. Карасева, Я.А. Влияние физических параметров акустически активированной воды на свойства цементных систем [Текст] / Г.А. Фокин, Я.А. Карасева // Региональная архитектура и строительство. Пенза, ПГУАС, 200. N 1(4) C.104-109.
- 85. Карасёва, Я.А. Повышение эффективности цементных дисперсных систем водой в метастабильном состоянии [Текст]: дис.... канд. техн. наук. 05.03.05 / Я.А. Карасёва. Пенза, 2008.
- 86. Карасева, Я.А. Повышение активности воды затворения цементных систем акустическим полем [Текст] / Я.А. Карасева, В.И. Логанина [и др.] // Строительные материалы. -2008. N = 10. C. 14-15.
- 87. Карговский, А.В. Структура и оптические спектры водных кластеров: дис....канд. физ.-мат. наук 01.04.21 / А.В. Карговский. М., 2006. 138 с.
- 88. Кардашев, Г.А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии [Текст] / Г.А.. Кардашев. М.: Химия, 1990. 208 с.
- 89. Кардашев, Г.А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии [Текст] / Г.А. Кардашев М.: Химия, 1990. 208 с.

- 90. Кардашев, Г.А. Тепломассообменные акустические процессы и аппараты [Текст] / Г.А. Кардашев, П.Е. Михайлов М.: Машиностроение, 1973.-223 с.
- 91. Карташов, Ю.А. Вращающий момент при тепловых колебаниях связанной заряженной частицы в постоянном магнитном поле [Текст] / Ю.А. Карташов, И.В. Попов // Письма в ЖТФ. 2000. Т.26. В.4. С.58-61.
- 92. Карташов, Ю.А. Тепловое флуктуационное электромагнитное поле — источник чувствительности диамагнитной конденсированной среды к слабым воздействиям [Текст] / Ю.А. Карташов, И.В. Попов // ЖТФ. — 2008. — Т. 78. В. 1. — С. 3-9.
- 93. Карташов, Ю.А. Чувствительность диамагнитных конденсированных сред к слабым магнитным полям [Текст] / Ю.А. Карташов, И.В. Попов // Биофизика. 2008. Т. 53. В. 2. С. 344-350.
- 94. Карташов, Ю.А. Тепловое флуктуационное электромагнитное поле в среде как источник её магниточувствительности [Текст] / Ю.А. Карташов, И.В. Попов // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 16. С. 41-45.
- 95. Карякин, А.В. Состояние воды в органических и неорганических соединениях [Текст] / А.В. Карякин, Г.А. Кривенцова. М., 1973. 175 с.
- 96. Классен, В.И. Омагничивание водных систем [Текст] / В.И. Классен. М.: Химия, 1982. 296 с.
- 97. Классен, В.И. Вода и магнит [Текст] / В.И. Классен. М.: Наука, 1973 112 с.
- 98. Кнэпп, Р. Кавитация [Текст] / Р. Кнэпп, Дж. Дейли, Ф. Хэммит М.: Мир, 1974. 668 с.
- 99. Козлова, О.Г. Рост кристаллов [Текст] / О.Г. Козлова. М.: Изд-во МГУ, 1987.
- 100. Козырев, С.П. Гидроабразивный износ металлов при кавитации [Текст] / С.П. Козырев. М.: Машиностроение, 1971. 240 с.
- 101. Комохов, П.Г. Структурная механика бетона и ее задачи в процессе формирования и разрушения материалов [Текст]/ П.Г. Комохов // Применение бетонов повышенной прочности и долговечности цементного камня // Цемент. 1987. №2. С. 20-22.
- 102. Калоусек, Г.Л. Процессы гидратации на ранних стадиях твердения цемента [Текст] / Г.Л. Калоусек // VI Международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1976. Т.2, кн. 2. С. 65-81.
- 103. Коныгин, С.Б. Виброакустические параметры гидродинамического активатора для обработки жидких сред [Текст]: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / С.Б. Коныгин. М., 2006.
- 104. Коровяков, В.Ф. Современные достижения в области создания гипсовых вяжущих [Текст] / В.Ф. Коровяков // Сборник научных трудов (к 50-летию института). М.: ГУП НИИМОССТРОЙ, 2006. 149 с.

- 105. Королев, К.М. Магнитная обработка воды в технологии бетона [Текст] / К.М. Королев, В.М. Медведев // Бетон и железобетон. 1971. №  $8.-\mathrm{C}.44$ —45.
- 106. Крапивин, А.М. О структуре и характере накипи при магнитной обработке воды [Текст] / А.М. Крапивин, Ю.В. Кривуша, Р.Б. Люкевич // Рабочие процессы в теплоиспользующих установках: сб. Вып. 113. Днепропетровск, 1970.
- 107. Круглицкий, Н.Н. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов [Текст] / Н.Н. Круглицкий. Киев: Наукова думка, 1968.
- 108. Кудяков, А.И. Исследование цементного камня из активированной электрическими импульсами суспензии [Текст] / А.И. Кудяков, Н.П. Дерминин [Текст] // Изв. вузов. Строительство и архитектура. − 1987. − № 7. − С 135-138.
- 109. Кузнецов, А.Н. Влияние разрядно-импульсного воздействия на структурообразование и прочность цементного камня и бетона [Текст] / А.Н. Кузнецов, М.С. Гаркави // Цемент и его применение. 2005. № 6. С. 44—45.
- 110. Кузнецова Т.В. Физическая химия вяжущих материалов [Текст] / Т.В. Кузнецова [и др.]. М.: Высшая школа, 1989.
- 111. Кукоз Ф.И., Чернов Г.К., Скалозубов М.Ф. // Пром. энергетика, 1935. №2 С. 34-35.
- 112. Кульский, Л.А. Магнитное поле и процессы водообработки [Текст] / Л.А. Кульский, С.С. Душкин. Киев: Наукова Думка, 1988. 112 с.
- 113. Курик, М.М. Механизмы воздействия электромагнитных волн низкой интенсивности на воду и водные растворы [Текст] / М.М. Курик, П.П. Лошицкий // Проблемы Электроники: сб. докладов 22-й Междунар. науч.-практич. конф. Вып. №20. Киев, 2002.
- 114. Кутепов, А.М. (отв.ред.) Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет [Текст]/ А.М. Кутепов.— М.: Наука, 2003. 404 с.
- 115. Лазаренко, Л.Н. Влияние режимов обработки воды на качество бетона, полученного на ее основе [Текст] / Л.Н. Лазаренко, П.Д. Журавлев // Электронная обработка материалов.  $1985. \text{N}_{\text{2}} 1. \text{C}. 87-89.$
- 116. Лазаренко, Л.Н. Активация воды в производстве бетона [Текст] / Л.Н. Лазаренко, Г.В. Ложка, Д.М. Оноприенко //Известия вузов. Строительство и архитектура. 1990. №12. С. 55-57.
- 117. Ландау, Л.Д. Электродинамика сплошных сред [Текст] / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. М.: Наука, 1992.
- 118. Ларионов, Н.М. Биостойкий бетон на основе химической добавки и активированной воды затворения [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Н.М. Ларионов. Л., 1990. 20 с.

- 119. Левковский, Ю.Л. Структура кавитационных течений [Текст] / Ю.Л. Левковский. Л.: Судостроение, 1977. 248 с.
- 120. Лепендин, Л.Ф. Акустика [Текст]: учеб. пособие для втузов / Л.Ф. Лепендин. М.: Высш. Школа, 1978. 448 с.
- 121. Лесовик, В.С. Гипсовые вяжущие материалы и изделия [Текст]: учеб. пособие / В.С. Лесовик, С.А. Погорелов, В.В. Строкова. Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2000. 223 с.
- 122. Липсон, А.Г. Выход DD-реакции в процессе электрического пробоя кавитационных пузырьков в диэлектрических дейтерированных жидкостях [Текст] / А.Г. Липсон, В.А. Кузнецов, Дж. Майли // Письма в  $\text{ЖТ}\Phi$ . -2004. -T.30. -N20. -C.39-45.
- 123. Логвиненко, А.Т. Процессы гидратации и твердения зольных вяжущих материалов [Текст] / А.Т. Логвиненко, М.А. Савинкина // Твердение вяжущих веществ. Уфа, 1974. С. 271-273.
- 124. Лохер, Ф.В. Исследование механизма гидратации цемента [Текст] / Ф.В. Лохер, В. Рихартц // VI Международный конгресс по химии цемента.— М.: Стройиздат, 1976. Т.2, кн.1. С. 123-133.
- 125. Лошканова-Карасева, Я.А. Повышение физико-механических свойств цементных систем акустической активацией воды затворения [Текст]/ Г.А. Фокин, Я.А. Лошканова-Карасева // Известия ВУЗов. Строительство. -2008. -№ 4. -C.16-20.
- 126. Лошканова-Карасева, Я.А. Физико-химические основы акустического активирования воды затворения [Текст] / Г.А. Фокин, Н.Г. Вилкова, В.И. Логанина, Я.А. Лошканова-Карасева // Региональная архитектура и строительство. − 2007. − № 2(3). − С. 66-71.
- 127. Лукьянченко, М.А., Особенности ультразвуковой кавитации в цементсодержащих системах [Текст] / М.А. Лукьянченко, О.В. Прудко // Актуальные проблемы архитектуры, строительства и энергосбережения: сб. науч. тр. Симферополь: НАПКС, 2012. Вып. 4. С. 349-358.
- 128. Маргулис, М.А. Основы звукохимии (химические реакции в акустических полях) [Текст]: учеб. пособие для хим. и хим.-технол. спец. вузов / М.А. Маргулис. М.: Высыш. шк., 1984. 272 с.
- 129. Маргулис, М.А. Звукохимические реакции и сонолюминисценция [Текст] / М.А. Маргулис. М.: Химия, 1986. 288 с.
- 130. Маргулис, М.А. Сонолюминесценция [Текст] / М.А. Маргулис. // УФН. – 2000. – № 3. – С. 263-287.
- 131. Маргулис М. А., Грундель Л. М. ЖФХ, 1981, 55, 687, 1746; 1982, 56, 1445, 1945, 2592, 2715; ДАН СССР, 1982, 265, 914; 1983, 265, 914, 1984; 269, 405.
- 132. Маргулис, М.А. Экспериментальное исследование зависимости скорости звукохимических реакций и потока сонолюминесценции от

- интенсивности ультразвука [Текст]/ М.А. Маргулис, В.Б. Акопян // Журнал физической химии. -1978. T.52. N = 3. C. 601-605.
- 133. Макридин, Н.И. Структура и параметры трещиностойкости цементных композитов [Текст] / Н.И. Макридин [и др.]. Пенза: ПГАСА, 2000. –142 с.
- 134. Мартынова, О.И. К вопросу о механизме влияния магнитного поля на водные растворы солей [Текст] / О.И. Мартынова, Б.Т. Гусев, Е.А. Леонтьев //Успехи физ. наук. 1969. Т. 98, вып. 1. С. 195-199.
- 135. Мартынова, О.И. К механизму влияния магнитной обработки воды на процессы накипеобразования и коррозии [Текст] / О.И. Мартынова, А.С. Копылов, Е.Ф. Тебенихин, В.Ф. Очков // Теплоэнергетика. − 1979. − №6. − С.67-69.
- 136. Мартынова, О.И. Водоподготовка. Процессы и аппараты [Текст] / О.И. Мартынова. М.: Атомиздат, 1977. 352 с.
- 137. Матвиевский, А.А. Композиционные строительные материалы на основе активированной воды затворения [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Матвиевский А.А. Саранск, 2008. 21 с.
- 138. Методические разработки к практикуму по коллоидной химии [Текст] / под общ. ред. д.х.н. А.В. Перцова М.: 1999 г. 6-ое изд.
- 139. Миненко, В.И. Магнитная обработка воды [Текст] / В.И. Миненко, С.М. Петров, М.Н. Миц. Харьков, 1962.
- 140. Михайлов, И.Г. Основы молекулярной акустики [Текст] / И.Г. Михайлов, В.А. Соловьев, Ю. П. Сырников. М., 1964. 516 с.
- 141. Монахов В.Н., Пешковский С.Л., Попович А.С., Чиняков И.П., Фомичев Б.И., Яковлев А.Д. // Акуст ж. 1975. №21. 432 с.; 1976. №22. 422 с.
- 142. Московский, С.Б. Курс статистической физики и термодинамики [Текст]: учеб. для вузов / С.Б. Московский. М.: Академический Проект, Фонд «Мир», 2005, 320 с.
- 143. Мчедлов-Петросян, О.П. Особенности структурообразования при интенсификации процессов твердения [Текст] / О.П. Мчедлов-Петросян, А.В. Ушеров-Маршак, В.И. Шеин // Структура, прочность и деформации бетона. М., 1972. С. 16-23.
- 144. Мчедлов-Петросян, О.П. Магнитная обработка воды и процессы твердения вяжущих [Текст] / О.П. Мчедлов-Петросян, А.Н. Плугин, А.В. Ушеров-Маршак // Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем. Новочеркасск, 1975. С. 185-190.
- 145. Налимов В.В. Теория эксперимента [Текст] / В.В. Налимов. М.: Наука, 1971.
- 146. Немчин, А.Ф. Новые технологические эффекты тепломассопереноса при использовании кавитации [Текст] / А.Ф. Немчин // Пром. теплотехника. -1997. -T. 19, № 6. -C. 39-47.

