

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

ОСНОВЫ ВОЛНОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ МАТЕРИАЛОВ НА МИНЕРАЛЬНОМ ВЯЖУЩЕМ

Часть 2. ПРОТОЧНАЯ И ВИХРЕДИНАМИЧЕСКАЯ ВОЛНОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Рекомендовано Редсоветом университета
в качестве учебного пособия для студентов старших курсов,
обучающихся по направлению 08.03.01 «Строительство»

Пенза 2014

УДК 666.971.022
ББК 38.33+32.87
Ф75

Рецензенты: доктор педагогических наук, профессор А.И. Влазев (ПГУ);
доктор технических наук, профессор Г.И. Грейсух (ПГУАС)

Фокин Г.А.

Ф75 Основы волновой технологии материалов на минеральном вяжущем. Часть 2. Проточная и вихрединамическая волновая технология: учеб. пособие / Г.А. Фокин, О.В. Тетюшева, А.С. Гуськов. – Пенза: ПГУАС, 2014. – 184 с.

Предлагаемое учебное пособие представляет собой первый опыт систематизации работ посвященных получению материалов на активированной воде затворения и растворов.

В книге введен термин волновая технология, который отражает суть работ в этом направлении. Много места уделено результатам волнового воздействия на воду затворения и раствора. Приведены различные взгляды на методы вызывающие переход водного раствора в возбужденное состояние. Дана концепция резкого увеличения прочности за счет центров кристаллизации в маточном растворе. Большую часть книги составляет экспериментальная часть, подтверждающая степень влияния способов волновой активации на эксплуатационные характеристики материалов.

Подготовлено на кафедре «Физика и химия» и предназначено для студентов старших курсов, обучающихся по направлению 08.03.01 «Строительство», а также инженеров и научных работников, занимающихся вопросом материаловедения.

© Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства, 2014

© Фокин Г.А., Тетюшева О.В.,
Гуськов А.С., 2014

*Дерзайте ныне ободрены
Раченьем вашим показать,
Что может собственных Платонов
И быстрых разумом Невтонов
Российская земля рождать.*

М.В. Ломоносов

ПРЕДИСЛОВИЕ

Эта книга посвящена применению волновой технологии материалов на минеральном вяжущем. Необходимость создания учебного пособия такого направления, связана с тем, что несмотря на обширное применение волновых методов в науке и технике, широкого распространения непосредственно в технологии на основе минеральных вяжущих они не получили, и пользуются ими лишь в узком круге молодых ученых при выполнении диссертационных, либо конкурсных работ. Причиной тому служит, с одной стороны нестабильность полученных результатов с другой – отсутствие объективного физического обоснования растворителя, которым в данном случае является вода. Процесс активации воды ультразвуковым полем весьма противоречив и носит порой трудно объяснимый характер.

Вторая часть пособия состоит из двух разделов. Первый раздел относится к проточной активации электромагнитным и электрическим способам. Это направление развивалось под руководством чл. корр. академии наук, д.т.н. профессора В.Т. Ерофеева. Основной принцип электромагнитной волновой технологии изложен в монографии и диссертационных работах А.А. Матвиевского и Д.В. Емельянова.

Второй раздел посвящён вихрединамической магнитной технологии. В этом направлении работ ограниченное количество, хотя практическая ценность исследований не вызывает сомнения. Дальнейшие исследования в области развития волновой технологии представляют огромный интерес, как для теории, так и для практики. Такие исследования проводятся, как правило, молодыми учеными, аспирантами, магистрантами, поэтому настоящая книга посвящена молодым исследователям и может быть полезна практически для всех строительных специальностей. В общем же, эти вопросы должны входить в круг интересов современного материаловеда.

Раздел 1. ПРОТОЧНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВОЛНОВОЙ АКТИВАЦИИ ВОДЫ ЗАТВОРЕНИЯ

Глава 1.

1.1. Применяемые материалы, аппаратура и оборудование

Способность воды легко отзываться на различные внешние воздействия в частности на влияние слабых электрических полей положено в основу проточной волновой технологии.

Это направление, как уже отмечалось, успешно разрабатывалось профессором В.Т. Ерофеевым и его учениками. Полученные ими экспериментальные результаты и теоретические выводы представляют определенный интерес в развитии волновой технологии материалов на минеральном вяжущем, поэтому целесообразно остановится на разработанным ими методе активации и аппаратуре. Не меньший интерес представляет результаты исследований свойств обработанной воды и полученных на её основе материалов. Основной идеи изложенным в монографии авторов Ю.М. Бажнов, С.В. Федосов, В.Т. Ерофеев, А.А. Матвиевский, Д.В. Емельянов «Цементные композиты на основе магнитно- и электрохимически активированной воды затворения».

В качестве вяжущего при исследовании цементного камня и пенобетона использовали портландцемент ЦЕМ 142,5 Б соответствующий ГОСТ 31108-2003.

Для затворения использовалась вода удовлетворяющая требованиям ГОСТ 23732-79.

В качестве химических добавок применяли комплексную добавку для бетонов и растворов «Реламикс» (ТУ 5870-002-14153664-04), пластификатор «Полипласт СП-3» (ТУ 5870-006-58042865-05) производства ООО «Полипласт», а также пластификатор и гиперпластификатор немецкой торговой марки «Melment®» и «Melflux®» соответствующие по классификации ГОСТ 24211-91 «Добавки для бетонов».

В соответствии с ГОСТ 24211-03 «Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические требования» «Реламикс» соответствует требованиям к суперпластификаторам и ускорителям твердения и является комплексным продуктом, состоящим из натриевых солей полиметиленафталин-сульфокислот с добавлением комплекса, ускоряющего набор прочности.

Пластификатор «Полипласт СП-3» – продукт на нафталинформальдегидной основе. Содержит в своем составе лигносульфонаты, соли тио-

сульфата и роданида натрия. Плотность при температуре 20 °С – 1,190 г/см³, массовая доля сухого вещества – 35,1 %, рН 2,5 % водного раствора – 7,6.

Суперпластификатор «Melment® F 10» – продукт на меламинформальдегидной основе. Летучие (потери при нагревании) – макс. 4,0 мае. %. Насыпная плотность при температуре 20 °С – 450-750 г/дм³, рН 20 % водного раствора – 9-11,4.

Суперпластификатор «Melflux® 1641 F» – продукт на основе поликарбосилата. Летучие (потери при нагревании) – макс. 2,0 мае. %. Насыпная плотность при температуре 20 °С – 400-600 г/дм³, рН 20 % водного раствора – 6,5–8,5.

Гиперпластификатор «Melflux⁸ PP 100 F» – продукт на основе поликарбосилата. Летучие (потери при нагревании) – макс. 2,0 мае. %. Насыпная плотность при температуре 20 °С – 400-600 г/дм³, рН 20 % водного раствора – 6,5 – 8,5.

Наполнители. В качестве наполнителей использовались: мел (марок МТД-2, ММС-2); тальк (марок ТРПН, ТМК-28); белая сажа и каолин.

Пенообразователи. В производстве ячеистых бетонов использовали пенообразователи двух марок: «Esapon 1850» и «Ареком-4».

«Esapon 1850» – неионогенный ПАВ, представляющий собой насыщенный жирный спирт с оксидом этилена. Воздействует как пластификатор, образует воздушные поры, смачивает и диспергирует. Имеет следующие свойства: внешний вид – белый порошок; влажность – ок. 2 %; плотность – ок. 0,35 г/см³; растворимость – растворим в холодной и тёплой воде.

«Ареком-4» (ТУ 2481-007-11084661-2003) – пенообразователь, представляющий собой водный раствор анионных поверхностно-активных веществ и вспомогательных добавок. Имеет следующие свойства: внешний вид при 20°С – однородная светло-желтая жидкость; водородный показатель (рН) пено-образователя – 8,0-10,0; плотность при 20°С, в пределах – 1000-1100 кг/м³; кратность пены рабочего раствора с объемной долей пенообразователя 3 %, не менее – 9,0; устойчивость пены кратностью 10±1, через 60 мин, не менее – 60 %.

Активация воды завторения цементных композиций производилась с использованием установки для противонакипной обработки водных систем УПОВС2-5.0 «Максмир» (рис. 1.1).

Данная установка представляет собой много контурную программирующую систему, содержащую в самой себе три циркуляционных контура, способных обеспечить эффект на безвозвратных потоках.

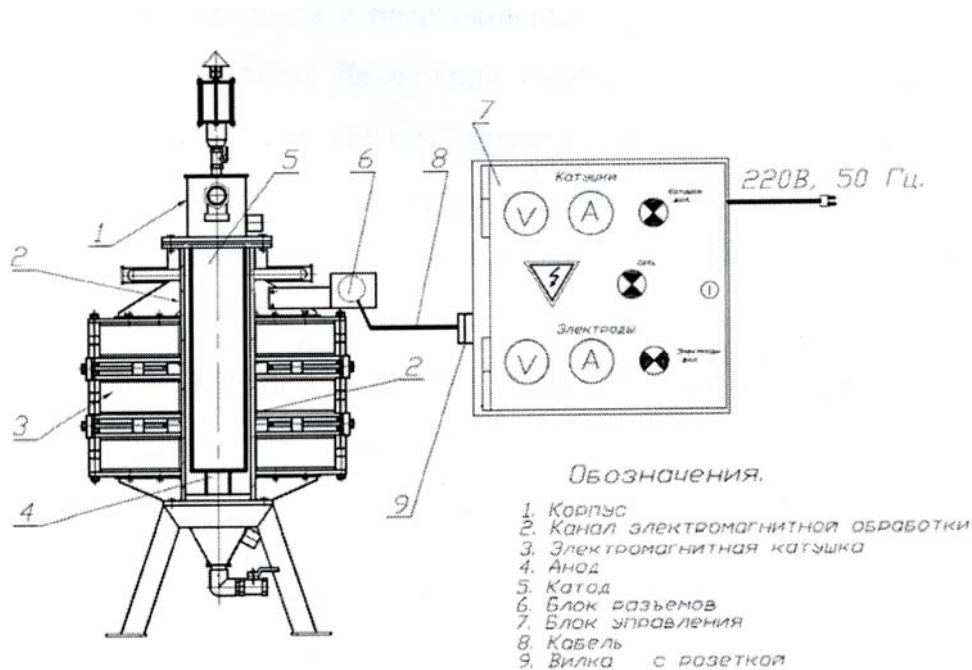


Рис. 1.1. Установка магнитной противонакипной обработки водных систем УГЮВС2-5.0 «Максмир»

Установка состоит из двух основных частей: камер электрохимической и электромагнитной активации. Камера электромагнитной активации состоит из корпуса; внутреннего магнитопровода с входным и выходным патрубками; наружного магнитопровода, который является секционным и набирается из отдельных магнитных блоков, закрепляемых к корпусу аппарата. Расположенная внутри аппарата камера электрохимической активации состоит из прикрепленных катода и анода, работающие в настроенных диапазонах напряжения и тока. Для удаления из воды агрессивных газов используется известный деаэрирующий эффект слабых магнитных полей. С этой целью вода запускается во внутреннюю полость магнитопровода, где подвергается воздействию слабых магнитных полей и потоков рассеяния от активных зон аппарата. Наличие 3-х каналов в аппарате удлиняет путь пробега водяного потока и, следовательно, время воздействия на него. Предусмотрен автоматический воздухопроводчик для выпуска воздуха и газов из верхней части аппарата.

Поступающая в аппарат вода после прохождения через магнитный фильтр проходит через отверстия в пластиковой опоре катода в зону электроактивации, между анодом и катодом. Далее вода через центр анода попадает в камеры электромагнитной обработки, где подвергается электромагнитному воздействию. Затем вода через выпускной коллектор подается в систему потребления. Длина протока воды в зоне непрерывного воздействия электромагнитного поля для одной камеры составляет 0,5 м. Суммарная длина зоны воздействия рабочих канатов и камеры электроак-

тивации в полости внутреннего магнитопровода составляет около 1,5 м, что значительно повышает эффект воздействия электромагнитного поля.

Технические характеристики установки представлены в табл. 1.1.

Т а б л и ц а 1 . 1

№ п/п	Параметры	Единица измерения	Значения
1	Производительность	м ³ /ч	3,5-8,0
3	Масса	кг	200
4	Напряжение питания	в	220
5	Частота питающей сети	Гц	50
6	Максимальная напряженность магнитного поля в рабочем зазоре	А/м	1,6×10 ⁵
7	Рабочее давление воды	МПа	1,0
8	Напряжение питания постоянного тока	в	7,5-20
9	Максимальный рабочий ток на одну катушку	А	8
10	Максимальная потребляемая мощность	кВт	1,1
11	Количество ярусов для расположения намагничивающих катушек вокруг корпуса	шт.	3
12	Количество намагничивающих катушек на	шт.	2
13	Напряжение питания электродов	В	1,0-6,0
14	Выходной ток – пульсирующий, скважность 2	А	2,0-5,0
15	Температура обрабатываемой воды	°С	От +5 до + 115

В рабочих зазорах аппарата создается непрерывное магнитное поле с чередующимся направлением векторов магнитной индукции. Такое чередование направления векторов магнитной индукции в непрерывном поле усиливает также стрикционный (срезающий, дробящий) эффект магнитного поля в присутствии окислов железа, что также способствует дроблению микрокристаллов солей, образованию свежих поверхностей изломов и расходованию агрессивных газов воды на окисление этих поверхностей.

Схема установки аппарата У1ТОВС2-5.0. на трубопровод приводится на рис. 1.2.

Из трубопровода 11 вода поступает в аппарат активации 12 через магнитный фильтр 10. Номинальная производительность аппарата устанавливается по водомеру 1 задвижками 2, 4 и манометру 7. Водомер подключается только на время замера расхода. Затем задвижки 5 перекрываются и зафиксированное по манометру 7 давление доводится до отметки задвижкой. Пропускная способность магнитного фильтра 10 контролируется по показаниям манометров 8 и 9.

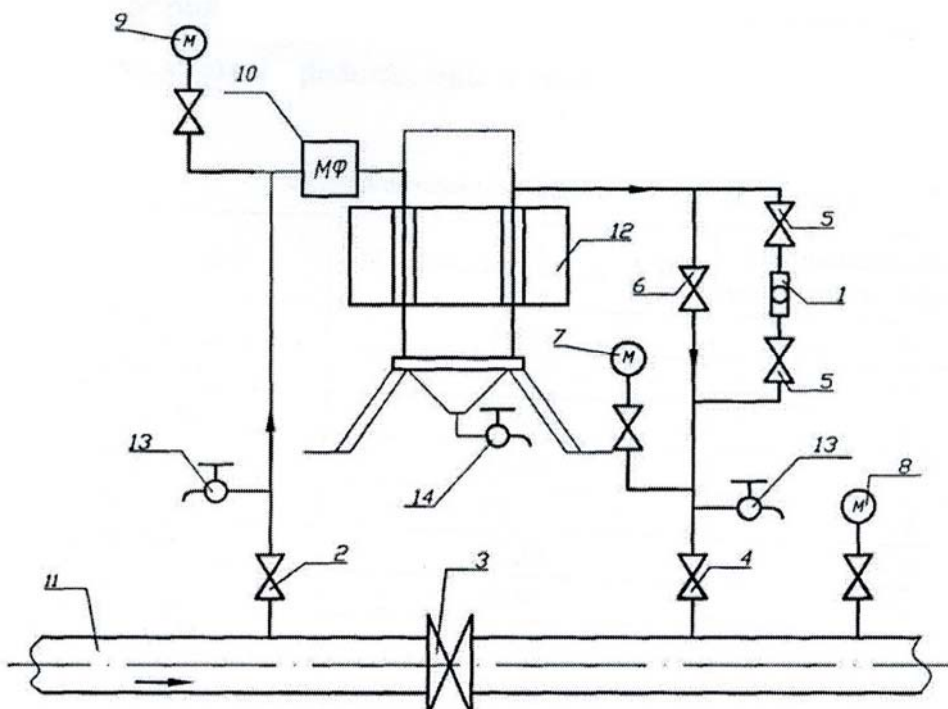


Рис. 1.2. Схема установки аппарата УГ10ВС2-5.0. на трубопровод:
 1 – водомер; 2, 3, 4, 5, 6 – задвижки; 7, 8, 9 – манометры; 10 – магнитный фильтр;
 11 – трубопровод; 12 – магнитный аппарат; 13 – краны концевые для отбора проб, 14 – кран концевой для слива отстоя и промывки аппарата

1.2. Методы исследований свойств активированной воды

При исследовании структуры и физико-технических свойств компонентов и композиционных материалов использовались механические, физические, химические, биологические и математические методы.

Исследование структурных изменений воды осуществлялось методом ИК-спектроскопии. Регистрацию ИК-спектров материала осуществляли на фурье-спектрометре «Инфралуом ФТ-801» со следующими техническими характеристиками: спектральный диапазон 1,8...25 мкм с KBr светоделителем или 1,8...18 мкм с ZnSe светоделителем; разрешение 1, 2, 4, 8 см⁻¹; отношение сигнал/шум (rms) в диапазоне 2 000...2 200 см⁻¹ – более 1 500:1 (1 скан, разрешение 4 см⁻¹), более 12 000:1 (1 мин, разрешение 4 см⁻¹).

Изменение концентрации водородных ионов (pH) определяли с помощью pH-метра «pНер 2» производства фирмы «HANNA» (занесен в Госреестр № 14300-99) со следующими техническими характеристиками (табл. 1.2).

Удельная электропроводность, общее солесодержание (TDS) водных растворов определялись с помощью кондуктомера S30 с универсальным электродом InLab730 швейцарской фирмы «Меттлер Толедо» со следующими техническими характеристиками (табл. 1.3).

Т а б л и ц а 1.2

Технические характеристики рН-метра типа «рНер 2»

№ п/п	Параметры	Единица измерения	Значения
1	Диапазон измерений	рН	0...14,00
2	Точность	рН	±0,1
3	Температурная компенсация	-	автоматическая
4	Рабочий диапазон температур	°с	0...50
5	Питание	-	3 элемента 1,4 В

Т а б л и ц а 1.3.

Технические характеристики кондуктомера S30

Характеристики	Диапазон	Дискретность	Точность
УЭП	0,01 мкСм/см... 500 мСм/см	0,01... 1	±0,5 %
Солесодержание (TDS)	0,01 мг/л ... 500 г/л	0,01...1	±0,5 %
Сопротивление, МОмхсм	0.. 20,00		
Температура, °С	-5,0...105,0	0,1	±0,2

Измерения осуществлялись путем погружения электрода в опытный образец после настройки прибора путем погружения электрода в жидкость-эталон, который имеет известную электропроводность и входит в комплект прибора. После калибровки приступали к определению параметров, предварительно промыв электрод в дистиллированной воде.

Определение поверхностного натяжения водных растворов осуществлялось с помощью сталагмометрического метода. Определение поверхностного натяжения этим методом заключается в измерении объема или веса капли жидкости, медленно отрывающейся от кончика капилляра в нижнем конце сталагмометрической трубки. В основе метода лежит положение о том, что в момент отрыва сила тяжести капли уравнивается силами поверхностного натяжения. Вес капли определяли следующим образом. Сталагмометрическую трубку заполняли исследуемой жидкостью определенного объема V и измеряли число капель n , вытекающих из данного объема. В связи со сложностью определения радиуса капилляра поверхностное натяжение находили путем сравнения данных по истечению из сталагмометрической трубки исследуемой жидкости и жидкости с известным поверхностным натяжением. Значение поверхностного натяжения рассчитывали по формуле

$$\sigma = \sigma_{\text{ст}} \frac{\rho \times n_{\text{ст}}}{\rho_{\text{ст}} \times n}, \quad (1.1)$$

где σ – поверхностное натяжение; $\sigma_{\text{ст}}$ – поверхностное натяжение стандартной жидкости; ρ – плотность исследуемой жидкости; $\rho_{\text{ст}}$ – плотность

стандартной жидкости; n – число капель исследуемой жидкости вытекающих из данного объема; $n_{\text{ст}}$ – число капель стандартной жидкости вытекающих из данного объема.

Определение общей и карбонатной жесткости воды проводили с учетом следующей методики. Для определения общей жесткости воды в колбу для титрования отбирали пипеткой 50 мл анализируемой воды, добавляли 5 мл аммонийнобуферной смеси, несколько миллиграммов сухой смеси эриохрома черного Т и титровали раствором ЭДТА до перехода винно-красной окраски в синюю. Жесткость воды вычисляли по формуле

$$Ж = \frac{(C_3 \times V)_{\text{комIII}} \times 100}{V(\text{H}_2\text{O})}, \text{ моль} \cdot \text{экв/л}, \quad (1.2)$$

где C_3 – эквивалентная концентрация раствора комплексона III; V – объем раствора комплексона III, затраченный на титрование, мл; $V(\text{H}_2\text{O})$ – объем воды, взятой для анализа, мл.

Карбонатную жесткость воды определяли кислотно-основным титрованием. Рабочий раствор – 0,1 М HCl, индикатор – метиловый оранжевый.

Определение сульфат-ионов турбидиметрическим методом

Определение массовой концентрации сульфат-ионов турбидиметрическим методом в воде, содержащей не более 5 мг/л сульфата. Диапазон измеряемых концентраций 10–100 мг/л сульфата.

Для построения градуировочного графика в 6 мерных колб на 50 мл помещали по 20 мл осадительного раствора и к 5 из них приливали медленно 0; 2; 4; 6; 8; 10 мл рабочего раствора сульфат-ионов с концентрацией 100 мкг/л (0,1 мг/мл), что соответствует его содержанию 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мг в 50 мл и затем содержимое всех колб разбавляли до метки дистиллированной водой. Растворы перемешивали в течение 30 секунд, через 5-10 минут, измеряли оптическую плотность при $\lambda = 670$ нм, $l = 30$ мм, относительно раствора приготовленного без сульфат-ионов. По полученным значениям строили градуировочный график.

Для определения сульфат-ионов в испытуемой воде в мерные колбы вместимостью 50 мл помещали по 20 мл осадительной смеси, затем приливали 20–25 мл исследуемой воды. Содержимое всех колб доводили до метки дистиллированной водой, перемешивали в течение 30 секунд и через 5-10 минут измерили оптическую плотность при $\lambda = 670$ нм, $l = 30$ мм, относительно раствора сравнения. Содержание сульфат-ионов определяли по градуировочному графику, построенному по методу наименьших квадратов.

Фотометрическое определение фторид-ионов цирконий – ализариновым методом

Содержание фторид-ионов определяли фотометрическим цирконий – ализариновым методом. Сущность метода заключается в том, что соли

циркония (IV) образуют с ализаринсульфатом натрия в кислой среде окрашенное в оранжевый цвет соединение. Фторид-ионы связывают цирконий в более устойчивые бесцветные комплексные ионы ZrF_6^{2-} , при этом окраска раствора ослабляется.

Определению мешает свободный хлор, его можно восстановить, добавлением 0,05 мл 0,5 %-го раствора арсенита натрия на каждый 0,1 мг/л свободного хлора. При определении фторид-ионов в концентрации 1 мг/л возникает ошибка, равная 0,1 мг/л в присутствии 1800 мг/л хлорид-ионов, 0,2 мг/л алюминия, 5 мг/л железа, 5 мг/л фосфат-ионов или 1 мг/л гексаметафосфата натрия. К такой же ошибке приводят сульфат-ионы, присутствующие в концентрации 400 мг/л.

0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мл рабочего стандартного раствора ($1,0 \cdot 10^4$ мг/мл) и соответственно имели концентрацию фторидов 0,0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10 мг/50 мл. Затем приливали по 2,5 мл ализаринового красного и 2,5 мл раствора хлорида циркония, доводили объем колбы дистиллированной водой до метки. Через 1 час измеряли оптическую плотность на фотоэлектроколориметре КФК – 2 при $\lambda = 540$ нм; $l = 20$ мм. Измерения проводили относительно холостой пробы.

Для определения фторид – ионов в мерные колбы на 50 мл вводили 20–25 мл исследуемой воды. Приливали 2,5 мл ализаринового красного и 2,5 мл раствора хлорида циркония, доводили объем колбы дистиллированной водой до метки. Измеряли оптическую плотность через 1 час в тех же условиях, что и эталонные растворы. Концентрацию фторид-ионов определяли по градуировочному графику.

Определение содержания хлоридов по методу Мора

При определении содержания хлоридов по методу Мора в качестве индикатора применяли хромат калия, образующий с ионом серебра нерастворимый красно-бурый хромат серебра. Если в воде есть Cl^- -ионы, вначале при введении Ag^+ осаждается белый осадок хлорида серебра. После связывания Cl^- -ионов начинает выпадать осадок хромата серебра. Конец реакции фиксируется изменением окраски осадка.

Содержание Cl^- -ионов в пробе воды должно быть от 10 до 300 мг/л. Так как точку эквивалентности установить довольно трудно, то титрование проводили в присутствии “свидетелей” – недотитрованной и оттитрованной пробы.

Ход определения. В коническую колбу на 250 мл отмеряли пипеткой 100 мл исследуемой воды. Вносили 2 капли фенолфталеина. При появлении розовой окраски прибавляли по каплям 0,05 М раствор серной кислоты до обесцвечивания. К подготовленной пробе приливали 2 мл 10 %-го раствора хромата калия. Титровали 0,02 М раствором азотнокислого серебра до появления грязно-розовой окраски (сравнивали с окраской “свидетелей”).

Вычисляли содержание СГ-ионов по формуле:

$$X_{\text{СГ}} = \frac{V_1 \cdot C_3 \cdot M_3 \cdot 1000}{V_2}, \text{ мг/л,} \quad (1.3)$$

где V_1 – объем рабочего раствора хлорида серебра, пошедшего на титрование пробы, мл; C_3 – концентрация рабочего раствора хлорида серебра; M – молярная масса эквивалента СГ-иона, г/моль; V_2 – объем пробы, мл.

Определение по методу Мора можно проводить только в нейтральной или близкой к ней среде, так как хромат серебра растворим в кислотах, а в сильно щелочной среде образуется бурый осадок оксида серебра.

Фотометрическое определение содержания общего содержания железа с тиоционатом

В колбу на 200 мл помещали 50 мл пробы, прибавляли 2 мл соляной кислоты (1:1) и 0,25 г $K_2S_2O_8$, выпаривали до 20-30 мл. После охлаждения раствор фильтровали, доводили дистиллированной водой до первоначального объема, прибавляли 2 мл 20 % раствора КСНС. Раствор тщательно перемешивали и через 3 мин. определяли оптическую плотность при $\lambda=490$ нм и $l=20$ мм. Общее содержание железа определяли по формуле

$$X = \frac{q \cdot 1000}{V}, \text{ мг/л,} \quad (1.4)$$

где q – содержание железа по градуировочному графику, мг; V – объем анализируемого раствора взятого на анализ, мл.

Для построения градуированного графика в ряд мерных колб на 50 мл помещали 0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; мл свежеприготовленного рабочего раствора с концентрацией железа 0,1 мг/мл, подкисляли 2 мл НСІ (1:1) и доводили объемы до 50 мл. Содержание железа в колбах составляло 0,0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; мг/л. Через 3 мин. определяли оптические плотности при $\lambda=490$ нм и $l=20$ мм. Содержание ионов Fe^{+3} определяли по градуировочному графику, построенному по методу наименьших квадратов.

Бихроматометрическое определение окисляемости воды

Наличие в воде органических веществ и легко окисляющихся неорганических соединений (Fe^{2+} , сульфитов, нитритов, H_2S и др.) характеризует окисляемость воды. Окисляемость – один из показателей степени загрязнения воды органическими примесями. О содержании органических веществ, растворенных в воде, судят по количеству кислорода, расходуемого на их окисление в определенных условиях.

Наиболее полное окисление всех органических веществ воды достигается методом бихроматного окисления. Бихромат калия с серной кислотой действует как сильный окислитель. Окисление большинства органических веществ проходит на 95–100 %.

На анализ брали 5 мл взболтанной исследуемой воды, доводили объем до 10 мл дистиллированной водой, помещали в колбу со шлифом для кипячения. Прибавляли 5 мл ОД н раствора бихромата калия и 15 мл смеси концентрированной соляной кислоты с сульфатом серебра. Смесь перемешивали, затем колбу присоединяли к обратному холодильнику и кипятили в течении двух часов. После охлаждения промывали холодильник небольшим количеством дистиллированной воды. Избыток не прореагировавшего бихромата калия титровали 0,02 н раствором соли Мора в присутствии фенилактраниловой кислоты до перехода окраски от красной через фиолетовую до изумрудно – зеленой.

Таким же образом проводили холостой опыт с 5 мл дистиллированной воды. Окисляемость воды рассчитывали по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot C_3 \cdot K \cdot M_3 \cdot 1000}{V}, \text{ мгО}_2/\text{л}, \quad (1.5)$$

где V_1 – объем соли Мора, пошедший на титрование холостой пробы, мл; V_2 – объем соли Мора, пошедший на титрование пробы, мл; C_3 – эквивалентная концентрация раствора соли Мора; K - поправочный коэффициент соли Мора; M_3 – молярная масса эквивалента кислорода, г/моль; V – объем пробы исследуемой воды, мл.

Определение агрессивной углекислоты

Определение агрессивной углекислоты проводили по методу Гейера. Метод заключается в сравнение содержания гидрокарбонатов в водных вытяжках до и после контакта исследуемой воды с карбонатом кальция.

В склянку емкостью 250 – 300 мл помещали 3,00 г. карбоната кальция. Склянку заполняли исследуемой водой, закрывали резиновой пробкой так, чтобы над поверхностью жидкости не остался пузырек воздуха. Пробу оставляли на 3 дня, энергично перемешивали несколько раз в день. Затем профильтровали раствор через сухой бумажный фильтр, отбирали пипеткой 5 мл воды и определяли содержание гидрокарбонатов титрованием 0,01 М раствором соляной кислоты в присутствии метилового оранжевого.

Содержание агрессивной углекислоты рассчитывали по формуле

$$X_{\text{CO}_2} (\text{агр}) = \frac{(V_2 - V_1) \cdot C_3 \cdot K \cdot M_3 \cdot 1000}{V_3}, \text{ мгО}_2/\text{л}, \quad (1.6)$$

где V_1 – объем рабочего раствора соляной кислоты, пошедший на определение гидрокарбонатов (до контакта водной вытяжки с карбонатом кальция), мл; V_2 – объем рабочего раствора соляной кислоты пошедшей на титрование пробы после контакта с карбонатом кальция, мл; C_3 – концентрация рабочего раствора соляной кислоты; M_3 - молярная масса эквивалента агрессивной углекислоты, г/моль; V_3 – объем пробы для титрования, мл.

Определение электропроводности воды

В настоящее время сопротивление растворов (R_x) измеряют с помощью реохордного моста Р-38, подробная методика работы с которым приведена в описании к прибору.

Определение постоянной сосуда (Z). Для определения величины Z использовали 0,02 М раствор хлорида калия, удельная электропроводность которого при температуре 25 °С равна $2,77 \cdot 10^{-1} \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. В сосуд для измерения электропроводности налили 240 мл раствора хлорида калия, опускали в него электроды, которые подключают к клеммам измерительного моста, и измеряли сопротивление раствора КСl в соответствии с описанием к работе реохордного моста Р-38.

Определение сопротивления исследуемых растворов проводили с помощью моста Р-38 аналогично измерениям с раствором КСl. Объемы растворов, взятые для определения сопротивления, во всех опытах должны быть одинаковыми. Для каждого раствора проводили не менее трех измерений.

Удельную электропроводность вычисляли по формуле:

$$\kappa = \frac{Z}{R_x}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}, \quad (1.7)$$

где Z – постоянная сосуда, м^{-1} ; R_x – сопротивление исследуемого раствора, Ом.

Сталагмометрический метод определения поверхностного натяжения

Определение поверхностного натяжения этим методом заключается в измерении объема или веса капли жидкости, медленно отрывающейся от кончика капилляра в нижнем конце сталагмометрической трубки. В основе метода лежит положение о том, что в момент отрыва сила тяжести капли уравновешивается силами поверхностного натяжения.

Вес капли определяли следующим образом. Сталагмометрическую трубку заполняли исследуемой жидкостью определенного объема V и измеряли число капель n , вытекающих из данного объема.

В связи со сложностью определения радиуса капилляра поверхностное натяжение находили путем сравнения данных по истечению из сталагмометрической трубки исследуемой жидкости и жидкости с известным поверхностным натяжением. Значение поверхностного натяжения рассчитывали по формуле

$$\sigma = \sigma_{\text{ст}} \frac{\rho \cdot n_{\text{ст}}}{\rho_{\text{ст}} \cdot n}, \quad (1.8)$$

где σ – поверхностное натяжение; $\sigma_{\text{ст}}$ – поверхностное натяжение стандартной жидкости; ρ – плотность исследуемой жидкости; $\rho_{\text{ст}}$ – плотность стандартной жидкости; n – число капель исследуемой жидкости выте-

кающих из данного объема; $n_{ст}$ – число капель стандартной жидкости вытекающих из данного объема.

Вискозиметрическое определение относительной вязкости воды

Измерение вязкости разбавленных растворов осуществляли в капиллярном вискозиметре Уббелодде. Тщательно вымытый и высушенный вискозиметр Уббелодде устанавливали в термостат, в котором поддерживали постоянную температуру и вводили в него необходимое количество дистиллированной воды (8-10 мл). После десятиминутного термостатирования капилляр промывали дистиллированной водой путем всасывания и выдавливания грушей.

Определив время истечения чистого растворителя, вискозиметр высушивали в сушильном шкафу (или термостате). Сухой вискозиметр устанавливали в термостат и с помощью пипетки вносили необходимое количество исследуемого раствора. После десятиминутного термостатирования измеряли время истечения раствора.

По окончании измерений раствор из вискозиметра выливали, вискозиметр промывали 2-3 раза растворителем и после этого снова измеряли время истечения чистого растворителя.

Относительную вязкость определяли по формуле

$$\eta_{отн} = \frac{t}{t_0}, \quad (1.9)$$

где t – время истечения раствора; t_0 – время истечения растворителя, с.

Рентгенографический анализ

Регистрация дифрактограмм осуществлялась на дифрактометре ARL X'tra (Швейцария). ARL X'tra представляет собой полноразмерный порошковый дифрактометр θ - θ геометрии с радиусом гониометра 260 мм и источником – узкофокусной трубкой мощностью 2200 Вт (Си аноды). В приборе использован энергодисперсионный твердотельный детектор с охладителем Пельтье, позволяющий исключить пассивные элементы (бета-фильтры/монокроматоры) из оптической схемы прибора за счет программного отделения КР и флуоресцентного излучения. Инструментальное разрешение прибора составляет $0.04^\circ 2\theta$ при сохранении высокого соотношения «сигнал/шум».

Пробоподготовка: пробы просеивались через сито с апертурой 80 мкм и помещались в стандартную кювету с верхней загрузкой, излишек образца срезался предметным стеклом.

Анализ: Параметры регистрации дифрактограмм на ARL X'tra приведены в табл. 1.5.

Для качественного фазового анализа использовали базу данных ICDD PDF-2. Анализ проводили в ручном режиме и/или с использованием ПО

Oxford Crystallographies Количественный рентгенофазовый анализ проводили с использованием ПО Siroquant Sietronics Pty Ltd.

Т а б л и ц а 1.5

Параметры регистрации дифрактограмм на ARL X'tra

Параметр	Значение
1	2
Прибор	ARL X'tra
Геометрия	<i>θ-θ</i> на отражение
Вращение образца	Да
Излучение	СиКа ₁₊₂
Напряжение	40 кВ
Ток	40 мА
DS	1.5 мм
Щель Соллера на первичном пучке	1.3°
SS ₁	3 мм
SS ₂	0.9 мм
Щель Соллера на вторичном пучке	1.3°
RS	0.3 мм
Режим съемки	Непрерывный
Шаг	0.02° 2θ
Скорость сканирования	2.5° 2θ/мин
Диапазон 2θ	4.00 -80.00°

Прочность цементных связующих и пенобетонов определялись на образцах в виде призм размером 1×1×3, 2×2×7 см и 4×4×16 см, кубиков с размером ребра 2, 4 и 10 см. Составы готовились вручную. Перед приготовлением образцов заполнители промывались и высушивались до постоянной массы, наполнители только высушивались. Вяжущее, наполнители, добавки и заполнители взвешивались на рычажных весах с точностью до 0,5 г. Образцы изготавливались в металлических формах, которые перед укладкой смеси смазывались техническим маслом. После укладки образцы твердели в нормальных условиях 1 сутки, а затем в пропарочной камере по режиму 1,5+6,0+1,5 ч. Испытания производились на прессе ГРМ-1. Предел прочности при сжатии и растяжении при изгибе определялись в соответствии с ГОСТ 10180-90.

Морозостойкость композитов определяли ускоренным методом в соответствии с ГОСТ. Перед испытаниями основные и контрольные образцы насыщали 5 % водным раствором хлористого натрия при температуре 18±2 °С по следующей схеме: погружали образцы в водный раствор хлористого натрия на 1/3 высоты на 24 часа, затем уровень раствора повышали до 2/3 высоты образцов и выдерживали в течение еще 24 часов, после чего их полностью погружали в раствор на 48 часов. Контрольные образцы через 2-4 часа после извлечения из раствора испытывали на прочность при сжатии. Основные образцы подвергали испытаниям на замо-

раживание и оттаивание по следующему режиму: 2,5 часа замораживания в морозильной камере при температуре -18 ± 2 °С и оттаивание в течение 1,5 часа в водном растворе хлористого натрия.

Химическая стойкость материалов определялась в воде и 2 % растворе серной кислоты. Агрессивные среды и их концентрации выбирались из условия проектирования композитов на цементных связующих для применения в промышленном и сельскохозяйственном строительстве. При длительных испытаниях агрессивная среда менялась через 1 месяц. Количество агрессивной среды на каждый квадратный сантиметр поверхности было принято не менее 8 мл. Стойкость составов оценивали по изменению массы и разрушающего усилия при сжатии образцов, выдержанных в среде по сравнению с исходными.

Коэффициент химической стойкости ($K_{x.c}$) определялся по формуле

$$K_{x.c} = R_1 / R_0, \quad (1.10)$$

где R_0 и R_1 – соответственно предел прочности при сжатии образцов до погружения и после выдерживания в агрессивной среде в течении времени t .

Массопоглощение образцов в агрессивной среде определялось после каждого цикла испытаний по формуле

$$B = [(Q_0 - Q_1) / Q_0] \times 100\%, \quad (1.11)$$

где Q_0 – масса воздушно-сухого образца; Q_1 – масса образца после экспозиции.

Биологическая стойкость (разрушение структуры композитов под влиянием агрессивных сред, моделирующих воздействие продуктов метаболизма микроорганизмов), оценивалась при помощи коэффициента стойкости, определяемого как относительное изменение предела прочности при сжатии после выдерживания в агрессивной среде – водном растворе лимонной кислоты и перекиси водорода различной концентрации.

Статистическая обработка результатов эксперимента. При подборе составов многокомпонентных систем и разработке технологии их приготовления пользовались методами математического планирования эксперимент (ММПЭ). С помощью теории эксперимента были разработаны планы экспериментов, выбраны факторы и назначены уровни их варьирования. В экспериментах использовалась матрица планирования в виде плана Коно с количеством опытов, равным 9. В результате обработки результатов эксперимента были получены уравнения регрессии и построены модели поверхностей отклика по исследуемым параметрам.

Для получения достоверных данных проводилась статистическая обработка результатов эксперимента с использованием известных формул:

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^n x_i / n; \quad (1.12)$$

$$S_i^2 = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / n; \quad (1.13)$$

$$S_{\text{восп}} = \sqrt{S_{\text{восп}}^2}, \quad (1.14)$$

где \bar{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.

Коэффициенты уравнения регрессии оценивались на значимость по критерию Стьюдента согласно формуле:

$$t_i = \frac{b_i}{S_{b_i}}, \quad (1.15)$$

где t_i – коэффициент Стьюдента для i -го коэффициента; b_i – значение i -го коэффициента; S_{b_i} – ошибка i -го коэффициента.

Полученное значение t сравнивалось с табличным $t_{1-p}(f)$ для уровня значимости $p=0,05$ и числа степеней свободы $f = n(m-1)$, где n – количество опытов, m – число параллельных измерений в одном опыте. Незначимыми считались коэффициенты, t -отношение которых было меньше табличного.

Адекватность уравнения регрессии эксперименту проверялась по критерию Фишера согласно формуле:

$$F = S_{\text{ад}}^2 / S_{\text{восп}}^2, \quad (1.16)$$

где $S_{\text{ад}}^2$ – дисперсия адекватности, определяемая по формуле

$$S_{\text{ад}}^2 = \frac{m \sum_{i=1}^n (\bar{x}_i - x_i)^2}{n - l}; \quad (1.17)$$

здесь n – число значимых коэффициентов.

Уравнение считалось адекватным, если полученное дисперсионное отношение было меньше табличного.

Контрольные вопросы

1. Какое исходное сырье и аппаратура использовалось в опытах по доказательству эффективности активации электромагнитным полем, электрическим током и совместным действием электромагнитного поля и электрического тока в области производства строительных материалов?

2. Опишите устройство и принцип работы аппаратов УПОВС – 1 и АЭ – 1,0/6 «Максмир».

3. Какие методы использовались для исследования физико-химических характеристик воды, водных растворов, образцов на основе минеральных вяжущих?

Глава 2. АНАЛИЗ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ СОЗДАНИЯ ПЕНОБЕТОНОВ С ОПТИМАЛЬНЫМИ ПОКАЗАТЕЛЯМИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНО- И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ ВОДЫ ЗАТВОРЕНИЯ

2.1. Теоретические предпосылки формирования пенобетонов с оптимальной ячеистой структурой

Формирование пенобетонов с оптимальной структурой обеспечивается при условии учета совокупности многочисленных физико-технических и физикохимических факторов: жизнеспособности пенной пленки, состава, плотности и других свойств пенобетона.