- 147. Некрасов, Б.В. Основы общей химии [Текст]/ Б.В. Некрасов. М: Химия, 1973. Т. 1. 656 с.
- 148. Невилль, А.М. Свойства бетона [Текст] / А.М. Невилль. М.: Издво литературы по строительству, 1972. 342 с.
- 149. Ничипоренко, С.И. Физико-химическая механика дисперсных структур в технологии строительной керамики [Текст] / С.И. Ничипоренко. Киев: Наукова думка, 1968.
- 150. Новик, Ф.С. Оптимизация процессов технологии металлов методами планирования экспериментов [Текст] / Ф.С. Новик, Я.Б. Арсов. М.: Машиностроение; София: Техника, 1980. 304 с.
- 151. Новицкий, Б.Г. Применение акустических колебаний в химикотехнологических процессах (Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии) [Текст]/ Б.Г. Новицкий. М.: Химия, 1983. 192 с.
- 152. Ноздрев, В.Ф. Молекулярная акустика [Текст]: учеб. пособие / В.Ф. Ноздрев, Н.В. Федорищенко. М.: Высшая школа, 1974. 288 с.
- 153. Патент РФ №1067137 Система очистки водной среды [Текст] / Гамзаева С.А., Дворчик С.Е., Дъяченко И.У., Иосельсон Е.Г., Семяшова Л.М., Толмач И.М.
- 154. Патент РФ №2249574 М.кл. С04В040/00. Способ активации воды затворения бетонной смеси с барботажным перемешиванием [Текст] / Галкин А.Г., Савчук А.Д. Опубл. 10.04.2005.
- 155. Патент РФ № 2091157ю М.кл. В01Ј19/00, В01Ј19/24. Гидродинамический кавитационный реактор [Текст] / Выскребцов В.Б., Луданый А.Г. Опубл. 27.09.1997.
- 156. Патент РФ № 2237575 М.кл. B28C005/42. Бетоносмеситель [Текст] / Галкин А.Г., Савчук А.Д. Опубл. 10.10.2004.
- 157. Патент РФ № 2249573 М.кл. С04В040/00. Способ активации воды затворения бетонной смеси с механическим перемешиванием [Текст] / Галкин А.Г., Савчук А.Д. Опубл. 10.04.2005.
- 158. Патент РФ № 2333155. М.кл. C02F001/36. Способ активации жидкости [Текст] / Аникиев А.В. Опубл. 10.06. 2006.
- 159. Патент РФ №2358935 Шпатлевка / Логанина В.И., Фокин Г.А., Лошканова Я.А.
- 160. Перник, А.Д. Проблемы кавитации [Текст] / А.Д. Перник. Л.: Судостроение, 1966. 439 с.
- 161. Пиментел, Дж. Водородная связь [Текст]/ Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан. М.: Мир, 1964.-462 с.
  - 162. Пирсол, И. Кавитация [Текст] / И. Пирсол. М.: Мир, 1975. 95 с.
- $163.\,\Pi$ олак, А.Ф. Твердение минеральных вяжущих веществ (вопросы теории) [Текст] / А.Ф. Полак, В.В. Бабков, Е.П. Андреева. Уфа: Башк. кн. изд-во, 1990.-216 с.

- 164. Полак, А.Ф. Кинетика структурообразования цементного камня [Текст]/ А.Ф. Полак // VI Международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1976. Т.II-1. С. 64-68.
- 165. Помазкин, В.А. Физическая активация воды затворения бетонных смесей [Текст] / В.А. Помазкин // Строительные материалы. 2003.  $N_2 = 1.00$  2. С. 14—16.
- 166. Помазкин, В.А. Возможности магнитной активации воды затворения бетонных смесей [Текст] / В.А. Помазкин, А.А. Макаева, Е.В. Цветкова // Технологии бетонов. -2009. -№ 2. C. 58-60.
- 167. Пороцкий, Е.М. Исследование влияния магнитной обработки воды затворения на физико-химические свойства цемента, раствора и бетона [Текст] / Е.М. Пороцкий, В.М. Петрова // Материалы научн. конф. Л.: ЛИСИ, 1971
- $168.\,\Pi$ опов, И.В. Вращательный и кинетический моменты заряженной частицы во флуктуационном тепловом электрическом поле конденсированной среды при действии внешнего магнитного поля [Текст] / И.В Попов // ЖТФ. -2009.- Т.  $79.\,$  В. 7.- С. 13-20.
- 169. Постников, В.С. Физика и химия твердого состояния [Текст] / В.С. Постников.— М.: Металлургия, 1978. 544 с.
- 170. Промтов, М.А. Пульсационные аппараты роторного типа: теория и практика [Текст]/ М.А. Промтов.— М.: Машиностроение-1, 2001. 260 с.
- 171. Промтов, М.А. Машины и аппараты с импульсными энергетическими воздействиями на обрабатываемые вещества [Текст]: учеб. пособие / М.А. Промтов. М.: Изд-во «Машиностроение-1», 2004. 136 с.
- 172. Пугачева, С.И. (под ред.) Пьезокерамические преобразователи. Методы измерения и расчета параметров [Текст]: справочник / С.И. Пугачева. Л.: Судостроение, 1984. 255 с.
- 173. Пунагин, В.Н. Проектирование составов бетона на активированном вяжущем [Текст] / В.Н. Пунагин, Н.Н. Руденко // Строительство, материаловедение, машиностроение: сб. науч. тр. Днепропетровск: ПГАСА. 1999. Вып. 9. Ч. 1. С. 8-20.
- 174. Пухаренко, Ю.В. Эффективность активации воды затворения углеродными наночастицами [Текст] / Ю.В. Пухаренко, И.У. Аубакирова, В.Д. Староверов // Инженерно-строительный журн. 2009. № 1. С. 40-45.
- 175. Рассадкин, Ю.П. Вода обыкновенная и необыкновенная. Галерея СТО [Текст] / Ю.П. Рассадкин. M: 2008. 840 с.
- 176. Ратинов, В.Б. Добавки в бетон [Текст] / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. -1989.
- 177. Ратинов, В.Б. О механизме гидратации при твердении минеральных вяжущих веществ [Текст] / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг, Г.Д. Кучереева // Гидратация и твердение вяжущих. Львов, 1981. С. 78–84.

- 178. Ребиндер, П.А. Поверхностные явления [Текст]/ П.А. Ребиндер // Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды. М.: Наука, 1978. С.54-57.
- 179. Ребиндер, П.А. Физико-химические исследования структурообразования в цементных суспензиях [Текст]/ П.А. Ребиндер, Е.Е. Сегалова, О.И. Лукьянова // Вестник Московского университета. 1954. №2. С. 17-32.
- 180. Рождественский, В.В. Кавитация [Текст] / В.В. Рождественский Л.: Судостроение, 1977. 248 с.
- 181. Розенберг, Л.Д. Кавитационная область // Мощные ультразвуковые поля [Текст] / Л.Д. Розенберга; под ред. Л.Д. Розенберга. М.: Наука, 1968.-4.6.-6.221-266.
- 182. Российская архитектурно-строительная энциклопедия [Текст]. М.: ВНИ-ИНТПИ, 1995. Т. 1. 495 с.
- 183. Руденко, Н.Н. Физико-химические основы технологии бетонов с высокими эксплуатационными свойствами [Текст]: автореф. дис.... д-ра. техн. наук / Н.Н. Руденко. Киев: Киев. нац. ун-т буд-ва и архіт, 2001. 39 с.
- 184. Рыбьев, И.А. Строительные материалы на основе вяжущих веществ (искусственные строительные конгломераты) [Текст]: учеб. пособие для вузов / И.А Рыбьев. М.: Высш. школа, 1978. 309 с.
- 185. Рыбьев, И.А. Общий курс строительных материалов [Текст] / И.А. Рыбьев [и др.]. М.: Высшая школа, 1987. 584 с.
- 186. Рытов, С.М. Введение в статистическую радиофизику [Текст] / С.М. Рытов. М. Наука, 1966.
- 187. Савинкина, М.А. Шлакозольный вяжущий материал [Текст] / М.А. Савинкина, А.Т. Логвиненко // Комплексное использование бурых углей Канско-Ачинского бассейна. Новосибирск: Наука, 1968. С. 237-242.
- 188. Сафронов, В.Н. Магнитная активация воды затворения для гипсонаполненных сухих смесей [Текст] / В.Н. Сафронов, Л.А. Аниканова, Д.В. Рычкова, М.В. Захарова // Архитектура и строительство: сб. докладов научн.-технич. конф. Томск, 2002.
- 189. Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине: сб. тез. IV междунар. Конгресса. СПб., 2006. 242 с.
- 190. Сватовская, Л.Б. Активированное твердение цементов [Текст] / Л.Б. Сватовская, М.М. Сычев. Л.: Стройиздат, 1983. 160 с.
- 191. Северденко, В.П. Применение ультразвука в промышленности [Текст] / В.П. Северденко, В.В. Клубович. Минск: Наука и техника, 1967. 264 с.
- 192. Сегалова, Е.Е. Современные физико-химические представления о процессах твердения минеральных вяжущих веществ [Текст]/ Е.Е. Сегалова, П.А. Ребиндер // Строительные материалы. −1960. №1. С. 21-26

- 193. Сегалова, Е.Е. Возникновение, кристаллизационных структур твердения и условия развития их прочности. [Текст] / Е.Е. Сегалова, П.А. Ребиндер // Труды совещания по химии и технологии цемента. М.: Стройиздат, 1962. 202 с.
- 194. Семиохин, И.А. Кинетика химических реакций [Текст] / И.А. Семиохин, Б.В. Страхов. М.: МГУ, 1995. 351 с.
- 195. Сизов, В.П. Снова об омагниченной воде затворения бетона [Текст] / В.П. Сизов, К.М. Королев, В.Н. Кузин // Бетон и железобетон. 1994. № 11. С. 25—27.
- 196. Сиротюк, М.Г. Мощные ультразвуковые поля [Текст] / М.Г. Сиротюк; под ред. Л. Д. Розенберга. М.: Наука, 1968 Ч. 5. С. 168-220.
- 197. Синюков, В.В. Вода известная и неизвестная [Текст] / В.В. Синюков. М.: Знание. 1987. 175 с.
- 198. Сиротюк, М.Г. Экспериментальные исследования ультразвуковой кавитации [Текст] / М.Г. Сиротюк; под ред. Л.Д. Розенберга// Мощные ультразвуковые поля. М.: Наука, 1968.- Ч. 5.- С. 168-220.
- 199. Слесарев, В.И. Отчет о выполнении НИР по теме: «Воздействие фрактально-матричных транспарантов «Айрес» на характеристики структурно-информационного свойства воды» [Текст] / В.И. Слесарев. СПб., 2002.
- 200. Слесарев, В.И. Структурно-информационное свойство воды и его значение для гомеопатии [Текст] / В.И. Слесарев, А.В. Шабров // 1 Междунар. конгресс: Новые медицинские технологии: сб. докл. СПб., 2001. С. 158-163.
- 201. Слесарев, В.И. Структурно-информационное состояние воды и воздействие на него фрактально-матричных струтуризаторов «Айрэс» [Текст] / В.И. Слесарев, А.В. Шабров, И.Н. Серов, А.В. Алексейцев // Вестник СПбГМА им. И.И. Мечникова, 2002. С. 124-131.
- 202. Смородов, Е.А. Динамика кавитационного пузырька в полярной жидкости [Текст] / Е.А. Смородов // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. В. 10. С. 34-40.
- 203. Смиренская, В.Н. Строительный гипс [Текст]: методические указания к лабораторному практикуму и самостоятельной работе / В.Н. Смиренская. Томск, 2006. 36 с.
- 204. Смородов, Е.А. Физика и химия кавитации [Текст]/ Е.А. Смородов, Р.Н. Галиахметов, М.А. Ильгамов; Ин-т механики УфимНЦ РАН.–М.: Наука, 2008.–226 с.
- 205. Соколов, В.И. Кристаллизация солей из намагниченных водных растворов [Текст]: автореф. дис.... канд. наук / В.И. Соколов. Новосибирск, 1964.
- 206. Сокольский, Ю.М. Омагниченная вода: правда и вымысел [Текст] / Ю.М. Сокольский. Л.: Химия, 1990. 144 с.

- 207. Способ приготовления бетона: а.с. 237664 СССР, С 04 b, 80 b, 1/07 [Текст] / Т.М. Нейман. № 787240/29-33; заявл. 14.7.62; опубл. 12.2.69, Бюл. № 8.
- 208. Способ производства строительных изделий [Текст]: пат. РФ № 2017702. М. кл. С04 В40/00, С02 F9/00 [Текст] / Друцкий А.З., Невзоров М.И., Панасенко А.Н., Смольскиив.А. Опубл. в Б.И 15.08.1994.
- 209. Стародубцева, Г.П. Вода и электрические явления в природе [Текст] / Г.П. Стародубцева, Г.М. Федорищенко. Ставрополь, 1997. 48 с.
- 210. Статистическая механика [Текст]: курс лекций: пер. с англ. / Р. Фейнман; [пер.: Н.М. Плакида, Ю.Г. Рудой]; под ред. Д.Н. Зубарева. 2-е изд. М.: Мир, 1978. 402 с.
- 211. Страхов, Ю.М. Активация цементных смесей электрогидравлическим способом [Текст] / Ю.М. Страхов, С.Н. Бернштейн // Применение электрогидравлического эффекта в технологических процессах производства. Вып. 3. Киев: 1970.
- 212. Страхов, Ю.М. Использование искровых разрядов для активации растворных и бетонных смесей [Текст] / Ю.М. Страхов, Т.И. Майборода, Б.Г. Рясный // Бетон и железобетон. 1993. №3. С.9-11.
- 213. Сычев, М.М. Твердение вяжущих веществ [Текст]/ М.М. Сычев. Л.: Стройиздат, 1974. 80 с.
- 214. Сычёв, М. М. Закономерности проявления вяжущих свойств [Текст]/ М. М. Сычёв // Шестой Международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1976. Т.2. Кн.1. С. 42-55.
- 215. Сычёв, М.М. Некоторые вопросы механизма гидратации цементов [Текст] / М.М. Сычёв // Цемент. 1981. №8. С. 8-10.
- 216. Сычёв, М.М. Изменение активных свойств поверхности трёхкальциевого силиката в ходе гидратации [Текст] / М.М. Сычёв, Е.Н. Казанская, И.Э. Мусина // Цемент. -1990. -№8. С. 14-15.
- 217. Сычёв М.М., Сычёв В.М. Природа активных центров и управление элементарными актами гидратации // Цемент. 1990. №5. С. 6-10.
- 218. Татаринов, Б.П. Труды Ростовского-на-Дону института инженеров железнодорожного транспорта [Текст] / Б.П. Татаринов, Е.А. Кирий. 1964.- Вып. 48.-38 с.
- 219. Таубе, П.Р. Химия и микробиология воды [Текст]: учебник для студентов вузов / П.Р. Таубе, А.Г. Баранова. М.: Высш.шк., 1983. 200 с.
- 220. Тейлор, Ф.У. Кристаллохимия продуктов гидратации портландцемента — шестой международный конгресс по химии цемента [Текст] / Ф.У. Тейлор. — М., 1976. Кн. 1. — С. 192-207.
- 221. Терновцев, В.Е. Очистка промышленных сточных вод [Текст] / В.Е., Терновцев В.М. Пухачёв. Киев: Будівельник, 1986. –120 с.