Одним из факторов определяющих жизнеспособность пенной пленки является обеспечение эффекта Марангони и Гиббса. При локальном механическом воздействии пенный пузырек деформируется, растягивается и в точке приложения этого воздействия утончается. Миграция новых порций ПАВ из объема раствора к точке локального утончения идет достаточно медленно, – 0,001...0,1 с, поэтому ею в данном случае можно пренебречь. В то же время при утончении пенной пленки в этом месте происходит местное увеличение сил поверхностного натяжения. За счет этого происходит миграция молекул ПАВ из близлежащих областей пенной пленки (эффект самозалечивания, или эффект Марангони) и происходит «залечивание» ослабленного участка. Его скорость зависит как от величины поверхностной активности пенообразователя, так и от толщины пенной пленки; в высокократных «сухих» пенах влияние эффекта Марангони значительно, а в низкократных «мокрых» им можно пренебречь.

Следующий фактор устойчивости обусловлен теорией ДЛФО (теория Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека), которая исходит из основного представления о балансе сил, возникающих между сблизившимися на короткое расстояние частицами двухкомпонентной дисперсной системы. В устойчивой системе при сближении частиц и перекрытии поверхностных слоев преобладают силы отталкивания электростатической природы. Эти силы препятствуют сближению частиц на расстояния, где может проявиться уже более сильное воздействие, обусловленное молекулярным притяжением. Внешняя оболочка пенного пузырька состоит из ориентированного слоя молекул, обладающих неким суммарным электростатическим зарядом. Благодаря этим электростатическим силам при сближении нескольких пузырьков между ними возникает взаимное отталкивание. Если сила,

сближающая пенные пузырьки, преодолеет электростатическую силу отталкивания, пузырьки соединятся и лопнут. Иными словами, в реальной многокомпонентной пенобетонной системе всегда найдется компонент, который изменит электростатические силы отталкивания двух пенных пузырьков, вплоть до полной замены их силами притяжения, и тогда устойчивость пены многократно снизится. Такими «вредными компонентами» могут стать электролиты (а к ним относятся все ускорители схватывания и твердения цемента). Кроме того, некоторые ПАВ способны адсорбироваться на цементе и продуктах его гидратации, изменяя тем самым их электростатические характеристики. К примеру, один из элементов цементного клинкера – C_3A (трехкальциевый алюминат), настолько негативно влияет на устойчивость пены, что даже в нормативах ГОСТ на пенобетон есть специальное предостережение: не рекомендуется применять, цемент с $C_3A > 6\%$.

Также одним из факторов устойчивости, является фактор, обусловленный гидродинамическими процессами в жидкости. На стыке пенных пленок взаимно соприкасающихся пенных пузырьков образуется замкнутая полость, заполненная жидкостью. Под воздействием гравитационных и капиллярных сил она покидает эти замкнутые полости по каналам Плато. Эти каналы возникают в месте стыка пленок трех соприкасающихся пенных пузырьков. В одной точке сходятся четыре канала Плато, образуя строго одинаковый угол в 109 градусов 28 минут. Эти каналы пронизывают всю структуру пены, представляя собой взаимосвязанную систему. Процесс истечения жидкости из пены под действием гравитационных сил называется дренированием. Если сосуд наполнить пеной и оставить на некоторое время, то постепенно на дне соберется слой жидкости, который будет расти до тех пор, пока в пленках пены не останется минимальное количество жидкости (или пока пленки не лопнут).

Истечение жидкости из пены может произойти и вследствие капиллярного всасывания через каналы Плато. Между пузырьками одинакового размера, соприкасающимися в пене, стенка плоская, это своего рода плоский капилляр, поэтому жидкость, заполняющая стенку, находится под таким же давлением, как и газ в этих двух пузырьках. Однако поверхность раздела «жидкость-воздух» близ места соединения трех пузырьков (границ Плато) вогнута по отношению к воздушной фазе. Следовательно, жидкость на границе Плато находится под отрицательным капиллярным давлением, которое и «высасывает» жидкость. При истечении жидкости по каналам Плато поверхностные слои пенных пленок под действием капиллярных сил или растягиваются, или сжимаются. При растягивании пленки «упаковка» молекул ПАВ становится менее плотной, и на некоторых ее участках поверхностное натяжение увеличивается. В результате появляются ослабленные участки, которые мгновенно восстанавливают свою толщину

и прочность под действием эффекта Марангони. Оба эти процесса – утончение пленок на отдельных участках пузырька и восстановление толщины пленки (хотя и не до первоначальной) – протекают одновременно, обеспечивая устойчивость пены вплоть до определенного момента. Таким образом уменьшение скорости истечения жидкости по каналам Плато – один из путей повышения стабильности пены. Решение этой задачи возможно по нескольким направлениям: изменением гидродинамических характеристик жидкости, закупоркой каналов Плато, управлением капиллярными силами.

Для осуществления минимизации истечения жидкости по каналам Плато регулируют гидродинамические характеристики жидкости. Если повысить вязкость жидкости, ее гидродинамические характеристики изменятся. Результатом этого станет замедленное истечение жидкости по узким, капиллярной размерности, каналам Плато. Для изменения гидродинамических характеристик жидкости в состав пенообразователя вводят специальные вещества – стабилизаторы. Их действие основано на увеличении вязкости растворов и за счет этого замедлении истечения жидкости из пены. Иногда происходит внедрение молекул стабилизатора в «часток» молекул пенообразователя в пленках пены и связывание их в прочные, устойчивые объединения.

Все стабилизаторы-загустители по степени упрочняющего действия на пены подразделяются на две группы.

К первой относятся вещества, повышающие вязкость самого пенообразующего раствора, – их называют загустителями. Такие вещества следует добавлять к раствору пенообразователя в больших концентрациях. Это глицерин, этиленгликоль, метилцеллюлоза. Производные целлюлозы уже при однопроцентной дозировке увеличивают вязкость раствора и устойчивость пены в десятки раз, а вот глицерин эффективен только при концентрации 15...20 %.

Вторую группу составляют вещества, вызывающие образование коллоидов в пленках. В результате обезвоживание пленок сильно замедляется. Коллоидные стабилизаторы являются более эффективными загустителями, чем вещества первой группы. Во вторую группу добавок входят желатина, столярный клей, крахмал, полисахариды, соли альгиновой кислоты. Эти вещества в количестве 0,2...0,3 % от массы ПАВ увеличивают вязкость жидкости в пленках более чем в 100 раз, а устойчивость пены возрастает при этом в 2...8 раз (например, клееканифольный пенообразователь стабилизован столярным клеем).

Вещества, полимеризующиеся в объеме пены, относятся к третьей группе стабилизаторов. Полимеризация значительно увеличивает прочность пленок. Возможен даже их переход в твердое состояние. Это наиболее эффективные стабилизаторы; в одних случаях это полимерные

композиции – синтетические смолы (например, карбамидные), в других – латексы и др.

Также минимизацию истечения жидкости можно достичь путем закупорки каналов Плато. Если в состав пены ввести ультрамелкий наполнитель, обладающий слабо выраженным зарядом поверхности, то он может попросту закупорить канал Плато – истечение жидкости при этом сильно замедлится. Соответственно, повысится стойкость пены. Тонкомолотый кварцевый песок – типичный представитель подобных стабилизаторов.

Некоторые вещества, помимо закупорки каналов Плато, способны образовывать с пенообразователем нерастворимые в воде высокодисперсные осадки, которые бронируют (упрочняют) пенные пленки и препятствуют их разрушению. Это самый дешевый и наиболее распространенный метод стабилизации пены на основе нефтяных сульфокислот (синтетических пенообразователей). Так, для стабилизации алюмосульфонефтяного пенообразователя применяется серноокислый глинозем.

Минимизация истечения жидкости может быть достигнута путем управления капиллярными силами. Предвестником разрушения пены является значительное истечение жидкости по каналам Плато. Оно происходит под воздействием гравитационных и капиллярных сил. В большинстве случаев практического применения гравитационными силами можно пренебречь, поскольку они в 20-30 раз слабее капиллярных.

Капиллярные силы, инициирующие истечение жидкости из пены, возникают в капиллярных каналах (каналах Плато). Величина капиллярных сил всецело зависит от геометрической размерности пенных пленок, а соответственно, и капиллярных каналов. В толстых пенных пленках (низкократные пены) капиллярные силы гораздо слабее, чем в тонких пленках (высокократные пены). С учетом этих особенностей и решается, какой из механизмов стабилизации пены будет более действенным для обеспечения ее стабильности. Высокократные пены предпочтительней стабилизировать путем уменьшения скорости истечения из них жидкости по каналам Плато под воздействием капиллярных сил, – например, повышать вязкость пенообразователя. Для низкократных пен более эффективными могут оказаться другие методы повышения стабильности пены, – скажем, закупорка каналов Плато.

Основываясь на открытиях Плато, академиком П. А. Ребиндером, совместно с учениками была предложена и детально исследована структурно-механическая теория устойчивости пен. Согласно этой теории, устойчивость адсорбционных слоев (в том числе и в пенах) определяется как поверхностными силами, так и механическими свойствами пенных пленок. Если каким-либо способом улучшить эти свойства, то увеличится (порой многократно) и устойчивость пены. Именно обеспечение структурно-механического фактора устойчивости способно придать наиболь-

шую устойчивость пене. Например, все белковые пенообразователи, из-за особого трехмерного строения белковых ПАВ, образуют подвижные, но очень прочные адсорбционные слои, формирующие пенные пленки. Благодаря высокой устойчивости пены она способна выдерживать значительные механические воздействия извне – скажем, при перемешивании с цементным раствором. На этом факте основан традиционный метод производства пенобетона: заранее приготовленная в специальном пеногенераторе пена смешивается с цементно-песчаным раствором в низкоскоростном смесителе.

Переход от рассмотрения двухкомпонентных (растворитель+ПАВ) составов к реальным многокомпонентным (пеноцементная смесь) позволяет, принимая во внимание структурно-механические факторы, объяснить и феномен чрезвычайно высокой устойчивости некоторых видов пен, в частности, приготовленных из смеси смоляных и жирных кислот (пенообразователь СДО). Этот пенообразователь состоит из смеси омыленных смоляных и жирных кислот. Введение в его состав стабилизатора – извести, инициирует обменно-замещающие реакции по кальцию. Смоляные мыла превращаются в кальциевые, у которых поверхностная активность выше. Как и натриевые на основе жирных кислот, при этом они теряют способность растворяться в воде. В результате этих процессов формируется объемная, прочная и высоковязкая структура пенных пленок, существенно отличающаяся от остальной массы раствора. Кроме того, мельчайшие частички гидроксида кальция и синтезирующиеся в момент пеногенерации кальциевые мыла жирных кислот бронируют поверхность пенных пузырьков и закупоривают каналы Плато. Все вместе позволяет получить настолько стабильную низкократную пену, что она способна выдержать даже «встречу» с сухими заполнителями – цементом и песком (методом сухой минерализации).

С позиций структурно-механического фактора устойчивости становится возможным объяснить и тот факт, что некоторые пенообразователи, в частности, на основе сапонинов, обеспечивают на порядок большую стабильность получаемой из них пены, если применяются не свежеприготовленные, а выдержанные растворы. В результате гидролиза в процессе хранения в растворе пенообразователя самопроизвольно накапливаются более активные компоненты, способные к образованию высоковязких адсорбционных слоев пространственной структуры.

Следующим фактором устойчивости пены является фактор, обусловленный диффузионным переносом газа. В соответствии с уравнением Лапласа, давление воздуха в пенных пузырьках обратно пропорционально их радиусу – в маленьких пузырьках давление выше, чем в больших. Так как реальные пены всегда полидисперсны (содержат пузырьки разного размера), то возникают условия, когда воздух из области повышенного

давления (маленький пузырек) стремится в область меньшего давления (большой пузырек). Разность давлений между двумя соприкасающимися пузырьками разной размерности компенсируется кривизной их стенок, – перегородка в точке контакта двух пузырьков прогибается в сторону более крупного. Пенные пленки обладают определенной упругостью, и такое состояние равновесия оставалось бы стабильным, будь они совершенно непроницаемы для газа, содержащегося в пузырьках. Но это условие недостижимо, так как газ способен диффундировать (проникать) через стенки пенных пузырьков, устремляясь из области высокого давления в область низкого. В результате маленькие пузырьки становятся еще меньше, а большие – еще больше, пока не лопнут. Разрушение пенного пузырька происходит практически мгновенно, как микровзрыв. Разлетающиеся осколки пробивают соседние пузырьки и разрушают их, – этот процесс может принять лавинообразный характер.

В полидисперсной пене существует определенная фракция пенных пузырьков, которая «сохраняет нейтралитет» – они и не самые крупные, и не самые мелкие – средние, поэтому процессы разрушения, обусловленные диффузионным переносом газа, коснутся их в последнюю очередь. Для каждого вида пенообразователя такая «нейтральная» размерность пенных пузырьков своя. Так, для пен, образованных на основе пенообразователя из сульфонола, наиболее оптимальна размерность 0,12...0,16 мм. Чем больше образуется пузырьков именно этой размерности, тем стабильней будет полученная пена.

2.2. Теоретическое обоснование методов оценки и контроля качества исходной и обработанной воды в оптимизации режимов электромагнитной активации

Известно, что по ряду основополагающих факторов, природная вода многообразна по своему химическому составу. Одной из таких причин различия является источник забора воды. Грунтовые, морские, технические (оборотные) воды или воды рек, в том числе прошедшую химическую или иную очистку, являются – отличными по химическому составу, а следовательно и по свойствам (в том числе способность воспринимать различные по природе воздействия), водные системы. Одним из способов такого воздействия является электромагнитная активация. Эффект электромагнитной обработки напрямую зависит от ионного состава исходной воды. Пренебрежение этим важнейшим условием приводит, как правило, к непредсказуемым результатам. В связи с этим обстоятельством, перед проведением технологии активации, необходимо проводить ускоренный анализ воды, который включает в себя определение следующих обязательных показателей: жесткость общую и карбонатную (мг-экв/л), свобод-

ную уголекислоту $[\text{CO}_2]^{\text{своб}}$ и концентрацию ионов железа Fe^{+2} , Fe^{+3} (мг/л), значение рН. Данные химического анализа обработанной воды указывают на эффективность ее электромагнитной активации. Так как конструкция, применяемого для обработки воды, аппарата позволяет регулировать ряд магнитотропных параметров, то анализ полученных результатов исследований будут способствовать определению оптимального режима активации.

Важнейшим условием электромагнитной обработки воды, для применения ее в получении новых строительных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами, является получение различных, по химическому составу, центров кристаллизации (затравок). Пресыщение воды по фактору накипеобразования при действии электромагнитного поля способствует образованию центров кристаллизации и повышению их концентрации.

Из накипеобразователей в природной воде в пересыщенном состоянии находятся карбонат кальция и сульфат кальция. Поэтому применение магнитного поля имеет наибольшее значение для вод кальциево-карбонатного класса, составляющих около 80 % природных вод.

Растворимость карбонатных солей (речь идет о карбонате кальция CaCO_3) представляет собой явление более сложное, чем растворимость других солей (например, хлорида кальция), так как кальциевые соли угольной кислоты могут переходить в раствор и существовать в нем только при наличии растворенной двуокиси углерода CO_2 , а концентрация последнего зависит от его парциального давления. Карбонат кальция в растворенном состоянии находится только в виде ионов бикарбоната и кальция. Таким образом, растворимость CaCO_3 зависит главным образом от парциального давления CO_2 в воздухе (CaCO_3 может растворяться в воде и свободной от CO_2 , но растворимость его ничтожно мала – при 25 °С в форме кальцита CaCO_3 растворяется 14,0 мг/кг).

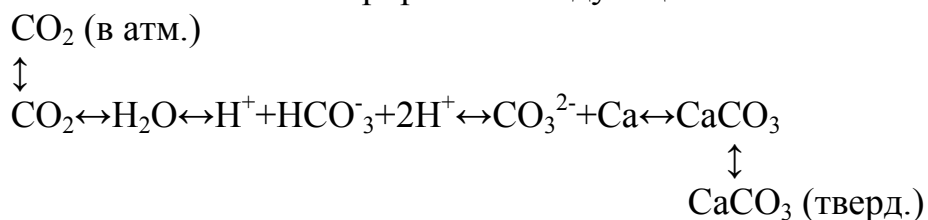
Уголекислота в природных водах может быть в следующих формах: в свободном (молекулярном) состоянии в виде газа, растворенного в воде (99 %); в соединении с водой в виде недиссоциированных молекул H_2CO_3 (около 1 %); в виде бикарбонатных ионов HCO_3^- ; в виде карбонатных ионов CO_3^{2-} (в весьма незначительном количестве).

Концентрация недиссоциированных молекул угольной кислоты H_2CO_3 составляет обычно доли процента от общего количества свободной уголекислоты, по которой понимают сумму $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$, вследствие чего суммарная концентрация последних принимается как концентрация свободной уголекислоты $[\text{CO}_2]^{\text{своб}}$. Свободная уголекислота, в свою очередь, подразделяется на уголекислоту равновесия, или равновесную, $[\text{CO}_2]^{\text{равн}}$, и на агрессивную $[\text{CO}_2]^{\text{агр}}$. Таким образом, $[\text{CO}_2]^{\text{своб}} = [\text{CO}_2]^{\text{равн}} + [\text{CO}_2]^{\text{агр}}$.

При рН от 4 до 6 основной формой является свободная уголекислота ($\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$). По мере повышения рН доля CO_2 уменьшается при

одновременном увеличении доли HCO_3^- . При pH, равном 8 (точнее, 8,3-8,4), вся присутствующая в воде углекислота находится в виде гидрокарбонатных ионов HCO_3^- . При дальнейшем повышении pH свободной углекислоты практически нет возрастает доля карбонатных ионов CO_3^{2-} при одновременном снижении доли HCO_3^- . При pH=11 почти вся углекислота представлена главным образом соединениями CO_3^{2-} . Также в кислых водах (pH<7) окислы железа растворяются и не могут выступать в роли центров кристаллизации. В щелочной воде (pH>7) окислы в полной мере выполняют указанную роль.

Таким образом, карбонатная система включает в себя ряд уравнений равновесия, составляющих общее динамическое равновесие, находящееся в равновесии с углекислотой в атмосфере. В общем виде приведенное выше может быть иллюстрировано следующей схемой:



Из уравнений и схемы следует, что для поддержания определенной концентрации бикарбонатных ионов, а следовательно, и бикарбоната кальция в воде, необходимо, чтобы в растворе находилось соответствующее данной концентрации количество свободной равновесной углекислоты $[\text{CO}_2]^{\text{равн}}$. Если фактическая концентрация углекислоты ниже равновесной, то происходит сдвиг равновесия в сторону накопления ионов CO_3^{2-} , сопровождающийся образованием и выделением CaCO_3 . Следовательно, дефицит в концентрации углекислоты равновесия и обуславливает пресыщение воды по карбонату кальция.

Образующийся CaCO_3 в процессе выделения из растворов проходит стадию дисперсного состояния, в условиях которого при воздействии магнитного поля образуются центры кристаллизации. Если же концентрация растворенной в воде свободной углекислоты превышает равновесную и, следовательно, содержит ее агрессивную форму, то последняя будет растворять карбонат кальция по реакции:



Наложение магнитного поля в подобном случае безрезультатно. Однако возможно и иное состояние, при котором концентрация в воде свободной углекислоты и углекислоты совпадают. Вода такого типа не растворяет и не выделяет из раствора карбонат кальция.

Формула для расчета концентраций равновесной углекислоты может быть выведена из условия равновесий:

$$[\text{CO}_2]^{\text{равн}} = \frac{K_2}{K_1 \text{ПР}_{\text{CaCO}_3}} [\text{HCO}_3^-]^2 \cdot f_1^2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot f_2 \cdot 44 \cdot 10^3,$$

где $[\text{CO}_2]^{\text{равн}}$ – концентрация равновесной углекислоты, мг/кг; K_1, K_2 – константы диссоциации угольной кислоты соответственно I и II ступеней; $\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}$ – произведение растворимости CaCO_3 ; $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{HCO}_3^-]$ – концентрации соответствующих ионов в г-ион/кг; f_1 и f_2 – коэффициенты активности соответственно для одновалентных и двухвалентных ионов.

Если концентрация $[\text{CO}_2]^{\text{своб}}$ в воде, найденная аналитически, окажется меньше, чем это нужно для равновесия, то система будет неустойчива и из воды, как указано выше, может выделяться твердая фаза карбоната кальция, т.е. указанные выше реакции кинетического равновесия будут идти вправо до тех пор, пока не наступит новое равновесие. Если же концентрация свободной углекислоты в воде будет больше, чем нужно для равновесия, то при соприкосновении такой воды с твердым карбонатом кальция может происходить растворение последнего; указанные выше реакции будут идти влево. Процесс растворения может продолжаться до тех пор, пока не наступит новое равновесие. Воду, в которой концентрация свободной углекислоты равна равновесной, принято называть стабильной. Если же концентрация свободной углекислоты меньше рассчитанной равновесной, то такую воду называют нестабильной; магнитное поле для такой воды оказывается эффективным. При концентрации углекислоты выше равновесной вода является агрессивной и магнитное поле для нее неэффективно.

Для достижения высоких результатов обработки, при соблюдении выше изложенных положений, необходимым условием является оптимизация режимов активации. По ниже приведенной формуле можно приблизительно рассчитать предварительное значение напряженности магнитного поля (Н) в рабочем зазоре аппарата:

$$H = 1/6(3000 + 500(A \cdot J_{\text{общ}} - 1)),$$

где $A = \frac{\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2}}{\text{Ca}^{+2}}$; содержание Ca^{+2} и Mg^{+2} – в мг-экв/л; $J_{\text{общ}}$ – общая жесткость обрабатываемой воды, мг-экв/л; Н – напряженность магнитного поля, Э (эрстед).

Определив напряженность магнитного поля по указанной формуле, по графику (рис. 2.1) находим величину силы электротока для первоначальной установки режима аппарата.

Оценка и контроль качества обработки воды, также, является одним из необходимых условий успешной работы аппарата электромагнитной активации.

Данные мероприятия заключаются в отборе проб активированной воды и последующего ее анализа. Методики исследования эффективности обработки могут быть различными. Одной из которых является кристаллооптический метод.

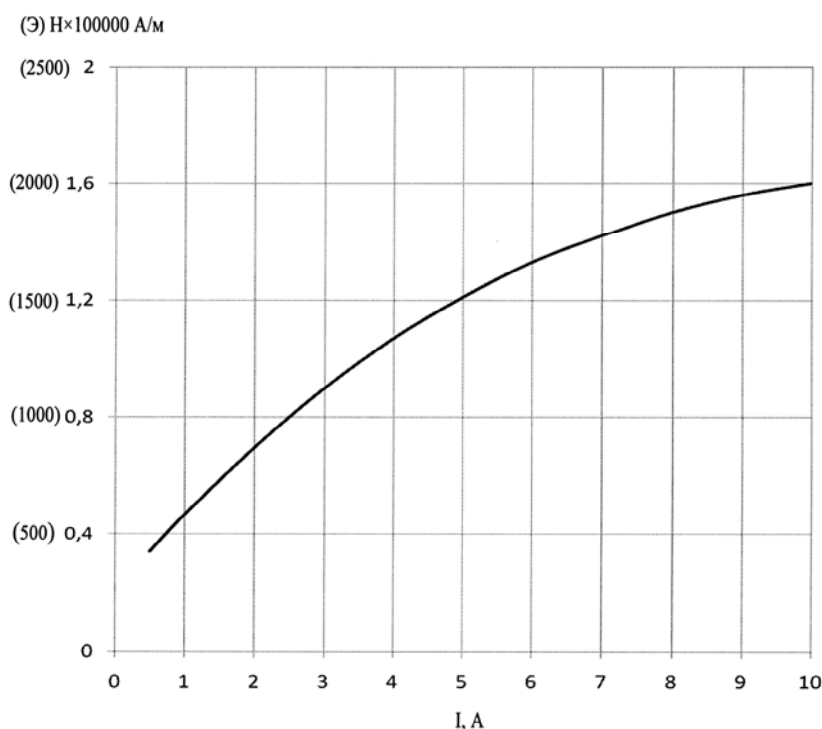


Рис. 2.1. Зависимость напряжённости магнитного поля в середине рабочего зазора аппарата от величины электротока в намагничивающих катушках

Таким образом, получению эффективных результатов электромагнитной обработки способствует предшествующий ей химический анализ исходной воды, а также последующая оптимизация режима активации за счет определения и корректировки магнитотропных параметров применяемого аппарата.

2.3. Процессы, протекающие в воде и водных растворах при электрохимической и электромагнитной активации

Известным технологическим приемом обработки воды и водных растворов является использование электрического тока для проведения химических процессов на границе металл – электропроводящий раствор-вода (электролит). Прохождение электрического тока через электролиты сопровождается не только движением ионов, но и протеканием электрохимических реакций на границе раздела фаз.

- На границе катод (отрицательно заряженный электрод) – электролит:



- На границе анод (положительно заряженный электрод) – электролит протекают окислительные процессы, в которых атомы металлов переходят в раствор в форме катионов с одновременной отдачей электронов аноду:



Согласно закону Фарадея при прохождении через электролит 1 Фарадея электричества ($1\Phi = 96,4914 \cdot 10^3$ Кулонов = 26,8 А·ч) у катода восстанавливается, а на аноде окисляется 1 г-эквивалент вещества. При катодном выделении и анодном растворении какого-либо металла расходуется следующее количество электричества:

$$Q = A_{Me} \setminus Z \cdot 26,8 \text{ г/(А.ч)}, \quad (2.3)$$

При электролизе на электродах может идти не один, а несколько электрохимических процессов. Только часть электричества затрачивается на необходимый процесс, т.к., как правило, один из этих процессов полезный, а другой бесполезный. С учетом этого введено понятие выхода по току, выражающего коэффициент полезного действия электрического тока в электрохимических процессах:

$$K = P_{\text{пр}} 100 / I t q, \quad (2.4)$$

где $P_{\text{пр}}$ – количество полезно полученного вещества; I – ток, проходящий через электролизер, А; t – время электролиза, ч; Q – электрохимический эквивалент, г/А ч.

Прохождение электрического тока через растворы электролитов связано с преодолением сопротивления раствора и скачков потенциалов на границе электродов и электролита, для чего необходимо приложить к электродам напряжение (U), равное:

$$U = E_a - E_k + IR_{\text{эм}} + R_{\text{м.пр}}, \quad (2.5)$$

где E_a – потенциал на границе анод – электролит, В; E_k – потенциал на границе катод – электролит, В; $K_{\text{эл}}$ – сопротивление раствора, Ом; $R_{\text{м.пр}}$ – сопротивление подвода проводников тока.

В выражении (2.5) наибольшее значение для понимания процессов электролиза имеют величины потенциалов электрохимических процессов и их зависимость от плотности тока. В рассматриваемом электролите на электродах должны протекать те процессы, которые требуют наименьшей

затраты электрической энергии на катодное восстановление и анодное окисление эквивалентных количеств вещества, т.е. процессы, для которых разность анодного и катодного потенциалов минимальна. Такая разность достигается, когда на аноде протекает реакция, потенциал которой наиболее электроотрицателен, а на катоде – реакция, потенциал которой наиболее электроположителен. В этом случае необходимо учитывать потенциалы, установившиеся в конкретных условиях электролиза.

Потенциал, установившийся на электроде включает равновесную (E_p) часть и поляризацию электрода (dE).

$$E_a = E_p + dE, \quad (2.6)$$

Равновесная часть потенциала установившегося на потенциале находится по формуле:

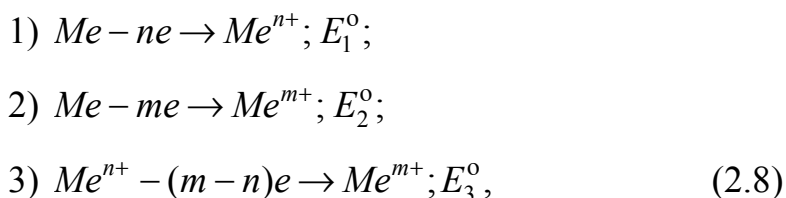
$$E_p = E^\circ + (RT / zF) \ln a, \quad (2.7)$$

где a – активность иона; E° – стандартный потенциал материала электрода.

Поляризация (перенапряжение) dE – величина, характеризующая изменение потенциала обесточенного электрода при прохождении электрического тока. Она является функцией плотности тока. Анодному току соответствует положительная, а катодному току – отрицательная величина поляризации.

При анодном растворении металлов с повышением плотности тока в прианодном слое повышается концентрация ионов растворяемого металла. Эта концентрация может расти до предела растворимости по данному иону в данном растворе электролита. При этом анодный потенциал и напряжение на электролизере начинают возрастать. При полном, плотном покрытии анода слоем соединений данного иона (окисный слой) может привести к прекращению процесса растворения. Это явление называется механической (или солевой) пассивностью анода.

Металлы, образующие ионы различных степеней окисления, имеют и различные потенциалы, отвечающие соответствующим реакциям:



где n – низшая степень окисления; m – высшая степень окисления.

Согласно первому закону термодинамики сумма максимальных работ первого и третьего процессов должна быть равна максимальной работе второго процесса, т.е.

$$mFE_2^\circ = nFE_1^\circ + (m - n)eFE_3^\circ, \quad (2.9)$$

откуда:

$$E_2^0 = \left| nE_1^0 + (m - n)E_3^0 \right| / n. \quad (2.11)$$

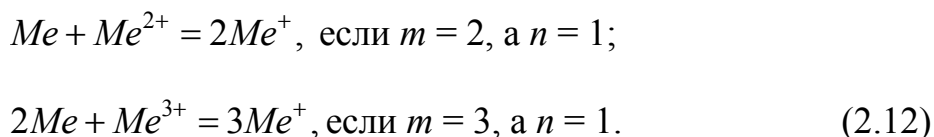
Из выражения (2.11) следует, что потенциал растворения металла в форме высшей валентности лежит между потенциалами двух процессов, причем если $m = 2$, а $n = 1$, то E_2^0 лежит точно посередине двух других потенциалов, При этом могут иметь место два случая:

- 1) E_1^0 положительнее E_2^0 (случай растворения меди)
- 2) E_1^0 отрицательнее E_2^0 (случай растворения железа).

Следует учитывать, что в присутствии металла в растворе будет тот катион, потенциал которого в условиях электролиза более электроотрицателен.

При растворении железа это будет двухвалентный ион, т.к. $E_2^0 = -0,44$ В, $E_2^0 = -0,04$ В.

Во всех случаях образования металлом ионов разных валентностей при анодном растворении он будет переходить в форме обоих ионов. Концентрации их в растворе должны определяться равновесием:



Эти равновесные концентрации между ионами высшей и низшей валентности определяются соотношением потенциалов E_1^0 и E_2^0 .

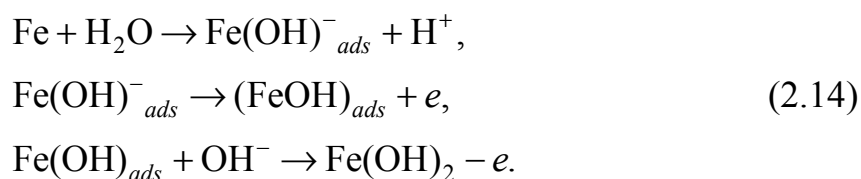
При анодном растворении железа (сталей), в случае применения стального анода, соотношение равновесных концентраций в электролите Fe^{2+} и Fe^{3+} можно вычислить по уравнению:

$$E_1^0 + (RT / 2F) \ln |Fe^{2+}| = E_2^0 + (RT / 3F) \ln |Fe^{3+}|. \quad (2.13)$$

Смещение потенциала электрода в область более положительных значений смещает равновесные процессы на электроде в анодную область – увеличится количество ионизирующихся атомов железа и, с возрастанием тока, протекающего через электрод, возрастает концентрация ионов железа выходящих в прианодное пространство и последующих химических реакций данных ионов с противоионами, находящимися в растворе электролита.

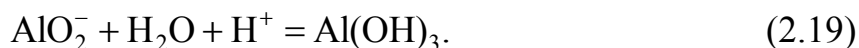
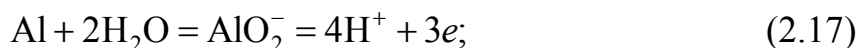
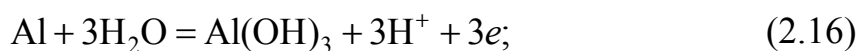
При больших плотностях тока на аноде потенциал электрода достигает величин, при которых происходит окисление воды и прианодное пространство подкисляется – рН смещается в область меньшую 7, достигая величин 3-5.

При этом согласно процесс идет через:



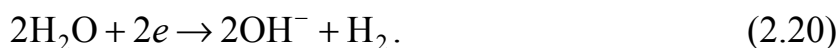
В результате высока вероятность образования кристаллов окисногидроокисных соединений железа, имеющих размеры от 1 до 100 нм. Эти частицы имеют избыточную поверхностную энергию, в силу чего крайне неустойчивы и через образование и коагуляцию образующихся мицеллярных структур переменного состава, стабилизируются. При взаимодействии с электрическим и магнитным полями данные дисперсные структуры могут являться активными центрами кристаллизации процессов затворения, влияя в дальнейшем на структуру и механические свойства цементного камня.

При использовании алюминиевого анода в камере электрохимической активации, исходя из термодинамических предпосылок, можно рассмотреть систему: алюминий – водные растворы. В этом случае можно записать реакции, которые могут происходить с участием алюминия и его солей в воде:



Протекание электрического тока через воду сопровождается процессами на катоде – электроде, потенциал которого при этом смещается в область более отрицательных потенциалов относительно равновесного. По мере смещения происходят процессы восстановления структур, имеющих положительный заряд. Очередность восстановления определяется величиной заряда и концентрацией частиц, несущих данный заряд (ион, мицеллярная структура и др.).

При прохождении тока через воду (водные растворы) вероятно восстановление ионов водорода из молекул воды, не останавливаясь на стадиях разряда (Фольмер, Гейровский, Тафель), по интегральной схеме:



Поскольку ионы гидроксония обладают самой высокой подвижностью, то диффузионный ток по катионам водорода в чистой воде достигается при $pH > 1$ и значительных плотностях тока. При восстановлении водорода из воды определяющей скоростью процесса является стадия Фольмера – разряд адсорбированных на катоде атомов водорода.

Выделение водорода на катоде происходит при потенциале более отрицательном, чем обратимый потенциал E отвечающий pH данного раствора:

$$E_H = RT / \ln a_H = -b^0 pH. \quad (2.21)$$

Величина водородного перенапряжения составляет значительную долю напряжения на ваннах при электролизе воды и хлоридных растворов. При увеличении плотности тока связь перенапряжения выделения водорода с плотностью тока выражается уравнением Тафеля:

$$df = a + b \cdot \lg i. \quad (2.22)$$

Константа a соответствует перенапряжению водорода при плотности тока A/cm^2 , константа b дает изменение перенапряжения при десятикратном изменении плотности тока. Величина a меняется в широких пределах при изменении природы катодного металла: от $-0,1$ В для платины до $-1,5$ В для свинца. Величина b меняется в более узких пределах от $0,03$ до $0,12$. Максимальное перенапряжение водорода наблюдается в нейтральных растворах и линейно уменьшается с отклонением pH в обе стороны от точки нейтральности. Перенапряжение водорода уменьшается с ростом температуры и зависит от природы металла катода и плотности тока.

Таким образом, активно влияя на параметры электрического тока можно влиять на структуру водных систем и формы нахождения в них примесей, можно регулировать физико-химические свойства воды и тем самым изменять процессы структурообразования и свойства цементных композиций. 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.

Так, напряженность электрического поля при обработке воды может быть назначена исходя из того, что концентрация гидроксида металла при растворении материала электродов в результате электрохимических процессов увеличивается непропорционально напряженности электрического поля. Увеличение напряженности выше $50-60$ В/см приводит к нелинейному увеличению концентрации гидроксида. Кроме того, условия безопасной работы установки по обработке воды с позиций охраны труда обязывают использовать напряжение $30-50$ В/см.

При плотности тока от 1 до 5 mA/cm^2 наступает равновесие между процессами растворения металла и образования пассивирующих пленок, и

электрод растворяется равномерно, без пассивации. Увеличение плотности тока смещает равновесие в сторону образования пассивирующих слоев и приводит к полной пассивации электродов. Следовательно, плотность тока при обработке воды затворения электрическим полем необходимо поддерживать до 5 мА/см.

При увеличении продолжительности обработки воды происходит увеличение концентрации гидроксида металла. Время обработки может назначаться в пределах от долей секунд до нескольких десятков минут. В производственных условиях продолжительность обработки воды не должна задерживать основной процесс приготовления бетонной смеси, то есть время на обработку воды должно примерно равняться времени на дозирование компонентов, их загрузку и прочие операции.

Таким образом, при обработке воды затворения электрическим полем растворимых электродов наиболее вероятные границы изменения напряженности электрического поля должны находиться в пределах от 1 до 50 В/см, плотности тока – от 1 до 5 мА/см², продолжительности обработки – не более 1-20 мин. Точные значения расчетных параметров устанавливаются экспериментальным путем.

Основные процессы твердения вяжущего, приготовленного на электрообработанной воде, связаны с электродными (во время обработки воды) и электрокинетическими (во время твердения смеси) процессами. Вяжущая система (цемент + вода) 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 конденсационнокристаллизационной структурой, которая образуется за счет коагуляции частиц и непосредственного химического взаимодействия между ними с образованием жесткой объемной структуры.

Как было сказано ранее, при электроактивации воды электрическим током возникающее электрическое поле ориентирующим образом действует на ионы, находящиеся в составе природной воды. Природная вода представляет растворы неорганических соединений. Пресная вода содержит в основном катионы кальция, магния, железа, в качестве анионов выступают карбонаты, фосфаты. Наличие ионов натрия и хлора выводит воду из классификации пресной воды. В производстве бетонных смесей используется, как правило, пресная вода с различной степенью жесткости, определяемой суммой концентраций ионов кальция, магния, сопряженных с карбонат- и сульфат-ионами. Катионы кальция и магния мигрируют в направлении катода – отрицательно заряженного электрода. Т.к. на катоде при этом происходят процессы, в результате которых в прикатодном пространстве накапливаются ионы гидроксида, возможно протекание взаимодействия ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} с ионами OH^- с образованием гидроксидов

магния и кальция с выделением образующейся твердой фазы в дисперсной форме наноразмерных объемов (без добавок поверхностно-активных веществ, молекулы которых, сорбируясь на поверхности частиц дисперсной фазы, резко понижают их поверхностную энергию). В результате консервируются наноразмеры образующихся продуктов электрохимического взаимодействия. Это, при использовании такой электроактивированной воды в процессах затворения, позволяет использовать полученные частицы в качестве своеобразных центров кристаллизации через образование гелевых структур с гидратированными компонентами цементов. При отсутствии стабилизирующих факторов может наблюдаться кинетическая устойчивость дисперсных частиц нерастворимых соединений металла, преимущественно гидроксидов и основных солей, возникающих в электролите за счет изменения рН в ходе электрохимических процессов, протекающих на электродах.

Обработка (активация) воды магнитным полем приводит к взаимодействию поля с частицами, обладающими ферромагнитными свойствами – оксидные и гидроксидные соединения железа, генерируемые в ходе электрохимического окисления железа.

Совместное действие электрического и магнитного поля различной интенсивности позволяет активно влиять на структуру образующихся дисперсных частиц и их активность, что позволяет ожидать активного воздействия электро- активированной воды на процессы, обеспечивающие качественные характеристики получаемых бетонных изделий.

Из вышеизложенного следует, что при электромагнитной обработке природной воды, наряду с влиянием на молекулярные структурные характеристики воды, значительное влияние на изменение ее свойств оказывают электрохимические процессы, протекающие на электродах: аноде находящемся под положительным потенциалом, на котором происходят реакции окисления как самого металла электрода, так и ионов, имеющих отрицательные значения потенциалов и катоде – электроде, находящемся под отрицательном потенциале и на котором протекают реакции восстановления ионов, имеющих положительный потенциал. 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. Гидроксид алюминия или железа, образовавшиеся 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 возмож-

ность 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. Получающиеся при этом соединения, находящиеся в ультрадисперсной фазе (наноразмеры от 1 до 100 нанометров), определяют активность воды, используемой в процессах затворения строительных растворов. Дисперсная фаза оксидов и гидроксидов железа (анодные продукты) и гидроксидов кальция и магния – за счет катодного восстановления молекул воды образуют временно устойчивую систему центров кристаллизации в ходе процессов перехода растворов цемента в фазу образования гелиевых структур и образованию твердой фазы с более мелкокристаллической структурой.

Контрольные вопросы

1. Какие факторы влияют на формирование пенобетонов с оптимальной структурой?
2. Каковы способы стабилизации пен?
3. Расскажите о методиках исследования эффективности обработки растворов электромагнитным полем, электрическим током и совместным действием электромагнитного поля и электрического тока.
4. Каковы физико-химические процессы, происходящие в воде и водных растворах при электрохимической и электромагнитной активации?

Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНОАКТИВИРОВАННОЙ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЗАТВОРЕНИЯ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ

3.1. Исследование структуры и свойств активированной природной воды

В связи с проведением исследований структуры воды, подвергшейся воздействию магнитного поля и электрического тока с различной силой, а также совместной активации в сравнении с исходной, представляют значительный интерес. Данные исследования проведены методом ИК-спектроскопии. Для исследований было выбрано несколько типов активированной воды, подверженных воздействию магнитного поля и электрического тока, а также их совместной активации. За исходную была взята хозяйственно-бытовая природноминерализованная вода. Испытания проведённые при комнатной температуре 23 °С показали, что она относится к слабощелочной группе с общей жесткостью 9,5 ммоль·экв/л и карбонатной – 4,65 ммоль·экв/л. рН воды равна 8,1. Сила тока на электроактиваторе была принята равной 1 и 5 А. В качестве сравниваемых вариантов были рассмотрены ИК-спектры обычной водопроводной воды и воды, прошедшей активацию в условиях воздействия магнитного поля и электрического тока.

Анализ ИК-спектров показывает, что активация магнитным полем и электрическим током, а также их совместным воздействием способствуют некоторым изменениям структуры природной воды. Так, у ИК-спектров воды, обработанной магнитным полем в области 3 530 и 5 189 см⁻¹, электроактиватором с силой тока 1 А в области 5 169 и 5 328 см⁻¹, электроактиватором с силой тока 5 А в области 706 и 3 565 см⁻¹ появились новые пики. При совместной активации данные изменения выражены несколько слабее.

Также можно отметить, что для воды, прошедшей через магнитное поле и электроактиватор, появление новых пиков в области 3 530 и 3 453 см⁻¹ соответственно при силе тока 1 и 5 А, а при обработке электроактиватором и магнитным полем – в области 3 568 и 3 530 см⁻¹. Кроме этого, при активации воды происходит значительное уменьшение интенсивности полосы поглощения в области 2 120 см⁻¹, особенно это заметно в опытах при обработке магнитным полем и электроактиватором с силой тока 5 А, а так же электроактиватором с силой тока 1 А и магнитным полем. Отнесение полос в спектре жидкой воды приведено в табл. 3.1. Полученные результаты свидетельствуют об изменении структуры воды – переходе ее в метаста-

бильное состояние. Применение ее в качестве воды затворения будет способствовать ускорению процессов гидратации цементного вяжущего.

Т а б л и ц а . 3 . 1

ИК-спектр жидкой воды

Частота, см ⁻¹	Типы колебания
645...710	γ (НОН), крутильные колебания
1645	δ (НОН), деформационные колебания
2120	колебания составного тона
3 450	V_{as} (-О-Н), валентные симметричные колебания ОН- группы в молекуле воды, связанной межмолекулярной водородной связью
3 520	V_{as} (-О-Н), валентные асимметричные колебания ОН- группы в молекуле воды, связанной межмолекулярной водородной связью

Доказано к настоящему времени, что одним из положительных эффектов магнитной обработки воды является следующее: при прохождении воды через магнитное поле концентрация растворенных в ней солей практически не изменяется, но соли жесткости переходят в иное физическое состояние – в мелкодисперсный шлам. Процессы, протекающие в воде при наложении магнитного поля, при этом представляются следующим образом. При прохождении воды в межполюсном пространстве аппарата магнитной активации при наличии ферромагнетиков в пересыщенном по накипеобразователю растворе образуются зародыши центров кристаллизации. При снижении пресыщения они начинают расти, вызывая в теплообменнике в конечном итоге объемную кристаллизацию солей жесткости. В результате вместо накипи образуется мелкодисперсная кристаллическая взвесь, частицы которой, достигнув определенного размера, выпадают, образуя шлам. Поступающие со «свежей водой» новые порции накипеобразователей обеспечивают непрерывность процесса шламообразования. Качество активированной с помощью электромагнитной и электрохимической обработки воды производилась нами также кристаллооптическим способом, заключающимся в сравнении под микроскопом кристаллов, полученных на предметном стекле при кипячении неактивированной и активированной воды. При проведении исследования, взятые пробы воды наливались в равных количествах в химические стаканы емкостью 200 мл, куда затем помещались предметные стекла в наклонном положении. Пробы кипятили в течение 10 минут одновременно устанавливая стаканы на плиту. После кипячения (время отсчитывалось с момента закипания) предметные стекла осторожно извлекались из стаканов и просушивались в термошкафе в течение 10 минут при температуре $100\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, просушенные стекла с осадком помещались под микроскоп. При увеличении в 100 раз для изучения кристаллов, выпавших из активированной и неактивированной воды.

Результаты исследования активации воды кристаллооптическим способом представлены на рис. 3.1, 3.2. На представленных микрофотографиях

видны кристаллы солей жесткости различной формы и размеров. Электромагнитная обработка воды способствует значительному увеличению как количества кристаллов, так и их размеров (рис. 3.1, в, г; 3.2, а). Повышение плотности тока в рабочем зазоре электролизера также способствует образованию более крупных кристаллов (рис. 3.2, в). Наиболее эффективной является обработка по режимам Э+М (3-6) и Э+М (6-1).

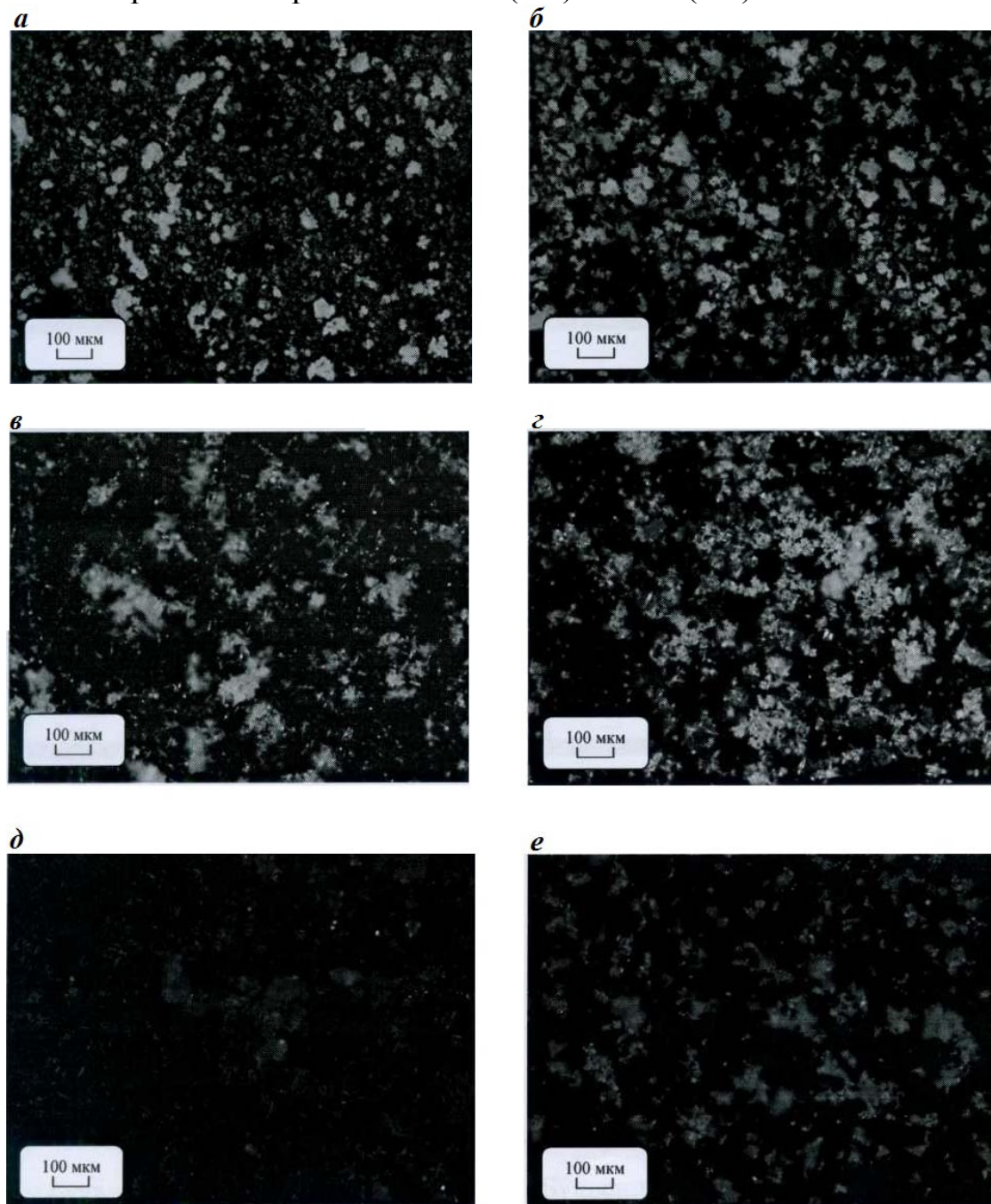


Рис. 3.1. Изменение размеров и количества кристаллов в воде в зависимости от вида активации:
 а – вода не обработанная; б – вода, обработанная по режиму Э+М (1-1);
 в – вода, обработанная по режиму Э+М (1-3); г – вода, обработанная по режиму Э+М (1-6); д – вода, обработанная по режиму Э+М (3-1);
 е – вода, обработанная по режиму Э+М (3-3)

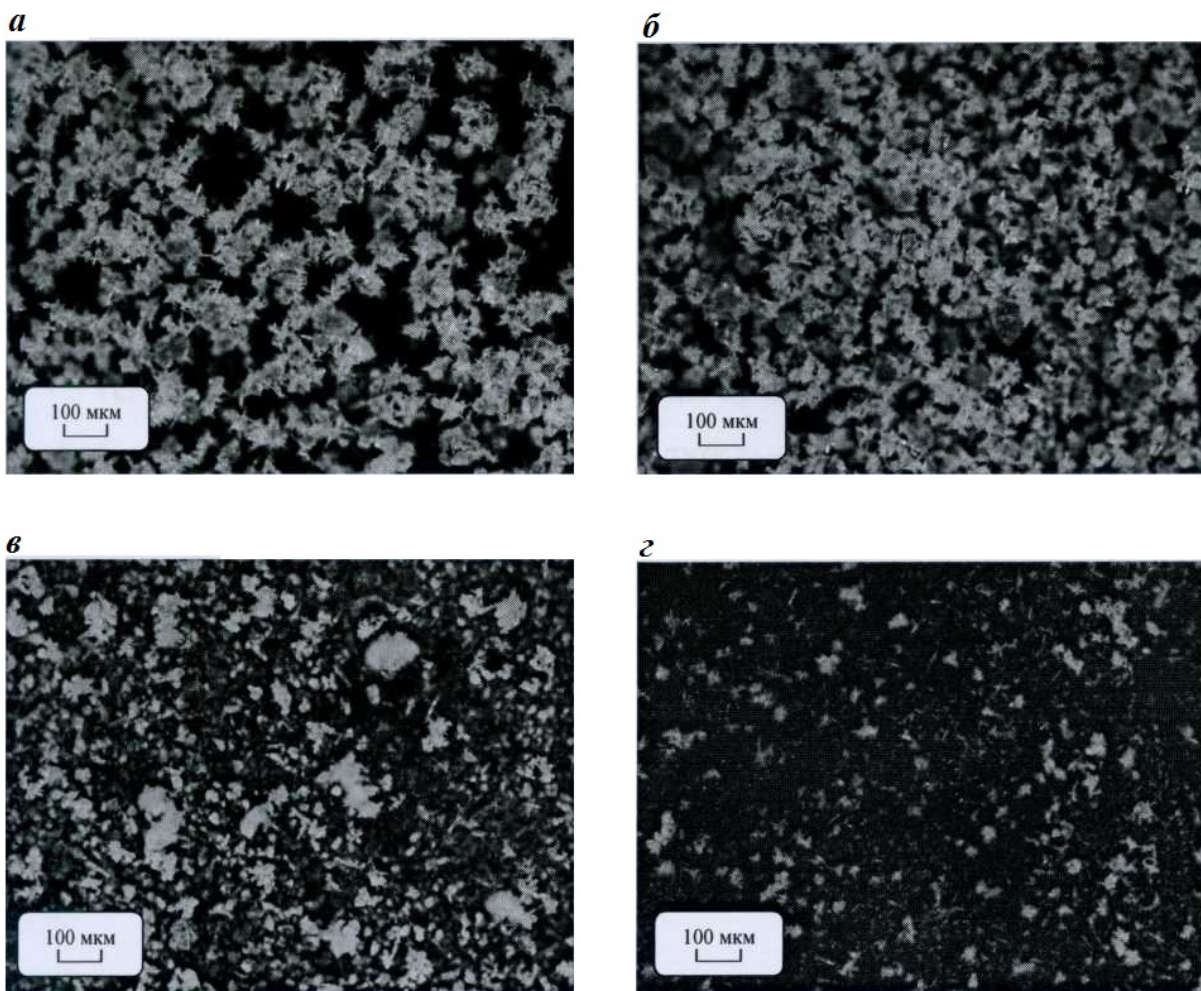


Рис. 3.2. Изменение размеров и количества кристаллов в воде в зависимости от вида активации: а – вода, обработанная по режиму Э+М (3-6); б – вода, обработанная по режиму Э+М (6-1); в – вода, обработанная по режиму Э+М (6-3); г – вода, обработанная по режиму Э+М (6-6).

Известно, что вода, являющаяся обязательным компонентом бетонной смеси, определяет ее технологические свойства. Улучшение свойств бетонных смесей возможно за счет применения активированной воды затвердения. Для того, чтобы управлять процессом электромагнитной и электрохимической активации, необходимо знать, какие свойства воды изменяются в этом случае. Для выявления изменения физико-химических свойств воды были проведены исследования изменения концентрации водородных ионов (рН), жесткости, удельной электропроводности солесодержания (TDS).

Как и ранее активация питьевой водопроводной воды проводилась путем последовательной обработки электромагнитным полем и электрическим током с применением установки магнитной противонакипной обработки УГЮВС2-5.0 «Максмир». Обработка проводилась по девяти режимам, шифр которых составлен из буквенного и цифрового обозначения. Буквенное обозначение «Э+М» означает, что природная вода была подвержена совместной последовательной активации электрическим током (элек-

трохимическая активация) и электромагнитным полем в рабочих зазорах аппарата. Цифровое обозначение соответствует выбранному режиму работы аппарата, которое характеризует силу тока (позицию переключателя) в цепи электролизера и обмотке намагничивающих катушек.

Э+М (1-1) – активированная вода по режиму с плотностью тока $j_{\max} = 5,65 \text{ А/м}^2$ в камере электрохимической активации и напряженностью электромагнитного поля $H_{\max} = 24 \text{ кА/м}$ в рабочем зазоре камеры электромагнитной активации. Э+М (3-3) – $j_{\max} = 22,58 \text{ А/м}^2$ и $H_{\max} = 75 \text{ кА/м}$ соответственно. Э+М (6-6) – $j_{\max} = 43,55 \text{ А/м}^2$ и $H_{\max} = 135 \text{ кА/м}$ соответственно. Электрический ток, подаваемый на электроды и катушки электромагнита, – импульсный.

Общая жесткость воды составляет 8,21 ммоль экв/л, карбонатная жесткость – 4,65 ммоль экв/л, постоянная – 3,56 ммоль экв/л. Вода содержит в своем составе 60,11 мг/л ионов кальция и примерно столько же ионов магния. В воде содержится также небольшое количество сульфат-ионов и хлорид-ионов. Содержание ионов железа (III) составляет 0,23 мг/л (ПДК = 0,30 мг/л). Окисляемость воды составила 1,56 мгО₂/л, что свидетельствует о низком содержании органических веществ и неорганических восстановителей в воде (табл. 3.2).

Т а б л и ц а 3 . 2

Результаты физико-химического анализа воды после её активации

Тип воды	E, мВ	рН	Ж, ммоль экв/л			Содержание, мг/л						Окисляемость, мгО ₂ /л	Агрессивная углекислота, мг/л	Общее содержание солей, г/л
			общая	карб.	пост.	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	F	Cl ⁻	Fe ³⁺			
«0»	-	8,0	8,2	4,6	3,56	60,1	60,1	133,14	0,34	117,45	0,23	1,56	15,65	0,82
1-1	-	7,8	8,3	5,9	2,36	48,3	68,2	153,59	0,72	120,64	0,22	2,03	15,52	0,91
1-3	-	7,8	8,1	5,6	2,72	54,2	64,1	146,98	0,54	113,94	0,15	2,22	16,23	0,82
1-6	-	7,5	8,1	5,3	2,73	48,5	68,4	134,45	1,08	110,55	0,15	1,96	14,76	0,91
3-1	-	7,5	7,7	5,8	2,88	54,3	60,2	134,25	0,82	110,68	0,23	1,77	14,28	0,83
3-3	-90,62	7,3	7,4	5,2	2,22	48,4	60,4	142,80	0,54	113,95	0,23	1,58	13,31	0,87
3-6	-95,23	7,4	7,4	5,9	1,48	48,3	60,3	134,43	0,90	113,90	0,29	1,96	13,9	0,82
6-1	-	7,5	7,4	5,1	2,33	48,4	60,3	138,36	0,94	107,92	0,23	2,70	12,78	0,87
6-3	-	7,5	8,3	5,7	2,56	54,3	64,3	134,65	0,54	113,94	0,15	3,21	12,73	0,87
6-6	-	7,5	8,3	6,8	1,47	43,6	70,6	133,47	0,34	112,85	0,15	1,98	11,05	0,83

Данные таблицы свидетельствуют об изменениях рН и жесткости воды. Снижение рН наблюдается особенно для воды типа Э-М (3-3). Показатель общей жесткости для данного типа воды имеет наиболее низкое значение – 11,3 ммоль-экв/л по сравнению с другими типами. Наименьшее

значение агрессивной углекислоты найдено в воде типа Э-М (6-6) 11,05 мг/л. С повышением силы тока и магнитного поля при всех режимах активации воды происходит снижение содержания свободной углекислоты, а также происходит снижение концентрации ионов кальция и железа (III).

Изменение геометрической характеристики тока, при электроактивации воды затворения, не внесло значительных изменений в химический состав воды. Наблюдаются те же изменения, которые отмечены выше (табл. 3.3).

Исследование активированной воды при хранении показали с течением времени постепенное увеличение концентрации водородных ионов. Активация воды вызвала изменение значений рН в сравнении с неактивированной водой, но степень ее изменения зависит от действующего физического фактора (табл. 3.4).

Наибольшее увеличение концентрации водородных ионов соответствует воде, активированной электрическим током с силой тока 1 и 5 А, а также при совместном воздействии магнитного поля и электрического тока с силой тока 1 и 5 А.

Известно, что в основном от концентрации растворенных минеральных солей и температуры воды определяется способность водного раствора проводить электрический ток. Природные воды представляют собой в основном смешанные растворы сильных электролитов. Минеральную часть воды составляют ионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- . Этими ионами и обуславливается электропроводность природных вод. Присутствие же других ионов, например Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , NO_3^- , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , не сильно влияет на электропроводность, если эти ионы не содержатся в воде в значительных количествах (например, ниже выпусков производственных или хозяйственно-бытовых сточных вод). По значениям электропроводности природной воды можно приближенно судить о ее минерализации с помощью предварительно установленных зависимостей.

Результаты испытаний, по измерению удельной электропроводности представленные в табл. 3.5, свидетельствуют о том, что определяющее влияние на данные показатели оказывает тип активации воды.

При всех рассмотренных случаях активации удельная электропроводность уменьшается, что связано с уменьшением общего солесодержания в воде. При этом в большей степени данная тенденция характерна для воды, активированной совместным воздействием магнитного поля и электрического тока с силой 1 А.

Таким образом исследования показали, что активация воды воздействием на нее магнитного поля и электрического тока, а также их совместным воздействием приводит к изменению ее физико-химических свойств.

Таблица 3.3

Результаты химического анализа воды
после ее электромагнитной активации

Тип воды	рН		Электропроводность, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	Жесткость воды, моль·экв/л			Содержание, мг/л								Окисляемость, мг О ₂ /л	Агрессивная углекислота, мг/л
	после обработки	2-х нед. выдержки		Общ.	Карб.	Пост.	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe _{об}	Fe ³⁺	Fe ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	F ⁻		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
«0»	7,20	7,60	1,10	6,84	4,68	2,16	93,0	28,0	1,70	1,68	0,02	114	35	0,83	3,20	47,3
1-1	7,35	7,45	1,22	7,48	6,63	0,85	149,7	36,6	1,00	0,97	0,03	106	40	1,37	3,84	48,4
1-3	7,25	7,55	1,22	6,53	6,01	0,51	63,4	40,3	0,35	0,32	0,02	92	39	1,10	4,68	54,4
1-6	7,35	7,80	1,28	7,04	5,28	1,78	96,0	28,3	0,40	0,33	0,24	171	40	1,0	4,32	49,0
3-1	7,20	7,80	1,10	6,46	6,01	0,44	69,4	36,0	0,53	0,38	0,15	135	38	0,70	4,16	51,7
3-3	6,00	7,85	1,10	7,07	6,31	0,75	76,5	39,8	0,90	0,47	0,43	113	38	0,35	4,16	55,0
3-6	7,35	7,70	1,22	6,35	5,27	1,08	69,6	35,0	0,30	0,26	0,04	120	35	0,87	3,20	50,6
6-1	7,45	7,60	1,22	6,73	6,47	0,26	69,0	41,0	1,65	0,71	0,94	125	35	0,70	2,24	48,4
6-3	7,35	8,10	1,16	7,10	6,08	1,02	68,0	44,0	1,47	0,87	0,60	200	38	0,96	2,24	52,2
6-6	7,30	7,75	1,22	6,46	5,45	1,01	65,2	38,4	0,53	0,38	0,15	96	36	0,7	3,68	50,0

Таблица 3.4

Результаты испытаний

№ п/п	Шифр воды	Изменение рН после выдерживания, сутки									
		начальное	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	М	6,8	6,9	7,0	7,0	7,1	7,1	7,1	7,1	7,1	7,1
2	Э1А	7,5	7,6	7,7	7,8	7,8	7,9	8,0	8,1	8,0	8,0
3	Э3А	6,7	6,7	6,9	6,9	7,0	7,0	7,0	7,1	7,1	7,1
4	Э5А	6,7	6,8	6,9	6,9	7,0	7,1	7,1	7,1	7,2	7,2
5	Э1А+М	6,5	6,6	6,7	6,7	6,7	6,8	6,8	6,8	6,8	6,9
6	Э3А+М	7,4	7,6	7,6	7,7	7,7	7,7	7,7	7,8	7,8	7,8
7	Э5А+М	7,5	7,7	7,7	7,8	7,9	7,8	7,7	7,7	7,8	7,8
8	М+Э1А	7,4	7,6	7,6	7,7	7,8	7,8	7,9	7,9	7,8	7,9
9	М+Э3А	7,6	7,7	7,7	7,8	7,8	7,8	7,9	7,9	7,8	7,9
10	М+Э5А	7,6	7,7	7,7	7,9	7,9	7,9	7,9	8,0	8,0	8,1

Таблица 3.5

Результаты испытаний

№ п/п	Шифр воды	Удельная электропроводность, См/м 10 ⁻⁶	Общее солесодержание, мг/л
1	неактивированная	1 766	881
2	М	1 683	841
3	Э1А	1 610	807
4	Э3А	1 614	807
5	Э5А	1 615	807
6	Э1А+М	1 618	809
7	Э3А+М	1 605	802
8	Э5А+М	1 615	808
9	М+Э1А	1 599	799
10	М+Э3А	1 650	826
11	М+Э5А	1 762	880

Контрольные вопросы

1. Какие данные получены при ИК-спектроскопии структуры воды, подвергшейся воздействию магнитного поля и электрического тока различной силы?
2. Каковы результаты исследования эффективности активации воды кристаллооптическим способом?
3. О чем свидетельствуют результаты физико-химического анализа воды после её активации магнитным полем и электрическим током различной силы?

Глава 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ НА МАГНИТНО- И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ ВОДЕ

4.1. Исследование структурообразования цементных паст

Известно, что процессы структурообразования цементных композитов определяются взаимодействиями, происходящими в контакте жидкой и твердой фаз, что зависит от количественного соотношения цемента и воды, а также количественного содержания, дисперсности и физико-химической активности наполнителей.

По А.А. Байкову, процессы твердения минеральных вяжущих веществ, образующих гидратные соединения, можно разделить на три этапа: на первом этапе (начинающемся с момента смешивания связующего с водой) растворяется полугидрат и образуется его насыщенный раствор; на втором этапе идет взаимодействие воды с полуводными компонентами (в результате возникают двуводные структуры в виде высокодисперсных кристаллических частичек и образуются коллоидные массы в виде геля) и начинается схватывание массы; на третьем этапе коллоидные частицы двуводрата перекристаллизовываются с образованием более крупных кристаллов, что сопровождается затвердеванием системы и ростом ее прочности. Следует отметить, что, как правило, все три этапа накладываются друг на друга, т.е. практически идут одновременно. Механизм образования гидратных соединений зависит от свойств исходных материалов и условий, при которых идет реакция между ними и водой.

С целью установления структурных изменений, происходящих в цементных композитах на основе активированной воды затворения, нами были проведены рентгеноструктурные исследования, заключающиеся в их анализе на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 с ионизационной регистрацией интенсивности рентгеновских лучей. Идентификация фаз производилась по наиболее интенсивным линиям.

Исходный вяжущий материал был представлен портландцементом М500. В качестве контрольного образца рассматривался цементный камень, изготовленный на необработанной воде. Были изготовлены образцы-балочки размером 2×2×7 см, которые твердели в нормальных температурно-влажностных условиях в течение 28 суток. Снятие рентгенограмм производилось через 1,7, 14 и 28 суток твердения.

Анализ полученных результатов показал, что характерной особенностью для составов на активированной воде затворения является увеличение интенсивности линий C_2S (0,304 и 0,188 нм) и уменьшение – C_3S (0,176 нм) в ранние сроки (в пределах 1-14 суток) по сравнению с контрольным.

В большей степени это характерно для образцов на электроактивированной воде и воде.

Количественный анализ рентгенограмм образцов через 28 суток твердения, основанный на сравнении интенсивности рентгеновских линий, показал уменьшение количества фазы алита в образцах на основе воды, обработанной магнитным полем, а также электрическим током, что свидетельствует о большей степени гидратации в данных композитах по сравнению с контрольным.

На основании этих данных можно утверждать, что затворение цемента магнитно- и электрохимически активированной водой интенсифицирует процессы растворения и гидратации цемента в ранние сроки твердения, а затем способствует образованию мелкокристаллической структуры. Это подтверждают авторы работ, где указывается, что 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 установлено более быстрое диспергирование частиц до нанометровых размеров. Микроскопические исследования также показали увеличение скорости гидратации в омагниченной воде. При этом значительно возрастает количество кристаллов сульфата алюмината кальция и гидроксида кальция, а размеры их уменьшаются.

Также были определены сроки схватывания цементного теста в зависимости от вида применяемой воды по общепринятой методике. Наряду с бездобавочными составами, рассматривали материалы с добавкой пластификатора «Полипласт СП-3», который вводился в количестве 0,6 % от массы цемента. Для каждой серии экспериментов изготавливался контрольный состав на неактивированной воде. Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что практически все режимы активации воды способствуют ускорению начала схватывания цементного теста. Причем данное воздействие наиболее эффективно проявляется при применении пластификатора СП-3, который ускоряет не только начало схватывания, но и его конец (табл. 4.1-4.3).

Т а б л и ц а 4 . 1

Зависимость относительных значений сроков схватывания цементного теста от вида активированной воды

№ п/п	Шифр воды	Сроки схватывания	
		начало	конец
1	Неактивированная	1,00	1,00
2	М	0,92	1,01
3	Э1А	0,91	1,02
4	М+Э1А	1,07	1,10
5	Э1А+М	1,04	1,04

Таблица 4.2

Зависимость относительных значений сроков схватывания цементного теста от силы тока в электроактиваторе

№ п/п	Шифр воды	Сроки схватывания	
		начало	конец
1	Неактивированная	1,00	1,00
2	Э1А	0,91	1,02
3	Э3А	1,07	1,10
4	Э5А	1,04	1,04

Таблица 4.3

Зависимость относительных значений сроков схватывания цементного теста с добавкой пластификатора «Полипласт СП-3» от вида активированной воды

№ п/п	Шифр воды	Сроки схватывания	
		начало	конец
1	Неактивированная	1,00	1,00
2	М	0,90	0,89
3	Э1А	0,89	0,90
4	Э3А	0,90	0,93
5	Э5А	0,82	0,92

Для проведения исследований, направленных на установление влияния вида воды на прочность цементного камня в разные сроки твердения, были изготовлены образцы-балочки размером 2×2×7 см, которые твердели в нормальных температурно-влажностных условиях. Контролируемым параметром служил предел прочности при сжатии, который определяли для композитов в возрасте 3, 7 и 28 суток твердения (рис. 4.1).

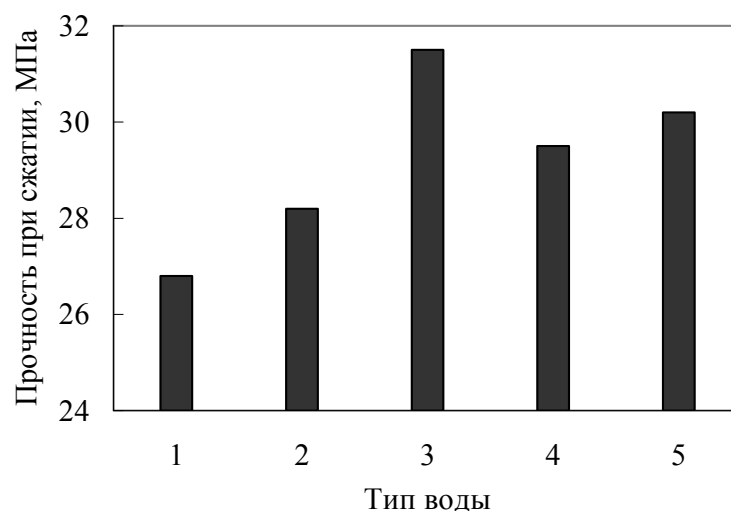


Рис. 4.1. Зависимость изменения прочности при сжатии бетонов на основе активированной воды затворения от типа активации воды:

1 – обычная воды; 2 – вода, обработанная магнитным полем; 3 – вода, обработанная электрическим током; 4 – вода, обработанная совместным действием электрического тока и магнитного поля; 5 – вода, обработанная совместным действием магнитного поля и электрического тока

Анализ исследований влияния вида активированной воды на рост прочности цементного камня показал, что наиболее эффективным является применение воды обработанной аппаратом электрохимической активации с максимальной плотностью переменной тока, затем магнитным аппаратом с максимальной напряженностью переменного электромагнитного поля. Прочность цементного камня с применением воды затворения, приготовленной по указанным режимам активации, по сравнению с контрольными образцами оказалась выше на 13, 37 и 27 % в возрасте 3, 7 и 28 суток соответственно.

4.2. Исследование свойств наполненных цементов, растворов и бетонов на активированной воде затворения

Исследования, проведенные методом рентгеноструктурного анализа, показали, что характерной особенностью для составов на магнитно- и электрохимически активированной воде затворения является увеличение интенсивности линий двухкальциевого силиката и уменьшение – трехкальциевого алюмината. В этой связи интерес представляет влияние на процессы структурообразования дисперсных наполнителей, различных по составу. Нами в качестве таких наполнителей рассматривались порошки на основе кварца и белемнита. Кварц в основном состоит из оксидов кремния, а белемнит – преимущественно из алюмосиликатов. В цементные пасты наполнители вводились в различных количествах и различной дисперсности. С учетом предыдущих исследований при выполнении данного эксперимента в качестве активированной воды использовалась вода, обработанная последовательно магнитным полем и электрическим током силой в 1 А. Исследования проведены с применением методов математического планирования эксперимента. В качестве матрицы планирования использовали план Коно, состоящий из 9 опытов (табл. 4.4).

Т а б л и ц а 4 . 4

Матрица планирования и рабочая матрица

№ опыта	Матрица планирования		Рабочая матрица	
	X ₁	X ₂	Фракция наполнителя, мм	Содержание наполнителя, %
1	+1	+1	0,315-0,63	30
2	-1	+1	<0,14	30
3	+1	-1	0,315-0,63	10
4	-1	-1	<0,14	10
5	-1	0	<0,14	20
6	+1	0	0,315-0,63	20
7	0	-1	0,14-0,315	10
8	0	+1	0,14-0,315	30
9	0	0	0,14-0,315	20

В возрасте 3 суток твердения количество кремнеземистого и алюмосиликатного компонентов на прочность композитов влияет по-разному. Увеличение содержания кремнеземистого компонента в пределах от 10 до 30 % приводит к увеличению их прочности в пределах от 5 до 40 %. Введение же 10-20 % алюмосиликатного наполнителя способствует повышению прочности, а при большем содержании – уменьшению. При этом наиболее благоприятным в обоих вариантах является гранулометрический состав наполнителя, в пределах от 0,14 до 0,315 мм.

В возрасте 7 суток твердения влияние кремнеземистого компонента заметнее в меньшей степени, чем в ранние сроки. В пределах эксперимента повышение прочности составляет от 5 до 25 % по сравнению с ненаполненными составами. В случае использования алюмосиликатного компонента влияние наполнителя сказывается в большей степени – рост прочности составляет от 5 до 30 %. Дисперсность наполнителей в пределах принятого ограничения -0,14-0,63 мм в незначительной степени сказывается на прочности.

В возрасте 28 суток твердения влияние наполнителей обоих видов на прочность является также очевидным. Рост прочности наполненных составов выше на 25-30 % по сравнению с ненаполненными.

Исследование свойств растворных смесей проводили на образцах-балочках размером 4×4×16 см. Состав растворных смесей был принят 1:2. В качестве мелкого заполнителя применялся кварцевый песок с модулем крупности $M_k = 1,4$. Контролируемыми параметрами служили подвижность растворных смесей и прочность на растяжение при изгибе и на сжатие. Были изготовлены равноподвижные растворные смеси. В исследуемых составах осадка конуса была принята постоянной и составляла 8,0 см, а водоцементное отношение подбиралось из условия обеспечения данной подвижности смеси. Проведенные исследования показали, что активированная вода дает возможность увеличивать подвижность растворных смесей (водоцементное отношение уменьшается при всех рассмотренных режимах активации). Испытания также показали, что прочность растворных смесей при применении активированной воды затвердения повышается на 13-20 % (табл. 4.5).

Т а б л и ц а 4 . 5

Физико-технические свойства растворных смесей и растворов

№ п/п	Шифр воды	Осадка конуса, см	в/ц	Предел прочности, МПа	
				при изгибе	на сжатие
1	Неактивированная	8,0	0,6	2,62	8,4
2	М	8,0	0,53	3,21	10,1
3	Э1А	8,0	0,57	2,70	8,5
4	М+Э1А	8,0	0,54	4,25	12,9
5	Э1А+М	8,0	0,59	3,23	9,6

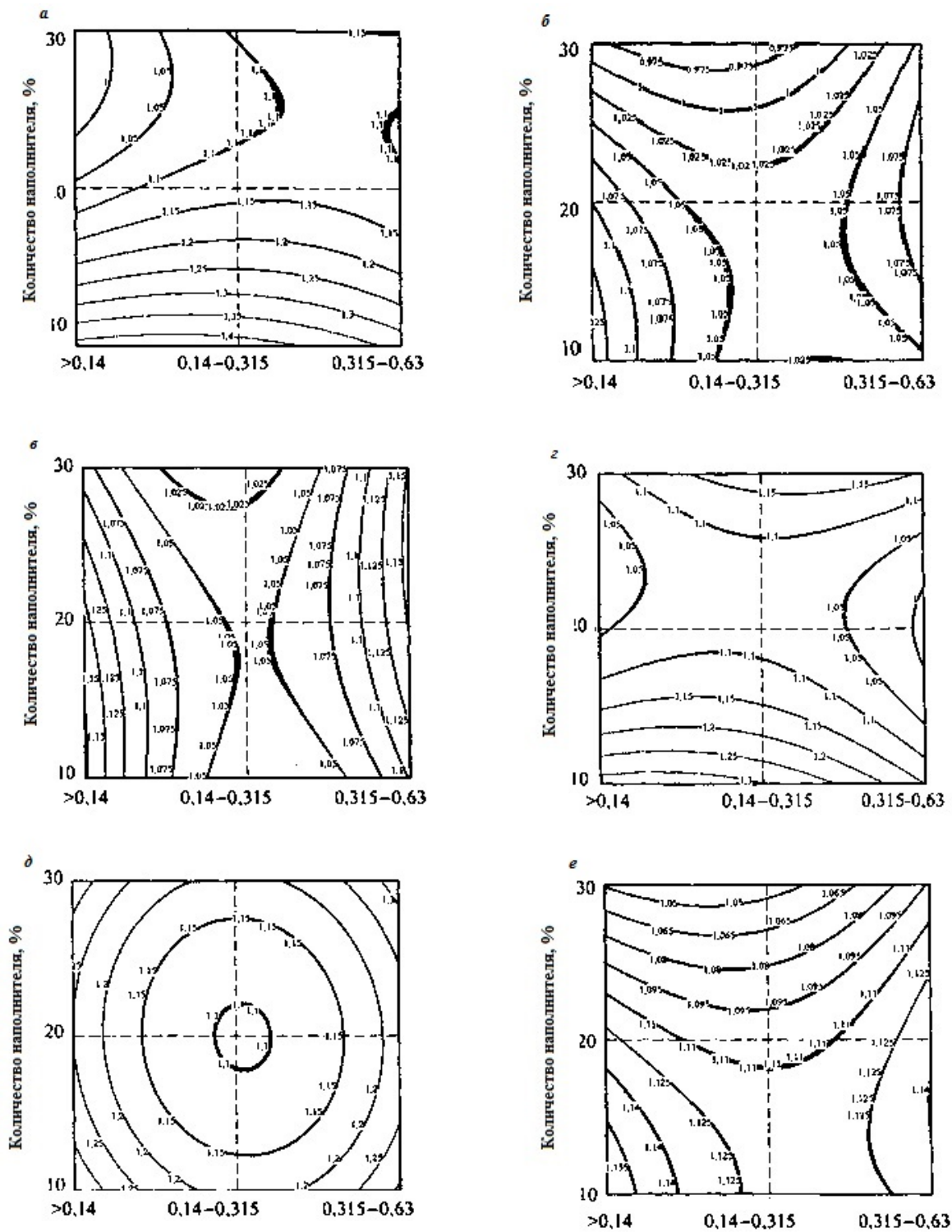


Рис. 4.2. Изменение относительной прочности наполненных композитов с применением активированной волны затвердения в зависимости от длительности твердения. вила наполнителя. его лиспенсности и количественного солежания: а, в. л – прочность композитов, наполненных алюмосиликатным компонентом, в возрасте соответственно 3, 7, 28 суток; б, г, е – прочность композитов, наполненных кремнеземистым компонентом, в возрасте соответственно 3, 7, 28 суток

Было установлено влияние магнитно- и электрохимически активированной воды на свойства бетонной смеси и бетона. Контролируемыми характеристиками выступали подвижность смеси, а затвердевших бетонов – прочность на сжатие. Прочность бетонов определяли путем испытания образцов- кубиков с размером ребра 10 см, а подвижность бетонной смеси – по осадке конуса Абрамса. Бетонная смесь готовилась следующего состава: цемент (М400) – 360 кг; песок – 828 кг; щебень – 1 036 кг; вода – 215 л. Результаты исследований представлены на рис. 4.3.

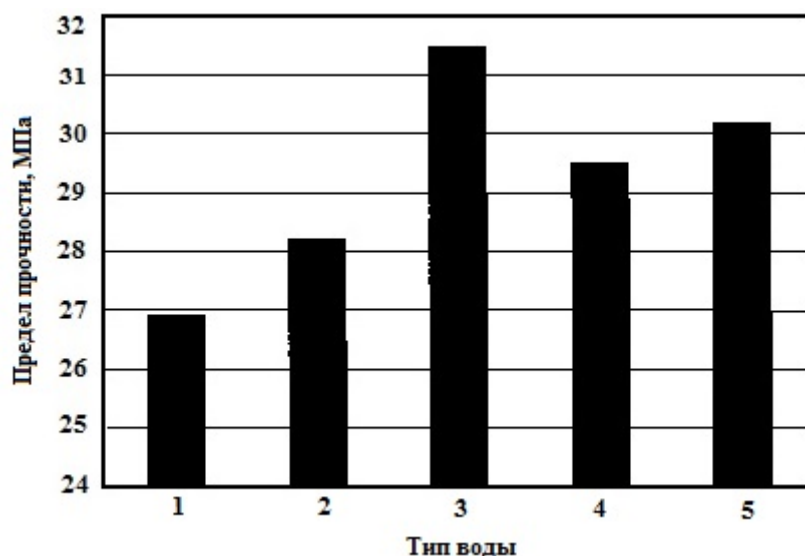


Рис. 4.3. Зависимость изменения предела прочности на сжатие бетонов на основе активированной воды затвердения от типа активации:

1 – обычная вода; 2 – вода, обработанная магнитным полем; 3 – вода, обработанная электрическим током; 4 – вода, обработанная совместным действием электрического тока и магнитного поля; 5 – вода, обработанная совместным действием магнитного поля и электрического тока

Из графиков следует, что активированная вода затвердения дает возможность повысить прочностные свойства бетонов на 10-18 %.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при применении активированной воды затвердения в растворных и бетонных смесях возможно получение цементных композитов с улучшенными прочностными показателями.

4.3. Водостойкость цементных композитов

Знание устойчивости цементных композитов при воздействии на них воды является важным по той причине, что строительные конструкции и изделия многих зданий и сооружений во время эксплуатации находятся в условиях водных сред. Разрушение цементного камня под воздействием воды относится, согласно общепринятой классификаций, к 1-му типу кор-

розии. Деструктивное воздействие воды вызвано прежде всего постепенным вымыванием растворимого гидроксида кальция.

Для исследования рассматривались равноподвижные цементные композиции. В качестве воды затворения использовалась вода:

1) природноминерализованная необработанная (О), 2) природная, обработанная электромагнитным полем с $H_{\max}=150$ кА/м (М), 3) природная, обработанная в камере электрохимической активации с $J_{\max}=43,55$ А/м² (Э6А), 4) природная, обработанная последовательно электромагнитным полем $H_{\max}=150$ кА/м и электрическим током с $J_{\max}=43,55$ А/м² (М+Э6А), 5) природная, обработанная последовательно в камере электрохимической активации с $J_{\max}=43,55$ А/м² и в камере электромагнитной активации с $H_{\max}=150$ кА/м (Э6А+М). Кинетика изменения массосодержания и коэффициента стойкости композитов, изготовленных на активированной по различным режимам воде затворения, в зависимости от длительности выдерживания в среде приведена на рис. 4.4.