- 222. Терентьев, А.Г. Математические вопросы квитации [Текст]: учеб. пособие / А.Г. Терентьев. Чебоксары: Изд-во Чувашского гос. ун-та, 1981.-132 с.
- 223. Третьяков, Ю.М. Структура воды и теплофизические параметры [Текст]/ Ю.М. Третьяков. РХД, 2006. 114 с.
- 224. Томилов, А.П. Электрохимическая активация новое направление прикладной электрохимии [Текст] / А.П. Томилов // Жизнь и безопасность. 2002. №3. С. 302—307.
- 225. Улазовский, В.А. Влияние омагниченной воды затворения на процессы кристаллизационного твердения цементного камня [Текст] / В.А. Улазовский, С.А. Ананьина. Волгоград: Волгоградский институт инженеров городского хозяйства, 1970. 114 с.
- 226. Федоткин, И.М. Использование кавитации в технологических процессах [Текст] / И.М. Федоткин, А.Ф. Немчин. Киев: Вища шк., 1984. 68 с.
- 227. Флинн, Г. Физика акустической кавитации в жидкостях [Текст] / Г. Флинн; под ред. У. Мезона// Физическая акустика. М.: Мир, 1967. Т. 1, Ч. Б. С. 7-138.
- 228. Фокин, Г.А. Влияние низкочастотных ультразвуковых колебаний малой мощности на дисперсные среды / Г.А. Фокин, О.В. Тетюшева, А.С. Гуськов // Региональная архитектура и строительство. 2013. №2. С. 57-61.
- 229. Фокин, Г.А. Повышение физико-механических свойств цементных систем акустической активацией воды затворения / Г.А. Фокин, Я.А. Лошканова // Изв. вузов. Строительство. -2008. -№4. -C. 16-20.
- 230. Фокин, Г.А. Акустика в строительстве [Текст] / Г.А. Фокин, В.А. Смирнов. Пенза: ПГУАС, 2006. 360 с.
- 231. Фолимагина, О.В. Обработка воды и строительных растворов вихредимнамическим полем [Текст] / О.В. Фолимагина, Г.А. Фокин // Теория и практика повышения эффективности строительных материалов: сб. докл. V Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Пенза: ПГУАС, 2010. С. 284–289.
- 232. Фолимагина, О.В. Активация технологических растворов физическим воздействием [Текст] / О.В. Фолимагина, А.Н. Жидкова, А.О. Угольникова, Г.А. Фокин // Прикладные и фундаментальные науки: сб. докл. междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых и исследователей 12-16 апреля 2010 г. // Наука молодых интеллектуальный потенциал XXI века: сб. докл. междунар. науч. форума. Пенза: ПГУАС, 2010. С. 103–108.
- 233. Фолимагина, О.В. Акустические и вихревые поля в водных растворах (монография) [Текст] / О.В. Фолимагина, Г.А. Фокин, Я.А. Карасева // Пенза: Изд-во ПГУАС, 2010. 116 с.

- 234. Фолимагина, О.В. Влияние активации раствора на формирование структуры композитов [Текст] / О.В. Фолимагина, Г.А. Фокин // Развитие теории и практики фундаментальных и прикладных исследований: сб. науч. тр. междунар. научн. конференции. Пенза: ПГУАС, 2009. С. 119–122.
- 235. Фолимагина, О.В. Влияние вихревых полей на свойства растворителей с водородными связями [Текст] / О.В. Фолимагина, Г.А. Фокин, Я.А. Карасева // Проблемы современного строительства: сб. науч. тр. междунар. науч.-техн. конф. Пенза: ПГУАС, 2009. С. 283-287.
- 236. Фолимагина, О.В. Исследование влияния вихрединамического поля на свойства воды затворения и гипсового теста [Текст] / О.В. Фолимагина, Г.А. Фокин // Известия ВУЗов. Строительство. Новосибирск: НГСУ, 2011. С. 29—35.
- 237. Фолимагина, О.В. Исследование и оптимизация физико-механических и эксплуатационных свойств строительных материалов [Текст] / О.В. Фолимагина, Г.А. Фокин, О.В. Фолимагина, Ю.А. Карпухина // Архитектура и строительные науки: сб. докл. междунар. студ. науч.-техн. конф. Студенческая наука интеллектуальный потенциал XXI века. Пенза: ПГУАС, 2009. С. 110—115.
- 238. Фолимагина, О.В. Кинетика твердения гипса при активации воды затворения и раствора ВДП [Текст] / О.В. Фолимагина, Г.А. Фокин // Научному прогрессу творчество молодых: сб. докл. междунар. молодежной науч. конф. по естественнонаучным и техническим дисциплинам. М-во образования и науки РФ, гос. ком РМЭ по проф. образованию, МарГТУ, Центр фундам. образования. Йошкар-Ола: МарГТУ, 2010. С. 134–136.
- 239. Фолимагина, О.В. Нанотехнологии в производстве строительных материалов [Текст] / О.В. Фолимагина, Г.А. Фокин, И.Н. Гарькин // Студенческая наука интеллектуальный потенциал XXI века. Архитектура и строительные науки: сб. докл. междунар. студ. науч.-техн. конф. Пенза: ПГУАС, 2009. С. 95-99.
- 240. Фолимагина, О.В. Нанотехнологии в производстве строительных материалов [Текст] / О.В. Фолимагина, И.Н. Гарькин, Г.А. Фокин // Региональная архитектура и строительство. -2009. -№1. С. 111-112.
- 241. Фолимагина, О.В. Повышение эффективности материалов на основе гипсового вяжущего [Текст] / О.В. Фолимагина // Актуальные проблемы современного строительства: сб. статей междунар. науч.-практ. конф. Пенза, 2011. С. 73–76.
- 242. Фолимагина, О.В. Прикладное значение исследований в современной науке [Текст] / О.В. Фолимагина // Актуальные проблемы обучения математике, физике и информатике в школе и вузе: материалы региональной научн.-практич. конф. учителей (12-13 ноября 2009 г.) / под общ. ред. д-ра пед. наук, проф. М.А. Родионова. Пенза, 2009. С. 123–126.

- 243. Фолимагина, О.В. Разработка методики получения композиционных материалов нового поколения [Текст] / О.В. Фолимагина, Г.А. Фокин // Фундаментальные исследования в Пензенской области: состояние и перспективы: материалы I региональной науч.-практ. конф. Пенза, 2010. С.130–132.
- 244. Фолимагина, О.В. Экспериментальное и теоретическое обоснование процесса активации воды вихрединамическим полем [Текст] / О.В. Фолимагина, Г.А. Фокин // Региональная архитектура и строительство. 2010. N01. С. 132—137.
- 245. Хахалин, А.В. Влияние низкоинтенсивного электромагнитного поля на водные кластеры в присутствии ионов [Текст]: дис.... канд физ.-мат. наук 03.00.16 / A.B. Хахалин. М., 2006. 140 с.
- 246. Хмелев, В.Н. Ультразвуковые многофункциональные и специализированные аппараты для интенсификации технологических процессов в промышленности, сельском и домашнем хозяйстве [Текст]/ В.Н. Хмелев, Г.В. Леонов, Р.В. Барсуков, С.Н. Цыганок, А.В. Шалунов. Барнаул: АлтГТУ, 2007. 400 с.
- 247. Хохрякова Е.А., Резник Я.Е. Водоподготовка [Текст]: справочник / под ред. д.т.н., действительного члена академии промышленной экологии С.Е. Беликова. М.: АкваТерм, 2007. 240 с.
- 248. Хуршудов, А.Г. Предотвращение отложений сульфата бария путем магнитной обработки жидкости [Текст] / А.Г. Хуршудов, М.А. Залялиев, А.В. Плечев, С.Ю. Никифоров //Разработка и эксплуатация нефтяных месторождений. 1995. N extstyle 5. C. 56-58.
- 249. Хьюстон, А. Дисперсионный анализ [Текст] / А. Хьюстон. М.: Статистика, 1971.
- 250. Чернавский, Д.С. Научная сессия отделения общей физики и астрономии АН СССР [Текст] / Д.С. Чернавский // Успехи физических наук. -1973. Т. 110, № 3. С. 469.
- 251. Черняк, Л.П. Стекло и керамика [Текст] / Л.П. Черняк, И.П. Нестеренко, А.С. Сорока. М., 1979. С. 17-19.
- 252. Шабров, А.А. Роль активных центров в процессе структурообразования цементного камня [Текст]: автореф. дис.... канд. техн. наук / А.А. Шабров. Магнитогорск, 2001. 27 с.
- 253. Шарапов, В.М. Пьезоэлектрические датчики [Текст]/ В.М. Шарапов, М.П. Мусиенко, Е.В. Шарапова. М.: Техносфера, 2006. –632 с.
- 254. Шароварникова, А.Ф. Общая и специальная химия [Текст]: учеб. пособие / А.Ф. Шароварникова, Р.Р. Салем, С.С. Воевода. М.: Академия ГПС МЧС России, 2005. 458 с.
- 255. Шахпаронов, М.А. Введение в современную теорию растворов [Текст]: учеб. пособие / М.А. Шахпаронов. М.: Высш. школа, 1976. 296 с.

- 256. Шахпаронов, М.И. Межмолекулярные взаимодействия [Текст]/ М.И. Шахпаронов. М.: Знание, 1983. 64 с.
- 257. Шейкин, А.Е. Структура, прочность и трещиностойкость цементного камня [Текст]/ А.Е. Шейкин. М.: Стройиздат, 1974. 192 с.
- 258. Шипилов Ю.И. Труды Одесского института инженеров морского флота [Текст] / Ю.И. Шипилов. 1975. Вып. 7. С. 67-69.
- 259. Шутилов, В.А. Основы физики ультразвука: Учеб. Пособие [Текст] / В.А. Шутилов Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1980. 280 с.
- 260. Щукин, Е.А. Коллоидная химия [Текст] / Е.А.Щукин, А.В.Перцов, Е.А. Амелина. М.: Высшая школа, 2004. 445 с.
- 261. Эйзенберг Д., Структура и свойства воды [Текст]/ Д. Эйзенберг, В. Кауцман. М.: Директ-Медиа, 2010. С. 284.
- 262. Эйзенберг Д., Структура и свойства воды [Текст]/ Д. Эйзенберг, В. Кауцман Л.: Гидрометеоиздат, 1975. C. 280.
- 263. Эмото, Масару. Послания воды: Тайные коды кристаллов льда [Текст]: пер. с англ. / Масару Эмото. М.: ООО Издательский дом «София», 2005. 96 с
- 264. Эльпинер, И.Е. Ультразвук. Физико-химическое и биологическое действие [Текст] / И.Е. Эльпинер. М.: Физматиздат,1963.420 с.
- 265. Эпштейн, Е.А. Магнитная активация воды в промышленности строительных материалов. Применение магнитоактивной воды в производстве пазогребневых плит [Текст] / Е.А. Эпштейн, В.А. Рыбаков // Инженерно-строительный журнал. − 2009. − №4. − С. 32-38.
- 266. Юдина, А.Ф. Бетонная смесь на воде затворения, предварительно обработанной электрическим полем [Электронный ресурс] / А.Ф. Юдина // Популярное бетоноведение. Режим доступа: http://betonmaga-zine.ru Дата публикации 20.12.1005.
- 267. Юдина, А.Ф. Бетонная смесь на воде затворения, предварительно обработанной электрическим полем [Текст] / А.Ф. Юдина // Популярное бетоноведение. -2005. -№ 5. C. 65-77.
- 268. Юдина, А.Ф. Ресурсосберегающая технология бетонных работ на основе использования электрообработанной воды затворения [Текст]: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / А.Ф. Юдина. СПб., 2000. 38 с.
- 269. Юдина, А.Ф. Ресурсосберегающая технология бетонных работ на основе использования электрообработанной воды затворения [Текст]: дис.... д-ра техн. наук: 05.23.08 / А.Ф. Юдина. СПб., 2000.
- 270. Яночкин, А. Углекислый газ и карбонатная система воды [Текст] / А. Яночкин. АкваЛого, 2005.
- 271. Ярошинский, Г.К. Применение воды, обработанной в электромагнитном поле, для приготовления бетона в поизводстве железобетонных конструкций [Текст] / Г.К. Ярошинский, Ю.Г. Хохлов, С.Г. Покай //

- Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем. М., 1971. С. 224-227.
  - 272. Baykoff A.A. Comptes Rendus. 1926. Vol. 182. P. 128-129.
- 273. Bainton K. F, Killer M. J. and Silk M. K., J. Phys E; Sci Instrum, 14 (1981) 1313.
- 274. Binhi V.N., Savin A.V. Molecular gyroscopes and biological effects of weak extremely low-frequency magnetic fields // Phys. Rev. E. -2002. Vol. 65, no. 051912. Pp. 1 10.
- 275. Bruns, S.A., V.I. Klassen, and A.K. Konshina. 1966. Change in the extinction of light by water after treatment in a magnetic field. Kolloidn. Zh. 28: 153-155.
  - 276. Bjorno L., Kornum O., Krag P., Paulev P. Acustica, 1957,34,117.
  - 277. Dean J., Braclley P. // Chemical Week, 1984, v 135. P. 3-34.
  - 278. Eche, R. Acustica, 1952, 2, 208
- 279. Franks F. Water: A Matrix of Life –The Royal Society of Chemistry, 2000. 225 p.
- 280. Fröhlich H. Bose condensation of strongly excited longitudinal electric modes // Phys. Lett. A. 1968. Vol. 26. Pp. 402–403.
- 281. Gehr, R., Zhai Z.A., Finch J.A., and Rao S.R.. 1995. Reduction of soluble mineral concentrations in CaSO<sub>4</sub> saturated water using a magnetic field. Wat. Res. 29 (3): 933-940.
- 282. Higashitani, K., and J. Oshitani. 1997. Measurements of magnetic effects on electrolyte solutions by atomic force microscope. Process Safety and Environmental Protection. Transactions of the Institution of Chemical Engineers 75 (Part B): 115-119.
- 283. Huchler, L.A., P.E., Mar, and N.J., Lawrenceville, "Non-Chemical Water Treatment System: Histories, Principles, and Literature Review". International Water conference, Pittsburgh, IWC-02-45, (2002).
  - 284. J. F. Pople, Pte. Roy. Soc., Ser. A, 205(1081) (1951). 108
- 285. Joshi K.M., and Kamat P.V., 1966. Effect of magnetic field on the physical properties of water. J. Ind. Chem. Soc. 43: 620-622.
- 286. Jost K.N., Zimmer B. Relation between the Cristal Structures of Calcium Silicates and their Reactivity against Water // Cem. and Concr. Res. 1984. V14. P. 177-184.
  - 287. Kaarianen A. Hierarchic concept of matter and field. NY. 1995.
- 288. Klassen, V.I. 1981. Magnetic treatment of water in mineral processing. In Developments in Mineral Processing, Part B, Mineral Processing. Elsevier, N.Y., pp. 1077-1097.
- 289. Kronenberg K.J., "Experimental Evidence for Effects of Magnetic Fields on Moving Water". IEEE Trans. on Magnetics, Volume Mag-21, No. 5, (1985), Pages (2059-2061).