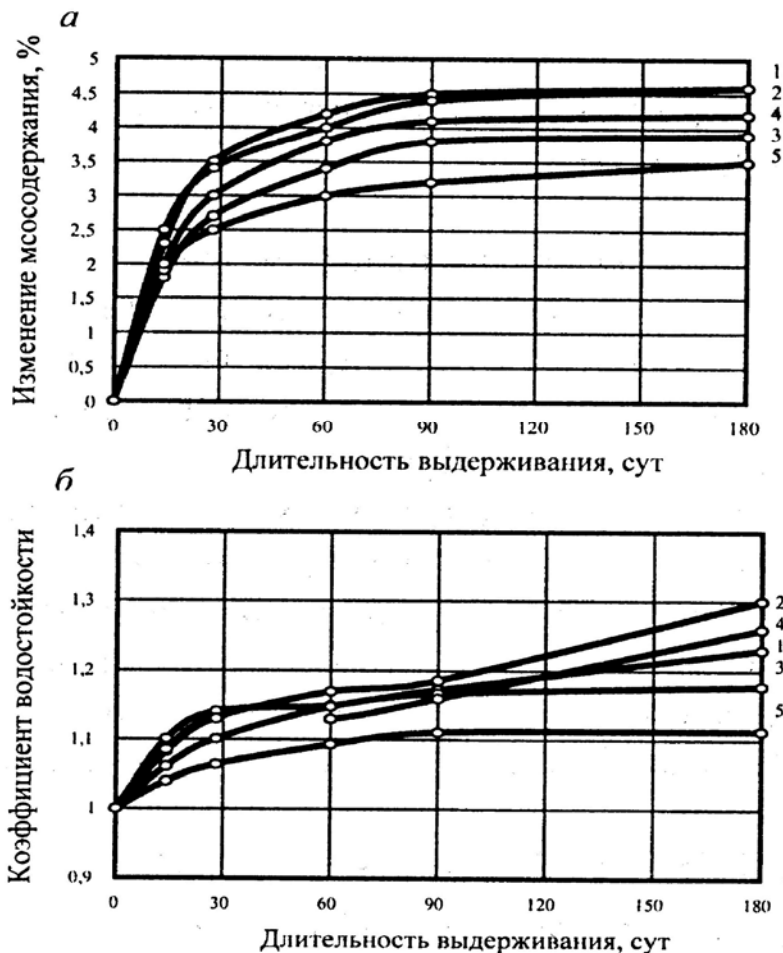


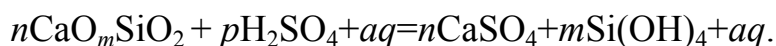
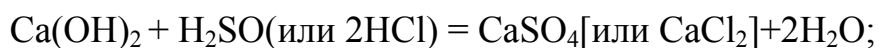
Рис. 4.4. Зависимость изменения массосодержания (а) и коэффициента стойкости (б) цементных композитов от длительности выдерживания в воде и типа активации:
1 – О; 2 – М; 3 – Э6А; 4 – М+Э6А; 5 – Э6А+М

Кинетика изменения массосодержания у рассмотренных составов при выдерживании в воде имеет схожий характер. В начальные сроки выдерживания в воде происходит его увеличение. К трехмесячному сроку образцы полностью насыщаются водой и дальнейшего значительного изменения массосодержания не наблюдается. Из рассмотренных составов наиболее интенсивное водопоглощение характерно для композитов на обычной воде, обладающих наибольшим водоцементным отношением.

Анализируя полученные данные по изменению коэффициента водостойкости, можно сделать следующие выводы. При выдерживании в воде до 90 суток происходит рост прочности всех рассмотренных композитов, что связано с продолжающимся процессом гидратации цемента. По истечении 90 суток кинетика изменения прочности приобретает другой характер. Так, у материалов на обычной воде и воде, обработанной магнитным полем, а также при совместном действии магнитного поля и электрического тока прочность продолжает расти, у материалов же на воде, обработанной электрическим током и при совместном действии электрического тока и магнитного поля, прочность практически не изменяется.

4.4. Сопротивление цементных композитов действию водных растворов кислот

Действие водных растворов кислот на композиционные материалы определяется степенью диссоциации и активностью. С этими величинами связывают температуру кипения раствора, парциальное давление паров, электропроводность и т.д. В зависимости от того, насколько молекулы воды и электролита могут испаряться из раствора, их классифицируют на летучие и нелетучие. Разная работа выхода молекул летучих и нелетучих электролитов приводит к различию их проникающей способности. При действии кислоты цементный камень разрушается, причем продукты коррозии частично растворяются, а другая часть остается на месте реакции. В зависимости от растворимости продуктов реакции изменяется и скорость коррозионного процесса. Последовательность реакций может быть схематически выражена следующими формулами:



С целью получения показателей стойкости цементных композитов при действии водных растворов кислот в качестве агрессивной среды использовался раствор серной кислоты 2 % концентрации. Испытывались равноподвижные цементные композиции. В качестве воды затворения использовалась вода, обработанная по схеме, приведенной ранее. Графические зависимости, полученные в результате исследования, приведены на рис. 4.5.

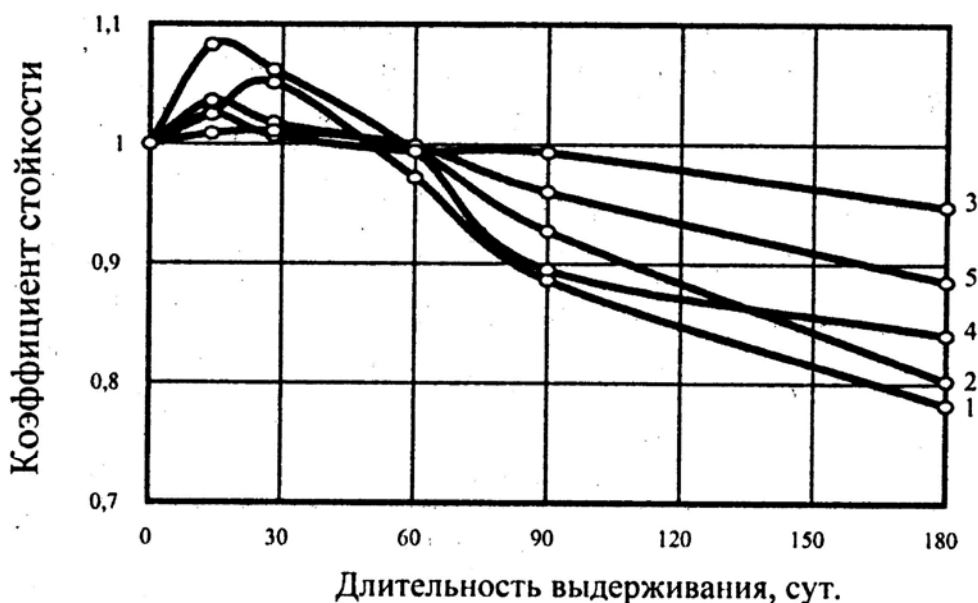


Рис. 4.5. Зависимость изменения коэффициента стойкости цементных композитов от длительности выдерживания в 2% растворе серной кислоты и типа активации: 1 – O; 2 – M; 3 – Э6А; 4 – M+Э6А; 5 – Э6А+M

Из приведенных данных видно, что все композиционные материалы, изготовленные с применением активированной воды затворения, являются более устойчивыми в водном растворе серной кислоты, чем композиты на обычной воде. Коэффициент химической стойкости данных составов в 1,1...1,3 раза выше, чем у составов на обычной воде затворения. Это связано видимо, прежде всего, с более высокой пластичностью материалов, приготовленных на магнитно- и электрохимически активированной воде затворения.

4.5. Биологическое сопротивление

В зданиях с биологически активными средами строительные конструкции и изделия подвержены воздействиям метаболитов микроорганизмов: органических кислот, ферментов и воды. В условиях воздействия агрессивных биологических сред на цементные бетоны одновременно действуют химические (растворение), физико-химические (разложение продуктов гидратации цемента), физические (окисление минеральных веществ, ведущее к выделению энергии и тем самым к термофизической коррозии), физико-механические (набухание за счет впитывания микроорганизмами влаги в 4-12 раз больше собственной массы), электрохимические (электрическая энергия, продуцируемая микроорганизмами, вызывает электролиз и разложение водных растворов продуктов гидратации минерального вяжущего) разрушительные процессы.

Согласно исследованиям З.А. Турковой, наиболее возможными агентами биологической коррозии строительных материалов, вызываемой микелиальными грибами, являются различные сочетания лимонной кислоты и пероксида водорода. Автором установлено, что интервалы продуцирования этих веществ грибами составляют 0,02-2,0 моль (или 0,1-10 %) для лимонной кислоты и 0,01-1 моль (или 0,03-3 %) – для пероксида водорода. С учетом этих данных нами проведены исследования биологического сопротивления цементных композитов, приготовленных на обычной природноминерализованной воде и активированной электромагнитным полем с $H_{\max}=150$ кА/м. При проведении исследований рассматривались равноподвижные цементные композиции. Задача решалась с помощью методов математического планирования эксперимента путем реализации матрицы, составленной по плану Коно. Варьируемыми факторами являлись содержание лимонной кислоты (X_1) и пероксида водорода (X_2) в водном растворе, а оптимизируемым параметром – коэффициент биологической стойкости композитов. Образцы были выдержаны в среде в течение 14, 28 и 90 суток. В табл. 4.6 приведены матрица планирования эксперимента, рабочая матрица и результаты эксперимента.

Т а б л и ц а 4 . 6

Матрица планирования и результаты эксперимента

№ опыта	Матрица планирования		Рабочая матрица		Лимонная кислота +H ₂ O, г	Пероксид водорода + H ₂ O, г	Коэффициент стойкости композитов в зависимости от длительности выдерживания в среде (сут.) и типа воды затворения					
							обычная воды			омагниченная вода		
	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂			14	28	90	14	28	90
1	0	0	0,2	0,1	1,92+88,8	3+57	1,06	1,02	0,96	1,05	1,03	0,97
2	1	1	2,0	1,0	19,2+80,8	3+3	0,53	0,46	0,38	0,67	0,60	0,41
3	-1	1	0,02	1,0	0,19+99,8	3+3	0,98	0,97	0,93	1,04	1,01	0,95
4	-1	-1	0,02	0,01	0,19+99,8	3+597	1,02	1,02	1,00	1,03	1,04	1,03
5	1	-1	2,0	0,01	19,2+80,8	3+597	0,78	0,65	0,47	0,81	0,68	0,51
6	1	0	2,0	0,1	19,2+80,8	3+57	0,63	0,50	0,33	0,68	0,61	0,41
7	0	1	0,2	1,0	1,92+88,8	3+3	0,84	0,80	0,73	0,86	0,84	0,78
8	-1	0	0,02	0,1	1,92+88,8	3+57	1,04	1,05	1,06	1,06	1,06	1,07
9	0	-1	0,2	0,01	1,92+88,8	3+597	1,06	1,09	1,11	1,07	1,08	1,10

Результаты были обработаны методом наименьших квадратов, что позволило получить регрессионные уравнения, по которым были построены графические зависимости (рис. 4.6). Из графиков следует, что наиболее агрессивной средой для цементных композитов на активированной и обычной воде затворения являются водные растворы, в которых содержание лимонной кислоты и пероксида водорода составляет соответственно 2,0 и 0,1 моль. Следует также отметить, что композиционные материалы на воде

затворения, обработанной магнитным полем, являются более устойчивыми к воздействию биологически активных сред.

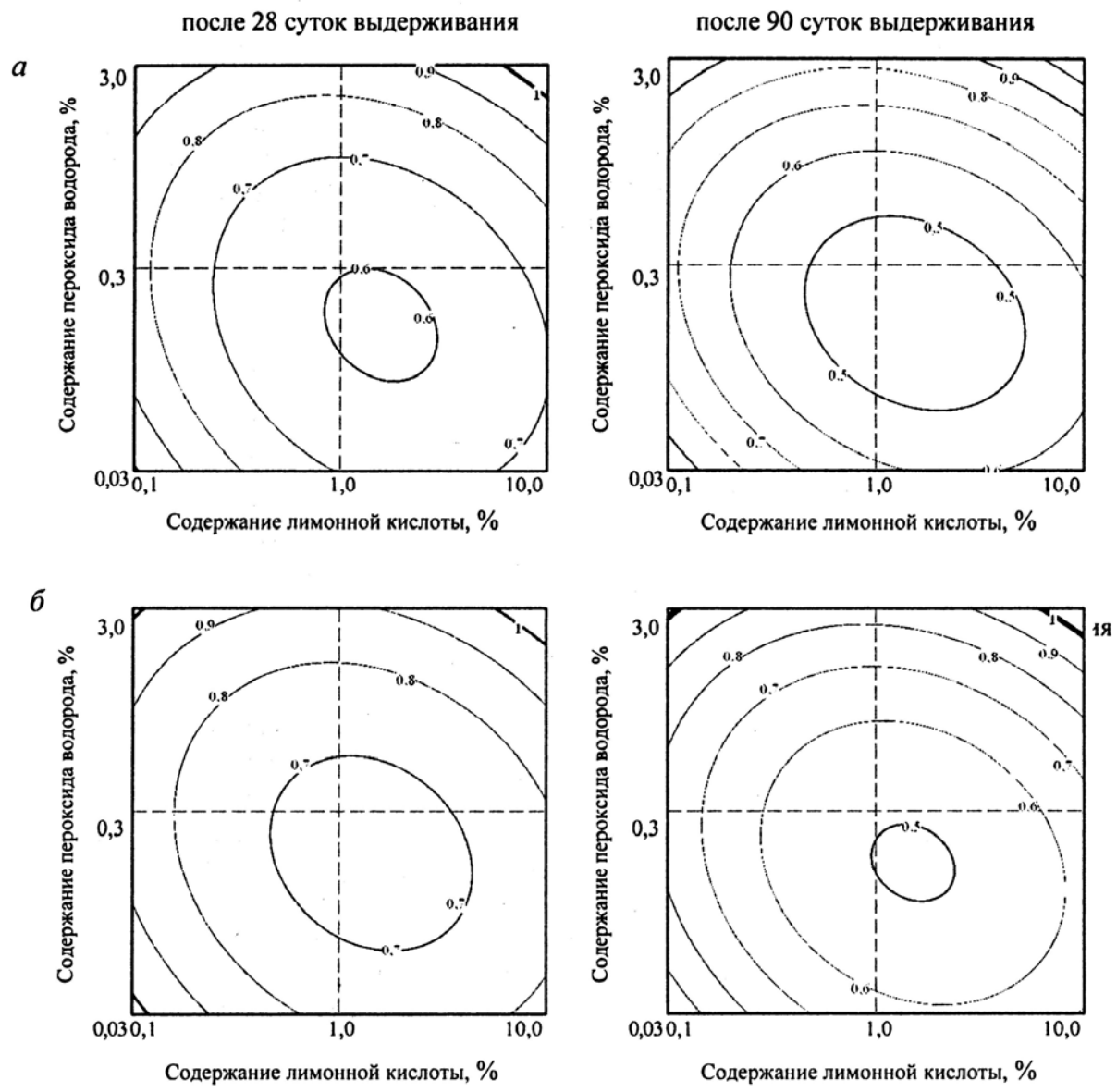


Рис. 4.6. Зависимость изменения коэффициента стойкости в биологически активной среде пементных комpositов на обычной воде (а) и воде, обработанной магнитным полем (б)

4.6. Морозостойкость

Морозостойкость материалов характеризует их способность в водонасыщенном состоянии противостоять воздействию знакопеременных температур. Вода, проникающая в поры материала, при отрицательных температурах замерзает, и за счет увеличения объема создает растягивающие напряжения в структуре материала. К этим напряжениям суммируются напряжения, возникающие от разности коэффициентов температурного расширения составляющих материалов. Таким образом, морозостойкость материалов будет тем выше, чем больше их плотность и водостойкость.

Морозостойкость составов изучалась по ускоренной методике. Рассматривались составы приготовленные на активированной воде при различных методах активации. Количество воды в композициях принималось из условия обеспечения равноподвижности. Результаты испытаний приведены на рис. 4.7.

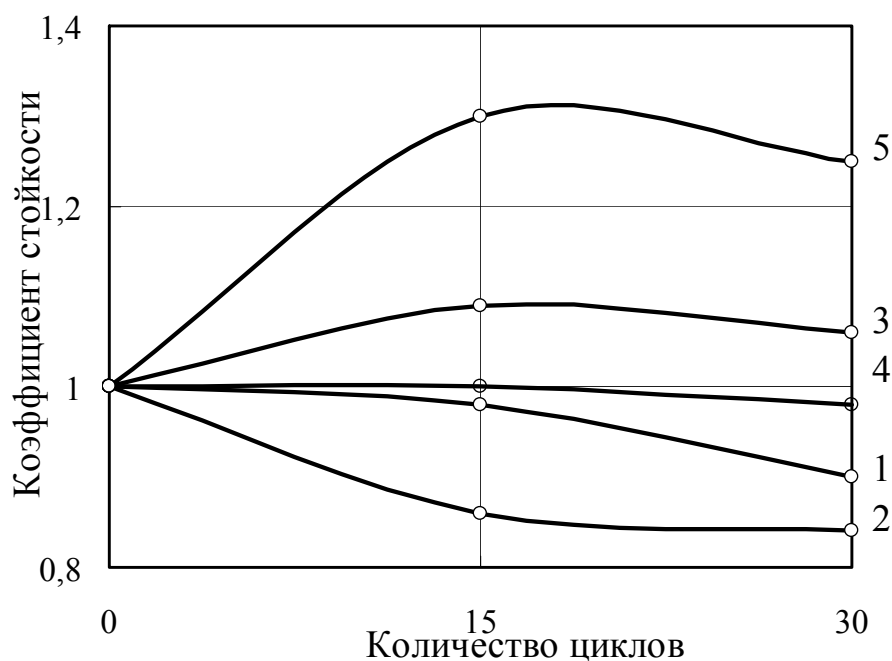


Рис. 4.7. Зависимость изменения коэффициента морозостойкости цементных композитов от количества циклов и типа активации:
1 – О; 2 – М; 3 – ЭБА; 4 – М+ЭБА; 5 – ЭБА+М

Результаты исследований показывают, что оптимальными по морозостойкости являются композиты, для изготовления которых была использована вода затворения, обработанная в электроактиваторе, а также последовательно электрическим током и магнитным полем. У этих материалов после 30 циклов попеременного замораживания и оттаивания коэффициент морозостойкости на 18-40 % больше по сравнению с материалом на обычной воде.

Контрольные вопросы

1. Что показывает анализ результатов рентгеноструктурного исследования цементного камня и цементных композитов на активированной магнитным полем и электрическим током воде затворения?
2. Как зависят сроки схватывания цементного теста от режимов активации воды затворения?
3. Как меняются прочностные характеристики бетонов, изготовленных на основе, активированной в различных режимах, воды затворения?
4. Меняются ли физико-технические свойства растворных смесей и растворов? Как?
5. Как изменяется долговечность цементных композитов полученных с применением магнитно- и электрохимически активированной воды затворения?

Глава 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЕНОБЕТОНОВ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ- И ЭЛЕКТРОМАГНИТНОАКТИВИРОВАННОЙ ВОДЕ ЗАТВОРЕНИЯ И ИХ ОПЫТНОЕ ВНЕДРЕНИЕ

5.1. Исследование свойств цементного камня и структурообразования цементных паст

Структурообразование цементных композитов определяется взаимодействиями, происходящими в контакте жидкой и твердой фаз, что зависит от количественного соотношения цемента и воды, а также количественного содержания, дисперсности и физико-химической активности наполнителей.

Вода является обязательным компонентом цементных композитов и определяет их технологические свойства. В предыдущих главах было представлено влияние электрического тока и магнитного поля на изменение физико-химических свойств воды затворения, а также экспериментально доказано улучшение физико-механических свойств цементных композитов за счет применения активированной воды затворения.

Исследование направлено на изучение структурных изменений, происходящих в цементном камне на основе активированной воды затворения.

Активация питьевой водопроводной воды проводилась путем последовательной обработки электромагнитным полем и электрическим током с применением установки магнитной противонакипной обработки УПОВС2-5.0 «Максмир». Обработка проводилась по трем режимам, шифр которых составлен из буквенного и цифрового обозначения. Буквенное обозначение «Э+М» означает, что природная вода была подвержена совместной последовательной активации электрическим током (электрохимическая активация) и электромагнитным полем в рабочих зазорах аппарата. Цифровое обозначение соответствует выбранному режиму работы аппарата, которое характеризует силу тока (позицию переключателя) в цепи электролизера и обмотке намагничивающих катушек. Тогда, Э+М (1-1) – активированная вода по режиму с плотностью тока $j_{\max} = 5,65$ А/м в камере электрохимической активации и напряженностью электромагнитного поля $H_{\max} = 24$ кА/м в рабочем зазоре камеры электромагнитной активации, Э+М (3-3) $j_{\max} = 22,58$ А/м² и $H_{\max} = 75$ кА/м, Э+М (6-6) – $j_{\max} = 43,55$ А/м² и $H_{\max} = 135$ кА/м соответственно. Электрический ток, подаваемый на электроды и катушки электромагнита, – импульсный.

В ходе выполнения эксперимента был использован портландцемент М500 СЕМ 1-42.5 завода ОАО «Мордовцемент». Были изготовлены образ-

цы-кубики цементного камня размером 2×2×2 см. Водоцементное отношение для всех составов определялось исходя из нормальной густоты цементного теста. Образцы твердели в нормальных условиях в течение 56 суток. В качестве контрольного образца рассматривался цементный камень, изготовленный на необработанной воде. Полученные образцы были измолоты в агатовой ступке агатовым пестиком с ацетоном до тех пор, пока все пробы не проходили через сито с апертурой 90 мкм. Истертые пробы помещались в круглые держатели с верхней загрузкой внутренним диаметром 25,65 мм и глубиной 1,9 мм, изготовленные из специальной стали.

Регистрация дифрактограмм осуществлялась на дифрактометре ARL X'tra (Швейцария) через 3, 12, 28 и 56 суток твердения на $\text{CuK}\alpha_1+2$ излучении в интервале углов $2\sigma = 4-80^\circ$ в пошаговом режиме и временем экспозиции 1 секунда в каждой точке. Во время съемки образец вращался со скоростью 60 оборотов/минуту.

Качественный рентгенофазовый анализ проводился при помощи порошковой базы данных ICDD PDF-2 (2008).

Количественный рентгенофазовый анализ по методу Ритвельда осуществлялся при помощи программного обеспечения Siroquant Sietronics Pty Ltd. В ходе анализа были уточнены параметры решетки, профильные параметры, фон и общая тепловая поправка. Для определения количества аморфной фазы (C-S-H геля) был использован метод внутреннего стандарта с использованием образца SRM 660b (LaB_6). Перенормировка осуществлялась по формуле

$$W_{AMORPH} = 1 - y/x, \quad (5.1)$$

где W_{AMORPH} – массовая доля аморфной фазы в образце; x – исходная концентрация LaB_6 (10 % масс.); y – вычисленное значение концентрации LaB_6 в ходе уточнения по методу Ритвельда.

В ходе качественного анализа дифрактограмм было установлено, что в составе всех изученных образцов цементного камня присутствуют следующие минералы:

- $\text{C}_3\text{S}(\text{Ca}_3\text{SiO}_5)$ с $d = [3.044; \dots 2.784; \dots; 2.617; 2.191; \dots; \dots 1.77; 1.629; \dots]$;
- $\text{C}_2\text{S}(\text{Ca}_2\text{SiO}_4)$ с $d = [\dots 2.886; \dots 2.784; 2.755; \dots 2.617; \dots 2.191 \dots]$;
- $\text{C}_3\text{A}(\text{Ca}_{2.96}\text{Na}_{0.08}\text{Al}_2\text{O}_6)$ с $d = [2,702; \dots 2.206; \dots; 1.912; \dots 1.3510 \dots]$;
- $\text{C}_4\text{AF}(\text{Ca}_2\text{Fe}_{0.28}\text{Al}_{1.72}\text{O}_5)$ с $d = [7.321; \dots 2.65; \dots 2.058; \dots 1.923 \dots]$;
- $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (этtringит) с $d = [9.733; \dots ; 5.619; 3.872; \dots 3.49; \dots]$;
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (портландит) с $d = [4.944; 3.04; 2.635; 1.927; 1.8; 1.69 \dots]$.

Также во всех пробах присутствует SiO_2 (а-Кварц) с $d = [4.261; 3.348; 2.459; 2.283; \dots; 2.13; \dots; 1.819; 1.543; \dots]$, концентрация которого находится в

интервале 1-3 % масс, в зависимости от образца. Далее данная фаза не учитывалась в рамках количественного рентгенофазового анализа.

Результаты количественного рентгенофазового анализа цементного камня (табл. 5.1) показали, что для цементов, затворенных активированной водой, в первые сутки твердения происходит уменьшение количества фаз всех клинкерных минералов по сравнению с контрольным составом. Как следствие, количество портландита и гидросиликатов кальция увеличивается. Данный процесс можно объяснить действием электрического тока и магнитного поля на воду затворения. При активации воды, растворенные в ней соли жесткости переходят в иное физическое состояние – мелкодисперсный шлам, который образует дополнительные центры кристаллизации, интенсифицирующие процессы растворения и гидратации цемента.

Т а б л и ц а 5 . 1

Результаты количественного рентгенофазового анализа

Режим активации	Концентрации фаз, % масс.						
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Портландит	Этtringит	Аморфная фаза (C-S-H)
3 суток твердения							
«0»	22,2	11,5	2,5	10,9	8	3,7	41,2
Э+М (1-1)	20,8	11,30	1,90	10,10	8,80	3,60	43,50
Э+М (3-3)	18,8	11,40	2,10	9,80	9,00	3,70	45,20
Э+М (6-6)	17,6	11,30	2,10	9,60	9,20	3,70	46,50
12 суток твердения							
«0»	10,5	9,4	0,6	8,9	15,3	3,2	52,1
Э+М (1-1)	9,5	9,10	0,50	8,50	16,10	3,10	53,20
Э+М (3-3)	8,8	9,20	0,50	8,30	16,50	3,20	53,50
Э+М (6-6)	8,2	9,20	0,60	8,30	16,50	3,20	54,00
28 суток твердения							
«0»	8,5	8,5	0	7,1	14,2	3,2	58,5
Э+М (1-1)	8,2	8,50	0	7,00	14,10	3,20	59,00
Э+М (3-3)	7,8	8,40	0	6,90	14,00	3,10	59,80
Э+М (6-6)	7,4	8,60	0	6,90	14,30	3,20	59,60
56 суток твердения							
«0»	7,8	7,1	0	6,2	13,5	3,1	62,3
Э+М (1-1)	7,2	7,30	0	6,10	13,50	3,20	62,70
Э+М (3-3)	6,6	7,20	0	6,00	13,60	3,10	63,50
Э+М (6-6)	6,5	7,30	0	6,10	13,40	3,20	63,50

Количественный анализ дифрактограмм образцов цементного камня через 28 и 56 суток твердения, также свидетельствует об уменьшении количества C₃S в образцах на основе воды, обработанной магнитным полем и электрическим током, что свидетельствует о большей степени гидратации данных образцов.

Интенсивное увеличение гидроксида и гидросиликатов кальция в цементном камне на активированной воде затворения замедляется к 28 суткам твердения, что еще раз подтверждает большее влияние внешних условий на структурообразование цементных материалов в более поздние сроки, по сравнению с водой затворения на начальных этапах твердения.

В образцах, изготовленных на активированной воде затворения, наблюдается интенсификация перехода C_3A в раствор, что свидетельствует о снижении вероятности образования этtringита на поздних этапах твердения.

Применение в цементных композитах воды затворения, обработанной электрическим током и магнитным полем, позволяет интенсифицировать процессы растворения и гидратации цемента, увеличить содержание гидросиликатов кальция и, как следствие, повысить прочность цементных композитов.

5.2. Морозостойкость и стойкость цементного камня к воздействию агрессивных сред

Морозостойкость характеризует способность материалов в водонасыщенном состоянии противостоять воздействию знакопеременных температур. Вода, проникающая в поры материала, при отрицательных температурах замерзает, и за счет увеличения объема создает растягивающие напряжения в структуре материала. К этим напряжениям суммируются напряжения, возникающие от разности коэффициентов температурного расширения составляющих материалов. Таким образом, морозостойкость материалов будет тем выше, чем больше их плотность и водостойкость.

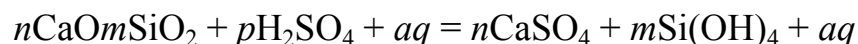
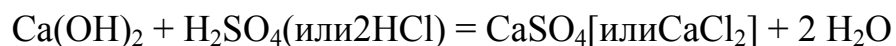
Морозостойкость составов нами изучалась по ускоренной методике. Рассматривались составы, приготовленные на активированной воде с применением различных методов активации. Использовались следующие виды воды: 1) природноминерализованная не обработанная (О); 2) природная, обработанная электромагнитным полем с $H_{\max} = 150$ кА/м по режиму (М); 3) природная, обработанная в камере электрохимической активации с $j_{\max} = 43,55$ А/м² по режиму (ЭбА); 4) природная, обработанная последовательно электромагнитным полем с $H_{\max} = 150$ кА/м и электрическим током с $j_{\max} = 43,55$ А/м² по режиму (М+ЭбА); 5) природная, обработанная последовательно в камере электрохимической активации с $j_{\max} = 43,55$ А/м и в камере электромагнитной активации с $H_{\max} = 150$ кА/м по режиму (ЭбА+М). Количество воды в композициях принималось из условия обеспечения равноподвижности. Результаты испытаний приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Результаты испытаний на морозостойкость цементных композитов
на активированной воде затворения

Режим активации	Коэффициент морозостойкости при количестве циклов испытаний	
	15	30
«0»	0,97	0,90
М	0,87	0,85
Э6А	1,09	1,06
М+Э6А	1,00	0,98
Э6А+М	1,30	1,25

Результаты оптимальными по морозостойкости исследований показывают, что являются композиты, для изготовления которых была использована вода затворения, обработанная в электроактиваторе, а также последовательно Действие водных растворов кислот на композиционные материалы определяется степенью диссоциации и активностью. С этими величинами связывают температуру кипения раствора, парциальное давление паров, электропроводность и т.д. В зависимости от того, насколько молекулы воды и электролита могут испаряться из раствора, их классифицируют на летучие и нелетучие. Разная работа выхода молекул летучих и нелетучих электролитов приводит к различию их проникающей способности. При действии кислоты цементный камень разрушается, причем продукты коррозии частично растворяются, а другая часть остается на месте реакции. В зависимости от растворимости продуктов реакции изменяется и скорость коррозионного процесса. Последовательность реакций может быть схематически выражена следующими формулами:



С целью получения показателей стойкости цементных композитов при действии водных растворов кислот в качестве агрессивной среды использовался раствор серной кислоты 2 % концентрации. Испытывались равноподвижные цементные композиции. В качестве воды затворения использовалась вода: 1) природноминерализованная не обработанная (О); 2) природная, обработанная электромагнитным полем с $H_{\max}=150$ кА/м по режиму (М); 3) природная, обработанная в камере электрохимической активации с $j_{\max}=43,55$ А/м по режиму (Э6А); 4) природная, обработанная последовательно электромагнитным полем с $H_{\max}=150$ кА/м и электрическим током с $j_{\max}=43,55$ А/м по режиму (М+Э6А); 5) природная, обработанная последовательно в камере электрохимической активации с $j_{\max}=43,55$ А/м и в камере электромагнитной активации с $H_{\max}=150$ кА/м по

режиму (ЭБА+М). Графические зависимости, полученные в результате исследования, приведены на рис. 5.1.

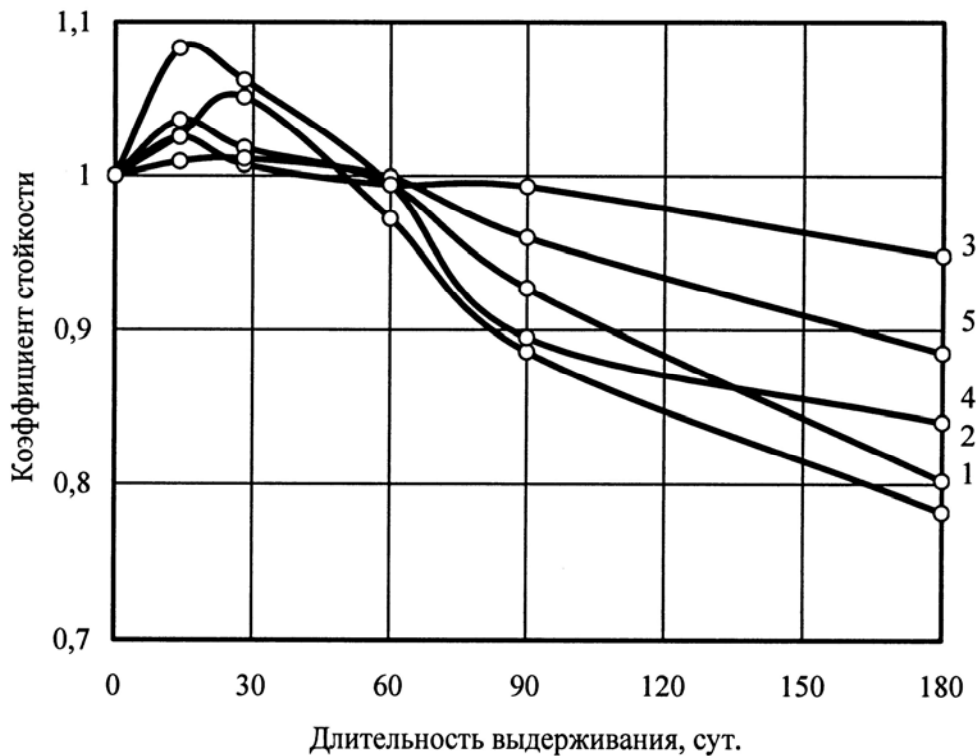


Рис. 5.1. Зависимость изменения коэффициента стойкости цементных композитов от длительности выдерживания в 2 % растворе серной кислоты и типа активации:

1 – обычная вода: 2 – вода, обработанная магнитным полем: 3 – вода, обработанная электрическим током: 4 – вода, обработанная совместным действием магнитного поля и электрического тока: 5 – вода, обработанная совместным действием электрического тока и магнитного поля

Из приведенного графика видно, что все композитные материалы, изготовленные с применением активированной воды затворения, являются более устойчивыми в водном растворе серной кислоты, чем композиты на обычной воде. Коэффициент химической стойкости данных составов в 1,1...1,3 раза выше, чем у составов на обычной воде затворения. Это связано видимо, прежде всего, с более высокой пластичностью материалов, приготовленных на магнитно- и электрохимически активированной воде затворения.

Известно, что бетон под воздействием минеральных масел и нефтепродуктов значительно снижает свою прочность. Механизмы данных явлений следующие. Поверхностно-активные вещества, содержащиеся почти во всех минеральных маслах и некоторых нефтепродуктах, попадая в микродефекты бетона, вызывают адсорбционное понижение его прочности, и, кроме того, оказывают расклинивающее воздействие, что в свою очередь снижает прочность бетона. При этом наиболее отрицательное влияние

оказывается на контактную зону растворной части бетона с крупным заполнителем, а также на контактную зону цементного камня и мелкого заполнителя. В случае воздействия отработанных минеральных масел происходит химический процесс реагирования цементного камня со слабыми кислотами. В этой связи были проведены исследования влияния отработанного минерального масла на данные композиционные материалы, результаты которых представлены на рис. 5.2.

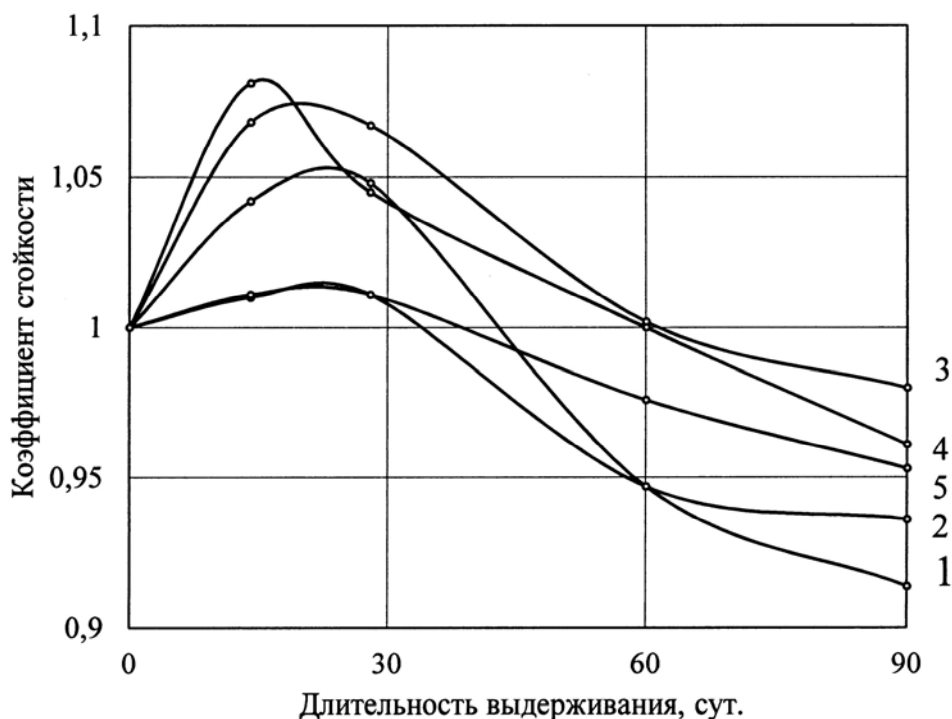


Рис. 5.2. Зависимость изменения коэффициента стойкости цементных композитов от длительности выдерживания в отработанном минеральном масле и типа активации:

- 1 – обычная вода; 2 – вода, обработанная магнитным полем;
- 3 – вода, обработанная электрическим током; 4 – вода, обработанная совместным действием магнитного поля и электрического тока; 5 – вода, обработанная совместным действием электрического тока и магнитного поля

Из приведенных данных следует, что в течение первых 14 суток при выдерживании в среде происходит повышение прочности композиционных материалов, преобладают процессы структурообразования над процессами деструкции, в дальнейшем наблюдается постепенное снижение прочности и преобладание коррозионного процесса. Вместе с тем композиционные материалы, изготовленные с применением активированной воды затвердения, являются более устойчивыми к воздействию минерального масла, чем композиты на обычной воде – коэффициент химической стойкости данных составов на 5-10 % выше.

5.3. Исследование свойств пенобетонных смесей и пенобетонов на активированной воде затвердения. Исследований стойкости пены в цементном тесте

Выбор пенообразователя в известной мере обуславливает как технологию производства пенобетона, так и технические и эксплуатационные характеристики получаемой продукции. Различные свойства пены по-разному влияют на структурообразование и твердение пенобетонной массы, отражаются на последующих эксплуатационных характеристиках зданий и сооружений, построенных из пенобетона.

Для оценки качества пенообразующих растворов и приготовленных из них пен в различных отраслях промышленности применяют разные критерии. Это может быть и абсолютный объем получаемой пены с единицы пенообразователя (очистка котловых вод), и время живучести пены (кулинария), и несущая способность (флотация), и вязкость (пылеподавление), и стойкость к тепловому воздействию (пожаротушение), и смачивающая способность (очистка поверхностей), и время сохранения эффективного пенообразования (аэрозольные пены) и т.д.

До настоящего времени нет универсального подхода к оценке эффективности того или иного пенообразователя. Для каждого конкретного случая важны свои критерии оценки, свои характеристики, порой взаимоисключающие.

Для производства пенобетонов наиболее важны следующие параметры пены: кратность (отношение первоначального объема пены к объему раствора пенообразователя, затраченного на ее получение); стабильность (время распада единицы объема пены за единицу времени); дисперсность (величина, характеризующая средний размер пузырьков и их распределение в объеме пены); плотность (соотношение жидкой и газовой фаз); структурно-механические свойства (способность определенное время сохранять первоначальную форму); несущая способность (способность пузырьков пены без разрушения удерживать на своей поверхности определенное количество твердых части); влияние на изменение пластической вязкости ячеисто-бетонной композиции; гидрофобизация или гидрофилизация внутреннего порового пространства ячеистого бетона; влияние компонентов пенообразователя на гидратацию цемента; совместимость пены с другими компонентами, применяемыми для изготовления пенобетона (пластификаторы, ускорители, газы выделяющие и гидрофобизирующие добавки и т.д.).

Чистые жидкости моносостава не способны к образованию устойчивой пены. Для этого в жидкой фазе, кроме растворителя, должен присутствовать специальный поверхностно-активный компонент (пенообразователь), способный адсорбироваться на межфазной поверхности «раствор-воздух». Как уже было сказано в обзорной главе по способности создавать

устойчивые пены пенообразователи можно разделить на два типа. Пенообразователи первого типа, относящиеся к соединениям (низшие спирты, кислоты, анилин, креозоты), которые в объеме раствора и в адсорбционном слое находятся в молекулярно-дисперсном состоянии. Пены из растворов таких пенообразователей распадаются по мере истечения меж- пленочной жидкости. Их стабильность увеличивается с повышением концентрации пенообразователя, достигая максимального значения до насыщения адсорбционного слоя, а затем снижается почти до нуля. Пенообразователи второго типа – соединения (омыленные жирные, смоляные, нафтеновые и нефтяные кислоты – мыла, синтетические ПАВ) образуют в воде коллоидные системы, пены из которых обладают достаточно высокой устойчивостью. Истечение межпленочной жидкости в таких метастабильных пенах в определенный момент прекращается, а пенный каркас может сохраняться длительное время при отсутствии разрушающего действия внешних факторов (вибрация, испарение, пыль и т.д.). Такие системы обладают потенциальным энергетическим барьером, противодействующим разрушению пены и обеспечивающим системе состояние определенного равновесия.

Стабилизация пены из двухкомпонентных растворов (растворитель+ПАВ) обуславливается рядом факторов: устойчивостью к вытеканию жидкости (синерезису), изменением дисперсного состава пены и уменьшением ее общего объема. Именно измерениями этих параметров оценивают качественные характеристики пены. В большинстве случаев, таким образом, исчерпывающе характеризуется и прогнозируется состояние пены. В большинстве случаев подобная методика, слепо перенесенная из соответствующих разделов коллоидной химии на реальные технологии, оказывается недостаточной, а то и вовсе ошибочной, способной привести к неправильному поведению пены в реальной системе. В частности, при производстве пенобетона следует обязательно учитывать то, что проблемы устойчивости пены в данном приложении следует рассматривать не по отношению к двухкомпонентным системам (вода+ПАВ), а к многокомпонентным.

К компонентам, влияющим на стабильность пены в пенобетоне, в первом приближении следует отнести следующие исходные вещества: вода – растворитель; ПАВ – пенообразователь; стабилизатор пенообразования; твердая фаза (цемент и наполнители). В реальном производственном цикле эти четыре основных компонента могут пополниться и еще несколькими, а именно: ПАВ – пластификатор цементной суспензии; водный раствор электролита – ускоритель твердения и (или) схватывания; заполнитель со значительным электрокинетическим потенциалом (гидравлические добавки в цементе или вводимые индивидуально – трепел, диатомит, зола унос и т.д.).

В процессе гидратации цемента (химического взаимодействия с водой) образуются новые соединения, которые, в свою очередь, также способны

взаимодействовать со всеми остальными компонентами системы и таким опосредованным способом оказывать влияние на стабильность пены.

Необходимо обязательно учитывать и тот факт, что получение пенобетонной массы – процесс динамический. Помимо обеспечения стабильности и устойчивости пены на стадии ее смешения с цементным раствором требуется также обеспечить равномерность распределения этой пены. Разумеется, все эти многофакторные воздействия на стабильность и устойчивость пены в составе пенобетона практически невозможно учесть теоретически – обязательно потребуется проверить теорию практикой, путем постановки серии бетоноведческих экспериментов. Но для понимания сущности протекания многофакторных процессов в сложных пенных и пеноминеральных системах можно, по крайней мере, попытаться разложить общие функциональные зависимости на отдельные составляющие – элементарные акты. Такой подход не способен объяснить и спрогнозировать конечный результат, но он позволяет выявить определенные закономерности, с учетом которых уже на стадии бетоноведческого эксперимента можно будет достаточно точно откорректировать конечный результат.

Кратность пены пенообразователя Ареком-4 и Esaron 1812 определяют следующим образом. В начале готовим 3 %-й раствор пенообразователя в дистиллированной воде и с помощью пикнометра определяют плотность этого раствора. Потом 80 мл 3 %-го раствора пенообразователя помещали в цилиндрическую емкость объемом 1000 мл. С помощью дисковой перфорированной мешалки диаметром 80 мм, вращающейся с частотой 1280 об/мин, в течение 1 минуты взбивают пену. При этом осуществляли непрерывное периодическое перемещение диска мешалки по высоте емкости от дна до самого верха. Затем полученную пену с помощью металлического шпателя быстро, аккуратно и без пропусков переносят в стеклянный стакан емкостью 300-400 мл таким образом, чтобы пена заполнила весь объем стакана.

В качестве растворителя пенообразователей использовалась вода не активированная, а также активированная по режимам, приведенным в табл. 5.3.

Т а б л и ц а 5 . 3

№ п\п	Тип режима	Сила тока в проводнике намагничивающих катушек, А	Сила тока в рабочем зазоре электродов, А
1	1-1	5	0,5
2	1-3	5	0,5
3	1-6	5	0,5
4	3-1	10	3
5	3-3	10	3
6	3-6	10	3
7	6-1	16	5
8	6-3	16	5
9	6-6	16	5

Результаты испытаний определения кратности пены пенообразователя Ареком-4 и Esaron 1812 с применением активированной воды приведены на рис. 5.3.

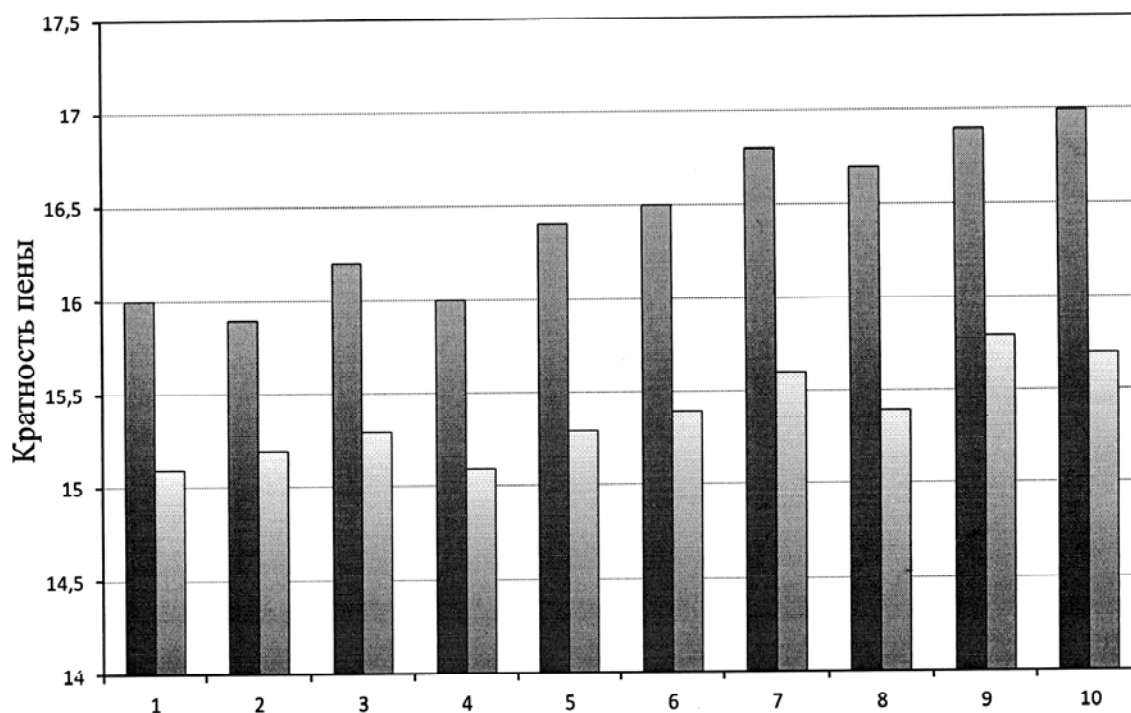


Рис 5.3. Изменение кратности пены пенообразователя Ареком-4(И) и Esaron 1812(D) от режима активации воды:

- 1) вода, не активированная; 2) вода активированная по режиму 1-1;
- 3) то же, 1-3; 4) то же, 1-6; 5) то же, 3-1; 6) то же, 3-3; 7) то же, 3-6;
- 8) то же, 6-1; 9) то же, 6-3; 10) то же, 6-6

Из рисунка следует, что с увеличением тока в проводнике намагничивающих катушек и в рабочем зазоре электродов кратность пены возрастает.

Устойчивость пены определяли следующим образом: полученной по предыдущему способу пеной кратностью 10 ± 1 быстро без пропусков наполняют используемый в предыдущей методике стакан и с этого момента начинают отсчет времени. Через 60 минут вновь определяют высоту пены от дна стакана до ее верхнего края. Высота пены через 60 минут, выраженная в процентах от первоначальной высоты пены, и являлось устойчивостью пены.

Результаты испытаний определения устойчивости пены пенообразователя Ареком-4 и Esaron 1812 с применением активированной воды приведены на рис. 5.4.

Из рисунка следует, что с увеличением тока в проводнике намагничивающих катушек и в рабочем зазоре электродов устойчивость пены с применением обоих видов пенообразователей возрастает.

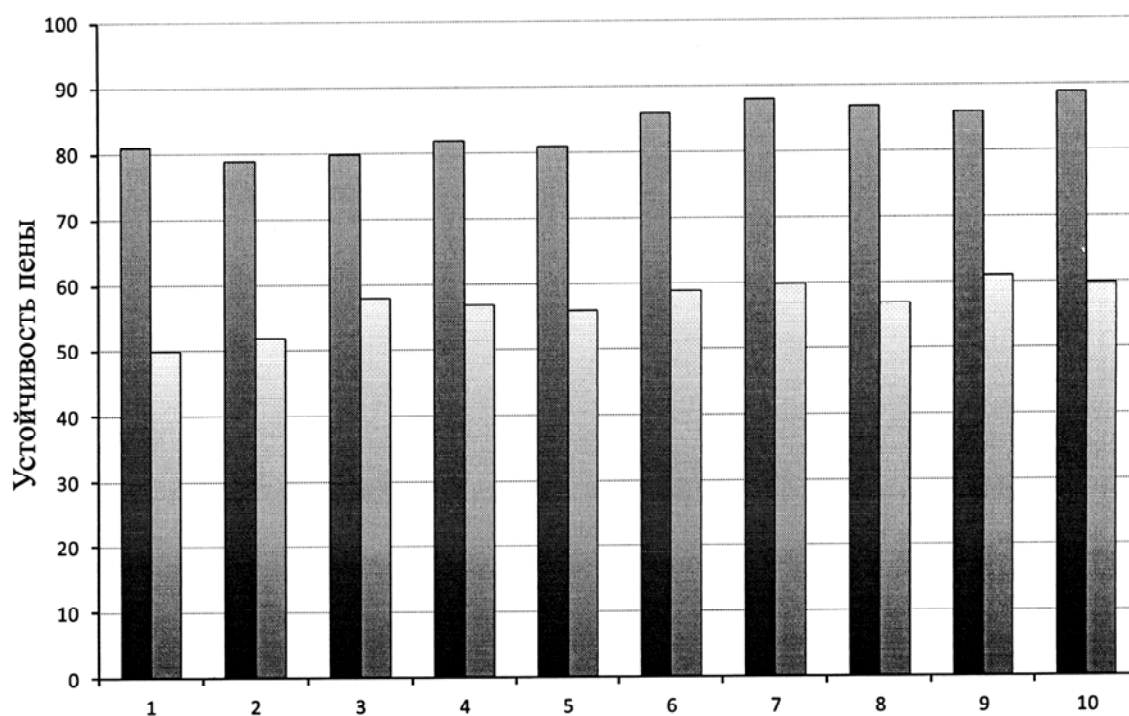


Рис 5.4. Изменение устойчивости пены пенообразователя Арком-4(И) и Esapon 1812(D) от режима активации воды:

- 1) вода не активированная; 2) вода активированная по режиму 1-1;
 3) то же, 1-3; 4) то же, 1-6; 5) то же, 3-1; 6) то же, 3-3; 7) то же, 3-6;
 8) то же, 6-1; 9) то же, 6-3; 10) то же, 6-6

5.4. Исследование прочности пенобетонов

Получение эффективного теплоизоляционного материала с малой плотностью (менее 500 кг/м³) и низкой теплопроводностью остается одной из основных задач в производстве пенобетона. Для ее выполнения необходимо особое внимание уделять технологии изготовления этого материала, в частности, выбору типа пенообразователя, подбору водотвердого отношения, качеству цемента. Модификация воды затворения, несомненно, повлияет на свойства материала ячеистой структуры.

Из рисунка видно, что применение активированной воды затворения способствует повышению прочностных показателей композитов. Вода, обработанная совместным воздействием электрического тока и магнитного поля, позволяет увеличить прочность на сжатие пенобетонов на пенообразователе Арком- 4 до 90 %, а на пенообразователе Esapon 1812 до 18 %.

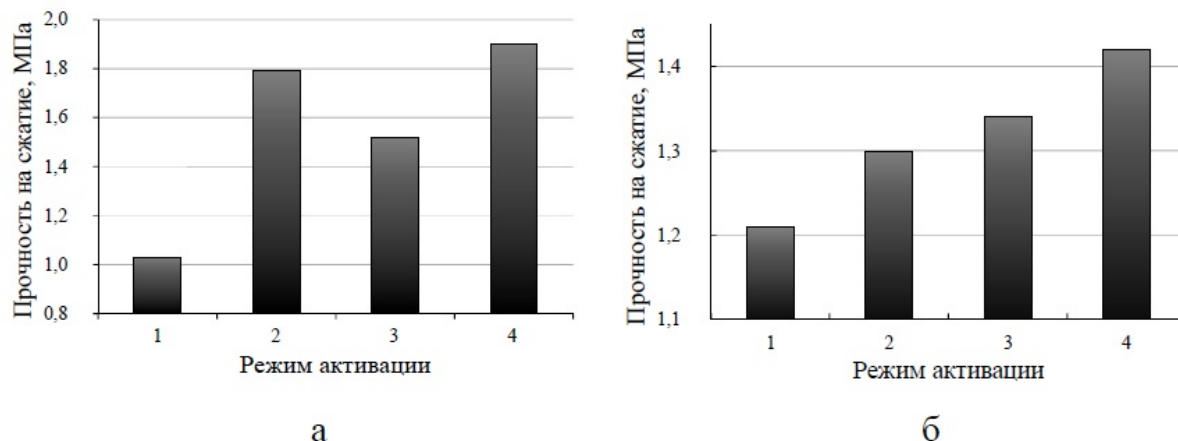


Рис. 5.5. Зависимость изменения прочности на сжатие пенобетонов с применением пенообразователя Анеком-4 (а) и Eсанон 1812 (б) от типа активированной воды затвердения:

1 – вода не активированная; 2 – то же, обработанная магнитным полем; 3 – то же, обработанная электрическим током; 4 – то же, обработанная совместным воздействием электрического тока и магнитного поля

5.5. Исследование армированных пенобетонов

Наряду с большим многообразием материалов и изделий ячеистой структуры особый интерес в изучении занимают армированные пенобетоны. Несмотря на то, что пенобетоны имеют ряд положительных качеств – сопротивление растяжению не является одним из них, что несомненно обуславливает использование армирования. Исходя из этого, изучение поведения арматурной стали, а именно ее коррозионной стойкости, в пенобетонах является актуальной задачей.

Исследование коррозионной стойкости арматуры проводили с использованием активированной воды затвердения в присутствии пластифицирующих добавок и наполнителей различной природы.

Так, электрохимический потенциал свободной от коррозии арматурной стали в «О» воде находится в области отрицательных значений и незначителен по своей величине ($\varphi = -0,2$ В). При сдвиге потенциала в положительную область наблюдается тенденция к заметному торможению анодного процесса. На участке $\varphi = -0,2 \div -0,06$ анодной поляризационной кривой (АПК) регистрируется Тафелевская зависимость перенапряжения анодного процесса от плотности тока с угловым коэффициентом $\beta = \text{tga} = 0,155$ (рис. 5.6, кривая 1).

Добавление к воде белой сажи, с соответствующей электромагнитной обработкой, не нарушает закономерности в анодном поведении стали. С увеличением потенциала анодной поляризации, при режиме электромагнитной обработки Э-М (б-б), имеет место возрастания токов растворения (рис.5.6, а).

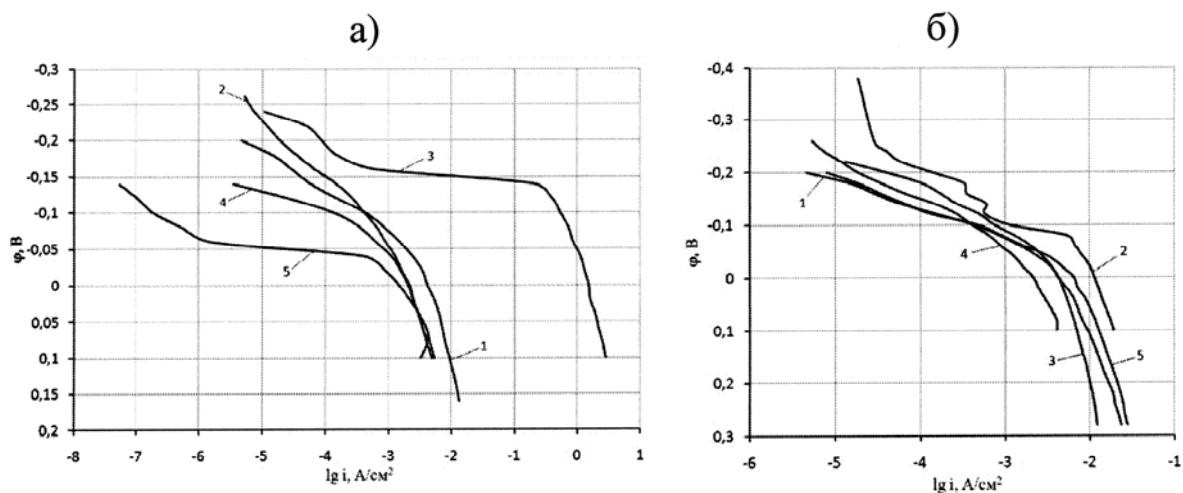


Рис. 5.6. Анодные поляризационные кривые для стали в присутствии добавки «белая сажа» (а), «тальк» (б):
 1 – не актив. без добавки; 2 – не актив. с добавкой;
 3 – актив, по режиму Э+М (1-1) с добавкой; 4 – актив, по режиму Э+М (3-3) с добавкой; 5 – актив, по режиму Э+М (6-6) с добавкой

Добавка талька к воде не вносит существенных изменений в электрохимические характеристики арматурной стали, но вместе с тем наблюдается небольшой сдвиг потенциала в отрицательную область и повышение токов растворения по сравнению с водой без добавки. Предлогарифмический коэффициент в уравнении Тафеля с тальком равен 0,875. Следовательно, добавка замедляет анодный процесс растворения начиная с величины потенциала свободной коррозии, равного -0,19В до +0,25В (рис. 5.6, б, кривая 1). Однако введение мела в качестве наполнителя, также как талька, не вносит существенных изменений в электрохимические характеристики арматурной стали (рис. 5.7). Добавка 0,5 % каолина к воде с аналогичной электромагнитной обработкой изменяет электрохимические характеристики стали. В частности, по сравнению с добавкой талька увеличиваются токи растворения на протяжении всей области анодной поляризации, примерно на порядок. Потенциал свободной коррозии смещается в более отрицательную область ($\text{ср} = -0,8 \text{ В}$), для воды с электромагнитной обработкой по режиму Э+М (6-6) (рис. 5.7). Значительны в данном случае и токи растворения добавок (каолин – тальк) подчиняются общей закономерности: повышение соотношения электрический ток – магнитное поле активирует анодное растворение арматурной стали в растворе.

Результаты эксперимента анодного поведения арматурной стали показали, что изучаемые добавки в зависимости от их химического состава оказывают различное агрессивное влияние на сталь. Вероятно, электрохимические характеристики, полученные в процессе анодной поляризации стали в воде с добавками зависят так же от электромагнитной обработки, которая в свою очередь вносит изменения в электрические свойства воды, изменяя ее окислительно-восстановительный потенциал.

Также изучены электрохимические потенциалы свободной коррозии арматурной стали для 9 типов активированной воды затворения после последовательной обработки электрическим током и магнитным полем в присутствии различных пластификаторов: Melflux 1645, Melment F10, Mecellose 2070.

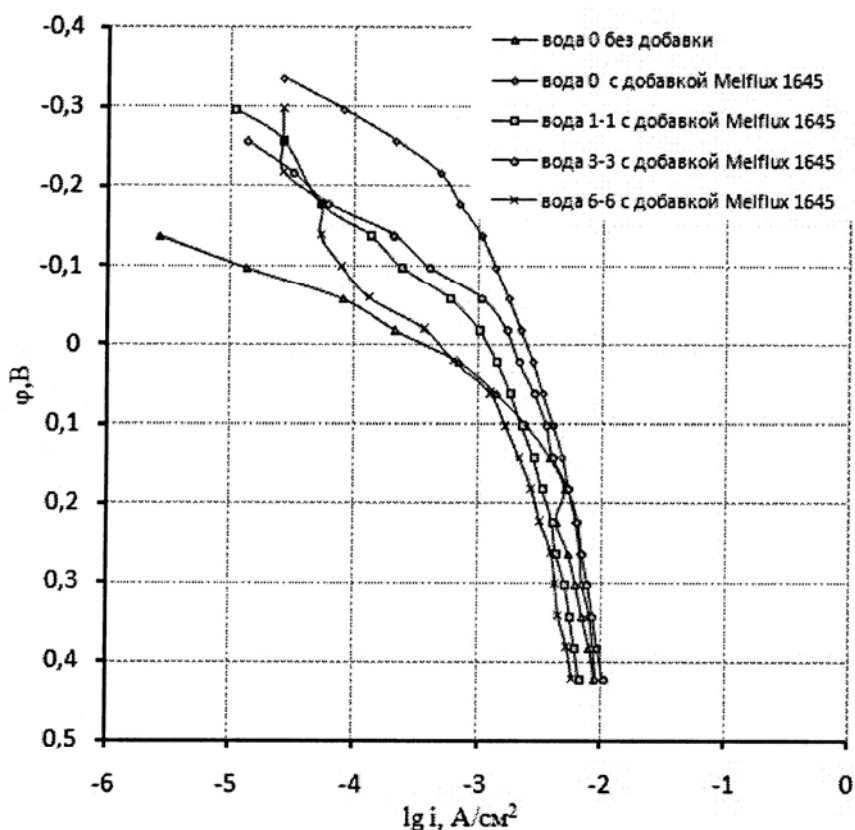


Рис. 5.7. Анодные поляризационные кривые для воды в присутствии добавки Melflux 1645.

Электрохимический потенциал свободной коррозии арматурной стали (Ст. 85) в «О» воде находится в области отрицательных значений и не значителен по своей величине ($\varphi = 0,2$ В). Рассмотрение катодного поведения арматурной стали (Ст. 85) в воде с добавлением пластификаторов электромагнитной обработкой приводит к общему выводу: добавка активирует анодный процесс, на что указывает её электрические характеристики (потенциал свободной коррозии, угол наклона участка Тафилевских прямых, токи разведения). Что касается воды без добавки, здесь видны существенные отличия от вышеуказанных систем H_2O – пластифицирующая добавка (с обработкой и без обработки). Потенциал свободной коррозии ($\varphi_{св.к.}$) смещен на несколько порядков к менее отрицательным значениям, токи разведения (j_a) от $\varphi_{св.к.} \sim -0,3$ до $0,06$ В имеют более низкие значения, угол наклона (ν) значительно меньше стали в других системах. Добавка к H_2O Melflux 1645 приводит к очевидным изменениям электрохимических

характеристик стали ст.80, (рис. 5.7, «О» с доб.). Здесь наблюдается и самые большие токи разведения во всем интервале анодной поляризации. Вода с той же добавкой и электромагнитной обработкой по режиму Э+М (6-6) (рис. 5.7, «6-6» с доб.) сдвигает $\varphi_{св.к.}$ к менее отрицательным значениям. От $\varphi_{св.к.}$ до $\varphi = -0,2В$ наблюдается аномальный ход кривой (рис. 5.7, «1-1» с доб.) растворение протекает из пассивного состояния. Токи растворения намного меньше по сравнению с необработанной водой. Возможно, электрообработка влияет не только на деформацию структуры воды но и на добавку, вызывая своими действиями образования вторичных продуктов окисления или добавка вызывает ингибирующий эффект (рис. 5.7, «1-1» с доб.). Токи растворения уменьшаются во всем интервале потенциалов анодной поляризации стали при данном соотношении системы и электромагнитной обработки.

Если придерживаться вышеуказанного предположения об ингибирующей роли добавки и определенному влиянию электрического тока, то можно ожидать явную закономерность: H_2O – добавка пластификатора Melflux 1645 с электромагнитной обработкой по режиму Э+М (6-6) токи растворения еще более уменьшаются. Как показывает угол наклона на участке прямой Тафеля ($\varphi = -0,3 + -0,26В$) имеет большое значение, свидетельствующие об увеличении поляризации анодного процесса в данном интервале потенциалов (рис. 5.7, «6- 6» с доб.).

Соотношение системы H_2O – добавка пластификатора Melflux 1645 и электромагнитной обработки по режиму Э+М (6-6) несколько ухудшают электрохимические характеристики стали (Ст. 80). Токи растворения значительнее, хотя угол наклона почти не меняется, еще раз свидетельствующие о роли добавки в анодном процессе. Специфика катодной добавки вносит свои особенности в изменении анодного поведения материала (рис. 5.7). Кроме того электрохимические характеристики металла изменяются в зависимости от соотношения системы H_2O – добавка, а так же от электромагнитной обработки.

Как видно из рис. 5.8 (а), кривые (3-1, 3-3, 3-6) существенно не отличаются по характеру хода поляризационных кривых. Закономерность от соотношений 3:1; 3:3; 3:6 не различима, а может быть и противоречива.

При соотношении 3:6 от $\varphi_{св.к.} = -0,26$ до $0,1 В$ наблюдаются малые токи поляризации. С увеличением потенциала сталь активируется. Токи активации достигают значительных величин, особенно при $\varphi > 0,3 В$ малоразличимы при положительных потенциалах. Наиболее высокие токи растворения при соотношении Э-М (1:1) (рис. 5.8, в). Наиболее отрицателен $\varphi_{св.к.}$ металла в растворе при соотношении Э-М (1:6) и менее при Э-М (1:1). Во всех случаях наблюдаются Тафелевские участки прямых с одинаковым углом наклона.

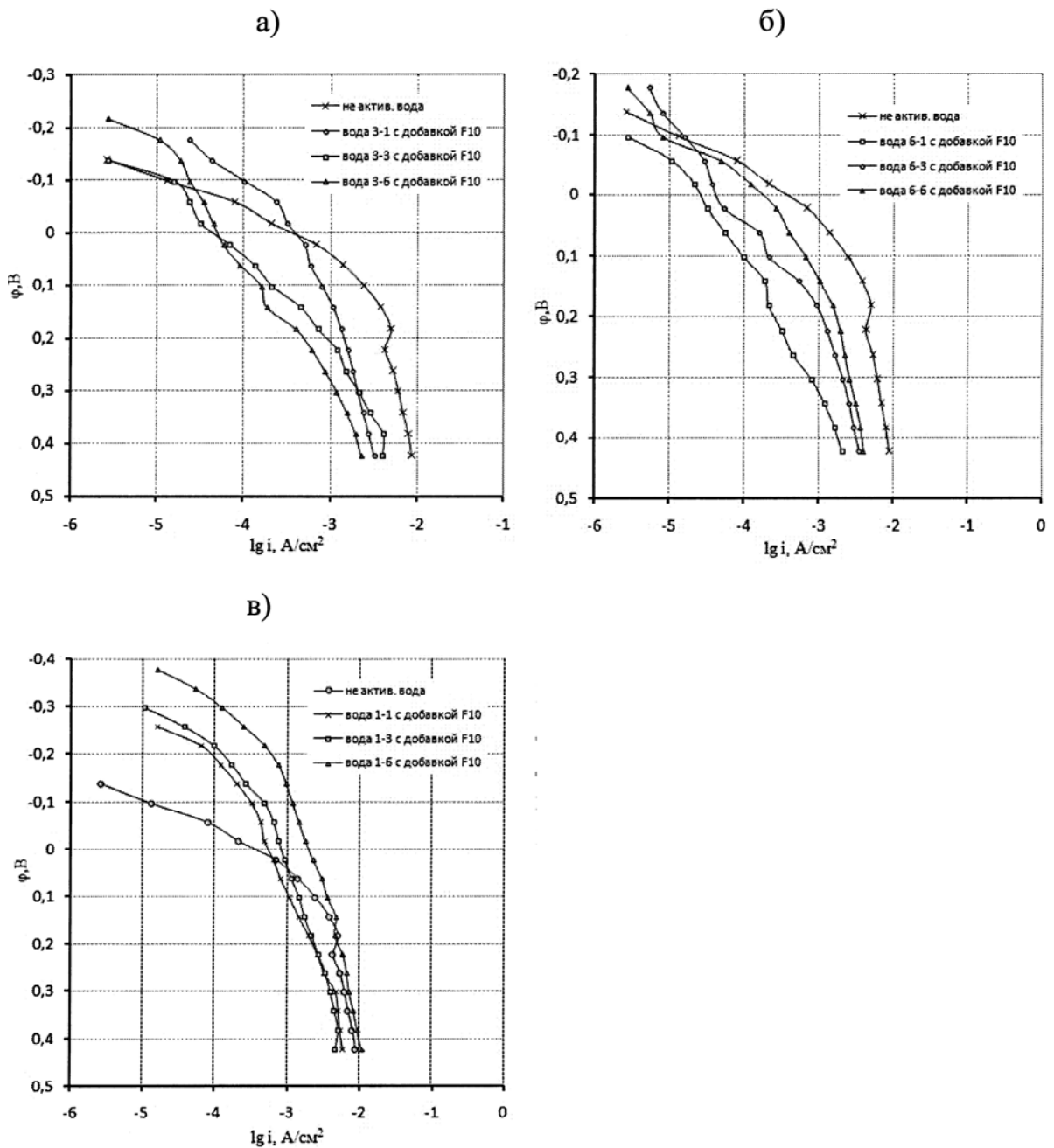


Рис. 5.8. Анодные поляризационные кривые для неактивированной воды в присутствии добавки Melment F10 и активированной в присутствии той же добавки по режимам: 3-1,3-3,3-6 (а); 6-1, 6-3, 6-6 (б); 1-1, 1-3, 1-6 (в)

Изменение соотношения компонентов (электрического тока и магнитного поля) Э-М (6:1, 6:3, 6:6) приводит к трансформации анодных кривых (рис. 5.8, б) при соотношении Э-М (6:1 и 6:6) металл растворяется из области потенциалов пассивного состояния стали. Потенциал активации Э-М (6:1) равен 0,05В, а для Э-М (6:6) 0,0В. В обоих случаях в положительной области потенциалов регистрируются небольшие участки вторичной пассивации. Анодная поляризационная кривая Э-М (6:3) находится в области потенциалов активного растворения (рис. 5.8, б, «6-3» с доб.).

Рассмотрение анодного поведения арматурной стали (ст. 85) в воде с добавками пластификаторов с последующей электромагнитной обработкой приводит к выводу, что добавки активизирует анодный процесс. Специфика каждой добавки вносит свои особенности в изменении анодного поведения стали. Кроме того электрохимические характеристики металла изменяются в зависимости от электромагнитной обработки. Изменение соотношения компонентов электрического тока и магнитного поля приводит к трансформации анодных кривых, к смещению анодных поляризационных кривых в область активного растворения.

Контрольные вопросы

1. Каковы результаты рентгенофазного анализа цементного камня, изготовленного на воде активированной магнитным полем и электрическим током?
2. Как изменяются прочностные характеристики цементного камня и цементных композитов, если в качестве жидкости затворения использовать активированную воду?
3. Каким образом производился подбор оптимального количества пластификаторов?
4. Влияет ли активация воды затворения на морозостойкость и стойкость цементного камня к воздействию агрессивных сред? Каким образом?
5. Каковы свойства пенобетонных смесей и пенобетонов на активированной рассматриваемым способом воде затворения?
6. Как меняются электрохимические характеристики металла в армированных пенобетонах при использовании активированной магнитным полем и электрическим током воды затворения?

Раздел 2. ВИХРЕДИНАМИЧЕСКОЕ ПОЛЕ В ВОДОСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

Глава 6. 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 представляют собой механическое воздействие в поле, создаваемом вращающимися постоянными магнитами.

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 физико-химических процессов твердения, улучшению структуры гипсового камня, и как следствие, к повышению прочностных характеристик материала.

Для осуществления необходимых операций (рис 6.1) 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.6.1).

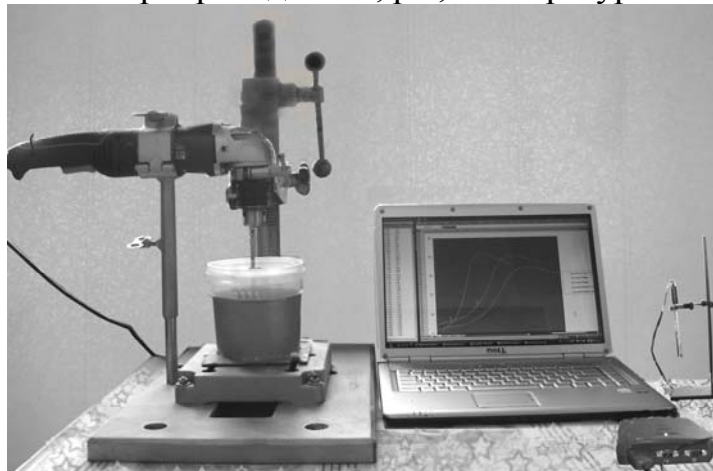


Рис. 6.1. Общий вид установки для активации воды и растворов, а также комплексного исследования изменения физико-химических параметров обрабатываемых систем

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 6.2.



Рис. 6.2. Возможности лабораторной установки

Для активации воды и растворных смесей ВДП в лабораторных условиях была создана специальная установка (рис. 6.3).

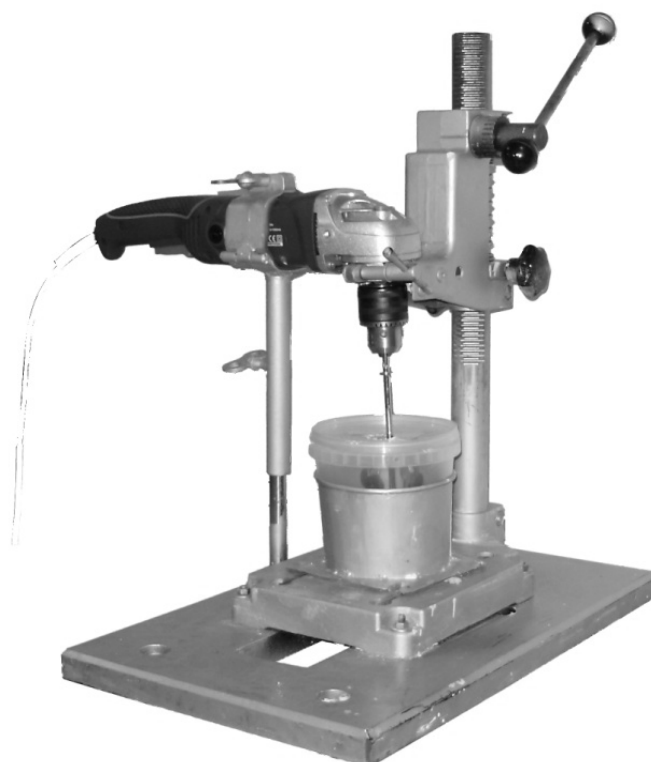


Рис. 6.3. Лабораторный аппарат, предназначенный для воздействия на воду затворения и растворные смеси в лабораторных условиях при приготовлении образцов для испытаний

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. 6.4).



Рис. 6.4. Активатор

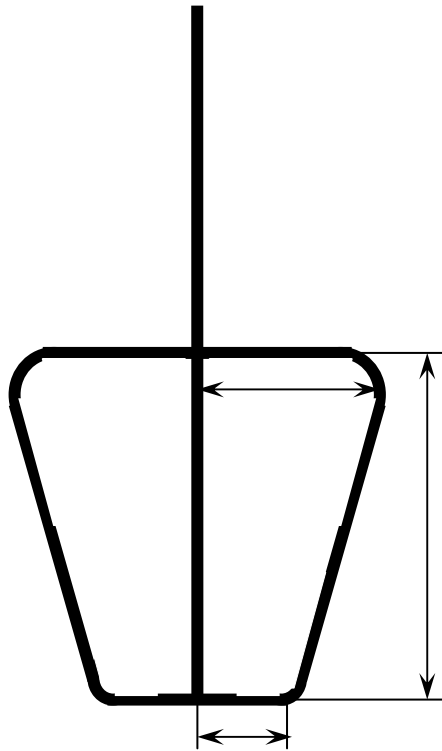


Рис. 6.5. Характерные размеры ротора (перемешивающего устройства)

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, 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. 6.6, 6.7).

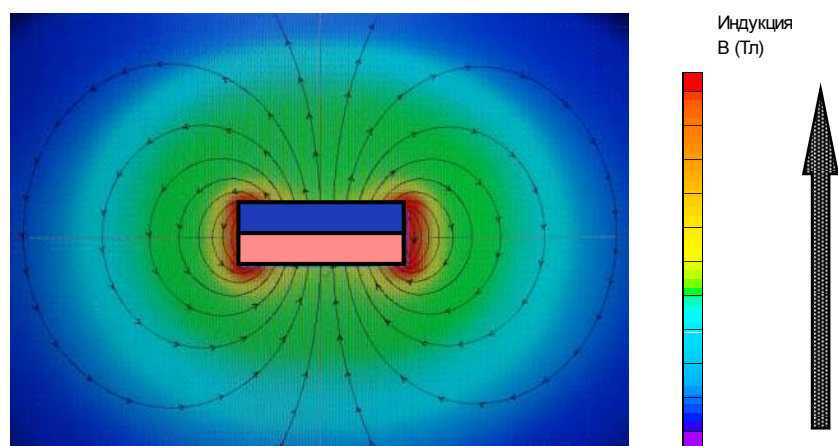


Рис. 6.6. Изображение силовых линий поля, созданного одним магнитом

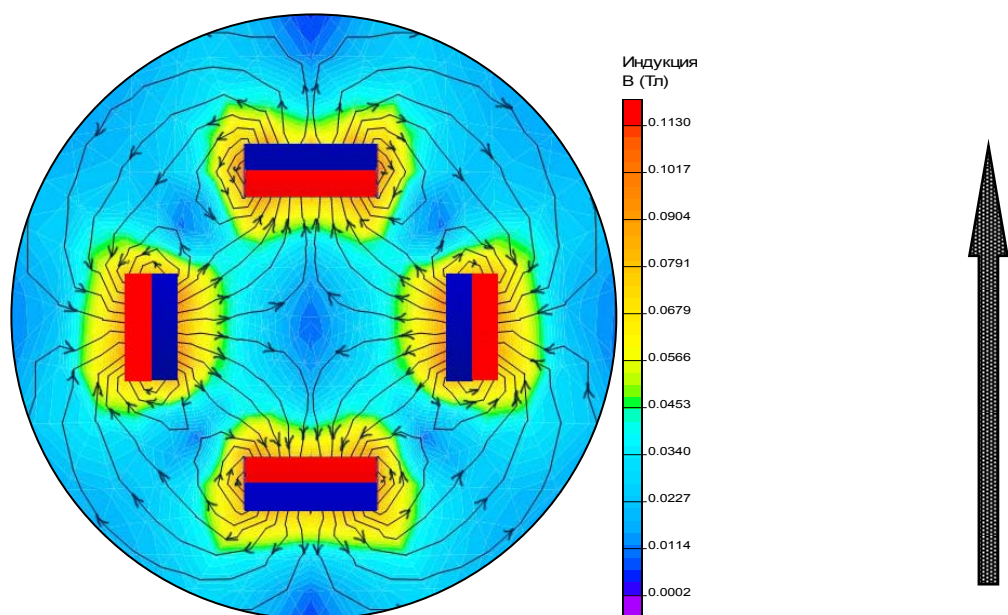


Рис. 6.7. Изображение силовых линий поля, созданного кольцом из четырех взаимодействующих постоянных магнитов

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 сплавов. 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 ($10 \cdot 10^3$ Ом·мм), 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 $B_r=0,38$ Тл.

3. Коэрцитивная сила.

Коэрцитивная сила (H_{cb}) – значение напряжённости магнитного поля, необходимое для полного размагничивания образца.

Коэрцитивная сила использованных магнитов составляла $H_{cb}=240$ кА/м

В качестве электрического привода к ротору служит машина АГТ-25Р-С, 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 перемешивания 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 двигатель-генераторной 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 длина 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:

$$Re_m = \frac{\rho \cdot n^3 \cdot d^3}{\mu},$$

где для воды

$\rho=1000$ кг/м³ (плотность воды);

$n=3000$ мин⁻¹ = 50 сек⁻¹ (число оборотов мешалки);

$d=0,018$ м (диаметр мешалки);

$\mu=1,025 \cdot 10^{-3}$ м²/с (вязкость воды);

$Re_m = 230$

Из этого следует, что режим перемешивания жидкости в опытном реакторе осуществляется в турбулентной области, при $Re_M > 100$ (для ламинарной области в процессах перемешивания $Re_M < 30$).

Направление потоков жидкости в емкости с перемешивающим устройством представлено на рис. 6.8.

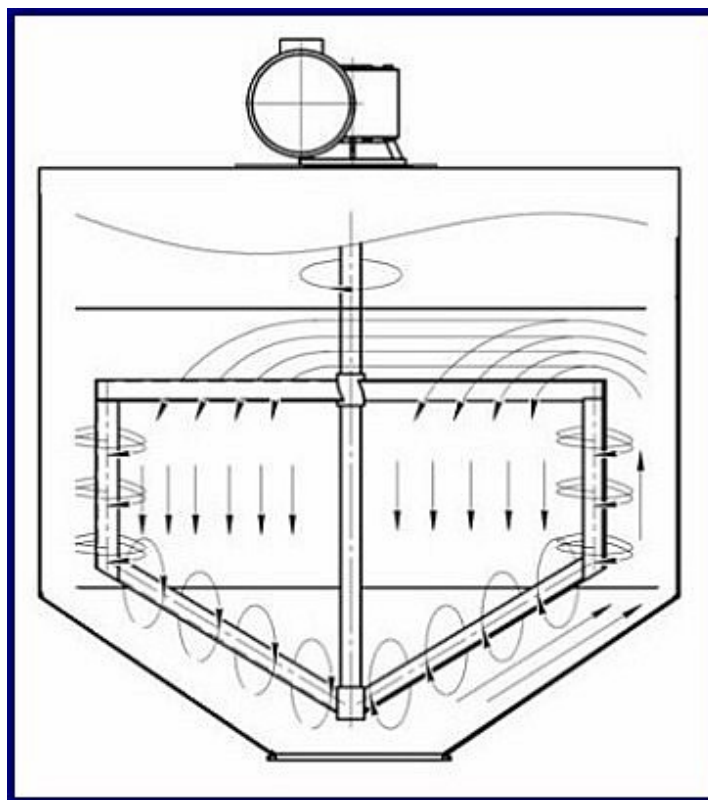


Рис. 6.8. Направление потоков в емкости с перемешивающим устройством

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^{-1} .

Данные условия были приняты нами как оптимальные и использованы в экспериментальных исследованиях.

Об оптимальных режимах обработки водогипсовой суспензии будет рассказано в последующих главах.

Контрольные вопросы

1. Что собой представляет вихрединамическое поле?
2. Опишите оборудование для получения вихрединамического поля.
3. Опишите используемую для изучения свойств воды и водосодержащих систем лабораторную установку. Отметьте её основные возможности.
4. Каков порядок осуществления активации воды и водосодержащих систем вихрединамическим полем?
5. Каков оптимальный режим активации вихрединамическим полем?

Глава 7. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ДЕЙСТВИЯ ВДП НА ВОДУ ЗАТВОРЕНИЯ И СТРОИТЕЛЬНЫЕ СМЕСИ

7.1. 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 $k_B T$. Энергия взаимодействия молекул диамагнетиков и магнитных полей порядка геомагнитного поля на много порядков меньше $k_B T$ при обычных температурах T , т.е. $\mu H \ll k_B T$, где μ – молекулярный магнитный момент, H – напряженность внешнего магнитного поля, k_B – постоянная Больцмана ($k_B = 7 \cdot 10^{-21}$ 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 сколь угодно 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 во многих работах.