- 290. Le Chatelier A.L. Recherches experimentales sur la constitution des ciments hidrauligues. Theses. Paris, 1887.
- 291. Liburkin, V.G., B.S. Kondratev, and T. S. Pavlyukova. 1986. Action of magnetic treatment of water on the structure formation of gypsum. Glass and Ceramics (English translation of Steklo I Keramika) 1: 101-105.
- 292. Michaelis W. Der Erhartugspprozess Kalkhaltigen Hydraulishen Bindemittel // Kolloid Zeitschrift. 1909.
- 293. Nan Su; Wu Y.-H. and Mar C.-Y., "Effect of Magnetic Field Treated Water on Mortar and Concrete Containing Fly Ash", Cement and Concrete Composites, Volume 25, Issue 7, October (2003), Pages (681-688).
- 294. Neppiras E. A. Acoustic cavitation // Phys. Repts. 1980. V. 61, N 3. P. 159-251.
  - 295. Ongaser L., Nuovo Cimento, 6, Suppl.2, 246 (1949).
- 296. Parsons, S. A., S. J. Judd, T. Stephenson, S. Udol, and B.-L. Wang. 1997. Magnetically augmented water treatment. Process Safety and Environmental Protection. Transactions of the Institution of Chemical Engineers 75: 98-104.
- 297. Saddam M. Ahmed "Effect of Magnetic Water on Engineering Properties of Concrete" / Al-Rafidain Engineering, Vol.17, No.1, Feb. 2009.
- 298. Starmer J.E., "Magnetic Treatment of Swimming Pool Water for Enhanced Chemical Oxidation and Disinfecting", M. Sc., Thesis, Cranfield University School of Water Sciences, (1996).
- 299. Troia A., D. Madonna R. and Spagnolo R. (2006). Moving single bubble sonoluminescence in phosphoric acid and sulphuric acid solutions // Ultrasonics Sonochemistry. 2006. –V.13. №3. –P.278-282.
- 300. Tsai C.J. and Jordan K.D. Theoretical Study of Small Water Clusters: Low-Energy Fused Cubic Structures for (H20)n, n=8, 12, 16 and 20. Journal of Physical Chemistry 97, 5208-10.
- 301. Tsai C.J. and Jordan K.D. «Theoretical Study of the (H20)6 Cluster,» Chemical Physics Letters 213, 181-88.
- 302. Tuulmets A. (1997). Ultrasound and polar homogeneous reactions // Ultrasonics Sonochemistry. 1997. V.4. № 2. P.189-193.
  - 303. Vermeiren T., Belg. Patent № 460560, 1945.
- 304. Wu Zh., Lifka J. and Ondruschka B. (2005). Sonochemical reaction of selected cyclic C6Hx hydrocarbons in organic solvents // Ultrasonics Sonochemistry. −2005. − V.12. − № 1-2. − P. 127-131.

# ПРИЛОЖЕНИЯ

# ОБЗОР ОБОРУДОВАНИЯ, РАБОТАЮЩЕГО НА ОСНОВЕ ДЕЙСТВИЯ ПОЛЕЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ПРИРОДЫ, И ОБЛАСТИ ЕГО ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Омагниченная жидкость первоначально стала использоваться на Востоке. Интересные сообщения относительно использования воды, побывавшей в магнитном поле, не только для повседневных нужд, но также и для сельскохозяйственного, коммерческого, и индустриального применения начали распространяться из Китая, России, Польши, Болгарии, и других восточных стран.

В развитых странах западного мира, где химические и другие системы смягчения воды были хорошо известны, магнитная активация долго не могла получить признание. Но преимущества использования магнитных полей были слишком значительными, чтобы остаться без внимания. Систематическое исследование в научных учреждениях всё-таки начало проводиться, были разработаны количественные методы, чтобы оценить эффективность омагниченной воды.

Например в 1973, Правительство Соединенных Штатов подтвердило, что использование воздействия магнитного поля на жидкость позволяет эффективно управлять количеством карбонатных отложений. Исследования, проводимые в США, действительно показали, что омагниченная вода не будет формировать отложения на нагревающихся поверхностях.

Но это были только первые шаги по применению полей электромагнитной природы в народном хозяйстве. С течением времени круг областей использования магнитной и электромагнитной активации всё расширялся. Рассмотрим наиболее важные и интересные из них.

Так, магнитная обработка благотворно влияет на работу сорбционных фильтров очистки воды, не пропуская к ним значительное количество осадочного железа, содержащегося в воде, и способствует лучшей работе сорбентов, повышая и степень очистки от загрязнений и грязеемкость бытовых фильтров. Магнитная обработка значительно улучшает органолептические показатели воды. Защищает водонагревательные приборы от накипи. В воде, обработанной магнитным полем, на некоторое время (до нескольких часов) разрушаются устойчивые комплексы ионов, что приводит к значительному увеличению скорости протекания в растворе химических и физических процессов. Под действием магнитного поля изменяются физические свойства воды — содержащиеся в ней вещества (силикаты,

магниевые и кальциевые соли) теряют способность формироваться в виде плотного камня и выделяются, особенно после подогрева, в виде легко удаляемого рыхлого шлама. Магнитное поле вызывает процесс кристаллизации непосредственно в массе воды, а не на стенках труб или других поверхностях, например нагревательных устройств. Этот процесс более известен как «кристаллизация в объеме». Идет процесс растворения обычно нерастворимой накипи и жестко связанных минеральных отложений, прочный кристаллический кальцит формируется в более слабый, более мягкий раствор, который выводится с водой, текущей в открытой прямоточной системе или может быть отфильтрован, промыт или механически очищен в закрытой системе циркуляции как легко устранимый шлам. Мало того, магнитное поле не только чистит теплотехническое оборудование от старых накипных отложений, также и предохраняет их или новые коммуникации от вредного воздействия накипных отложений и электролитической коррозии. Оно позволяет уменьшить количество используемых химикалий, подавляет бактерии, что благотворно сказывается на продолжительности жизни человека за счет использования воды в естественном состоянии, с большим насыщением кислорода, не содержащей соли, более здоровой и с улучшенным вкусом.

Изучение воздействия магнитного поля показало следующие результаты:

- Ликвидация существующей накипи не химическим методом независимо от степени кальцификации.
  - Естественное (не требующее химикалий) смягчение воды.
- Экономия моющих средств, используемых дома, в промышленности и в сельском хозяйстве.
- Значительное уменьшение химикатов и моющих средств, используемых для очистки отопительных установок, котельных и производственных установок.
  - Декальцинация оборудования ванны и удаление пятен.
- Предохранение всех сооружений и водного оборудования (включая домашние приборы) против нового накопления минеральных отложений (накипи) и их роста.
- Максимальное окисление питьевой воды и обогащение ее полезными минералами.
- Улучшение запаха, прозрачности и вкуса воды. Заметное улучшение качества приготовленных блюд.
- Удаление излишков хлора в плавательных бассейнах, также как и других газов, более тяжелых, чем воздух. Устранение запаха серы.

- Разрыхление существующих коррозийных отложений в сооружениях и резервуарах, подавление коррозийных процессов и эффективное предохранение сооружений против коррозии.
- Значительное увеличение срока службы деталей и теплотехнического оборудования.
  - Уменьшение поверхностного натяжения и вязкости жидкости.
- Увеличение давления воды в трубах и стабильности потока. Увеличения коэффициента теплопроводности водных сооружений.
  - Экономия энергии в доме и в промышленности
- Усовершенствование технологических процессов и характеристик процессов, увеличение срока службы деталей во многих отраслях промышленности.
- Ускорение и интенсификация очистки сточных вод (флоккуляция, коагуляция, седиментация, проветривание (насыщение газом), нейтрализация, декарбонизация), удаление анаэробных бактерий.
  - Обессоливание испарителей питьевой воды на морских судах.
- Увеличение прочности бетона и уменьшение периода его затвердевания.
  - Увеличение эффективности железовыводителей и ионообменников.

Для того чтобы представить масштабы применения магнитной обработки в промышленности и быту приведем примеры популярных устройств, используемых при водоподготовке:

1. Системы магнитной обработки воды МПВ MWS



Бытовая серия:

МПВ MWS Dy8 – Dy25 – с резьбовыми неразъемными соединениями. Промышленная серия:

МПВ MWS Dy15 – Dy50 – с резьбовыми неразъемными соединениями,

МПВ MWS Dy15 – Dy50 – с фланцевыми соединениями,

МПВ MWS Dy65 – Dy325 – с фланцевыми соединениями.

2. Серия преобразователей ЕСОМАG, используемых в системах отопления и водоснабжения жилых помещений



3. Аппарат для магнитной обработки воды типа АМО-25УХЛ4



4. ОМНИМЕД Марафон 2-3/4 (ФММ-01.2-3/4)



#### 5. Аппарат для активации питьевой воды Водный Доктор NEOS VE



Магнитное поле используются также для активации жидких и газообразных углеводородов.

Как описано в литературе, магнитное поле активирует молекулы топлива, изменяя их электронные спины и изомерную водородную форму параводорода на ортоводород, давая им чрезвычайно сильный заряд, который обеспечивает их молекулярное строение. Таким образом, «ионно» притягивает атомы кислорода к углеводородной молекуле, создавая кислородную связь и обеспечивая лучшее окисление топлива в камере сгорания двигателей, печей, нагревателей. Это приводит к высоко насыщенной кислородом углеводородной молекуле и более полному сжиганию топлива.

Увеличивается эффективность сгорания, улучшаются характеристики, уменьшаются (до 99 %) ядовитые выбросы моноокиси углерода (CO), углеводородов (HC) и окислов азота (NO $_{\rm x}$ ).

В результате это приводит:

- к экономии газа или жидкого топлива от 6 до 23 % за счет увеличения эффективности горелок и снижения эксплуатационных затрат нагревателей;
- устранению или значительному снижению (от 50 до 99 %) ядовитых выделений (CO, HC, NO<sub>x</sub>);
- удалению отложений угля (нагара) с форсунок и стен котла более эффективному действию оборудования;
  - оптимизации и стабилизации процесса горения.

Важно и то, что аппараты магнитной обработки предотвращают образование парафина и коррозию в трубопроводах нефтяных скважин или линиях перекачки.

Парафины присутствуют в сырой нефти в форме жидкого состояния, но выделяются из сырья при равновесной температуре и изменении давления.

Магнитные активаторы изменяют химические, механические и электрические свойства сырья. Эти изменения приводят к изменению температуры кристаллизации парафинов, изменяют кинетику процесса кристаллизации. Магнитная обработка уменьшает или устраняет механическое сцепление вязких парафинов друг с другом, сохраняя эти парафины растворенными.

Итак, магнитная активация полезна для нефтедобывающей промышленности по следующим причинам:

- удаляет парафиновые отложения и решает проблемы коррозии;
- активирует сырье к более низкой точке помутнения;
- улучшает производительность скважины, исключая затраты на контроль парафинов и время простоя;
  - уменьшает или устраняет химическую обработку;
  - предотвращает образование минеральных и гипсовых отложений;
  - легко устанавливается;
  - не требует никакого обслуживания;
  - не требует никакого внешнего источника энергии;
  - экологически безопасен;
  - гарантирует экономию денег;
  - увеличивает доход за счет уменьшения времени простоя.

Интересно, что существуют автомобильные магнитные активаторы, которые могут успешно использоваться на всех типах транспортных средств, независимо от типа двигателя и топлива (бензин, дизель, сжиженный газ). Магнитные устройства уменьшают потребление топлива, увеличивают мощность машин и уменьшают ядовитые выхлопы.

Принцип действия подобен топливным магнитным активаторам, за исключением того, что в автомобильном применении для полного оптимального эффекта дополнительно активируется воздух.

В результате использования магнитных активаторов на различных видах транспортных средств:

- уменьшается потребление топлива в среднем на 10-25 % и больше в зависимости от типа и возраста транспортного средства, привычки вождения и т.д.;
- > уменьшается токсичность и дымность выхлопа, уменьшается содержание CO и HC на 80 %;
- » автомобиль становится более экономичным (уменьшение использования топлива при сохранении тех же самых привычек вождения);
- ▶ возможна экономия при переходе на бензин с пониженным октановым числом;
  - **у**величивается мощность в среднем на 7-11 %;
  - > увеличивается максимальная скорость;

- > увеличивается динамика двигателя;
- > увеличивается эластичность во всем диапазоне работы двигателя;
- » осуществляется более легкий запуск при низких температурах окружающей среды;
- > удаляется нагар с клапанов, свечей зажигания, колец и краев поршней;
  - > обеспечивается лучшая смазка;
  - > обеспечивается более тихая работа двигателя;
- > происходит существенное продление жизни двигателя, системы дожигания (каталитического конвертера) и системы охлаждения (за счет поддержания полного теплообмена в течение периода жизни автомобиля).