Необходимо отметить, что для описания состояния молекулярной мишени взаимодействующей с магнитными полями достаточно так назы-

ваемого 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 умозраительный процесс не может быть основанием для суждений о возможности или невозможности эффектов от воздействия слабых магнитных полей.

В прецессирующем магнитном поле $H_x = h\cos(\omega t)$, $H_y = h\sin(\omega t)$, $H_z = H$ с частотой ω , которое меняется только по направлению, но не по величине, вероятности зеемановских состояний магнитного момента осциллируют с частотой Раби:

$$\lambda = \sqrt{(\gamma H + \omega)^2 + (\gamma h)^2}.$$

В резонансе, т.е., когда $\omega = -\gamma H$, частота Раби равна γh . В случае $h \ll H$, 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 $\mu H \ll k_B T$ 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 некоторых 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 $k_B T$ 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. 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.

Есть пример метастабильной мишени, молекулярный ротатор, вероятность реакции которого с окружением зависит от магнитного поля. 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 природных 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.

7.2. 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. 15.1, 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.

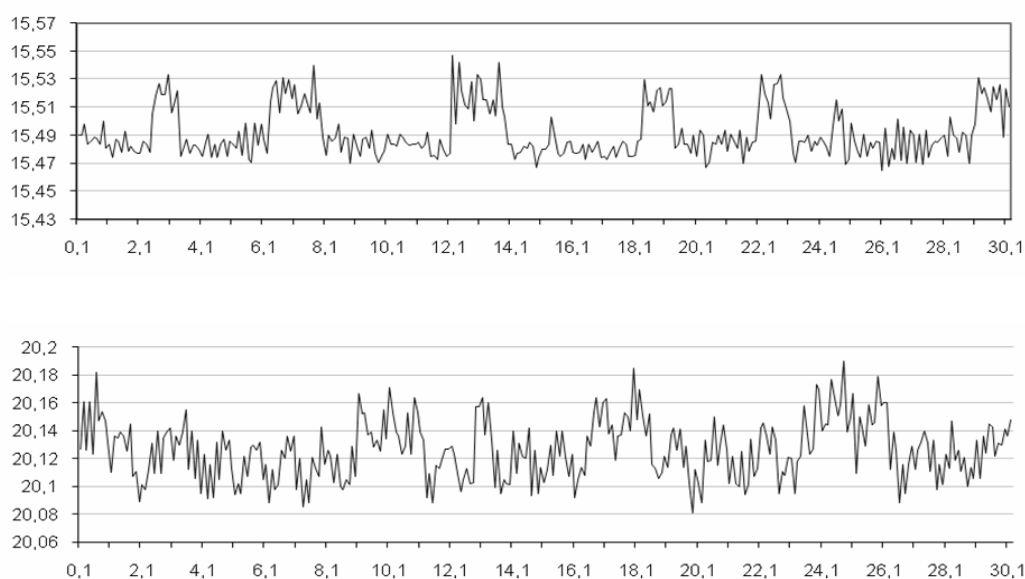


Рис. 7.1. Флуктуации температуры:
а – необработанная вода; б – вода после 25 минут обработки ВДП

Процессы, сопровождающие эти явления, носят квантовый характер.

Спектр воды при 25°C в магнитном поле, перпендикулярном электрической компоненте волны TE₁₀, приведен на рис. 7.2.

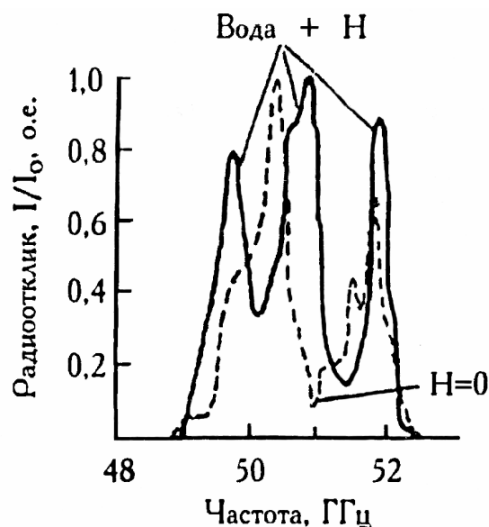


Рис. 7.2. Спектр воды при наложении постоянного магнитного поля

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 ГГц сохраняется, а пик с частотой 50,3 ГГц расщепляется на два с частотами 49,7 и 50,8 ГГц, располагающихся симметрично относительно центральной частоты со смещением на величину $\Delta\nu = \pm 0,6$ ГГц. 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 (M) 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 H₂O 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 \vec{H} , могут изменить колебательную энергию своих поперечных колебаний на величину

$$\Delta\varepsilon^H = \pm h|\Delta\nu| = MH,$$

где h – 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. 7.3 изображено хаотическое (а) и упорядоченное (б) расположение гексагональных колец водной среды без поля и в магнитном поле.

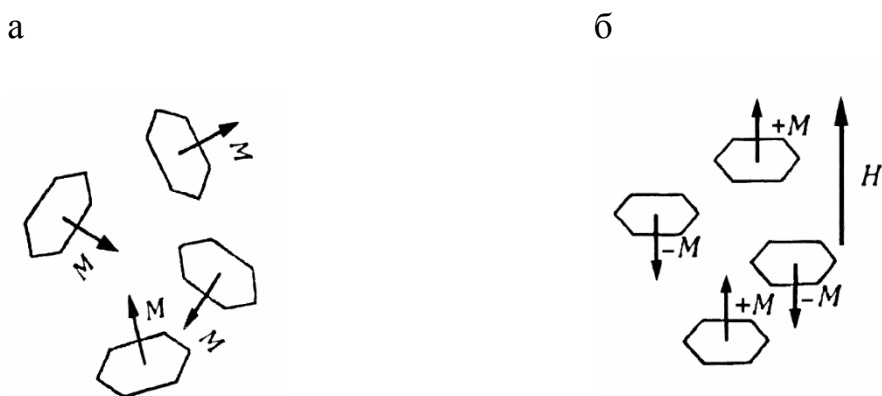


Рис. 7.3. Молекулярная структура воды

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 $\nu_1=50$ ГГц, $\nu_2=65$ ГГц, $\nu_3=100$ ГГц (см. рис. 7.4).

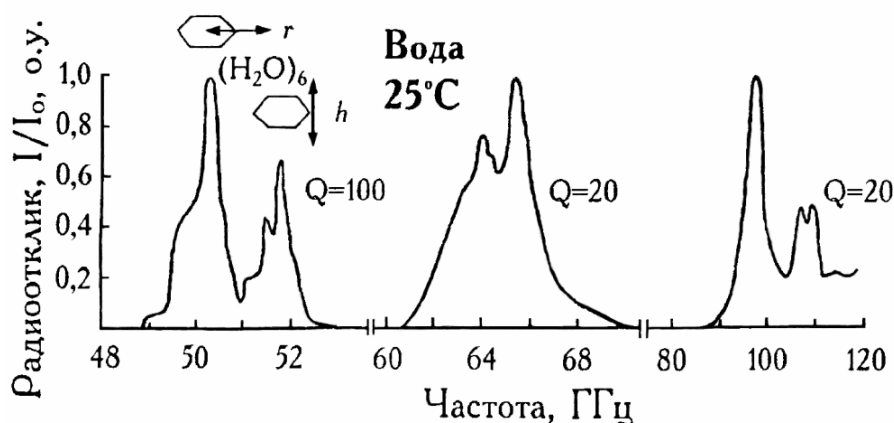


Рис. 7.4. Частотный спектр воды

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. 7.1).

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 – $5,22 \cdot 10^{-3}$ эВ. Потому магнитное поле способно влиять на формирование структуры воды после разрыва водородных связей.

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.

7.3. 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:

$$\vec{\xi}_0 = \frac{q}{m} \frac{a_0}{a_0^2 - \Omega_c^2 \omega^2} \vec{e} + i \frac{q^2}{m^2} \frac{a_0}{a_0^2 - \Omega_c^2 \omega^2} \left[\vec{e} \times \vec{B}_0 + i \frac{q}{m} \frac{\omega}{a_0} (\vec{e} \vec{B}_0) \vec{B}_0 \right], \quad (7.1)$$

где

$$e(\omega) = \frac{I}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}(t) \exp(-i\omega t) dt, \quad \vec{\xi}_0 = \frac{I}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{r}(t) \exp(-i\omega t) dt,$$

$$a_0 = \omega_0^2 - \omega^2 + i\omega / \tau, \quad \vec{\Omega}_c = (q / m) \vec{B}_0,$$

$\vec{E}(t)$ – напряженность электрического поля; $\vec{r}(t)$ – вектор смещения; ω_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:

$$\langle \vec{M} \rangle = \frac{2}{3} i \frac{q^3}{m^2} \vec{B}_0 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega}{a_0^2 - \Omega_c^2 \omega^2} g_e(\omega) d(\omega), \quad (7.2)$$

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. Спектральная плотность $g_e(\omega)$ может быть найдена из корреляционных свойств теплового электромагнитного поля, и в частности, для однородной среды с помощью уравнений Максвелла. Для расчета времени релаксации использовано соотношение:

$$g_e(\omega) \tau(\omega) = (3m / \pi q^2) \theta(\omega, T), \quad (7.3)$$

где $\theta(\omega, T) = (\hbar\omega/2)Cth(\hbar\omega/2kT)$ – средняя энергия квантового осциллятора.

В результате получаем из (15.2) при $\omega_0\tau \gg 1$:

$$\langle M \rangle = 2kT\Omega_C \left[\frac{\partial}{\omega\partial\omega} \left(\frac{I}{\tau} \right) \right]_{\omega=\omega_0} \quad (7.4)$$

где использовано классическое приближение $\theta(\omega, T) = kT$ в предположении, что $\hbar\omega_0 \ll kT$.

Из выражения (7.4) 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

$$\langle M \rangle = -2kT\Omega_C\tau. \quad (7.5)$$

Итак, на частицы с одинаковым знаком заряда в магнитном поле действуют постоянные, одинаково направленные, вращающие моменты. Это эквивалентно появлению вокруг каждой заряженной частицы соленоидального 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

$$\frac{\partial B_e}{\partial t} = \frac{4\langle M \rangle}{r_0^2 q}, \quad (7.6)$$

где r_0 – амплитуда тепловых колебаний частицы.

Оценки по формулам (7.5) и (7.6) 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 $r_0 \sim 0,2 \text{ \AA}$ – огромны, ориентировочно $10^9 - 10^{11}$ Тл/с.

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 Ω 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.

7.4. 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 ($S_1, S_2, S_3, \dots, S_n$), 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 $S_1 = S_2 = S_3 = \dots = S_n$, 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 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 ω постоянна для всей жидкости.

Покажем возможность реализации такой системы.

Пусть вся масса жидкости движется со скоростью \mathbf{V} . Зависимость поля скоростей $\mathbf{V}(r)$ от координаты R определяется функцией $\theta(R)$ согласно соотношению:

$$V(R) = \frac{h}{m} \nabla \theta(R),$$

где h – приведенная постоянная Планка; m – масса молекулы воды.

Отсюда следует, что $\nabla \times V(R) = 0$, так что движение в односвязной системе является безвихревым. Для такой модели движения, энергия вращающейся 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. 15.5), т.е. система является двусвязной, то циркуляция вектора \mathbf{V} в системе может не равняться нулю. Положим $\theta = k\alpha$.

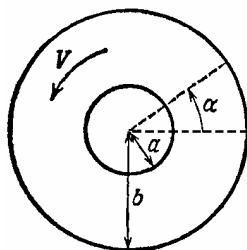


Рис. 7.5. Циркуляция вектора V в двусвязной системе

При таком выборе θ скорость $\mathbf{V}(R)$ перпендикулярна радиусу, а ее величина равна, $\left| V = \frac{hk}{mr} \right|$, причем k может принимать только целые значения $n = 1, 2, 3 \dots$, тогда

$$\theta = n\alpha, \quad |V| = \frac{h}{mr} n, \quad \oint V \cdot dS = 2\pi \frac{h}{m} n.$$

Таким образом, циркуляция вектора скорости отлична от нуля, при этом скорость изменяется обратно пропорционально радиусу, принимая столь большие значения вблизи центра вихря (если $r \rightarrow 0$, то $V \rightarrow \infty$), что возможно образование свободной от жидкости полости за счет центробежных сил, то есть поле скоростей терпит разрывы.

Вследствие существования разрывов скорости \mathbf{V} , можно получить состояние с более низкой энергией. Предположим, что в жидкости имеется не один вихрь в центре сосуда, а несколько вихрей. Например, кроме центрального, имеется еще некоторое число вихрей, расположенных по кругу радиусом $R/2$ (R – радиус всего сосуда), причем все эти вихри вращаются в одном направлении, как показано на рис. 7.6.

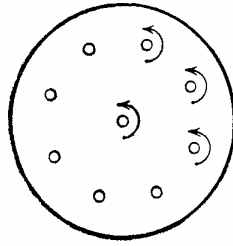


Рис. 7.6. Несколько вихрей, вращающихся в одном направлении

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:

$$\oint F \cdot dr = \iint (\nabla \times F) \cdot dS,$$

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 2ω , то согласно теореме Стокса получим:

$$2\omega \frac{m}{2\pi\hbar} = 400 \cdot 10^3 \text{ линий/см}^2, \quad (7.7)$$

где ω – 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 $\rho_0 \pi \frac{\hbar}{m} \ln\left(\frac{b}{a}\right)$, где ρ_0 – число молекул в 1 см^3 . Примем $b = 0.004$ мм и $a = 0.4 \text{ \AA}$ (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 (15.7), для полной энергии вихревых линий на единицу объема получим

$$\rho_0 \pi \frac{h}{m} \ln \left(\frac{b}{a} \right) = 13 \rho_0 \omega h.$$

Следовательно, полная энергия вихревых линий для вращающейся жидкости, толщина слоя которой в сосуде радиусом R равна единице, составляет $13 \rho_0 \omega h R^2$. Кинетическая энергия вращающегося твердого тела радиусом R и единичной толщины равна $\pi m R^2 \omega^2 4$. Оценим отношение этих двух величин:

$$13 \cdot 4 \frac{h}{m R^2 \omega} \approx 10^{-5}.$$

(значение 10^{-5} получено при $R = 1$ см и $\omega = 200$ рад/с).

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.

7.5. 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. 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 вязущий 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 $n = 11000 \text{ мин}^{-1}$ удары по частичкам вязущего осуществляются со скоростью около 20 м/с.

Контрольные вопросы

1. В чем заключается трудность объяснения эффектов от действия слабых магнитных полей на диамагнитные системы?
2. Почему неприменимо сравнение энергии кванта электромагнитного поля с характерной энергией химических превращений kT ?
3. Опишите процесс закачки энергии квантов электромагнитного поля в возрастающее по энергии состояние квантового осциллятора.
4. Что является необходимым свойством магнитной мишени обеспечивающим магниторецепцию?
5. Опишите физическую природу процесса перехода дисперсионной среды в неравновесное состояние под действием вихрединамического поля?
6. Каков механизм действия магнитной составляющей вихрединамического поля на химические процессы в дисперсионных средах?
7. Каким образом динамическая компонента вихрединамического поля обеспечивает равномерность действия его магнитной компоненты?
8. Каково влияние динамической компоненты вихрединамического поля на вяжущее в обрабатываемых строительных смесях?

Глава 8. ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРИАЛОВ. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Характеристика материала

В качестве исходного сырья использовали строительный гипс ООО “Унистром-Трейдинг” г. Жуковский марки Г-5 Б II ГОСТ 125-79 (табл.8.1).

Т а б л и ц а 8 . 1

Характеристики гипса строительного производства
ООО “Унистром-Трейдинг”

Характеристика	Значение
Предел прочности на изгиб	25кгс/см ²
Предел прочности на сжатие	50 кгс/см ²
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 (α -модификация).

Для приготовления цементных растворов применялся сульфатостойкий портландцемент с минеральными добавками ССПЦ 400 – Д20 ГОСТ 22266-94 производства ОАО «Вольскцемент» г. Вольск (табл.8.2, табл. 8.3).

Т а б л и ц а 8 . 2

Физико-механические свойства Вольского ССПЦ-400Д20

Тонкость помола сито N 008 (остаток), %	5,1
Добавки – опока	6,7 %
шлак	10,1 %
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 радионуклидов	Не более 370 Бк/кг

Т а б л и ц а 8.3

Химико-минералогический состав клинкера, %

Химический состав	Требование ГОСТ 22266-94	Фактически ССПЦ400-Д20
SiO ₂	Н/Т	22,56
Al ₂ O ₃	Не более 5	4,6
Fe ₂ O ₃	Н/Т	4,7
CaO	Н/Т	65,18
SO ₃	Н/Т	0,42
MgO	Не более 5	1,27
R ₂ O	Н/Т	0,76
Нерастворимый остаток	Н/Т	0,3
Потери при прокаливании	Н/Т	0,08
C ₃ S	Н/Т	58
C ₂ S	Н/Т	21
CaOсв.	Н/Т	0,08
C ₃ A	Не более 5	4,2
C ₄ AF	Н/Т	14
C ₃ A+C ₄ AF	Не более 22	18,2

В качестве заполнителя применяли кварцевый песок Сурского месторождения (ГОСТ 8736-93) истинной плотностью 2650 кг/м³, насыпной плотностью 1330 кг/м³, модулем крупности 1,36. Зерновой состав песка приведен в табл. 8.4.

Т а б л и ц а 8.4

Зерновой состав песка, %

Остатки на ситах	Размеры отверстий сит, мм				
	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 химические реактивы:

– раствор трилона Б – на основании соли динатриевой этилендиамина N₁N₁N₁¹N₁¹ – 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 $C_8H_5N_5O_6 \cdot NH_3$). ТУ 6-09-13-945-94.

8.2. Методы исследований физико-механических и реологических характеристик гипсового и цементного камня, и растворов

Экспериментальные исследования проводились на основе стандартных методов, регламентированных ГОСТ.

Предел прочности при сжатии гипсового камня определялся в соответствии с ГОСТ 23789-79 «Вяжущие гипсовые. Методы испытаний».

Предел прочности при изгибе и сжатии цементного камня и бетона определялся в соответствии с ГОСТ 10180-90 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам».

Определение стандартной консистенции (нормальной густоты) и сроков схватывания гипсового теста проводилось в соответствии с ГОСТ 23789-79 «Вяжущие гипсовые. Методы испытаний».

Для измерения температуры исследуемых объектов и определения тепловыделения при твердении 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 °С. Тепловыделение в гипсовой суспензии оценивалось по изменению температуры:

$$\Delta t = t - t_0, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (8.1)$$

где t_0 – начальная температура раствора, °С; t – температура гипсового теста в конце данного промежутка времени, °С.

8.3. Методы исследований физических и химических свойств воды, и водных растворов

Замер величины активности ионов водорода в воде проводился с помощью датчика рН стеклянного комбинированного со встроенным одно-ключевым непереаправляемым электродом сравнения с загущенным электролитом, входящего в программно-аппаратный комплекс L-micro. Датчик работает в комплекте с измерительным блоком и персональным компьютером.

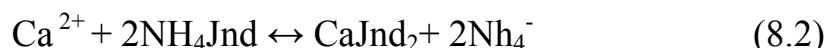
Основные технические характеристики:

Диапазон измерения рН, ед. рН от 0 до 12

Чувствительность, ед. рН 0,01

Диапазон температур исследуемых растворов, °С 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+} , образуя соединение розового цвета:



При титровании трилоном Б соединение CaJnd_2 разрушается, вместо него образуется бесцветный CaNa_2 ЭДТА. В точке эквивалентности появляется лиловая окраска, обусловленная анионами индикатора (Jnd^-):



Содержание Ca^{2+} (в мг/л) вычисляли по формуле:

$$X = \frac{1000V_1NЭ}{V_2}, \quad (8.4)$$

где V_1 – объем рабочего раствора трилона Б на титрование, см^3 ; N – эквивалентная концентрация рабочего раствора трилона Б; Э – эквивалентная масса кальция (20,04); V_2 – объем гипсовой суспензии для определения, см^3 .

Определение размеров частиц 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^3 дистиллированной воды, навешивают чашечку на крючок, погружают в цилиндр с водой и взвешивают. Здесь же с помощью линейки измеряют высоту оседания H (рис. 8.1).

В тот же цилиндр готовят 150 см^3 суспензии гипса. Тщательно перемешав, быстро опускают

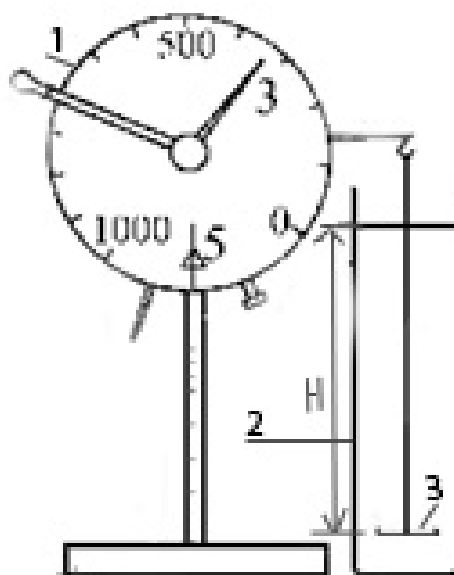


Рис. 8.1. Установка для проведения седиментационного анализа:
1 – торсионные весы; 2 – цилиндр с суспензией гипса в воде; 3 – чашечка

чашечку и вешают на коромысло весов. Скорость седиментации в начале опыта наибольшая, поэтому сначала делают отсчеты с небольшим интервалом (30 с).

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.8.2). После завершения оседания всех частиц вес осадка перестает изменяться; соответствующее время t_{\max} позволяет определить радиус самых малых частиц r_{\min} .

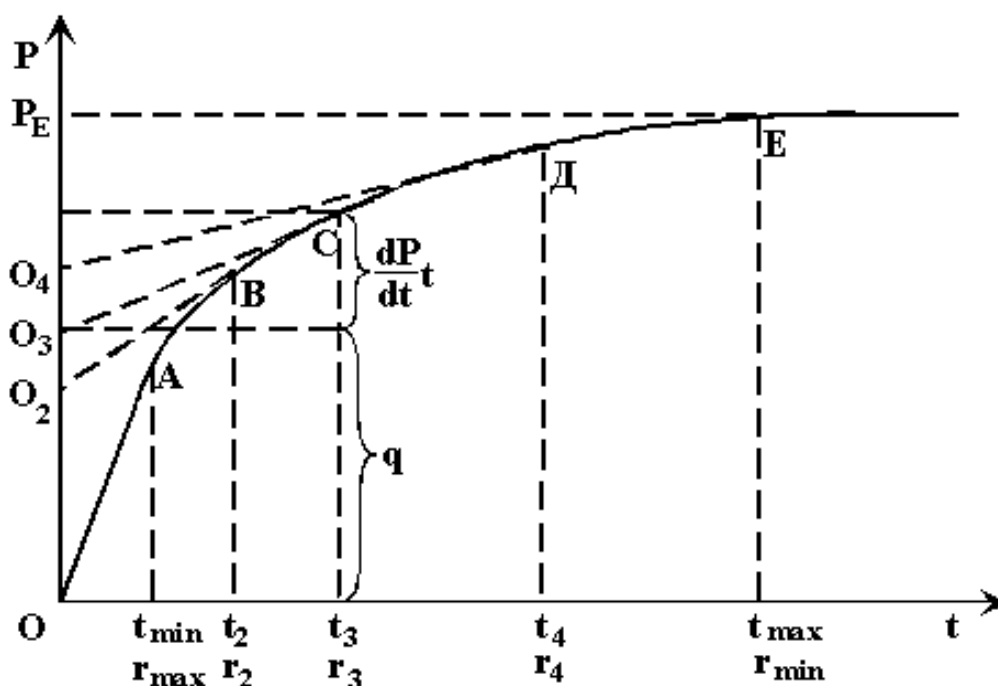


Рис. 8.2. Кривая осаждения

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.

$$P_n = \frac{OP_n * 100\%}{P_\alpha} \quad (8.5)$$

Рассчитав значения P_n для последовательного ряда времени осаждения t_n , можно построить интегральную кривую распределения (рис.8.3,а)

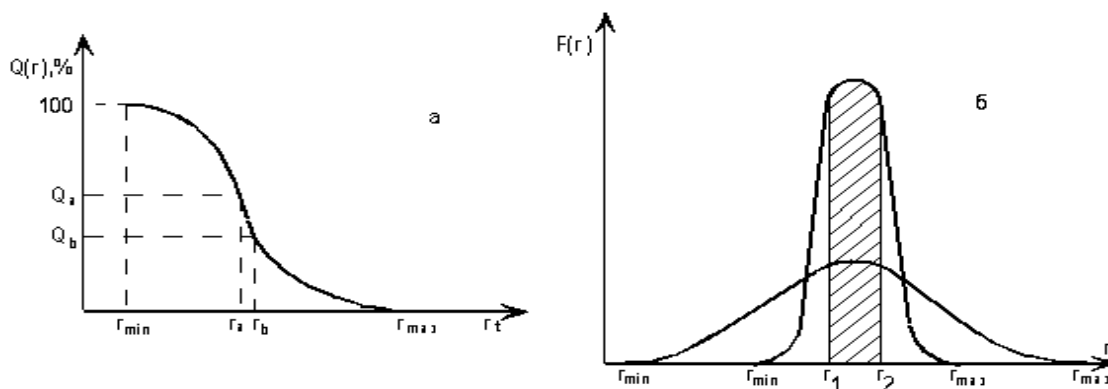


Рис. 8.3. а – интегральная кривая распределения;
б – дифференциальная кривая распределения

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. 8.5, б).

8.4. Планирование и обработка результатов экспериментальных исследований

Для получения достоверных данных проводилась статистическая обработка результатов эксперимента с использованием известных формул:

$$X = \sum_{i=1}^n x_i / n;$$

$$S_i^2 = \sum (x_i - \bar{x})^2 / n;$$

$$S_{\text{восп}} = \sqrt{S_{\text{восп}}^2},$$

где \bar{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 (8.6):

$$Y = C_0 + C_1 \cdot X_1 + C_2 \cdot X_2 + C_3 \cdot X_3 + C_4 \cdot X_1^2 + C_5 \cdot X_2^2 + C_6 \cdot X_3^2 + C_7 \cdot X_1 \cdot X_2 + C_8 \cdot X_1 \cdot X_3 + C_9 \cdot X_2 \cdot X_3,$$

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 (B3). 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.

Матрица планирования выглядит следующим образом:

№ 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 (8.6) 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 %-м уровне значимости).

Обработку результатов эксперимента производили на ПЭВМ по специально разработанной программе.

Контрольные вопросы

1. Какое исходное сырье использовалось в опытах по доказательству эффективности активации вихрединамическим полем в области производства строительных материалов?

2. Какие методы использовались для исследования физико-химических характеристик воды, водных растворов, образцов на основе гипсового и цементного вяжущего?

Глава 9. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВДП НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДЫ ЗАТВОРЕНИЯ

9.1. 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). В их работах 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 некоторыми авторами работы 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 кислоты и ее ионов:



Также, необходимо отметить, что 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^- .

Уравнение диссоциации воды можно выразить следующим образом:



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

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.} \quad (9.2)$$

При повышении температуры степень диссоциации воды возрастает, это вызывает возрастание концентрации ионов H^+ и OH^- , увеличение ионного произведения K_w , уменьшение рН (табл. 9.1). При понижении температуры, равновесие диссоциации молекул воды смещается в сторону образования недиссоциированных молекул, степень диссоциации уменьшается, увеличивается рН.

Т а б л и ц а 9 . 1

Диссоциация молекул воды в зависимости от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	0	50
K_w	$1,139 \cdot 10^{-15}$	$5,474 \cdot 10^{-14}$
Концентрация H^+ и OH^-	$3,38 \cdot 10^{-8}$	$2,339 \cdot 10^{-7}$
рН	7,972	6,631

Если молекула воды приобретает достаточно большое количество энергии (4,72 эВ), 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-химических 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. Наибольшее увеличение концентрации водородных ионов отмечается в воде, активированной ВДП в течение 20 минут (рис. 9.1).

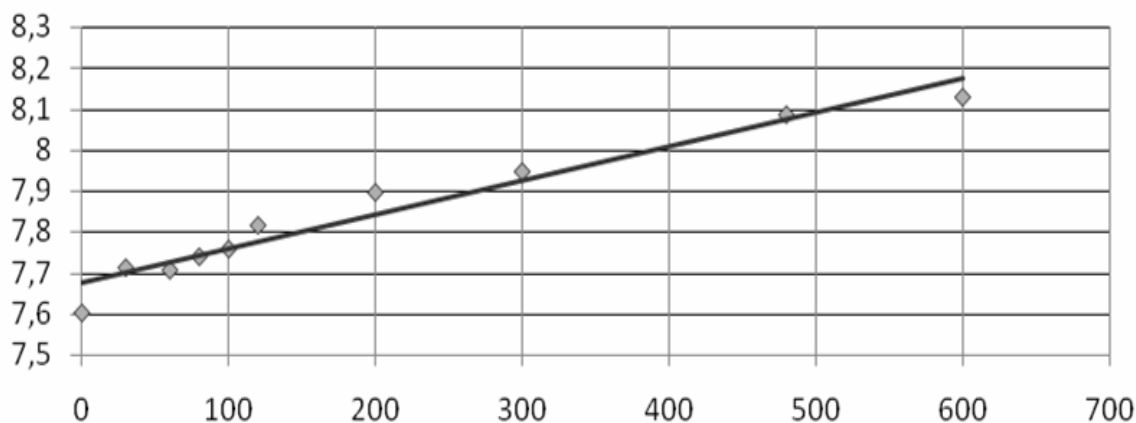


Рис. 9.1. Зависимость рН воды от времени обработки ее вихрединамическим полем

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. 9.1). 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 %. 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. 9.2).

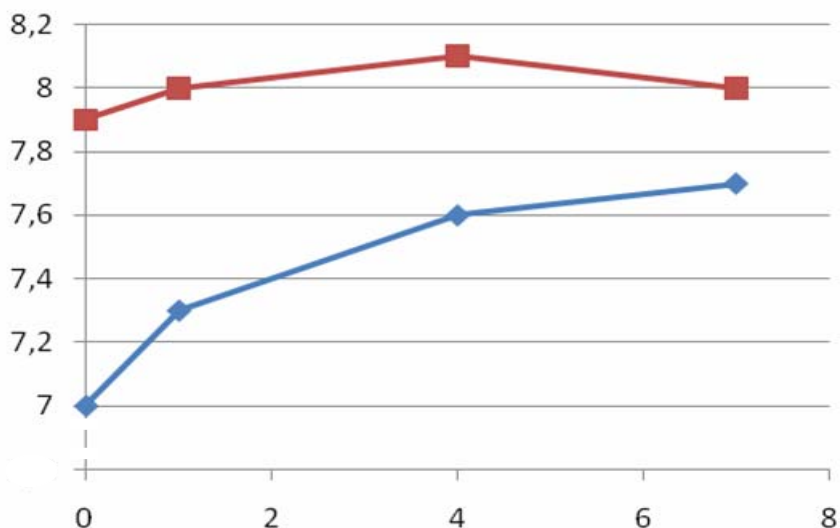


Рис. 9.2. Изменение рН воды со временем:
а – обработанная вихрединамическим полем вода; б – водопроводная вода

Повышение рН обычной воды с течением времени связано с тем, что вода часто перенасыщена CO_2 , который понижает рН воды (рис. 9.3). Со временем CO_2 улетучивается или выделяется в виде пузырьков газа на стенках и дне сосуда, в котором находится вода (рис. 9.4), при этом рН увеличится.

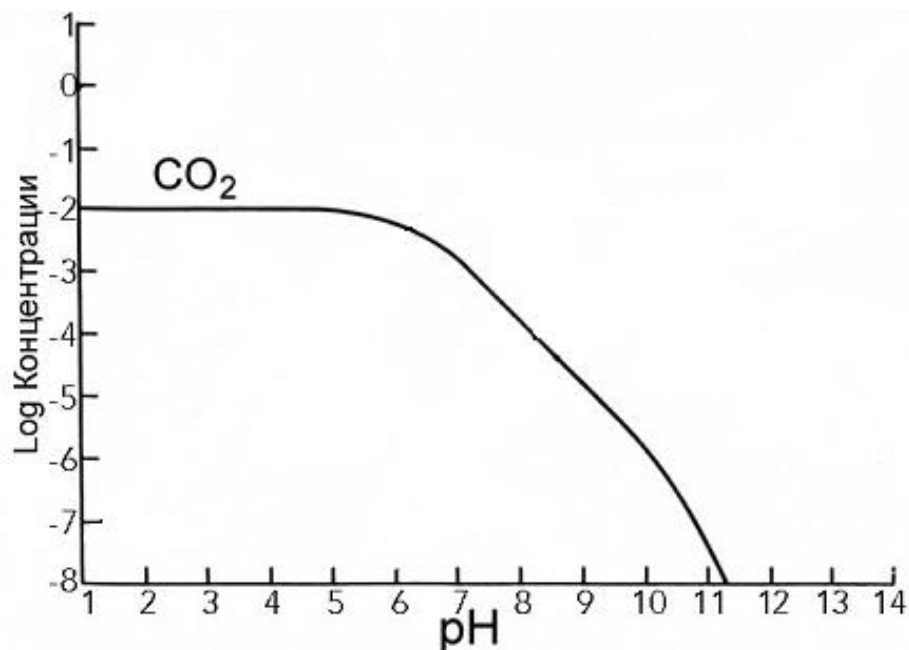


Рис. 9.3. Соотношение между содержанием CO_2 в воде и величиной pH

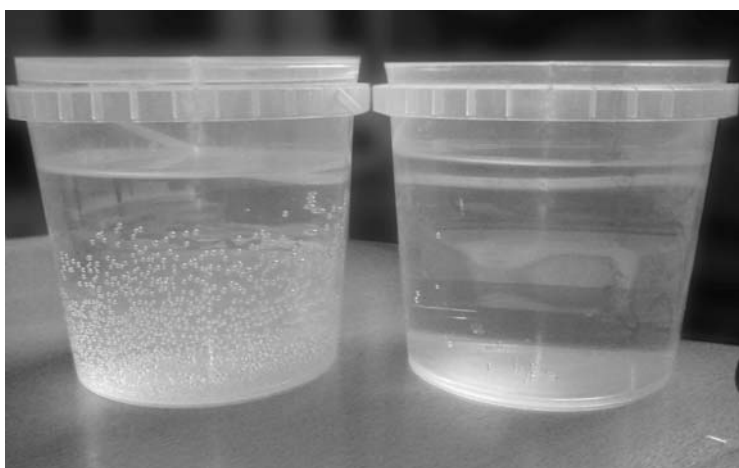


Рис. 9.4. Сосуды с а) водопроводной водой, б) водой обработанной ВДП

9.2. 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. 9.5). 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 относительно большое количество тепла, чтобы разделить молекулы и превратить жидкую воду в водяные пары.

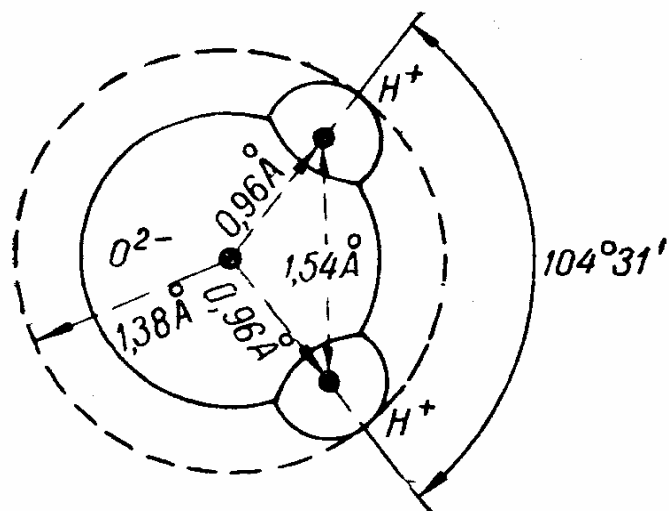


Рис. 9.5. Молекула воды и ее размеры

Молекула воды обладает сравнительно большим дипольным моментом. Поэтому при растворении в ней ионных веществ молекулы воды ориентируются вокруг ионов, т.е. сольватируют их (рис.9.6). Водные растворы ионных веществ являются электролитами.

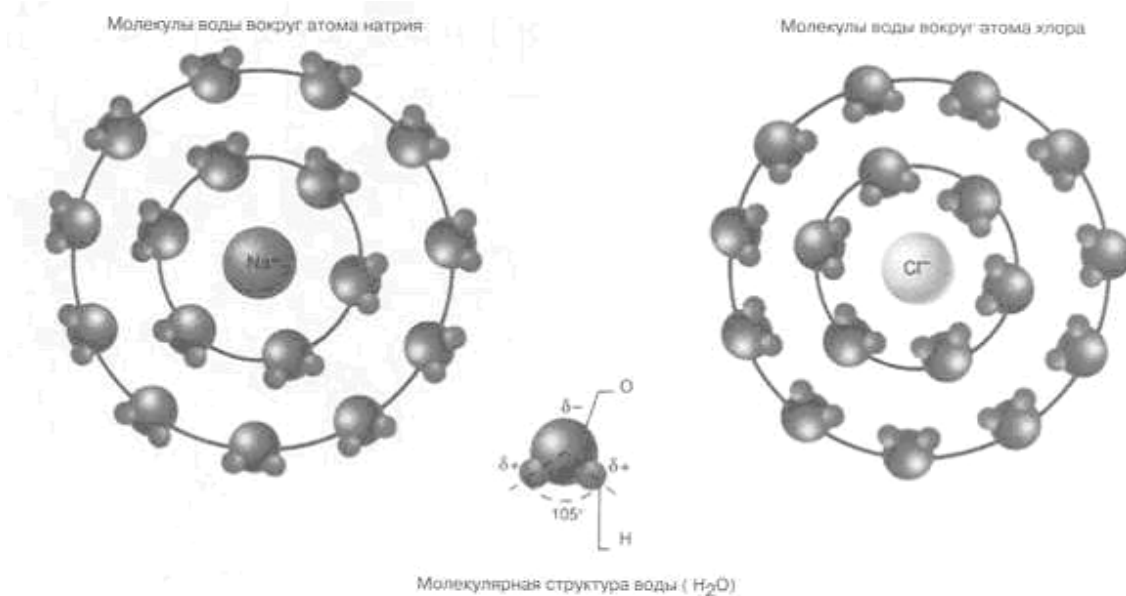


Рис. 9.6. Ориентация молекул воду у поверхности ионов

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. 9.7).

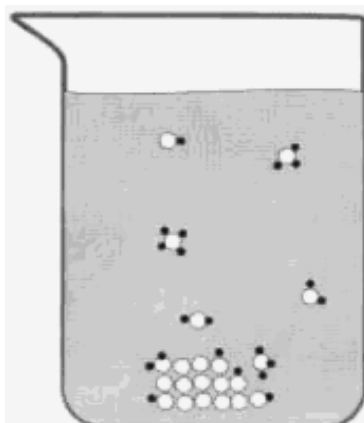


Рис. 9.7. Ионы и молекулы гипса (белые кружочки), находящиеся на поверхности кристалла, окружены молекулами воды (темные кружочки). Между частичками гипса и воды возникают водородные связи, благодаря которым частицы гипса отрываются от поверхности кристалла. Молекулы воды, не связанные с молекулами гипса, 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 покинуть 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. 9.2). В таблице приведена растворимость в г/100 г воды.

Т а б л и ц а 9 . 2

Влияние температуры на растворимость некоторых твердых веществ

Вещество	Температура, С°				
	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 ₄	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 CaSO₄ в воде почти вчетверо, а наличие сернокислого магния понижает растворимость его до нуля.

Проведено исследование содержания ионов Ca²⁺ в растворе, полученном при смешении 2 г гипса и 150 мл воды (табл.9.3).

В работе применялся гипс двух видов: 1) Г5 БП (α -модификация) и 2) Г5 БП (β -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 %.

Т а б л и ц а 9.3

Концентрация ионов Ca^{2+} в растворе гипса

Гипс	Ионы Ca^{2+} , мг/л			
	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.

9.3. 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:

$$\ln (c_r / c_\infty) = 2M\sigma / R_0 Tpr,$$

где c_∞ – растворимость крупных кристаллов; c_r – растворимость мелких кристаллов полугидрата; σ – 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; ρ – 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-четырёхкратную 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.

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.

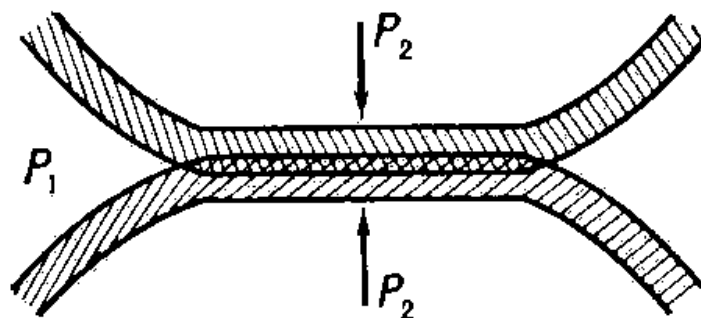


Рис. 9.8. Расклинивающее давление

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. 9.9).

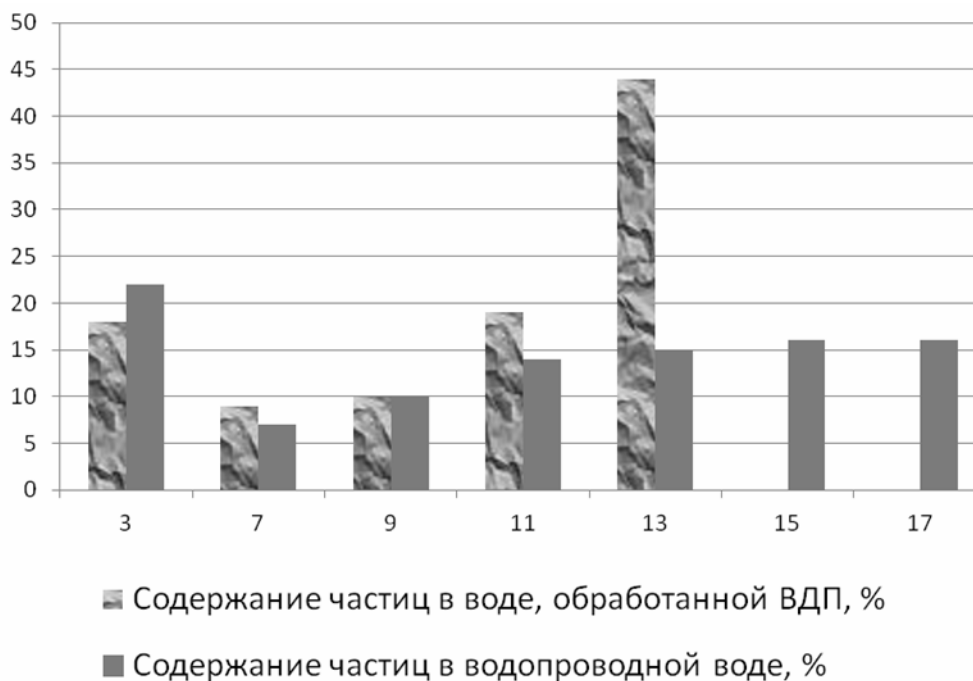


Рис. 9.9. Размеры и содержание частиц в суспензии на основе водопроводной воды и магнитомеханически обработанной воды

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 и ультразвукового поля вблизи порога кавитации на воду затворения. В частности, 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 колебаниями. 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. Исследовалось распределения цементных частиц по размерам до и после активации магнитным полем.

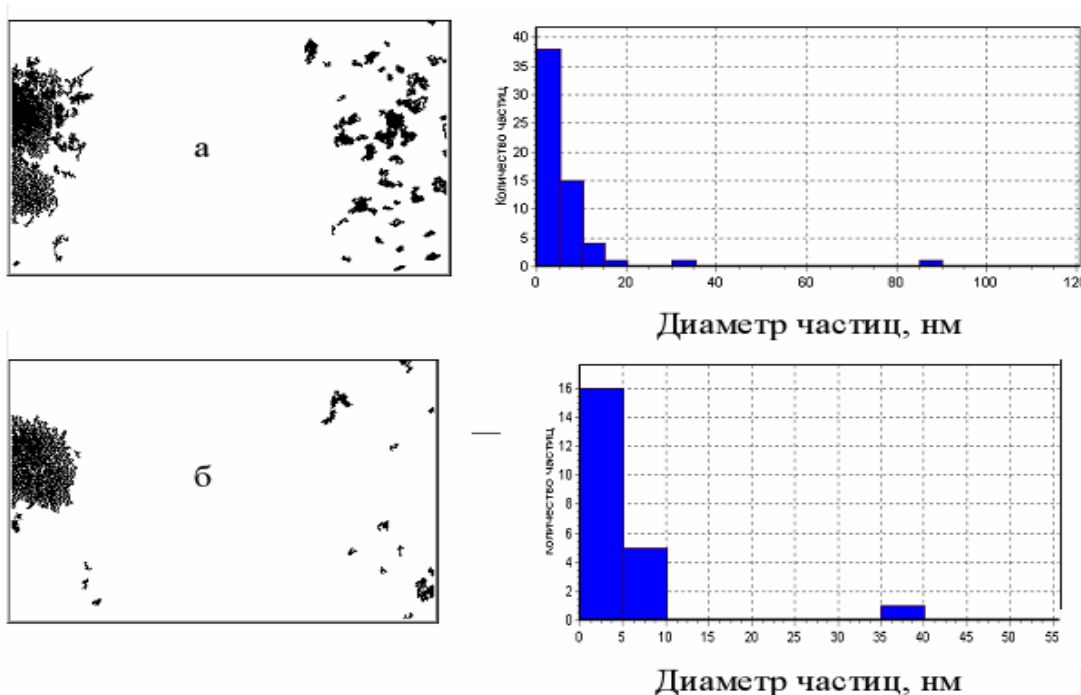


Рис.9.10. Изображение рабочей зоны микроскопа и гистограммы распределения среднего диаметра частиц контрольного образца (а) (средний размер частиц – 9 мкм) и активированного (б) (средний размер частиц 4 мкм) после 5 минут от начала затворения

Анализ полученных данных показал, что основные изменения дисперсности частиц после активации магнитным полем наблюдаются в первые 5 минут взаимодействия цемента с водой (рис. 9.10).

Т.о. 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.

Контрольные вопросы

1. Как изменяется рН воды при действии вихрединамического поля? Чем это объясняется?
2. Как меняется растворяющая способность воды при обработке вихрединамическим полем? Чем это объясняется и как подтверждается?
3. Как влияет активация воды и строительных смесей вихрединамическим полем на диспергирование вяжущего? Как такое изменение дисперсного состава влияет на процесс структурообразования?

Глава 10. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВИХРЕДИНАМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ТВЕРЖДЕНИЕ ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО

10.1. 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.

На рис. 10.1 и рис. 10.2 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. 10.1 и рис. 10.2 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 $T_{\text{макс}} = 43,6$ °С, а при $t = 1,5$ мин – уже $T_{\text{макс}} = 47,6$ °С. 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. 10.3, 10.4).

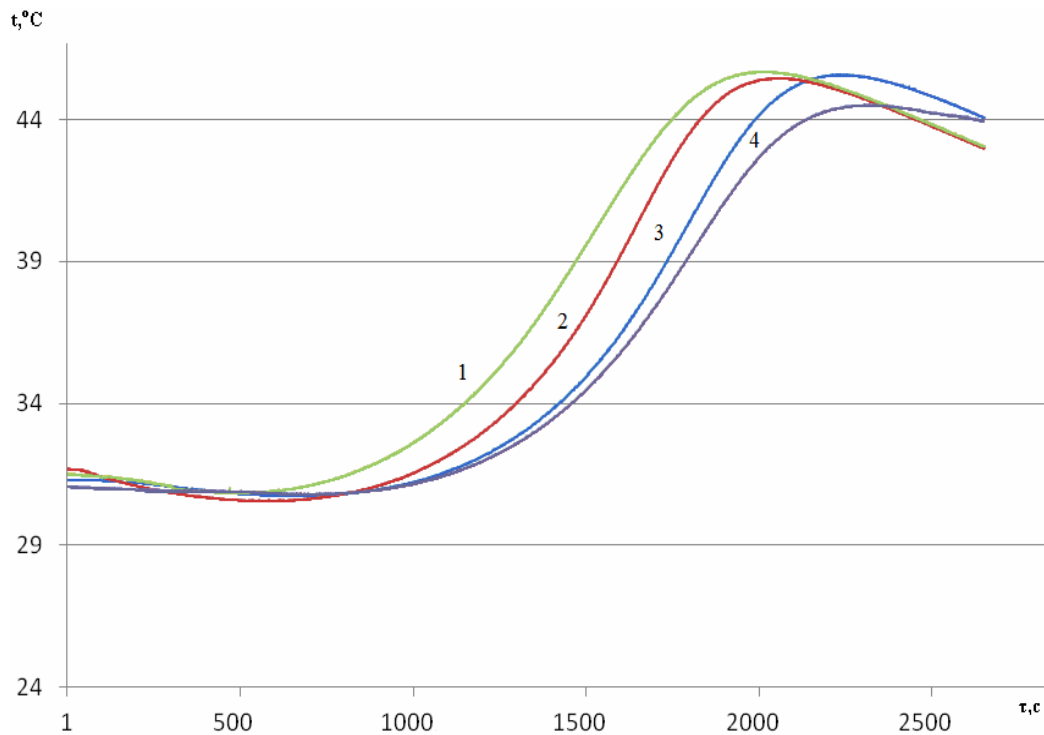


Рис. 10.1. Температурные кривые, полученные при твердении гипсового теста, изготовленного с использованием:
 1 – воды активированной в течение 10 мин; 2 – воды активированной в течение 20 мин; 3 – воды активированной в течение 30 мин; 4 – обычной воды

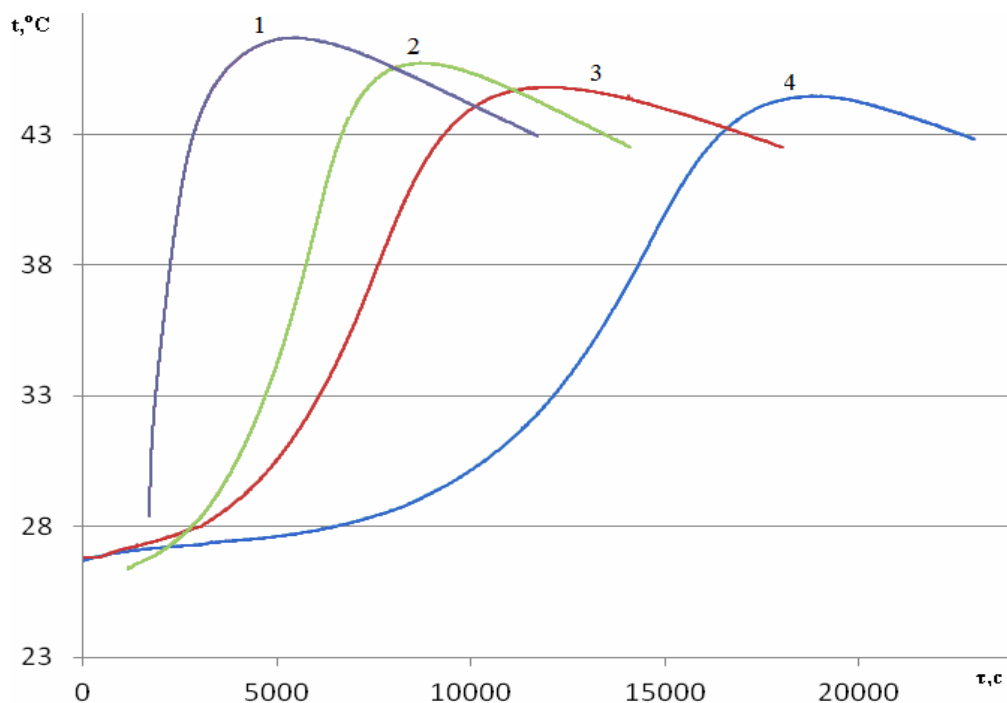


Рис. 10.2. Температурные кривые, полученные при твердении гипсового теста, изготовленного с использованием водопроводной воды:
 1 – активированного в течение 3 мин; 2 – активированного в течение 1,5 мин; 3 – активированного в течение 0,5 мин; 4 – изготовленного с использованием обычной технологии

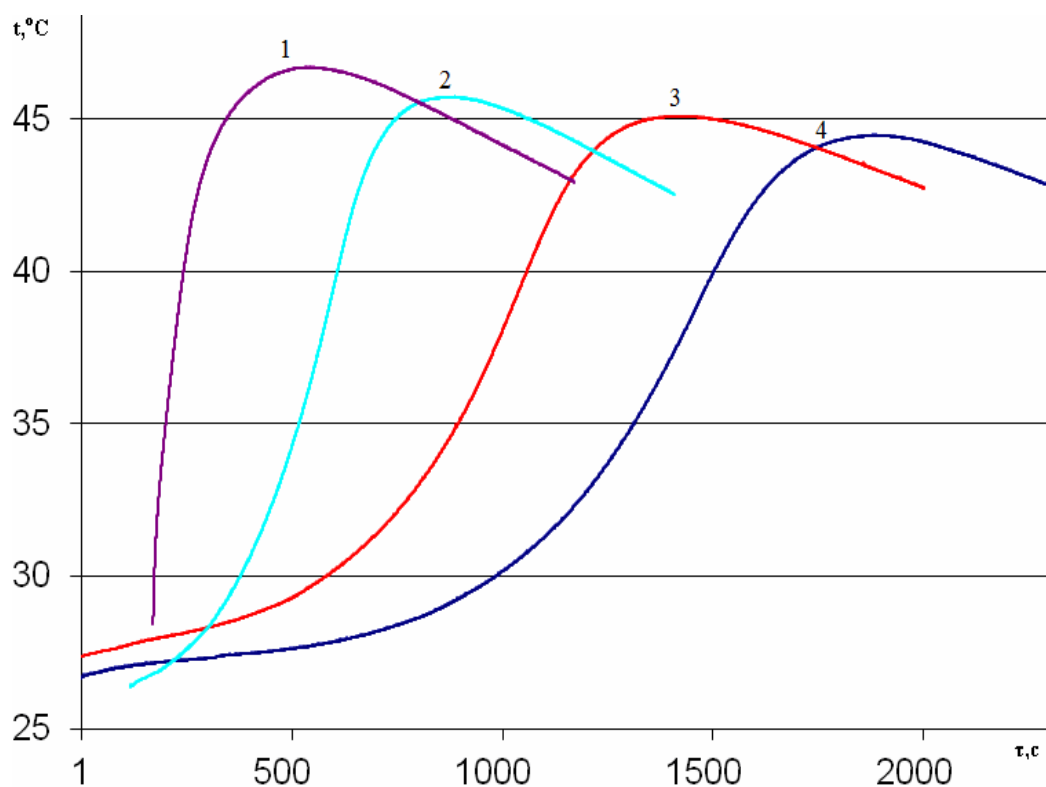


Рис. 10.3. Температурные кривые, полученные при твердении гипсового теста изготовленного с использованием:

- 1 – 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

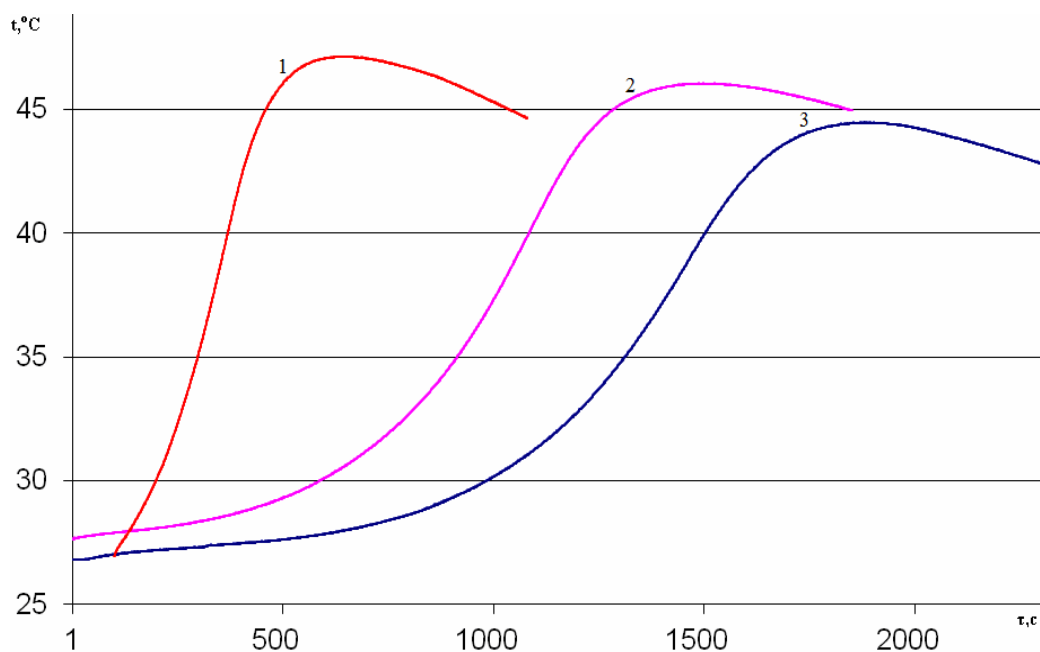


Рис. 10.4. Температурные кривые, полученные при твердении гипсового теста, изготовленного с использованием:

- 1 – воды активированной в течение 20 мин, и в течение 1,5 мин активированной 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 (рис. 10.1–10.4). 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 $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ 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 получают 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 уплотнённых структурных элементов. Как видно из рис. 10.1-10.4, 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.

10.2. 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. Изменение степени гидратации рассмотрено на примере переноса катионов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+}) 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 массопереноса 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. 10.1–10.4 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.

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. 10.1–10.4, наиболее интенсивно идет процесс тепловыделения при использовании активации.

Скорость подъема температуры и изменение пикового значения 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 практике по коллоидной химии на химическом факультете МГУ:

$$H = \frac{T_t - T}{T_t - T_{\max}} \cdot 100\%,$$

где T_t – термостатируемая температура; T_{\max} – максимум температуры теплового потока.

Из данной формулы и рис. 18.1–18.4, 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 каче-

ственному изменению структуры: структура превращается в прочную, упругохрупкую 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.

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.

10.3. 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.

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

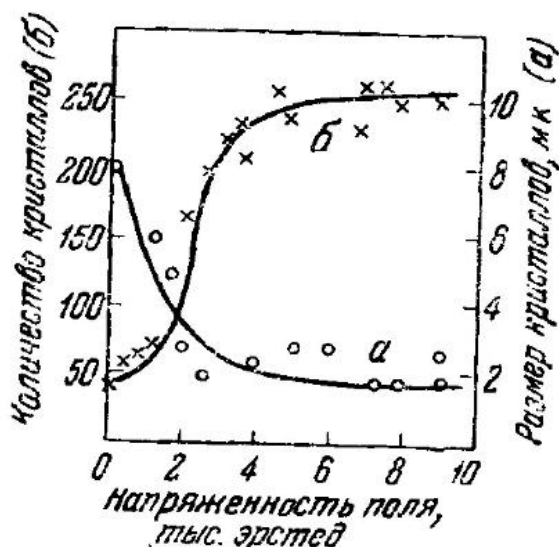


Рис. 10.5. Магнитная обработка воды влияет на количество и размеры выпадающих из нее кристаллов солей жесткости

кристалликов, а размеры их соответственно уменьшаются (рис. 10.5). Влияние магнитной обработки на кинетику кристаллизации исследовалось неоднократно поскольку в уменьшении отложения солей и регулировании скорости кристаллизации заинтересованы самые различные отрасли промышленности.

При борьбе с накипью используется эффект ускорения кристаллизации в объеме. Часто уменьшение размеров кристаллов очень наглядно. На рис. 10.6 приведены микрофотографии кристаллов карбоната кальция (арагонита), выпадающих из раствора $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

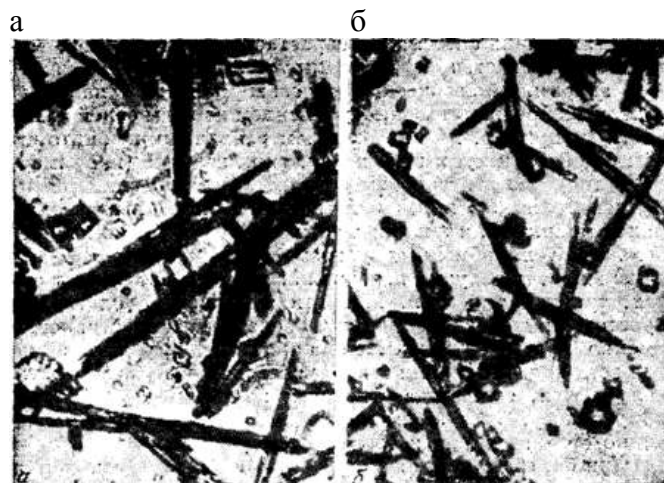


Рис. 10.6. Магнитная обработка раствора бикарбоната кальция уменьшает размеры выпадающих кристаллов арагонита:
а – до обработки; б – после обработки

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. 10.7 приведена структура карбоната кальция, полученного осаждением хлорида кальция содой до и после активации растворов магнитным полем.

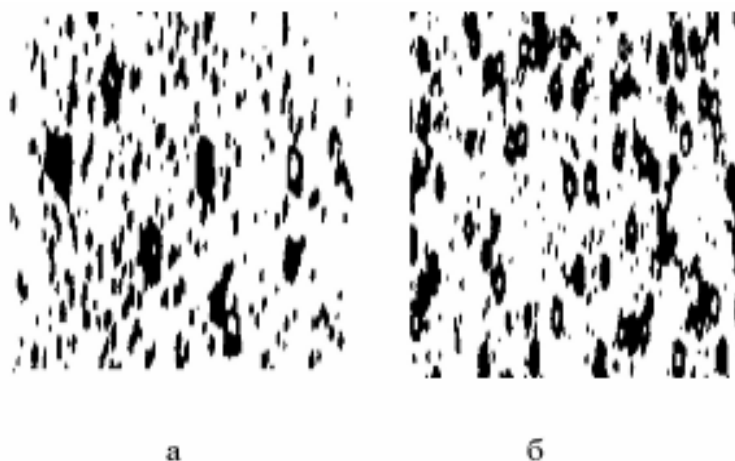


Рис. 10.7. Образование кристаллов карбоната кальция без (а) и при активации растворов магнитным полем (б). (Увеличение $\times 40$)

По мнению некоторых авторов, 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. Зародыши новой фазы – центры кристаллизации – возникают в результате флуктуации плотности. Вероятность возникновения зародышей новой фазы в единице объема за единицу времени α зависит от высоты энергетического барьера ΔF_{\max} и описывается известной формулой:

$$\alpha = A \exp\left(-\frac{\Delta F_{\max}}{RT}\right),$$

которая после соответствующих преобразований приводится к виду

$$\alpha = A \exp\left(-\frac{4\gamma V^2 \sigma^3}{(RT)^2 \ln(\text{ПП/ПР})}\right), \quad (10.1)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, учитывающий энергию активации процесса U , γ – коэффициент формы частицы; V – молекулярный объем; σ – свободная поверхностная энергия (межфазовая энергия); R – универсальная газовая постоянная; ПП – произведение пересыщения, т.е. произведение активностей имеющихся в растворе ионов; ПР – 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

переменное магнитное поле облегчает работу образования зародышей, в том числе и за счет увеличения поверхности раздела фаз.

Также из формулы (10.1) 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 микророзародышей в водных растворах, количество которых значительно больше, а размер меньше, чем при отсутствии предварительной обработки воды. Микророзародыши, 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.

На рис 10.8 приведены микрофотографии сделанные с помощью микроскопа МБР-1 и цифровой фотокамеры с разрешением 3,2 Мpіс.

Количество кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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.

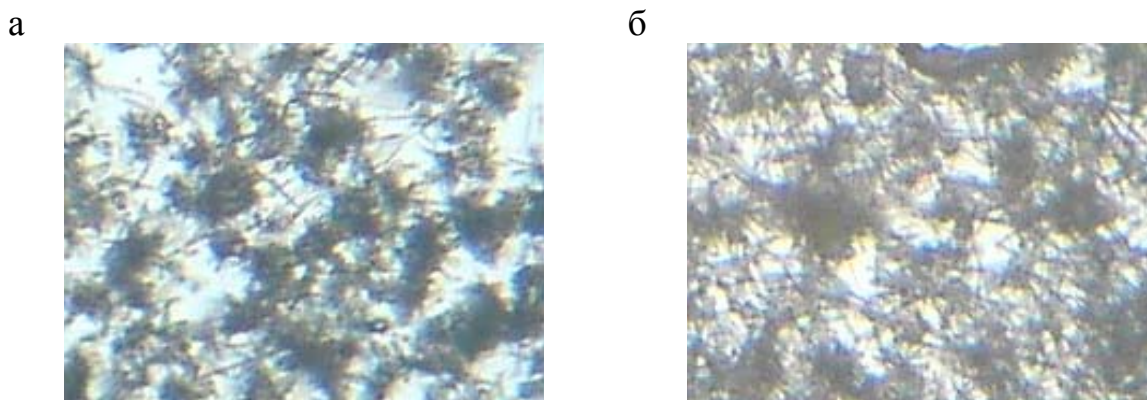


Рис. 10.8. Образование кристаллов двухводного гипса:
а – без активации воды затворения; б – при активации воды затворения ВДП.
(Увеличение $\times 540$)

Также большое значение имеет то, что в обработанной ВДП воде образуются более крупные кристаллы двухводного 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.

10.4. 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. Исследования методом акустической эмиссии показали, что между суммой приращения импульсов акустической эмиссии, зарегистрированных в период твердения, и прочностью существует экспоненциальная зависимость (рис. 10.9).

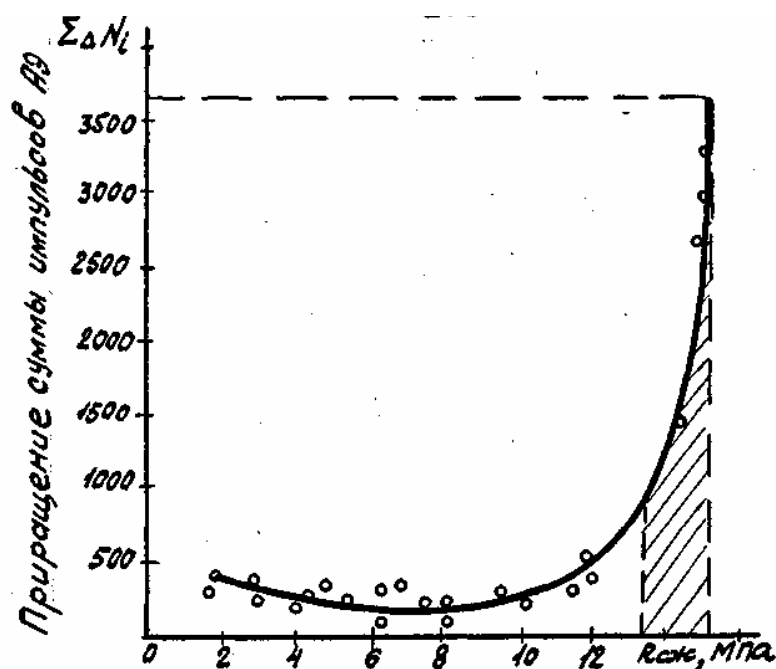


Рис. 10.9. Влияние деструктивных процессов при твердении на предел прочности формовочного гипса

Заштрихованная область соответствует резкому возрастанию импульсозакустической 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. 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.

Детальное изучение температурных кривых, показало, что после завершения кристаллизации начинают четко проявляться области температурных трансляций, длительностью порядка 3 с, частота которых растет со временем. Они носят импульсный характер (рис. 10.10).

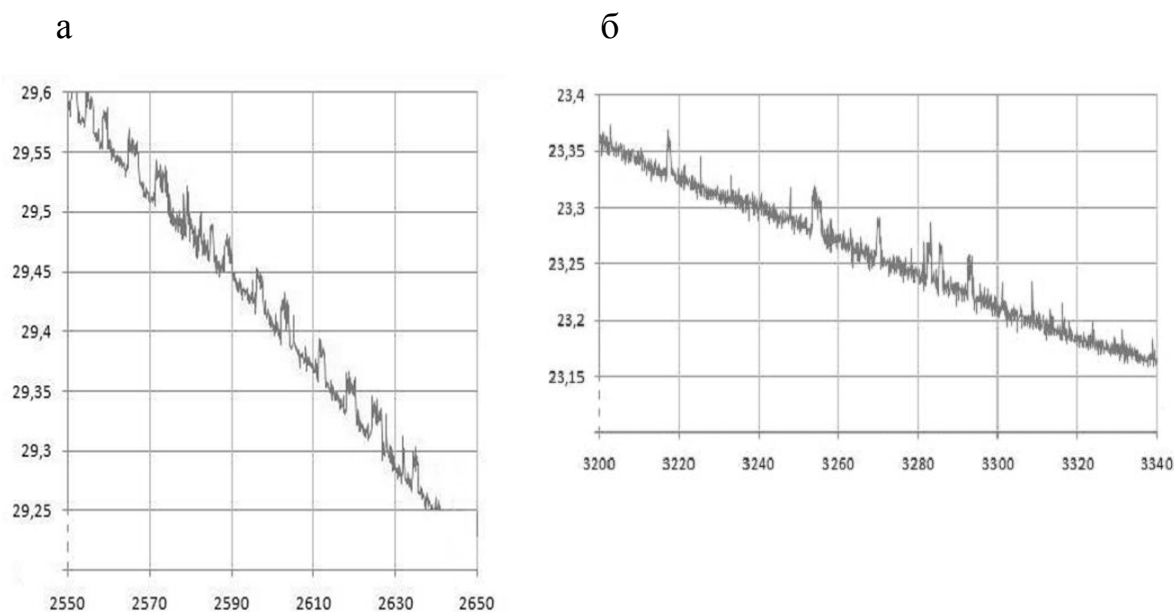


Рис. 10.10. Участки температурных кривых полученных при твердении гипсового теста на основе:
а – активированной воды; б – водопроводной воды

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. В твердой фазе потенциальная энергия минимальна за счет энтропии, которая уменьшается при переходе в упорядоченную систему. Часть энергии выделяющейся при уменьшении потенциальной энергии (в результате

перехода в твердое состояние) переходит в тепловую энергию, что и проявляется в температурных импульсах.

Контрольные вопросы

1. Укажите характерные особенности тепловыделения при твердении гипсового камня, изготовленного с использованием активации воды затворения и водогипсовой суспензии вихрединамическим полем?
2. О чем говорит изменение процесса тепловыделения?
3. Как вихрединамическое поле влияет на процесс кристаллизации?
4. Как меняются деструктивные процессы в образцах материалов изготовленных с использованием активации воды затворения и водогипсовой суспензии вихрединамическим полем?
5. Как влияет процесс рекристаллизации на эксплуатационные характеристики материалов?

Глава 11. 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 $10^2 \dots 10^3$ межатомных связях).

Величина P_c (Н/м^2) 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 χ (размерность м^{-2}):

$$P_c \approx \chi p_1, \quad (11.1)$$

Величина χ 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 χ 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

$$p_1 \approx 10^2 e^2 / (b^2 4\pi\epsilon_0) \sim 10^{-7} \text{ Н}, \quad (11.2)$$

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 (рис. 11.2). Максимальная прочность образцов достигается после 20 минутной обработки воды затворения ВДП (рис. 11.1 и 11.2).

Так, прочность при сжатии контрольного образца изготовленного из гипсового теста нормальной плотности (вяжущее – гипс строительный Г3 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, использо-

вание активированной воды приводит к увеличению прочности при сжатии на 18 %.

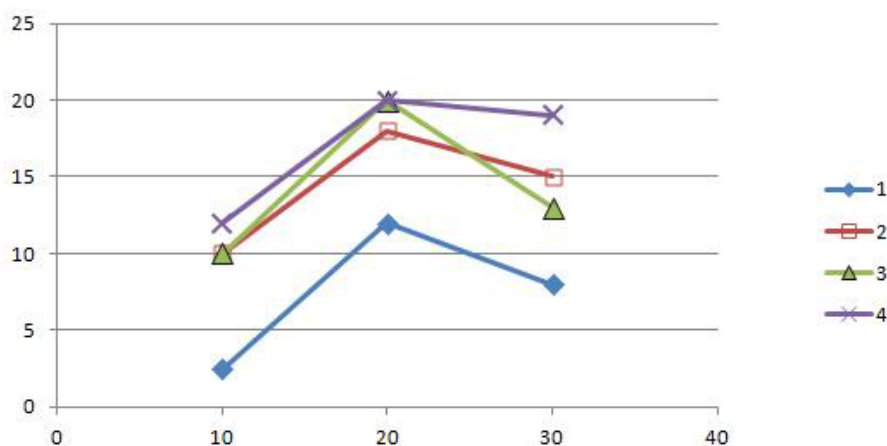


Рис. 11.1. Влияние В/Ц на прирост прочности при различном времени воздействия ВДП на воду затворения для образцов высушенных до постоянной массы на основе строительного гипса Г3 Б II:
1 – В/Ц=0,6; 2 – В/Ц=0,7; 3 – В/Ц = 0,8; 4 – В/Ц = 0,9

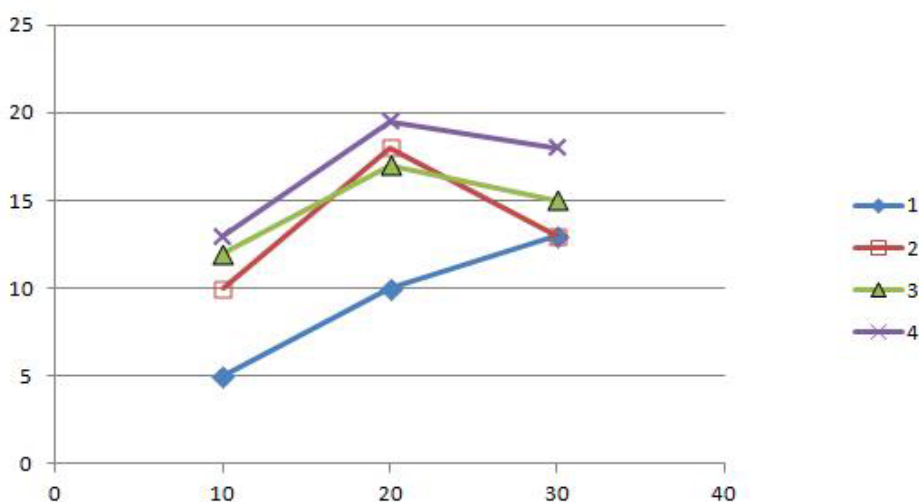


Рис. 11.2 Влияние В/Ц на прирост прочности при различном времени воздействия ВДП на воду затворения для образцов высушенных до постоянной массы на основе строительного гипса Г5 Б II:
1 – В/Ц=0,5; 2 – В/Ц=0,55; 3 – В/Ц = 0,6; 4 – В/Ц = 0,7

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 и прочность образцов изготовленных из гипсового теста в течении различного времени 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.11.3).

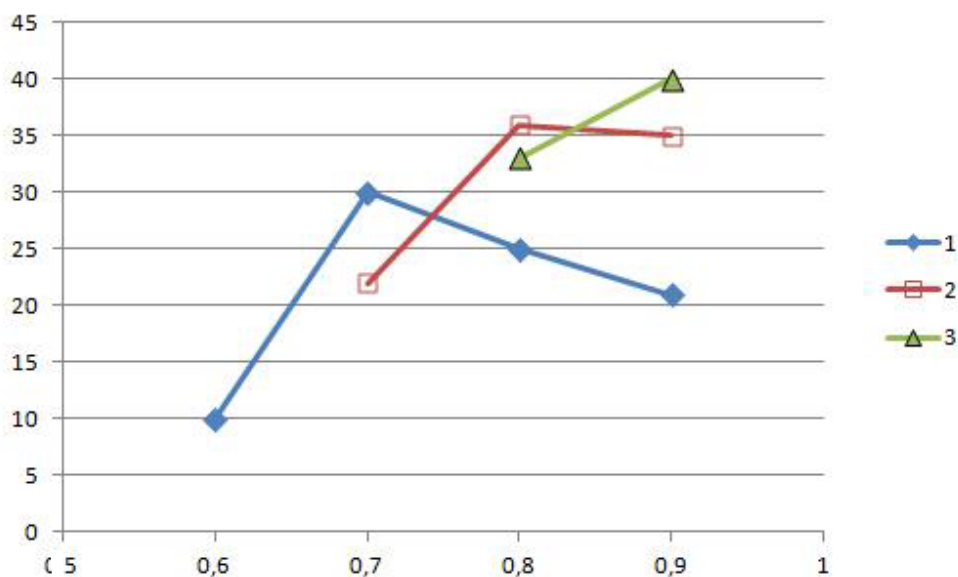


Рис. 11.3. Влияние времени обработки гипсовой суспензии ВДП на прирост прочности при различном значении В/Г для образцов высушенных до постоянной массы на основе строительного гипса ГЗ Б II:
1 – время обработки суспензии 0,5 мин; 2 – время обработки суспензии 1 мин;
3 – время обработки суспензии 3 мин

Оптимальное время воздействия зависит от значения В/Г активируемой суспензии. Так для теста нормальной густоты (В/Г=0,7) оптимальным является воздействие ВДП 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/Г значительно меньшими 0,7 (для данного вяжущего) не рекомендуется, так как в результате воздействия гипсовое тесто начинает слишком рано схватываться и его дальнейшее использование становится не возможным.

Для суспензий с $В/Г > 0,7$ время воздействия необходимо повысить для достижения лучшего эффекта. Активность вяжущего зависит от числа дислокаций, в том числе и вышедших на поверхность. 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 σ_T . На каждом шаге затрачивается работа $\sigma_T V_0$ (V_0 – атомный объем) и величина деформации является 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.

Следовательно, при введении в вяжущую систему энергии ВДП, на поверхности и в объеме закономерно увеличивается число дислокаций, причем тем в большей степени, чем больше энергии было введено.

Многочисленные эксперименты указывают на то, что места выхода дислокаций на поверхность являются активными в химическом отношении центрами. Указывается, что сама дислокация ещё не служит активным центром, а активными центрами являются атомы, находящиеся в области упругих искажений вокруг дислокации (рис. 11.4).

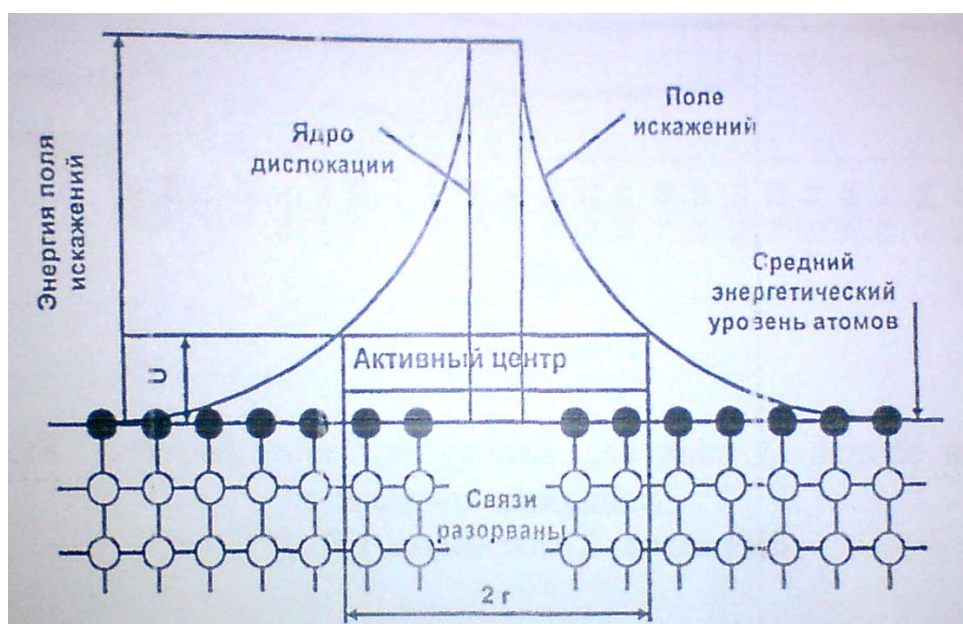


Рис.11.4. Модель активного центра, образованного при выходе дислокации на поверхность

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 проводилось не только для воздушных, но и для гидравлически вяжущих.

Нами исследовались прочностные характеристики цементно-песчаных образцов с Ц/П = 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 11.5, 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 %.

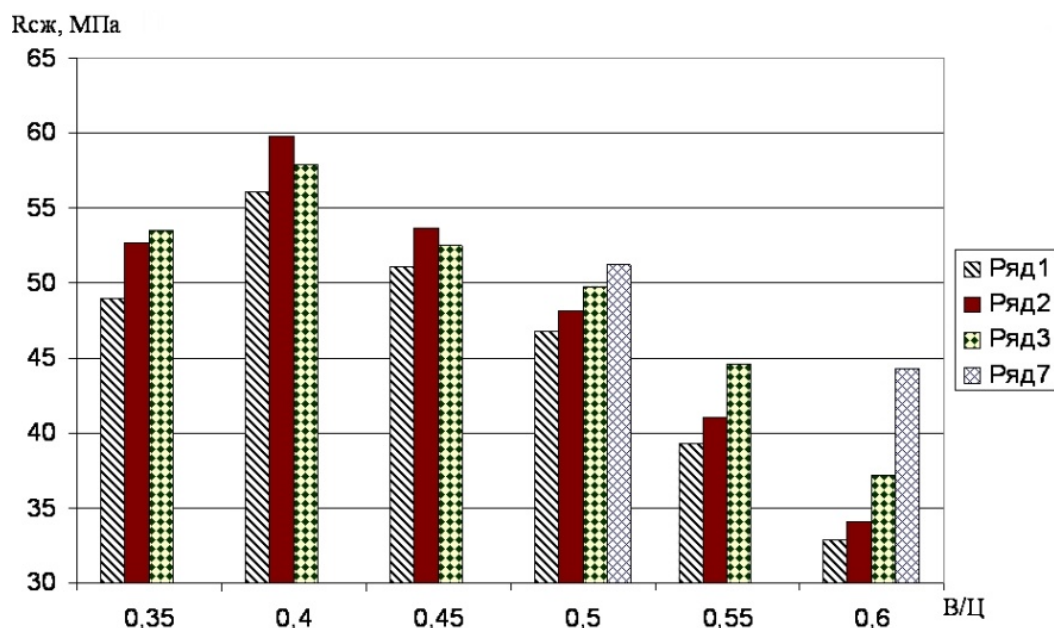


Рис. 11.5. Прочностные характеристики цементно-песчаных образцов с Ц/П = 1:2, и различным В/Ц на 28 суток при использовании:
 Ряд 1 – водопроводной воды; Ряд 2 – воды 30 мин. обработанной ВДП;
 Ряд 3 – вода 15 мин. обработанной ВДП;
 Ряд 4 – 3-х минутной обработки раствора ВДП

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. 11.1).

Т а б л и ц а 11.1

Факторы и уровни их варьирования

Факторы	Уровни варьирования		
	- 1	0	+ 1
X_1 – время активации водогипсовой суспензии	0,5 мин	1 мин	3 мин
X_2 – В/Г 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 (ВЗ). Математический план в кодированных значениях предусматривает варьирование трех факторов на трех уровнях (нижнем, среднем и верхнем). Результаты эксперимента приведены в табл. 11.2.

Т а б л и ц а 11.2

Информационная таблица о проведении эксперимента
и полученных результатах

№ п/п	Кодированные значения			План эксперимента в натуральных значениях			Результаты наблюдений
	X_1	X_2	X_3	X_1	X_2	X_3	
1	2	3	4	5	6	7	8
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

Окончание табл. 11.2

1	2	3	4	5	6	7	8
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).