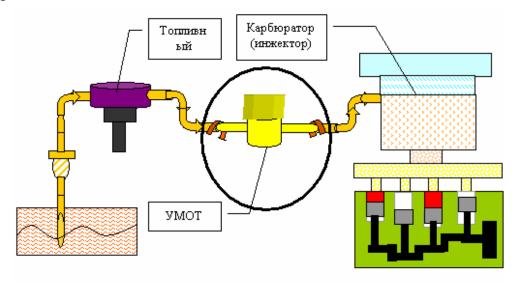
# Устройства, используемые для обработки жидких и газообразных углеводородов

1. Устройство для магнитной обработки топлива типа **УМОТ**, предназначенное для установки в топливную систему карбюраторных, инжекторных и дизельных двигателей внутреннего сгорания с объемом цилиндров до 2,5 литров.





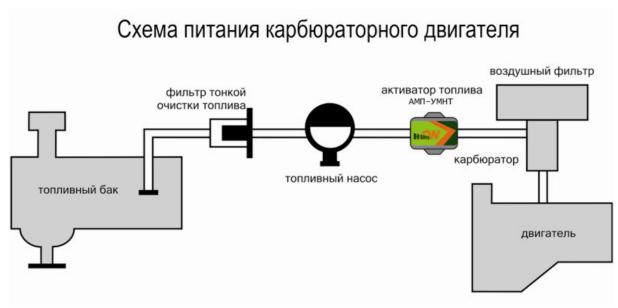
Принцип подключения УМОТ-1:

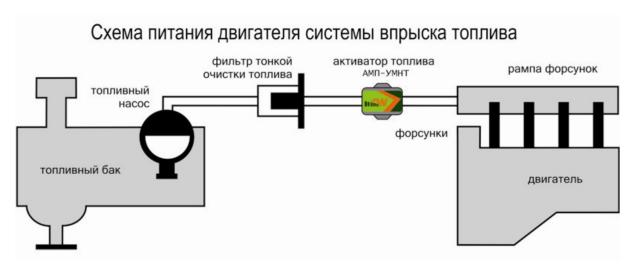


2. Активатор магнитный полеградиентный разъемный накладной, предназначенный для технической подготовки углеводородного топлива (бензин, дизельное топливо, сжиженный газ).



#### Схемы подключения





# Схема питания дизельного двигателя (для легкового автомобиля)

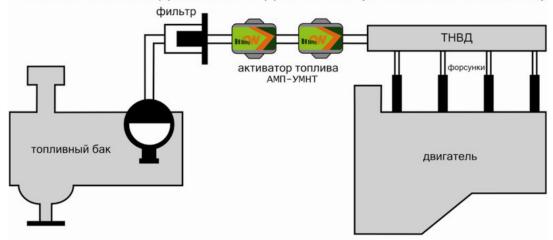
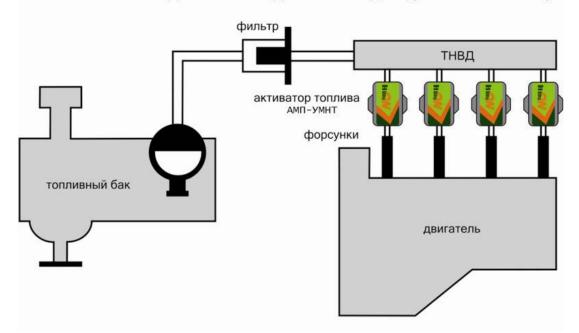
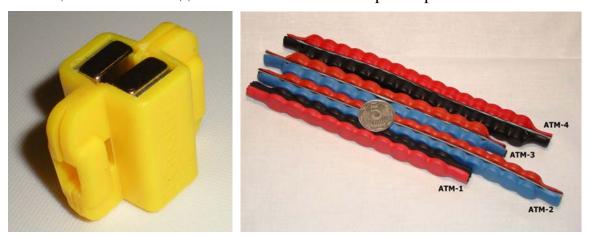


Схема питания дизельного двигателя (для грузового автомобиля)



3. Ещё несколько видов магнитных активаторов горения топлива





- 4. Линейка систем предотвращения отложений асфальтосмоло-парафинов и защиты трубопровода от коррозии «МИОН» (магнитные индукторы обработки нефти).
- а) Насосные центробежные магнитные системы.

Рабочая температура  $\max +120$  °C. Напряженность поля  $\max \pm 3000$  Э.

Магнитные системы устанавливаются в нескольких направляющих аппаратах центробежных насосов и могут быть выполнены для любых типоразмеров электрических центробежных насосов.



б) Скважинные муфтовые магнитные системы МИОН СМ 73.

Рабочая температура  $\max +120$  °C.

Напряженность поля  $\max \pm 1200$  Э.

Изготавливаются из материала насоснокомпрессорных труб (НКТ) по группе прочности «Е», имеют соответствующие резьбы с двух сторон по ГОСТ 633-80. Они могут устанавливаться в любом месте колонны НКТ с проходным диаметром 73 мм.



Габаритные размеры, мм	Внутренний диаметр, мм	Вес, кг
$\emptyset$ – 94, L – 207	56	3,6



в) Скважинные редуцированные магнитные системы.

Рабочая температура max +120 °C.

Индукторы могут изготавливаться на любые размеры НКТ и с любым диаметром проходного канала, т.е. с любой степенью редуцирования. В таблице приведены характеристики уже изготовленных и эксплуатируемых МИОНов.

Тип индуктора	Габаритные размеры, мм	Диаметр проходного канал мм	Вес, кг
МИОН – СМ73Р8	Ø – 73, L – 300	8	4,5
МИОН – СМ73Р22	$\emptyset - 73, L - 300$	22	4,5

#### г) Скважинные штанговые магнитные системы МИОН-СШ.



Рабочая температура max +220 °C.

Напряженность поля  $\max \pm 1200$  Э.

На подгоночных штангах ГОСТ 13877-80 две магнитные системы запрессованы в полиамидные скребки — центраторы. Может устанавливаться в любом месте штанговой колонны.

Тип индуктора	Диаметр и длина	Количество	Вес, кг
тип индуктора	штанги, мм	магнитных систем	DCC, KI
МИОН-СШ 19.1,2.2	Ø - 19, L − 1200	2	3,6
МИОН-СШ 22.1,2.2	Ø - 22, L − 1200	2	4,5

Ещё одной важной областью применения активации магнитными полями различных видов является медицина.

Существуют различные лечебные методы, основанные на использовании магнитного поля:

Индуктотермия – лечебное применение высокочастотного магнитного поля (ПеМПВЧ), индуцирующего в тканях значительное количество тепла.

Суть метода заключается в том, что по хорошо изолированному кабелю, располагаемому у тела больного, пропускают ток высокой частоты, образующий переменное магнитное поле, индуцирующее в тканях вихревые токи. Последние и образуют в тканях тепло. Ранее для этих целей создавались специальные аппараты, генерировавшие переменный ток частотой 13,56 МГц, пропускающийся по кабелю-индуктору. В настоящее время для питания кабеля, преобразующего переменный ток в магнитном поле, используют аппараты, которые применяют для лечения электрическим и магнитным полями. Такие аппараты работают на частотах 40,68 МГц и 27,12 МГц.

Основным фактором, оказывающим лечебное действие при индуктотермии, является тепло. Однако действие этого тепла значительно сильнее, чем тепла, подводимого извне. При индуктотермии тепло образуется в глубине тканей, главным образом в мышцах, тем самым в значительной мере уменьшается эффективность терморегуляционных механизмов, большая часть рецепторов которых расположена в поверхностных тканях.

При неинтенсивных кратковременных воздействиях индуктотермии повышаются возбудимость нервной системы, скорость проведения возбуждения по нервам, повышается интенсивность окислительно-восстановительных процессов. При воздействиях средней интенсивности, сопровождающихся ощущением умеренного тепла, еще в большей степени увеличиваются кровообращение, интенсивность обменных процессов, синтез глюкокортикоидов и освобождение их из связанного с белками состояния, усиливаются гликогенообразовательная и желчевыделительная функции печени, активируется фагоцитоз, рассасываются воспалительные очаги, понижается тонус поперечнополосатой и гладкой мускулатуры, в том числе сосудистых стенок, снижается повышенное артериальное давление, проявляется общеседативное действие, понижается возбудимость центральной и периферической нервной систем, проявляется болеутоляющее действие. Все перечисленные реакции являются основой для применения индуктотермии при различных хронических воспалительно-дистрофических процессах.

Низкочастотная магнитотерапия — применение с лечебной целью переменных или прерывистых постоянных магнитных полей низкой частоты. Наиболее широкое применение в настоящее время получили переменные и импульсирующие магнитные поля с частотой 50 Гц при индуктивности у полюсов 40 мТл, хотя имеются аппараты, генерирующие магнитные поля с частотами 700 и 1000 Гц. При таких частотах магнитные поля представляют собой слабодействующие физические факторы, не вызывающие никаких побочных действий, обострений или отрицательных реакций. Если при индуктотермии очевидным фактором, вызывающим

реакции организма, является тепло, то при поглощении энергии низкочастотного магнитного поля тепла выделяется во много раз меньше, чем образуется в результате обычно протекающих обменных процессов в тканях. Это создает трудности в объяснении механизма лечебного действия низкочастотного магнитного поля. Тем не менее ряд авторов отмечают клинический успех при применении данного метода. Основу эффективности этого фактора видят в улучшении нарушенного кровообращения.

Также существуют лечебные методы, основанные на использовании электромагнитных колебаний.

Сантиметроволновая терапия – применение с лечебной целью воздействий электромагнитными колебаниями сверхвысокой частоты – 2375 МГц (длина волны 12,6 см). В зарубежных аппаратах используют частоту 2450 МГц, длину волны -12,25 см. В связи с очень высокой частотой, приближающейся к частотам электромагнитных колебаний оптического диапазона, свойства сантиметровых магнитных волн (СМВ) в какой-то степени приближаются к свойствам светового излучения. Из-за больших потерь СВЧ колебания не могут передаваться по проводам. Для их передачи используют коаксиальный кабель, в котором одним из проводников является центральный провод, покрытый изоляционным материалом, а вторым – металлическая оплетка вокруг изоляции. Для подведения сантиметровых волн к телу используют излучатель с отражателем, напоминающий лампу с рефлектором. При направлении СМВ излучения на определенный участок тела энергия колебаний частично поглощается, частично отражается от поверхности тела. В связи с большим различием между диэлектрической проницаемостью воздуха и кожи с подкожным жировым слоем отражение достаточно велико (до 75%), весьма вариабельно от случая к случаю и заранее не прогнозируемо.

Проникшая в организм энергия наиболее интенсивно поглощается молекулами воды и тканями, содержащими большое количество жидкости. Именно этим обстоятельством определяется глубина проникновения СМВ колебаний в организм. При большом содержании в тканях воды (мышцы и др.) глубина проникновения СМВ составляет 1,7 см. В тканях с небольшим количеством воды (жир, кость) глубина проникновения достигает 11,2 см. В среднем же она составляет 3-5 см. В результате поглощения энергии СМВ колебаний внутри тканей молекулами воды создается тепло. Наибольшее его количество образуется в мышечном слое, хотя кожа и подкожный жировой слой также хорошо прогреваются. В результате развивается целая система реакций — от расширения местных кровеносных сосудов и ускорения кровотока в них до включения важнейших адаптивных систем, в частности системы терморегуляции. В умеренно тепловых дозировках СМВ оказывают болеутоляющее и противозудное действие. При ишеми-

ческой болезни сердца слабо тепловые дозировки ведут к положительной динамике патологически измененных функций, хотя у части больных отмечалось усиление болей в области сердца, ухудшение восстановительных процессов в миокарде и его сократительной способности, чаще всего при воздействии на область сердца. Такие же реакции имели место и при воздействии на отдаленные от него участки. Достоинством СМВ-терапии является возможность проведения воздействия на очень малые, ограниченные участки тела.

– применение с Дециметроволновая терапия лечебной электромагнитных колебаний сверхвысокой частоты дециметроволнового (ДМВ) диапазона. В нашей стране для этих целей используется частота 460 МГц (длина волны 65 м). Разработан аппарат, генерирующий СВЧ электромагнитные колебания на частоте 915 МГц (длина волны 32,8 см). Механизм поглощения энергии СВЧ колебаний дециметрового диапазона в принципе не отличается от поглощения СМВ. Вместе с тем в связи с меньшей частотой колебаний и большей длиной волны уменьшается как абсолютная величина отраженной энергии, так и разброс ее от случая к случаю. В то же время в сравнении с СМВ происходит значительно меньшее поглощение энергии в единице объема тканей и большая глубина проникновения энергии. При частоте 460 МГц для тканей с большим содержанием воды она составляет 3,6 см, для тканей, бедных водой, – 26,2 см. В тканях целостного организма при этой частоте колебания проникают на глубину до 9 см. При частоте 915 МГц она соответственно равна 3,04; 17,7 и 3,5 см, т. е. несколько больше, чем при частоте 2450 МГц.

Фактором, вызывающим биологические реакции организма, как и при большинстве электромагнитных колебаний, является тепло, образующееся в тканях. Однако имеется существенная разница в топографии его образования и как результат этого – действии на организм. Образование тепла при поглощении ДМВ-колебаний характеризуется более равномерной величиной, постепенно убывающей к глубине в сравнении с другими методами. При этом влиянию подвергаются не только поверхностные, но и глубоко расположенные ткани. Отмеченная особенность распределения тепла по глубине обеспечивает многообразные положительные реакции, в частности умеренное стимулирующее действие на нервную систему, на кровообращение различных органов и тканей, в том числе головного мозга. Под влиянием ДМВ отчетливо проявляется противовоспалительное, десенсибилизирующее, иммуномодулирующее действие, что явилось основой применения ДМВ при широком круге заболеваний. Порогом, свыше которого появляется теплоощущение у больных, является плотность потока мошности  $40 \text{ мBt/cm}^2$ .

Используются и электромагнитные колебания оптического диапазона. К электромагнитным колебаниям оптического диапазона относят колебания с частотой  $3\cdot10^{11}$ – $3\cdot10^{17}$  Гц с длиной волн соответственно от десятых долей миллиметра до единиц нанометра. К этому диапазону относят, кроме воспринимаемого человеческим глазом видимого излучения, инфракрасное и ультрафиолетовое (УФ) излучения. Физические свойства этих излучений характеризуются значительной степенью общности. Именно в этом диапазоне начинают отчетливо проявляться и волновые, и корпускулярные свойства электромагнитных колебаний. При этом существует обратная зависимость между длиной волны и энергией кванта излучения: чем короче длина волны, тем больше энергия кванта излучения, а следовательно, и биологический эффект.

Падающий на поверхность какого-либо тела поток оптических излучений частично отражается, частично поглощается, преобразуясь главным образом в тепло. Для проявления действия лучистой энергии большое значение имеет степень облученности участка, т. е. количество лучистой энергии, которое падает на единицу поверхности. Освещенность в первую очередь зависит от мощности источника излучения. При одном и том же источнике света степень освещенности обратно пропорциональна квадрату расстояния от источника света до облучаемой поверхности. Степень освещенности зависит также и от угла падения лучей: чем отвеснее они падают, тем меньше они отражаются, тем большее количество их поглощается. Немалое значение имеет и среда, через которую проходят лучи. УФ-лучи полностью поглощаются стеклом, инфракрасные — сильно поглощаются парами воды.

Реакция организма на облучение зависит от спектрального состава излучения.

Лечебное применение инфракрасных лучей заключается в облучении определенных участков тела лучами преимущественно с длиной волны 3000-4000 нм. Кванты такого излучения обладают сравнительно небольшой энергией. Они ускоряют движение электронов по орбитам и в конечном итоге вызывают только тепловой эффект. Их называют тепловыми лучами. Проникают они на 2-3 см в глубину тканей. Под влиянием образующегося тепла усиливается тканевый обмен, повышается фагоцитарная активность лейкоцитов, проявляется транквилизирующее и болеутоляющее действие, что вместе с усилением кровотока способствует обратному развитию воспалительных процессов. Дозируется воздействие инфракрасными лучами по ощущению тепла и продолжительности облучения.

Лечебное применение видимых лучей осуществляется путем облучения отдельных участков тела видимым светом (длина волны от 760 до 400 нм) в сочетании с инфракрасным излучением, так как спектр лампы накали-

вания, с помощью которой получают видимые лучи, содержит свыше 85 % инфракрасных лучей. При облучении видимыми лучами, проникающими на такую же глубину, что и инфракрасные лучи, в организме происходят реакции, близкие к тем, которые имеют место при облучении инфракрасными лучами. Вместе с тем кванты видимых лучей обладают несколько большей энергией. Они способны выбивать электроны в атоме со своей орбиты на соседнюю, более близкую к ядру, и тем самым приводить атом в возбужденное состояние, повышая способность вещества к биохимическим реакциям.

Показания к применению и дозирование в основном те же, что и для инфракрасных лучей.

Лечебное применение УФ-лучей осуществляется путем облучения отдельных участков тела строго дозированным количеством невидимых УФ-лучей в диапазоне длин волн от 400 до 180 нм. При этом все источники наряду с ультрафиолетовыми создают небольшое количество и видимых лучей. Наряду с использованием для лечебных целей всего приведенного выше спектра УФ излучения в последнее время при определенных условиях отдают предпочтение применению и отдельных его участков, которые обозначают тремя первыми буквами латинского алфавита. Отрезок А охватывает наиболее длинноволновое ультрафиолетовое (ДУФ) излучение – от 400 до 320 нм. Лучи этого участка спектра обладают выраженным пигментообразующим действием. Их применяют в сочетании с фотосенсибилизирющими препаратами для лечения больных псориазом и другими заболеваниями (ПУВА-терагшя). Участок В – средневолновое ультрафиолетовое (СУФ) излучение - 320-280 нм. Лучи этого участка наиболее активны в лечебном отношении. Они обладают выраженным эритемообразующим и антирахитическим действием. Лучи участка спектра С – коротковолновое ультрафиолетовое (КУФ) излучение – короче 280 нм, квант которых имеет наибольшую энергию, обладают отчетливым бактерицидным действием, используемым для дезинфекционных целей, хотя их применяют и для лечения. Ранее было принято деление только на две области: ДУФ (400-280 нм) и КУФ (280 нм и короче).

Облучение УФ-лучами даже при небольших дозах не сопровождается какими-либо ощущениями. Однако в коже сразу же после облучения происходят фотохимические процессы, приводящие к изменению белковых структур клеток с выделением гистамина и других биологически активных веществ, оказывающих сильное влияние на кровообращение и питание тканей. Количество таких веществ, постепенно увеличиваясь, через 2-8 ч достигает концентрации, вызывающей видимые реакции: расширение капилляров, усиление кровотока, повышение проницаемости капилляров и клеточных мембран, изменение водного обмена, гидрофильности коллои-

дов клетки, соотношения между катионами и анионами, между ионами калия и кальция. Перечисленные и другие реакции внешне проявляются четко ограниченным покраснением облученного участка и небольшой отечностью кожи, т.е. эритемой. Появившись, эритема в течение 6-8 ч усиливается и держится от 12 ч до нескольких суток.

Наряду с изменениями в облученном участке кожи аналогичные, но менее выраженные процессы происходят в ряде внутренних органов: в легких, желудке, печени, мочевом пузыре, а также в эпителии необлученных симметричных участков кожи.

К облучению УФ-лучами весьма чувствительна вегетативная нервная система, что проявляется снижением повышенного артериального давления, расширением кровеносных сосудов, уменьшением содержания сахара в крови, повышением функции щитовидной железы. Небольшие дозы УФоблучений оказывают стимулирующее влияние на кроветворение после тяжелых инфекционных болезней и при других вторичных анемиях. При эритемных дозах УФ-облучений проявляется заметное аналгезирующее действие, наступающее после максимума эритемы. Большое значение для лечебной практики имеет выраженное десенсибилизирующее действие при дозировках, вызывающих эритему. Весьма ценным является D-витаминобразующее действие УФ-лучей, что широко используется в профилактических целях.

# Терапевтические аппараты, действие которых основано на использовании полей электромагнитной природы

1. Аппарат импульсной магнитотерапии АЛМАГ-01 (предназначен для оказания терапевтического воздействия на организм человека импульсным бегущим магнитным полем).



2. Аппарат для магнитотерапии МАГНИТ-Мед (предназначен для лечебного воздействия низкочастотным магнитным полем в широком диапазоне частот, модуляций, напряжённости поля).



3. Аппарат магнитотерапии ПОЛИМАГ-01 (предназначен для терапии низкочастотным, низкоинтенсивным магнитным полем).



4. Магнитотерапевтический комплекс МУЛЬТИМАГ МК-03 (предназначен для дозированного по биотропным параметрам воздействия слабыми частотно-модулированными магнитными полями сложной структуры).



5. Магнитотерапевтическая установка УМТИ-3ФА (установка УМТИ-3ФА предназначена для лечения и профилактики различных заболеваний перемещающимися в пространстве повторяющимися импульсами синусоидального затухающего магнитного поля).



6. Аппарат КВЧ терапии КВЧ-НД (предназначен для оказания терапевтического воздействия на организм человека с помощью энергии электромагнитных волн диапазона крайне высоких частот (КВЧ)).



7. Аппарат магнитной терапии R980 (основан на использовании магнитных полей сверхнизкой частоты).



Применение магнитной активации в сельском хозяйстве.

В настоящее время актуальна проблема использования аппаратов магнитной обработки жидкости в сельском хозяйстве для увеличения урожайности различных сельскохозяйственных культур.

По мнению ряда исследователей, омагниченная вода благодаря повышенной растворяющей способности и малому содержанию растворённых в ней газов исключает образование пленки твердых солей и пузырьков на корнях растений, характерных при поливе необработанной водой. Это способствует лучшему усвоению минеральных веществ корнями растений.

В свое время в СССР проводились многочисленные промышленные эксперименты по применению омагниченной воды для полива сельскохозяйственных культур. Например, проверочные поливы омагниченной водой 6 тысяч гектаров земель в 1983-1984 годах дали чистый доход почти по 100 рублей на гектар, между прочим, омагнитить 100 тонн воды стоит — 1 копейку. Значит, если активную воду применять лишь на 20 % сельхозугодий страны (14 миллионов га), эффект будет равен 1 млрд руб.

В зерносовхозе «Кубанский» Краснодарского края эффект составил 500 рублей на гектар. Об этом написано в книге Н.А. Волконского [27].

Воздействие омагниченной воды проявляется не только в увеличении объёма сельскохозяйственной продукции, но и в улучшении ее качества. Так, плоды томатов с опытных растений обладали большей (на 35 г) массой по сравнению с контрольными, содержали больше сахара (на 0,4 %) и аскорбиновой кислоты 9 на 1,5 мг/100г).

При поливе арбузов омагниченной водой, в плодах опытного варианта накапливалось большее количество сухих веществ (на 7,1%), моносахаров (фруктозы – на 7,1%; глюкозы на 13%), аскорбиновой кислоты (на 32,7%).

Интересным является тот факт, что при воздействии омагниченной воды на споры облигатного паразита, вызывающего настоящую мучную росу бахчевых культур, прорастание спор уменьшалось в 27 раз. Отмечено также ингибирующее действие омагниченной воды на развитие спор гриба, вызывающего фузариоз.

По данным лаборатории ВНИИ орошаемого земледелия, в зерне пшеницы сорта «Ершовская-32» увеличилось содержание клейковины (на 9,8 %), что в свою очередь повысило выход хлеба из 100 кг муки на 24 кг. Ценные биохимические сдвиги подтверждаются и многими зарубежными исследователями.

Учёные Томска установили, что замачивание семян в омагниченной воде (ОВ) повышает урожайность ячменя на 25 %. Повышается растворимость веществ в ОВ. Молекулы ОВ маленькие, они легче проникают через клеточную мембрану, им легче ввести в клетку питательные вещества и

вывести продукты обмена. Магнитная активация природных вод создает благоприятные условия для улучшения питания орошаемых растений.

Следует отметить, что использование омагниченной воды не может восполнить недоработки в агротехнике, однако, чем выше уровень агротехники, тем эффективнее полив омагниченной водой.

В настоящее время разработано большое количество различных магнитных аппаратов для омагничивания воды.

Николаевым Г.В. (г. Томск) подготовлена целая серия учебных наглядных пособий для школ и вузов, демонстрирующих существование в природе неизвестных ранее в науке магнитных и электромагнитных явлений.

В Московском институте квантовой генетики П.П. Гаряев доказал взаимодействие клеток растительного происхождения на внешние сигналы, где хромосомы с успехом считывали их, изменяя свойство клетки. На основе взаимодействия физических полей созданы устройства и разработаны технологии по информационному воздействию на различные расстояния. Например, используя матрицу, т.е. копию объекта в виде негатива. Разработанные модуляторы физических полей успешно справляются с поставленной задачей по переносу заданной информации в продольные электромагнитные волны. Вновь, как и в других областях наших знаний о законах природы, многие физические явления живая материя в процессе своей длительной эволюции научилась использовать значительно ранее того периода, когда человек осознанно начал использовать их в своей практике.

Пройдя между магнитными полюсами, обычная вода обретает замечательные свойства. Поле, орошенное такой водой, дает урожай, на 25-35 % превышающий стандарт.

Серьезные исследования свойств омагничинной воды у нас в стране начались в конце 60-х годов прошлого XX века.

Омагничинная вода предотвращает образование пленки твердых солей и пузырьков на корнях растений, что способствует лучшему усвоению минеральных веществ корнями растений. Растения, обработанные такой магнитно активированной водой, имеют повышенную жизнестойкость, меньше поражаются болезнями.

Польза омагничинной воды прорисовывается при выращивании рассады: всхожесть семян, замачиваемых в ней, выше, чем контрольных, всходы дружнее и заметно крепче, более отзывчивы на удобрение. При поливе растений омагничинной водой улучшается переход азота, фосфора, калия, и др. веществ в более доступное для усвоения растениями состояние.

Наиболее отзывчивыми на магнитную воду оказались влаголюбивые культуры – помидоры и огурцы.

Замечено, что эффект от каждого полива омагничинной водой суммируется. Оказалось, что магнитную воду особенно целесообразно использовать для полива овощей, выращиваемых в закрытом грунте, — это позволяет не только повысить урожай, но и несколько снизить температуру в теплицах.

Семена растений выглядят сухими, но они внутри содержат воду, влажные семена даже подсушивают (при температуре обязательно ниже 100 °C). Таким образом, обработка семян есть обработка водных систем. Опыты по предпосевной обработке семян сельскохозяйственных растений ведутся во многих странах, в том числе в РФ, США, ФРГ, Франции, Японии.

Даже одно перечисление видов растений говорит о размахе работ: обрабатывали семена гороха, горчицы, капусты, кукурузы, лука, люцерны, моркови, огурцов, подсолнечника, проса, пшеницы, редиса, редьки, ржи, риса, салата, свеклы, сои, томата, хлопчатника, ячменя, клубни картофеля. Во всех случаях урожай повышался в среднем на 10-35 %, а в ряде отдельных публикаций указывают и более высокие цифры.

В сельском хозяйстве значимым считается результат свыше 25 % и то лишь тогда, когда он воспроизводится в течение нескольких лет подряд. Поэтому отношение у скептиков к полученным результатам нередко бывает сдержанным.

Биологи говорят, что сорт не изменяется, но раскрываются потенциальные возможности генотипа, которые без магнитной обработки не реализуются. Кроме того, растения меньше болеют, становятся более жизнестойкими.

Если высаживать в землю омагничинные семена и поливать их обычной водой, то можно достичь прибавки урожая в  $20\,\%$  и выше, а если при этом поливать омагничинной водой, то можно достичь прибавки урожая свыше  $35\,\%$ .

Прибавка урожая не превышала 20 % при обработке семян ультразвуком, инфракрасным и лазерным облучением. Совместное действие этих внешних факторов в различных сочетаниях также не увеличивало эффект. Это подтверждает гипотезу о резерве генотипа.

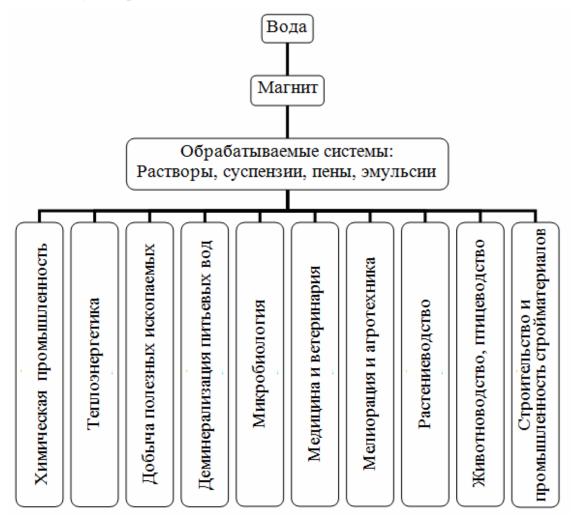
В то же время, генотипный резерв может быть израсходован и при нормальном росте растений. То есть сами семена из здорового урожая, благоприятный климат в процессе роста. Поэтому обработка семян, полученных при хорошем урожае, не дает ощутимой прибавки.

Но если семена получены с поля, на котором была недостаточная подкормка удобрениями, либо редко осуществлялся полив, либо растения перенесли болезнь, либо семена были механически травмированы, либо был не стабильный и не благоприятный климат — во всех этих случаях действие физических факторов омагничинной воды серьезно способствует повышению урожайности. В этом случае физические факторы вовлекают резервные силы организма растений в действие. Эти объяснения, которые дают биологи и агрономы действию магнитного поля, вполне соответствуют действительности.

Особенно актуально замачивание и полив омагничинной воды на территориях, где нестабильный, малосолнечный и неблагоприятный климат. К примеру, наш северо-запад.

Кроме всех перечисленных областей применения воздействия магнитных и электромагнитных полей, они также используются в такой важной отрасли народного хозяйства, как строительство.

Таким образом, исходя из вышесказанного, невозможно переоценить важность использования магнитной и электромагнитной активации, а соответственно и важность научных исследований, позволяющих раскрыть природу действия полей электромагнитной природы на различные среды, создавать и усовершенствовать имеющиеся методы активации.



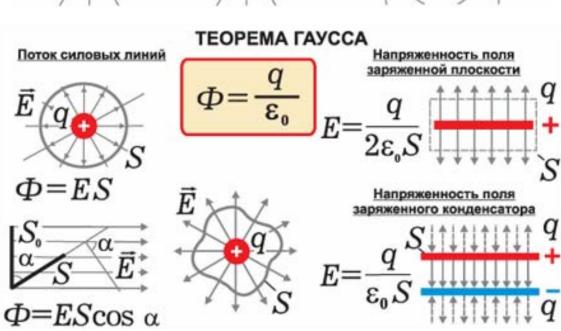
#### ЭЛЕКТРОМАГНЕТИЗМ В КАРТИНКАХ

# 1. Электрические заряды



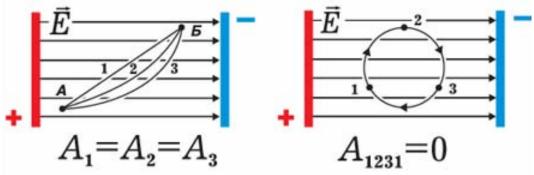
# ЛИНИИ НАПРЯЖЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ТОЧЕЧНЫХ ЗАРЯДОВ





# 2. Потенциал. Разность потенциалов

# ПОТЕНЦИАЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОЛЯ



Потенциал

Потенциал поля

Разность потенциалов

$$\varphi = \frac{W_n}{q}$$

$$\varphi = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q}{r}$$

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{A}{a}$$

Напряжение

Работа поля по перемещению

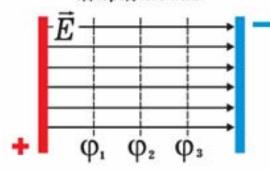
$$U = \varphi_1 - \varphi_2$$

Напряжение Работа поля по перемещению 
$$U=\phi_1-\phi_2$$
  $A=q(\phi_1-\phi_2)$   $A=qU$ 

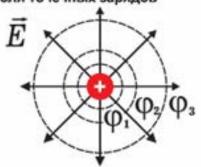
$$A = qU$$

## ЭКВИПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ПОВЕРХНОСТИ







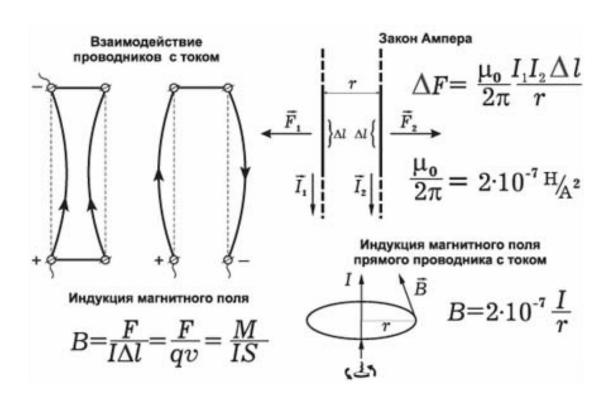


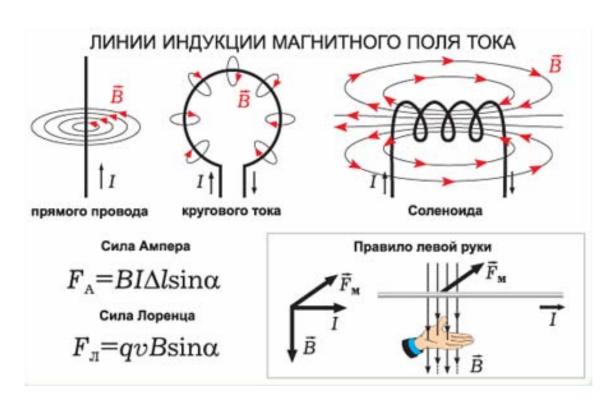
Связь напряженности с разностью потенциалов

$$E = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{d}$$

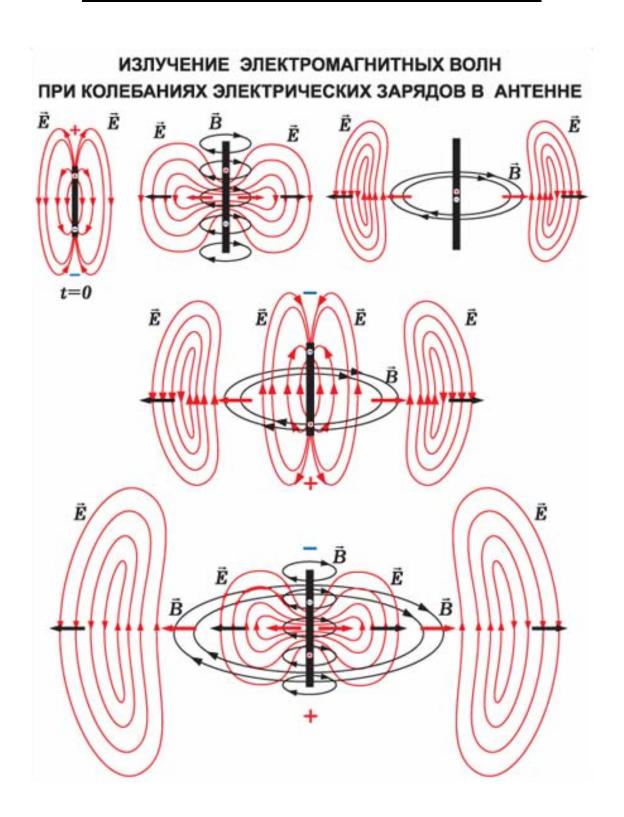
$$E = \frac{U}{d}$$

# 3. Магнитное поле тока





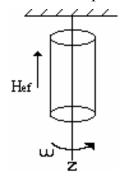
# 4. Излучение электромагнитных волн



#### УКАЗАТЕЛЬ ФИЗИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ И ЭФФЕКТОВ

Фазовый переход (фазовое превращение) в термодинамике – переход вещества из одной термодинамической фазы в другую при изменении внешних условий. С точки зрения движения системы по фазовой диаграмме при изменении её интенсивных параметров (температуры, давления и т.п.), фазовый переход происходит, когда система пересекает линию, разделяющую две фазы. Поскольку разные термодинамические фазы описываются различными уравнениями состояния, всегда можно найти величину, которая скачкообразно меняется при фазовом переходе.

Эффект Барнетта, намагничивание ферромагнетиков при их вращении в отсутствии магнитного поля; открыт в 1909 американским физиком С. Барнеттом. Б. э. объясняется тем, что при вращении тела момент количества движения и связанный с ним магнитный момент его атомов изменяются; появляется составляющая магнитного момента вдоль оси вращения. Б. э., так же как и другие магнитомеханические явления, позволяет получить важные сведения о природе носителей магнитного момента в веществе. С его помощью для различных веществ было определено магнитомеханическое отношение (отношение магнитного момента атома к его моменту количества движения) и сделан вывод о том, что в металлах и сплавах группы железа ферромагнетизм обусловлен в основном магнитным моментом спина электрона.



Геометрия наблюдения эффекта Барнета

Эффект Зеемана – расщепление линий атомных спектров в магнитном поле.

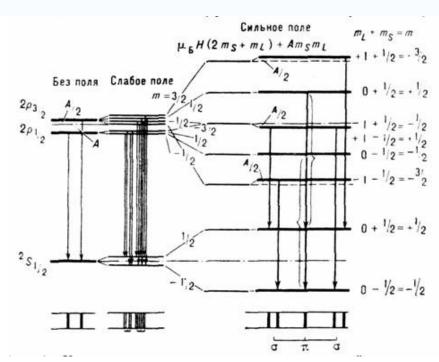
В 1896 г. Питер Зееман наблюдал в магнитном поле расщепление спектра линий поглощения атомов натрия. Впоследствии этот экспериментальный факт получил название Эффект Зеемана и обусловлен он тем, что в присутствии магнитного поля атом приобретает дополнительную энергию пропорциональную его магнитному моменту. Приобретенная энергия приводит к снятию вырождения атомных состояний по магнитному квантовому числу и расщеплению атомных линий.

(Магнитное квантовое число — параметр, который вводится при решении уравнения Шрёдингера для электрона в водородоподобном атоме (и вообще для любого движения заряженной частицы).

Магнитное квантовое число (m) характеризует ориентацию в пространстве орбитального момента количества движения электрона или пространственное расположение атомной орбитали. Каждое из 2l+1 возможных значений магнитного квантового числа определяет проекцию вектора орбитального момента на данное направление (обычно ось z).

Поскольку с орбитальным моментом связан магнитный момент, магнитное квантовое число, в частности, определяет проекцию орбитального магнитного момента водородоподобного атома на направление магнитного поля и служит причиной расщепления спектральных линий атома в магнитном поле.

Решая уравнение движения, легко обнаружим, что резонансная частота дипольного момента в присутствии магнитного поля расщепляется на три частоты  $\omega \simeq \omega_0 \pm \Omega_L$ . Таким образом, в магнитном поле электрон вместо простого вращения вокруг ядра атома, начинает совершать сложное движение относительно выделенного магнитным полем направления Z. Электронное облако атома прецессирует вокруг этой оси с частотой лармора  $\Omega_L$ .



Изменение картины расщепления уровней энергии и спектральной линии (внизу) в зависимости от напряжённости магнитного поля

Эффект Штарка — смещение и расщепление электронных термов атомов во внешнем электрическом поле. Дипольный момент атома во внешнем электрическом поле приобретает дополнительную энергию, которая и вызывает смещение термов атомов.

Эффект Штарка имеет место как в постоянном, так и переменных (включая свет) электрических полях. В последнем случае его называют переменный эффект Штарка (англ. AC-Stark effect).

Электронные термы смещаются не только во внешнем поле, но и в поле, созданном соседними атомами и молекулами. Штарковский эффект лежит в основе теории кристаллического поля, имеющий большое значение в химии. Использование переменного эффекта Штарка позволило лазерным излучением охладить атомы различных металлов до сверхнизких температур.

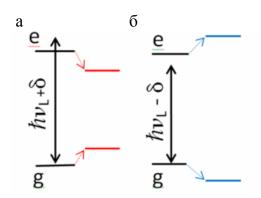
Йоханнес Штарк открыл явление расщепления оптических линий в электрическом поле в 1913 г., за что в 1919 г. получил Нобелевскую премию.

Линейный эффект Штарка, то есть расщепление термов, величина которого пропорциональна напряжённости электрического поля, наблюдается для единственной физической системы — атома водорода. Этот факт объясняется тем обстоятельством, что для атома водорода существует вырождение электронных термов с разными значениями орбитального квантового числа, какое не присуще никакому другому элементу.

Гамильтониан водородоподобного атома во внешнем электрическом поле с напряженностью  ${\bf E}$  принимает вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{Ze^2}{r} - e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E} ,$$

где  $m_e$  — масса электрона; e — элементарный заряд; Z — зарядовое число ядра (равно 1 для атома водорода);  $\hbar$  — приведённая постоянная Планка. Формула записана в гауссовой системе.



Смешение атомных уровней под действием лазерного излучения, в случае: a — частота лазера больше частоты перехода; б — меньше

Задачу об отыскании собственных значений этого гамильтониана невозможно решить аналитически. Задача некорректна в том смысле, что стационарных состояний не существует из-за отсутствия у гамильтониана (для случая однородного электрического поля) дискретного спектра. Квантовый туннельный эффект рано или поздно приведёт атом к ионизации. Линейные относительно электрического поля смещения электронных термов находятся с помощью теории возмущений. Теория возмущений справедлива, если напряжённость поля

не превышает  $10^4 \text{ B}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Единственный точный результат, который вытекает из осевой симметрии задачи — это сохранение магнитного квантового числа m. Другие результаты сводятся к следующим утверждениям:

- Энергия основного состояния не меняется.
- Первое возбуждённое состояние с главным квантовым числом n=2 в случае, когда поля нет, четырёхкратно вырождено. В электрическом поле вырождение снимается частично. Два состояния остаются на месте, два другие имеют энергию

$$E = -\frac{Ze^2}{8a_0} \pm 3e |\mathbf{E}| a_0,$$

где  $a_0$  – боровский радиус.

Высшие термы атома водорода расщепляются на 2n-1 компоненту, где n-1 главное квантовое число. Частичное снятие вырождения связано с тем фактом, что во внешнем электрическом поле сохраняется осевая симметрия.

Расщепление электронных термов проявляется в оптических спектрах. При этом состояния с  $\Delta m = 0$ , где m — магнитное квантовое число, при наблюдении в направлении, перпендикулярном к полю, поляризованы продольно полю ( $\pi$ -компоненты), а линии с  $\Delta m = 1$  — поперечно ему ( $\sigma$ -компоненты).

Эффект Эйнштейна – де Хааза (эффект Эйнштейна – де Гааза) – процесс получения телом вращательного момента импульса вдоль оси вращения, пропорционального приобретённой намагниченности. Эффект открыт в 1915 году Эйнштейном и нидерландским физиком В. де Хаазом.

Турбулентность, устар. турбуленция (от лат. turbulentus – бурный, беспорядочный), турбулентное течение – явление, заключающееся в том, что при увеличении скорости течения жидкости или газа в среде самопроизвольно образуются многочисленные нелинейные фрактальные волны и обычные, линейные различных размеров, без наличия внешних, случайных, возмущающих среду сили/или при их присутствии. Для расчёта подобных течений были созданы различные модели турбулентности. Волны появляются случайно. То есть их размер и амплитуда меняется хаотически в некотором интервале. Они возникают чаще всего либо на границе, у стенки, и/или при разрушении или опрокидывании волны. Они могут образоваться на струях. Экспериментально ее можно наблюдать на конце струи пара из электрочайника. Турбулентность экспериментально открыта английским инженером Рейнольдсом в 1883 году при изучении течения несжимаемой жидкости (воды) в трубах.

Для возникновения турбулентности необходима сплошная среда, которая подчиняется кинетическому уравнению Больцмана, Навье — Стокса или пограничного слоя. Уравнение Навье — Стокса (в него входит и уравнение сохранения массы или уравнение неразрывности) описывает множество турбулентных течений с достаточной для практики точностью.

Обычно турбулентность наступает при превышении некоторого критического параметра, например числа Рейнольдса или Релея (в частном случае скорости потока при постоянной плотности и диаметре трубы и/или температуры на внешней границе среды).

При определённых параметрах турбулентность наблюдается в потоках жидкостей и газов, многофазных течениях, жидких кристаллах, квантовых Бозе- и Ферми- жидкостях, магнитных жидкостях, плазме и любых сплошных средах (например, в песке, земле, металлах). Турбулентность также наблюдается при взрывах звёзд, в сверхтекучем гелии, в нейтронных звёздах, в лёгких человека, движении крови в сердце, при турбулентном (т. н. вибрационном) горении.

Турбулентность возникает самопроизвольно, когда соседние области среды следуют рядом или проникают один в другой, при наличии перепада давления или при наличии силы тяжести, или когда области среды обтекают непроницаемые поверхности. Она может возникать при наличии вынуждающей случайной силы. Обычно внешняя случайная сила и сила тяжести действуют одновременно. Например, при землетрясении или порыве ветра падает лавина с горы, внутри которой течение снега турбулентно. Мгновенные параметры потока (скорость, температура, давление, концентрация примесей) при этом хаотично колеблются вокруг средних значений. Зависимость квадрата амплитуды от частоты колебаний (или спектр Фурье) является непрерывной функцией.

Турбулентность, например, можно создать:

- увеличив число Рейнольдса (увеличить линейную скорость или угловую скорость вращения потока, размер обтекаемого тела, уменьшить первый или второй коэффициент молекулярной вязкости, увеличить плотность среды);
  - увеличив число Релея (нагреть среду);
  - увеличить число Прандтля (уменьшить вязкость);
- задать очень сложный вид внешней силы (примеры: хаотичная сила, удар). Течение может не иметь фрактальных свойств;
- создать сложные граничные или начальные условия, задав функцию формы границ. Например, их можно представить случайной функцией. Например: течение при взрыве сосуда с газом. Можно, например, организовать вдув газа в среду, создать шероховатую поверхность. Использовать разгар сопла. Поставить сетку в течение. Течение может при этом не иметь фрактальных свойств;
- создать квантовое состояние. Данное условие применимо только к изотопу гелия 3 и 4. Все остальные вещества замерзают, оставаясь в нормальном, не квантовом состоянии;
  - облучить среду звуком высокой интенсивности;
- с помощью химических реакций, например горения. Форма пламени, как и вид водопада может быть хаотичной.

**Кавитация** (от лат. *cavitas* – пустота) – образование в жидкости полостей (кавитационных пузырьков, или каверн), заполненных паром. Кавитация возникает в результате местного понижения давления в жидкости, которое может происходить либо при увеличении её скорости (гидродинамическая

кавитация), либо при прохождении акустической волны большой интенсивности во время полупериода разрежения (акустическая кавитация), существуют и другие причины возникновения эффекта. Перемещаясь с потоком в область с более высоким давлением или во время полупериода сжатия, кавитационный пузырёк захлопывается, излучая при этом ударную волну.

Ударная волна – поверхность разрыва, которая движется относительно газа и при пересечении которой давление, плотность, температура и скорость испытывают скачок.

#### Эффекты удара (общие закономерности).

Удар — совокупность явлений, возникающих при столкновении движущихся (твердых) тел. Длительность удара обычно очень мала и на практике лежит в диапазоне от нескольких десятитысячных до миллионных долей секунды  $(10^{-4}-10^{-6}~{\rm c})$ . Развивающиеся в месте контакта тел ударные силы изменяются за время удара в широких пределах и могут достигать значений, при которых средние давления на площадках контакта составляют  $10^9-10^{10}~{\rm Пa}$  (десятки и сотни тысяч атмосфер). Действие ударных сил приводит к значительным изменениям скоростей точек тел. Следствиями удара могут быть также остаточные деформации, упругие (звуковые) колебания, нагревание тел, изменение механических свойств их материалов и др., а при скоростях соударения, превышающих критическую скорость  $V_c$ , — разрушение тел в месте удара. Для меди критическая скорость  $V_c \approx 15~{\rm m/c}$  (54 км/ч), а для тел из высококачественных сталей она возрастает до  $V_c \approx 150~{\rm m/c}$  (540 км/ч).

Передача энергии при ударах. Эффект Александрова. Коэффициент передачи энергии от ударяющего тела к ударяющему зависит от отношения их масс — чем больше это отношение, тем больше передаваемая энергия. Поэтому в машинах ударного действия всегда старались учесть это соотношение, по крайней мере, до 1954 года, когда Е.В. Александровым было установлено, что с ростом соотношения масс коэффициент передачи растет лишь до определенного критического значения, определяемого свойствами и конфигурацией соударяющихся тел (удар упругий) При увеличении отношения масс соударяющихся тел сверх критического коэффициента передачи энергии определяется не реальным соотношением масс а критическим значением этого отношения.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Раздел 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ВЛИЯНИИ ВНЕШНИ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ВОДУ И ЖИДКОФАЗНЫЕ СИСТЕМЫ	
HA EË OCHOBE	
1. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ВОДУ	
1.1. Вода, её структура и основные свойства	
1.2. Способы активации воды затворения и строительных смесей	
2. УЛЬТРАЗВУКОВОЙ МЕТОД ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ВЕЩЕСТВО	
2.1. Процессы кавитации в жидкости	29
2.2. Электрическая и дипольно-ориентационная гипотеза природы	
кавитационных явлений	40
3. МАГНИТНЫЙ СПОСОБ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ВЕЩЕСТВО	46
3.1. Существующие способы магнитной обработки воды и	
водосодержащих систем	46
3.2. Обработка полем, созданным электромагнитом	
3.3. Обработка импульсным магнитным полем	
3.4. Комбинированная магнитная обработка	
3.5. Обработка постоянными магнитами	50
3.6. Сравнение магнитного и электромагнитного метода	
обработки воды	
3.7. Магнитная обработка воды затворения и водосодержащих систем	
используемых в строительстве	54
3.8. Существующие теоритические обоснования магнитной	
активации воды и водных растворов	
3.9. Применение магнитной обработки воды в строительстве	60
Раздел 2. НИЗКОЭНЕРГИТИЧЕСКОЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ПОЛЕ	
В ВОДОСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ	66
4. ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ВОДЫ	
ЗАТВОРЕНИЯ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ	
УЛЬТРАЗВУКОВЫМ ПОЛЕМ	66
4.1. Исследование активации цементных систем	
ультразвуковым полем	66
4.2. Особенности и физико-технические характеристики аппаратуры	
для возбуждения ультразвукового поля	68
4.3. Теоритические основы режима воздействия ультразвукового поля	
по изменению энергитического состояния воды	

	4.4. Перевод воды в метастабильное состояния	
	ультразвуковым методом	85
5.	ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ПОЛЯ	
	НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ	89
	5.1. Энергия ультразвуковой волны	
	5.2. Влияние ультразвукового поля на физико-химические свойства	
	ВОДЫ	92
	5.3. Диссоциация молекул воды в ультразвуковом поле	97
	5.4. Ультразвуковой метод снижения жесткости воды	
	и образования центров кристализации	98
	5.5. Активизация растворяющей способности воды	
	5.6. Метастабильное состояние воды. Релаксационная теория	
6.	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ВОДЫ	
٠.	ЗАТВОРЕНИЯ В МЕТАСТАБИЛЬНОМ СОСТОЯНИИ	
	НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ	107
	6.1. Структурообразование цементного камня при использовании вод	
	находящейся в метастабильном состоянии	
	6.2. Особенности кинетики гидратации цементного раствора	
	на основе метастабильной воды	110
	6.3. Влияние воды в метастабильном состояние на структуру	
	цементно-песчаных образцов различного водотвердого состава	112
	6.4. Влияние низкочастотных колебаний на водные растворы	116
	6.5. Ускорение реакции твердения вяжущего низкочастотным	
	ультразвуковым полем	121
	6.6. Изменение морозостойкости цементно-песчаных образцов	
	изготовленных с применением воды в метастабильно состоянии.	126
	6.7. Оценка эксплуатационной стойкости цементного камня	
	на основе воды в метастабильном состоянии методом	
	акустической эмиссии	128
	6.8. Эксплуатационные свойства штукатурного раствора,	
	приготовленного на основе воды в метастабильном сотоянии	130
Pa	аздел 3. ВИХРЕДИНАМИЧЕСКОЕ ПОЛЕ	
	В ВОДОСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ	136
7.	ОСОБЕННОСТИ И ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ	[
	ОБОРУДОВАНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДЛЯ АКТИВАЦИИ	
8	ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ДЕЙСТВИЯ ВДП	
٥.	НА ВОДУ ЗАТВОРЕНИЯ И СТРОИТЕЛЬНЫЕ СМЕСИ	143
	8.1. Обоснование эффективности воздействия	5
	слабых магнитных полей на водосодержащие системы	143
	8.2. Исследование процесса перехода дисперсионной среды	
	в неравновесное состояние	146

8.3. Механизм действия магнитной компоненты ВДП	
на заряженные частицы1	150
8.4. Обеспечение равномерности воздействия магнитной	
компоненты ВДП на обрабатываемую систему1	152
8.5. Влияние динамической компоненты ВДП на активацию вяжущего	
в обрабатываемой строительной смеси1	155
9. ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРИАЛОВ. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ	
ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ1	157
9.1. Характеристика материала	
9.2. Методы исследований физико-механических и реологических	
характеристик гипсового и цементного камня, и растворов1	159
9.3. Методы исследованией физических и химических свойств воды,	
и водных растворов	159
9.4. Планирование и обработка результатов экспериментальных	
исследований 1	162
10. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВДП	
НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ	
ВОДЫ ЗАТВОРЕНИЯ1	164
10.1. Исследования изменения концентрации водородных ионов	
в воде обработанной ВДП1	164
10.2. Растворяющая способность воды1	
10.3. Исследование влияния активации воды затворения ВДП	
на диспергирование вяжущего1	171
11. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВИХРЕДИНАМИЧЕСКОГО	
ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ТВЕРДЕНИЕ ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО1	176
11.1. Анализ тепловыделения твердеющих гипсовых суспензий1	176
11.2. Влияние ВДП на процесс гидратации гипсовой суспензии1	180
11.3. Исследование влияния ВДП на процесс кристаллизации1	182
11.4. Исследование процесса рекристаллизации	187
12. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК	
ОБРАЗЦОВ ГИПСОВОГО КАМНЯ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА1	189
13. ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА	
ВИХРЕДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ1	196
13.1. Рекомендации по конструированию оборудования	
для активации вихрединамическим полем	196
13.2. Экономическая эффективность применения вихрединамической	
активации при производстве гипсовых четырехсторонних	
пазогребневых плит1	199
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	202

ПРИЛОЖЕНИЯ	.223
Приложение 1. ОБЗОР ОБОРУДОВАНИЯ, РАБОТАЮЩЕГО НА	
ОСНОВЕ ДЕЙСТВИЯ ПОЛЕЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ПРИРОДЫ	, И
ОБЛАСТИ ЕГО ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ	.224
Приложение 2. ЭЛЕКТРОМАГНЕТИЗМ В КАРТИНКАХ	.247
Приложение 3 УКАЗАТЕЛЬ ФИЗИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ	
И ЭФФЕКТОВ	.251

#### Научное издание

Фокин Георгий Александрович Тетюшева Ольга Васильевна Гуськов Антон Сергеевич

АКУСТИЧЕСКИЕ И ВИХРЕВЫЕ ПОЛЯ В ВОДОСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ Монография

В авторской редакции Верстка Н.А. Сазонова

Подписано в печать 20.11.13. Формат 60x84/16. Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе. Усл. печ. л. 15,11. Уч.-изд. л. 16,25. Тираж 500 экз. 1-й завод 100 экз. Заказ №238.

Издательство ПГУАС. 440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28.