Контрольные вопросы

1. Как активация вихрединамическим полем влияет на прочность образцов на основе гипсового и цементного вяжущего?
2. От чего и каким образом зависит эффективность применения вихрединамического поля при производстве строительных материалов?
3. Как связаны между собой водогипсовое соотношение обрабатываемой суспензии и оптимальное время её активации вихрединамическим полем?
4. Эффективно ли комплексное воздействие (обработка и воды затворения, и строительной смеси) вихрединамическим полем?

Глава 12. ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ВИХРЕДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

12.1. 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. 12.1).



Рис. 12.1. Возможные базовые варианты перемешивающих устройств, которые можно использовать для магнитомеханической активации

Широкий спектр существующих магнитных материалов с различными свойствами (табл. 12.1) 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.

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 размагничиваются 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. 12.2, 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.

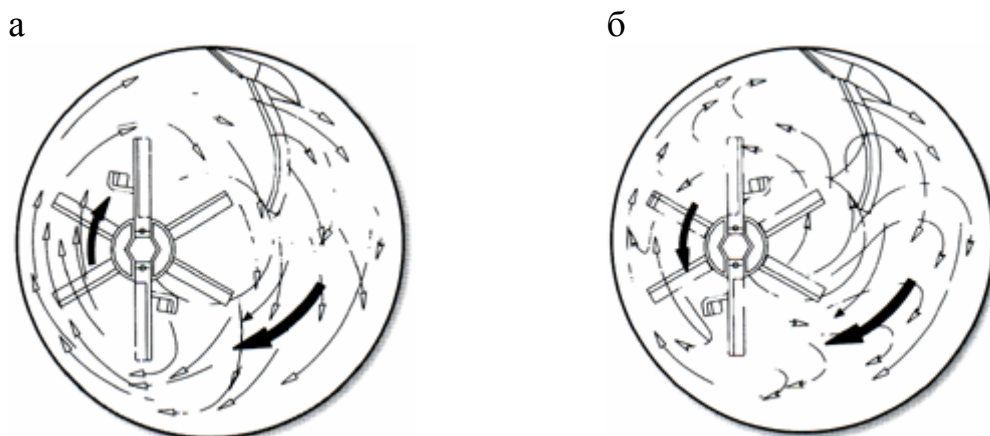


Рис. 12.2. Схема потоков:
а – принцип поперечных потоков; б– принцип встречных потоков

Таблица 12.1

Характеристики магнитных материалов

№ п/п	Материал	Марка	ГОСТ или ТУ	Остаточная индукция, Т	Корреляционная сила, кА/м	Индукция магнитного поля, Т в точке максимальной магнитной энергии		Удельная магнитная энергия, Дж/м ³	Плотность, кг/м ³	Механические свойства и способ изготовления
						Напряженность магнитного поля, кА/м	Напряженность магнитной энергии			
1	Вольфрамовая сталь	Е7В6	ГОСТ 6862-54	1	4,94	0,68	3,4	1160	8,1	Твердые, прочные
2	Кобальтовая сталь	ЕХ9К15М	ГОСТ 6862-54	0,8	13,5	0,54	9,2	2500	7,9	ГП, ОР, Шг
3	Кобальто-ванадиевый сплав	Викаллой-1	-	0,88	24	0,55	15	4000	8,2	Вязкие, ХП, В, ОР,
4	Никелево-медный сплав	Кунлфе-1	-	0,58	47	0,42	35	7800	8,6	Шг
5	Алюминий-никелево-медный сплав	ЮНД4 (АНЗ)	ГОСТ 9575-60	0,5	40	0,3	24	3600	7,3	
6	Алюминий-никелево-медный-кобальтовый сплав	ЮНДК15 (АНКо2)	ГОСТ 9575-60	0,75	48	0,43	28	6000	7,8	
7	Алюминий-никелево-медный-кобальтовый сплав	ЮНДК18 (АНКо3)	ГОСТ 9575-60	0,9	55	0,57	34	9700	7,7	Твердые, хрупкие, Л, Шл
8	Алюминий-никелево-медный-кобальтовый сплав	ЮНДК24 (АНКо4)	-	1,23	44	0,95	34	16000	7,7	
9	Железо-никелево-медный-кобальтовый сплав	Альнико 13-24-3	Каталог 9713 ЦИНТИЭП	0,57	48	0,35	28	4900	6,8	
10	Железо-никелево-медный-кобальтовый сплав	Магнико 8-13, 5-23	Каталог 9713 ЦИНТИЭП	1,15	44	0,8	33	13200	7	Твердые, прочные, Пр, Сп, Шл
11	Оксидный бариевый (феррит бария)	ЗБА	003ТУ НО.707	0,38	150	-	-	13000	4,9	
12	Железо-никелевый-алюминиевый сплав	Альнико 15-24	Каталог 9713 ЦИНТИЭП	0,3	38	0,19	17	1620	5,1	
13	Железо-никелевый-алюминиевый-кобальтовый сплав	Альнико 9-20-15	Каталог 9713 ЦИНТИЭП	0,33	41	0,21	22	1300	5,5	Хрупкие, Пр
14	Платино-кобальтовый сплав	-	-	0,45	210	-	-	19000	11	Ковкие, вязкие, ХП,
15	Серебряно-марганцево-алюминиевый сплав	Сильманал	-	0,056	44	-	-	320	9,9	ОР, Шг

Обозначения: ГП – горячая прокатка; ХП – холодная прокатка; В – волоочение; ОР – обработка резанием; Шг – штамповка; Сп – спекание; Пр – прессование; Л – литье.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ахвердов, И.Н. Основы физики бетона [Текст] / И.Н. Ахвердов. – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.
2. Бажнов, Ю.М. Цементные композиты на основе магнитно- и электрохимически активированной воды затворения [Текст]: монография / Ю.М. Бажнов [и др.] // Саранск: Изд-во Мордовского университета, 2011. – 126 с.
3. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества [Текст] / А.В.Волженский, Ю.С.Буров, В.С. Колокольников. – М.: Стройиздат, 1979 г. – 476 с.
4. Голямина, И.П. Маленькая энциклопедия [Текст] / И.П. Голямина. – М.: Советская энциклопедия, 1979. – 400 с.
5. Дзенис, В.В. Ультразвуковой контроль твердеющего бетона [Текст] / В.В. Дзенис, В.Х. Лапса. – Л.: Издательство литературы по строительству, 1971 – 112 с.
6. Классен, В.И. Омагничивание водных систем [Текст] / В.И. Классен. – М.: Химия, 1982. – 296 с.
7. Ландау, Л.Д. Электродинамика сплошных сред [Текст] / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М. Наука, 1992.
8. Московский, С.Б. Курс статистической физики и термодинамики [Текст]: учеб. для вузов / С.Б. Московский. – М.: Академический Проект, Фонд «Мир», 2005. – 320 с.
9. Полак, 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.
10. Российская архитектурно-строительная энциклопедия [Текст]. – М.: ВНИ-ИНТПИ, 1995.-Т. 1.-495 с.
11. 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.
12. 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.
13. Фолимагина, О.В. Акустические и вихревые поля в водных растворах [Текст]: монография / О.В.Фолимагина, Г.А.Фокин, Я.А. Карасева. – Пенза: Изд-во ПГУАС, 2010. – 116 с.
14. Шахпаронов, М.А. Введение в современную теорию растворов [Текст]: учеб. пособие / М.А. Шахпаронов. – М.: Высш. школа, 1976. – 296 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

**Обзор оборудования, работающего
на основе действия полей электромагнитной природы,
и области его практического применения**

Омагниченная жидкость, первоначально стала использоваться в восточном мире, где другая вода, и смягчающие методы, а также оборудование не были доступны. 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 нагреваемых 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, что магнитное поле чистит теплотехническое оборудование от старых накипных отложений, оно 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 коррозионных отложений в сооружениях и резервуарах, подавление коррозионных 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 (флокуляция, 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 железыводителей 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 Ду8 – Ду25 – с резьбовыми неразъемными соединениями.

Промышленная серия:

МПВ MWS Ду15 – Ду50 – с резьбовыми неразъемными соединениями,

МПВ MWS Ду15 – Ду50 – с фланцевыми соединениями,

МПВ MWS Ду65 – Ду325 – с фланцевыми соединениями.

2. Серия преобразователей ECOMAG, 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 используется 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 насыщенному кислородом углеводородной молекуле и более полному сжиганию топлива.

Увеличивается эффективность сгорания, улучшаются характеристики, уменьшаются (до 99 %) ядовитые выбросы монооксида углерода (CO), углеводородов (HC) и окислов азота (NO_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_x)
- 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 СО и НС 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
- увеличивается мощность в среднем на 7-11 %
- увеличивается максимальная скорость
- увеличивается динамика двигателя

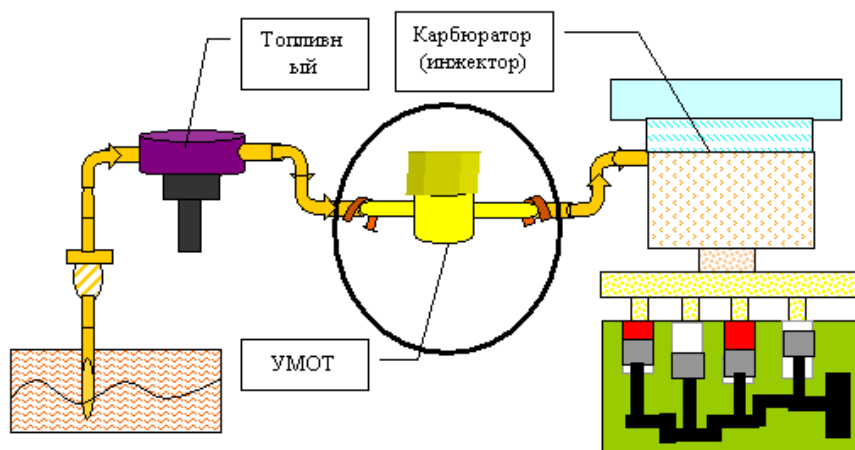
- увеличивается эластичность во всем диапазоне работы двигателя
- осуществляется более легкий запуск при низких температурах окружающей среды
- удаляется нагар с клапанов, свечей зажигания, колец и краев поршней
- обеспечивается лучшая смазка
- обеспечивается более тихая работа двигателя
- происходит 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



подключения УМОТ-1:



2. Активатор магнитный полеградиентный разъемный накладной, предназначенный для технической подготовки углеводородного топлива (бензин, дизельное топливо, сжиженный газ)



Схемы подключения:

Схема питания карбюраторного двигателя

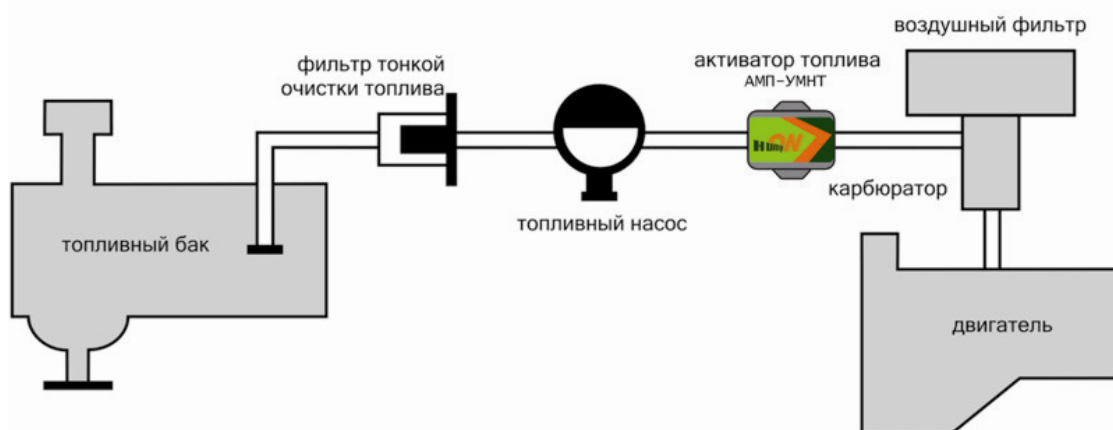


Схема питания двигателя системы впрыска топлива

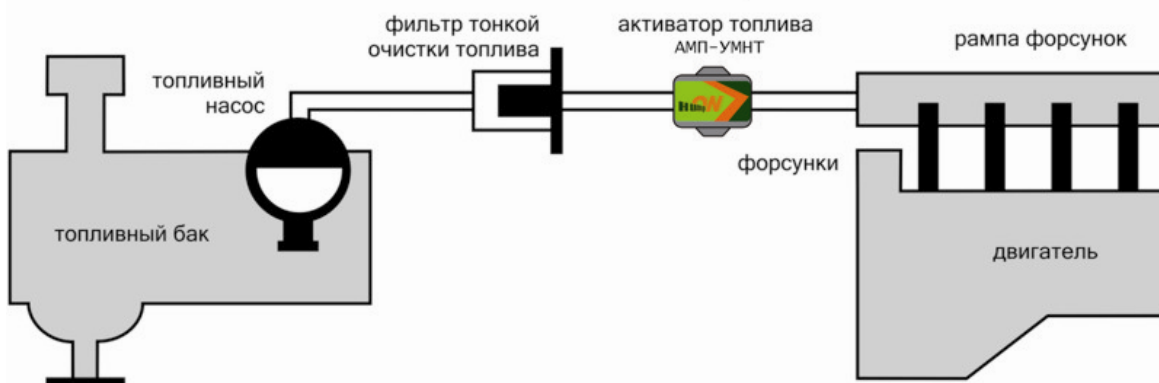


Схема питания дизельного двигателя (для легкового автомобиля)

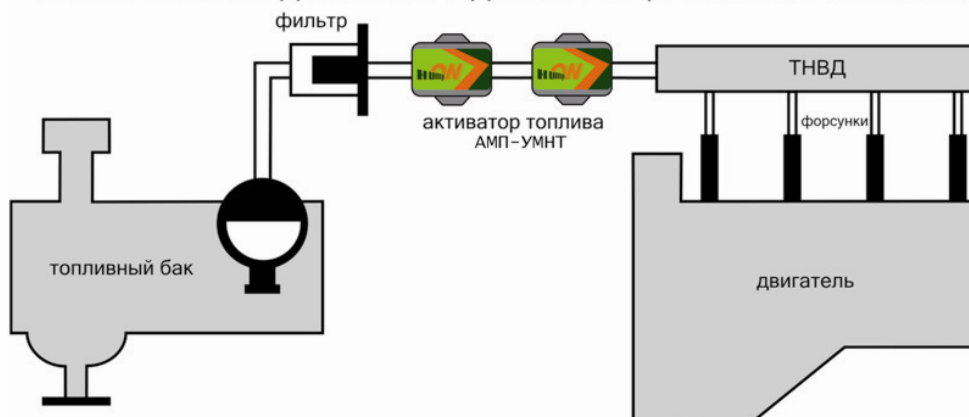
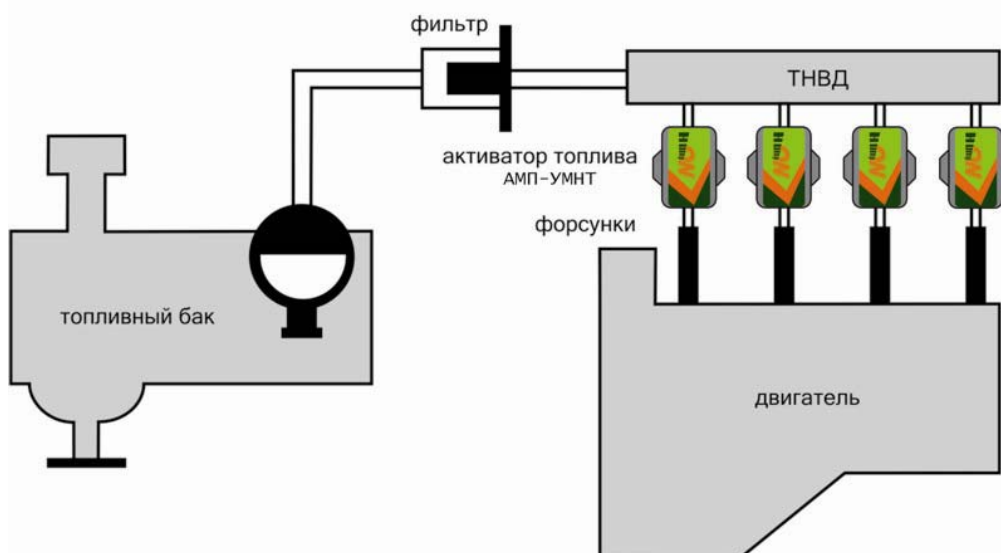
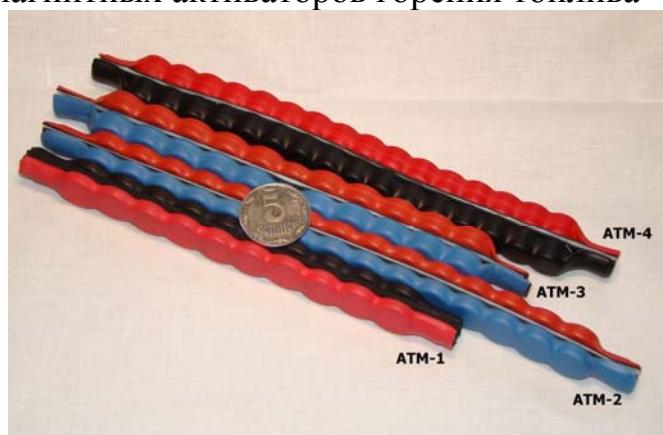


Схема питания дизельного двигателя (для грузового автомобиля)



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 °С.

Напряженность поля max ± 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 °С.

Напряженность поля max ±1200 Э.

Изготавливаются из материала насосно-компрессорных 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
Ø – 94, L – 207	56	3,6

в) Скважинные редуцированные магнитные системы.

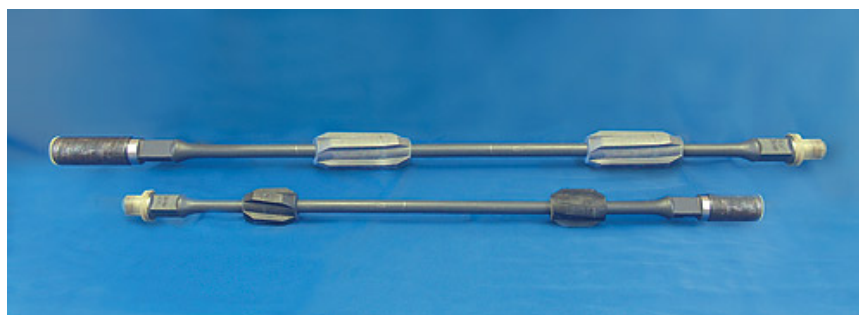


Рабочая температура max +120 °С.

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	Ø – 73, L – 300	22	4,5

г) Скважинные штанговые магнитные системы МИОН-СШ.



Рабочая температура max +220 °С.

Напряженность поля max ± 1200 Э.

На подгоночных штангах ГОСТ 13877-80, изготовленных на специализированных две магнитные системы запрессованы в полиамидные скребки – центраторы. Может устанавливаться в любом месте штанговой колонны.

Тип индуктора	Диаметр и длина штанги, мм	Количество магнитных систем	Вес, кг
МИОН–СШ 19.1,2.2	$\varnothing - 19, L - 1200$	2	3,6
МИОН-СШ 22.1,2.2	$\varnothing - 22, L - 1200$	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 слабо действующие физические факторы, не вызывающие никаких побочных действий, обострений или отрицательных реакций. Если при индуктотермии очевидным фактором, вызывающим реакцию 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 СВЧ колебаний в организм. При большом содержании в тканях воды (мышцы и др.) глубина проникновения СВЧ 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 СВЧ 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 СВЧ оказывают болеутоляющее и противовоспалительное действие. При ишемической 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 СВЧ – терапии является возможность проведения воздействия на очень малые, ограниченные участки тела.

Дециметровая терапия – применение с лечебной целью электромагнитных колебаний сверхвысокой частоты дециметрового (ДМВ) диапазона. В нашей стране для этих целей используется частота 460 МГц (длина волны 65 см). 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 СВЧ. 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 СВЧ происходят 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 – действию 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 мощности 40 мВт/см^2 .

Используются и электромагнитные колебания оптического диапазона. К электромагнитным колебаниям оптического диапазона относят колебания с частотой $3 \cdot 10^{11}$ – $3 \cdot 10^{17}$ 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 накаливания, 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 фотосенсибилизирующими препаратами для лечения больных псориазом и другими заболеваниями (ПУВА-терапсия). Участок В – средневолновое ультрафиолетовое (СУФ) излучение – 320-280 нм. Лучи этого участка

наиболее активны в лечебном отношении. Они обладают выраженным эритемообразующим и антирахиитическим 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 коллоидов 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 УФ-облучений оказывают стимулирующее влияние на кроветворение после тяжелых инфекционных болезней и при других вторичных анемиях. При эритемных дозах УФ-облучений проявляется заметное анальгезирующее действие, наступающее после максимума эритемы. Большое значение для лечебной практики имеет выраженное десенсибилизирующее действие при дозировках, вызывающих эритему. Весьма ценным является D-витаминообразующее 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, напряженности поля)



Продолжение прил. 1

3. Аппарат магнитотерапии ПОЛИМАГ-01 (предназначен для терапии низкочастотным, низкоинтенсивным магнитным полем)



4. Магнитотерапевтический комплекс МУЛЬТИМАГ МК-03 (предназначенный для дозированного по биотропным параметрам воздействия слабыми частотно-модулированными магнитными полями сложной структуры)



Продолжение прил. 1

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, характерной 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 Геннадием Васильевичем, (г. Томск), подготовлена целая серия учебных наглядных пособий для школ и ВУЗов, наглядно 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 используя матрицу, т.е. копия 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 % процентов 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. Отзывчивее на удобрение.

При поливе растений омагничинной водой улучшается переход азота, фосфора, калия, и др. веществ, в более доступное для усвоения растениями.

Наиболее отзывчивыми на магнитную воду оказались влаголюбивые культуры – помидоры и огурцы.

Замечено, что эффект от каждого полива омагниченной 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 °С). 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 омагниченные семена и поливать их обычной водой, то можно достичь прибавки урожая в 20 % и выше, а если при этом поливать омагниченной 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 тоже время, генотипный резерв может быть израсходован и при нормальном росте растений. Т.е., сами семена из здорового урожая, благоприятный климат в процессе роста. Поэтому обработка семян, полученных при хорошем урожае, не дает ощутимой прибавки.

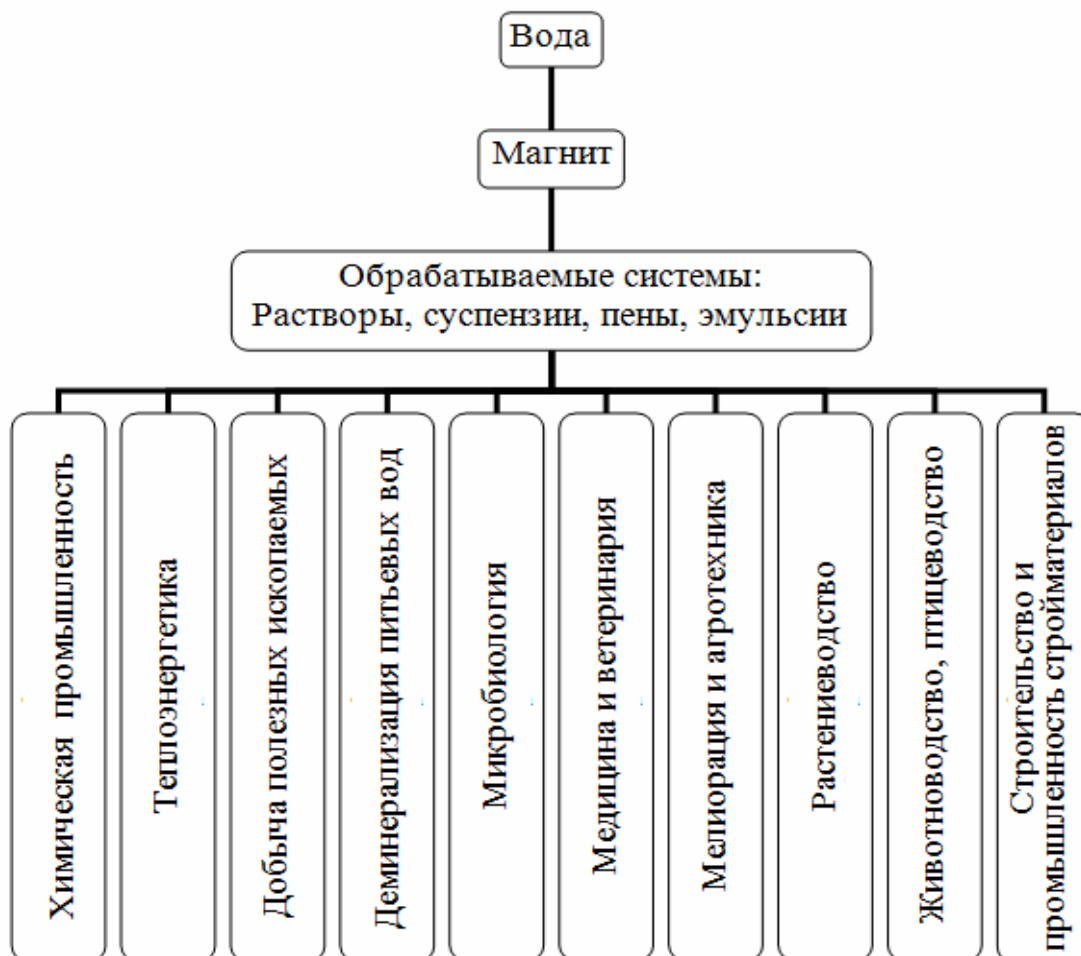
Но, если семена получены с поля, на котором была недостаточная подкормка удобрениями, либо редко осуществлялся полив, либо растения перенесли болезнь, либо семена были механически травмированы, либо был не стабильный и не благоприятный климат – во всех этих случаях

действие физических факторов омагниченной 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 омагниченной воды на территориях, где не стабильный, малосолнечный и не благоприятный 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

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗАРЯДОВ




$1/4\pi\epsilon_0 = 9 \cdot 10^9 \text{ Нм}^2/\text{Кл}^2$ $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Кл}^2/\text{Нм}^2$

ЗАКОН КУЛОНА

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|q_1| |q_2|}{r^2}$$


Напряженность электрического поля: $\vec{E} = \frac{\vec{F}}{q}$
 Напряженность поля точечного заряда: $E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|q|}{r^2}$

ЛИНИИ НАПРЯЖЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ТОЧЕЧНЫХ ЗАРЯДОВ

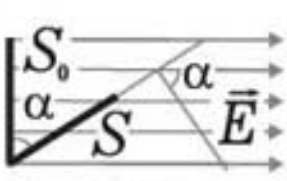


ТЕОРЕМА ГАУССА

Поток силовых линий



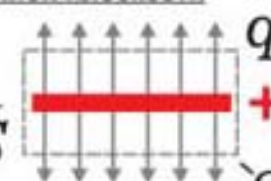
$\Phi = ES$



$\Phi = ES \cos \alpha$


$\Phi = \frac{q}{\epsilon_0}$

Напряженность поля заряженной плоскости



$E = \frac{q}{2\epsilon_0 S}$

Напряженность поля заряженного конденсатора



$E = \frac{q}{\epsilon_0 S}$

2. Потенциал. Разность потенциалов

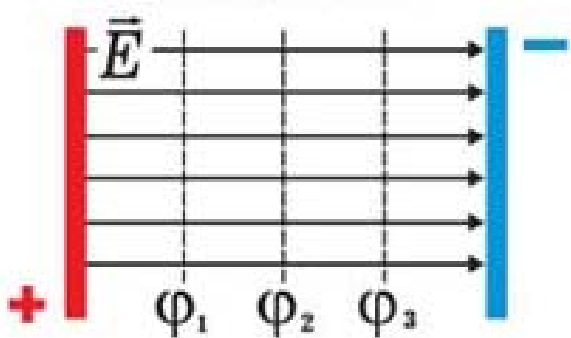
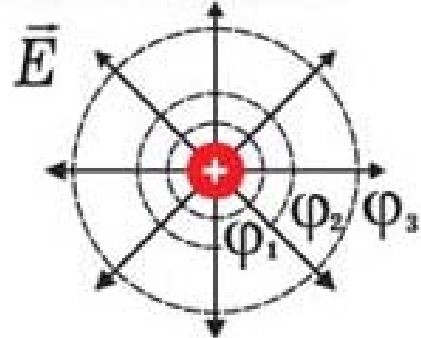
ПОТЕНЦИАЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОЛЯ



$A_1 = A_2 = A_3$ $A_{1231} = 0$

Потенциал	Потенциал поля	Разность потенциалов
$\varphi = \frac{W_n}{q}$	$\varphi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{r}$	$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{A}{q}$
Напряжение	Работа поля по перемещению	
$U = \varphi_1 - \varphi_2$	$A = q(\varphi_1 - \varphi_2)$	$A = qU$

ЭКВИПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ПОВЕРХНОСТИ

<p>однородного поля</p> 	<p>поля точечных зарядов</p> 
---	---

Связь напряженности с разностью потенциалов

$$E = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{d}$$

$$E = \frac{U}{d}$$

3. Магнитное поле тока

Взаимодействие проводников с током

Закон Ампера

$$\Delta F = \frac{\mu_0 I_1 I_2 \Delta l}{2\pi r}$$

$$\frac{\mu_0}{2\pi} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ Н/А}^2$$

Индукция магнитного поля прямого проводника с током

$$B = 2 \cdot 10^{-7} \frac{I}{r}$$

Индукция магнитного поля

$$B = \frac{F}{I \Delta l} = \frac{F}{qv} = \frac{M}{IS}$$

ЛИНИИ ИНДУКЦИИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ ТОКА

прямого провода кругового тока Соленоида

Сила Ампера

$$F_A = BI \Delta l \sin \alpha$$

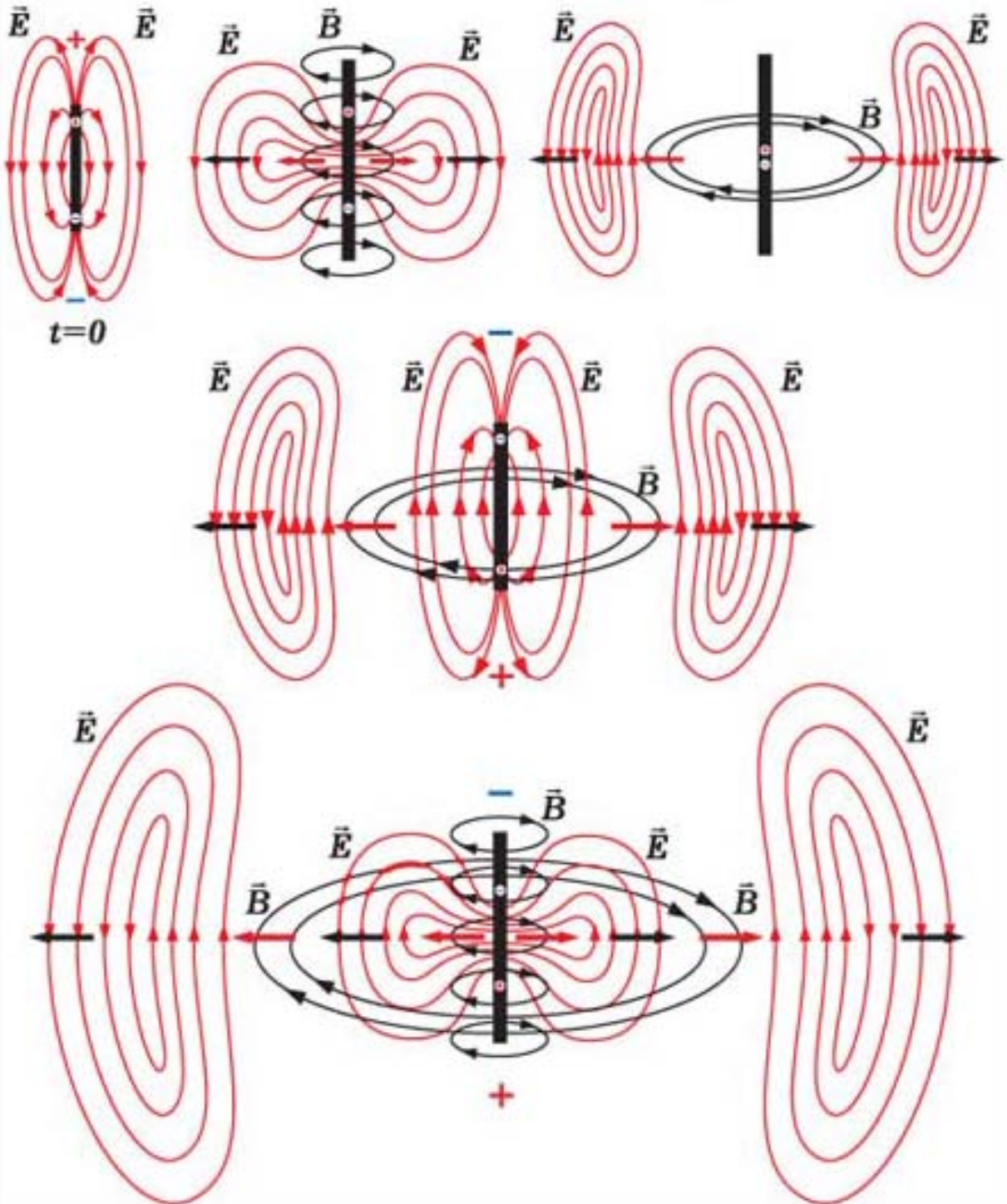
Сила Лоренца

$$F_L = qvB \sin \alpha$$

Правило левой руки

4. Излучение электромагнитных волн

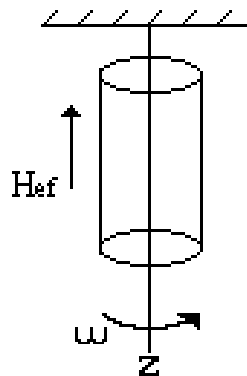
ИЗЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН
ПРИ КОЛЕБАНИЯХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЗАРЯДОВ В АНТЕННЕ



Указатель физических явлений и эффектов

Фа́зовый перехо́д (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 отсутствие магнитного поля; открыт в 1909 американским физиком С. Барнеттом (S. Barnett). 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.

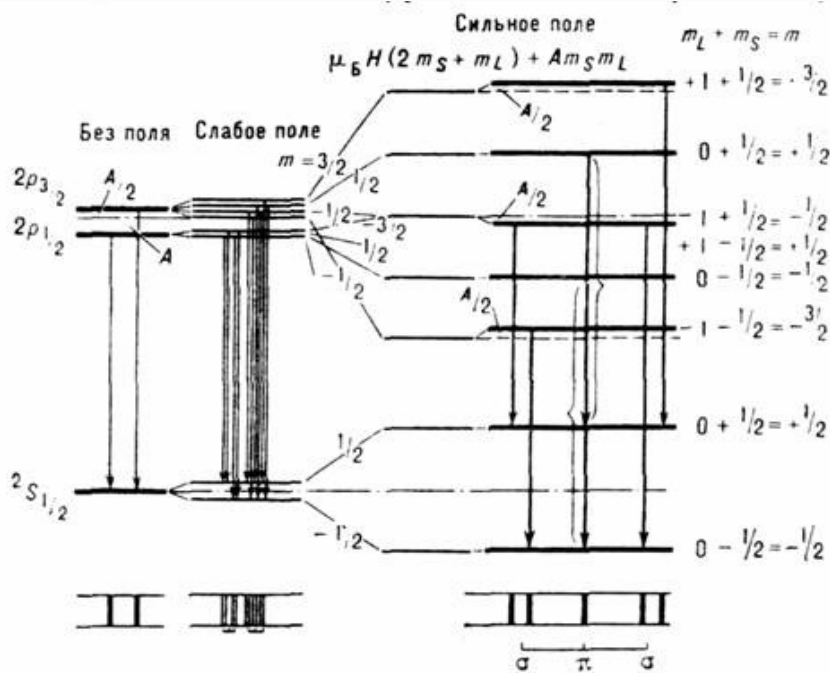
В 1896 г. Питер Зееман наблюдал в магнитном поле расщепление спектра линий поглощения атомов натрия. Впоследствии этот экспериментальный факт получил название Эффект Зеемана и обусловлен он тем, что в присутствии магнитного поля атом приобретает дополнительную энергию пропорциональную его магнитному 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 $\omega \approx \omega_0 \pm \Omega_L$. 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 Ω_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.

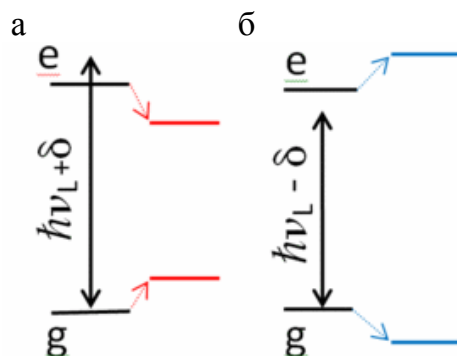
Йоханнес Штарк открыл явление расщепления оптических линий в электрическом поле в 1913 г., за что в 1919 г. получил Нобелевскую премию.

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 \mathbf{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.



Смещение атомных уровней под действием лазерного излучения, в случае:
а – 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 В·см⁻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 – 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 (π -компоненты), а линии с $\Delta m = 1$ – поперечно ему (σ -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. турбулэнция (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 сил и/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 волна́ – 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} с). 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} Па (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 $V_c \approx 15$ м/с (54 км/ч), а для тел из высококачественных сталей она возрастает до $V_c \approx 150$ м/с (540 км/ч).

Передача энергии при ударах. Эффект Александра. Коэффициент передачи энергии от ударяющего тела к ударяемому 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.

О Г Л А В Л Е Н И Е

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
Раздел 1. ПРОТОЧНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВОЛНОВОЙ АКТИВАЦИИ ВОДЫ ЗАТВОРЕНИЯ.....	4
Глава 1.....	4
1.1. Применяемые материалы, аппаратура и оборудование	4
1.2. Методы исследований свойств активированной воды.....	8
Контрольные вопросы	18
Глава 2. АНАЛИЗ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ СОЗДАНИЯ ПЕНОБЕТОНОВ С ОПТИМАЛЬНЫМИ ПОКАЗАТЕЛЯМИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНО- И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ ВОДЫ ЗАТВОРЕНИЯ	19
2.1. Теоретические предпосылки формирования пенобетонов с оптимальной ячеистой структурой	19
2.2. Теоретическое обоснование методов оценки и контроля качества исходной и обработанной воды в оптимизации режимов электромагнитной активации	24
2.3. Процессы, протекающие в воде и водных растворах при электрохимической и электромагнитной активации	28
Контрольные вопросы	36
Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНОАКТИВИ- РОВАННОЙ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЗАТВОРЕНИЯ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ	37
3.1. Исследование структуры и свойств активированной природной воды	37
Контрольные вопросы	44
Глава 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ НА МАГНИТНО- И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ ВОДЕ	45
4.1. Исследование структурообразования цементных паст	45
4.2. Исследование свойств наполненных цементов, растворов и бетонов на активированной воде затворения	48
4.3. Водостойкость цементных композитов	51
4.4. Сопротивление цементных композитов действию водных растворов кислот	53
4.5. Биологическое сопротивление	54
4.6. Морозостойкость	57

Контрольные вопросы	58
Глава 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЕНОБЕТОНОВ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ- И ЭЛЕКТРОМАГНИТНОАКТИВИРОВАННОЙ ВОДЕ ЗАТВОРЕНИЯ И ИХ ОПЫТНОЕ ВНЕДРЕНИЕ.....	59
5.1. Исследование свойств цементного камня и структурообразования цементных паст	59
5.2. Морозостойкость и стойкость цементного камня к воздействию агрессивных сред	62
5.3. Исследование свойств пенобетонных смесей и пенобетонов на активированной воде затворения. Исследований стойкости пены в цементном тесте	66
5.4. Исследование прочности пенобетонов	70
5.5. Исследование армированных пенобетонов	71
Контрольные вопросы	76
Раздел 2. ВИХРЕДИНАМИЧЕСКОЕ ПОЛЕ В ВОДОСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ	77
Глава 6. ОСОБЕННОСТИ И ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБОРУДОВАНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДЛЯ АКТИВАЦИИ	77
Порядок активации воды и растворов.....	83
Контрольные вопросы	84
Глава 7. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ДЕЙСТВИЯ ВДП НА ВОДУ ЗАТВОРЕНИЯ И СТРОИТЕЛЬНЫЕ СМЕСИ.....	85
7.1. Обоснование эффективности воздействия слабых магнитных полей на водосодержащие системы	85
7.2. Исследование процесса перехода дисперсионной среды в неравновесное состояние	88
7.3. Механизм действия магнитной компоненты ВДП на заряженные частицы.....	92
7.4. Обеспечение равномерности воздействия магнитной компоненты ВДП на обрабатываемую систему	94
7.5. Влияние динамической компоненты ВДП на активацию вяжущего в обрабатываемой строительной смеси	97
Контрольные вопросы	99
Глава 8. ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРИАЛОВ. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ	100
8.1. Характеристика материала	100

8.2. Методы исследований физико-механических и реологических характеристик гипсового и цементного камня, и растворов.....	102
8.3. Методы исследований физических и химических свойств воды, и водных растворов	102
8.4. Планирование и обработка результатов экспериментальных исследований.....	105
Контрольные вопросы	106
Глава 9. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВДП НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДЫ ЗАТВОРЕНИЯ	107
9.1. Исследования изменения концентрации водородных ионов в воде обработанной ВДП.....	107
9.2. Растворяющая способность воды.....	110
9.3. Исследование влияния активации воды затворения ВДП на диспергирование вяжущего	114
Контрольные вопросы	119
Глава 10. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВИХРЕДИНАМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ТВЕРДЕНИЕ ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО	120
10.1. Анализ тепловыделения твердеющих гипсовых суспензий.....	120
10.2. Влияние ВДП на процесс гидратации гипсовой суспензии	124
10.3. Исследование влияния ВДП на процесс кристаллизации.....	126
10.4. Исследование процесса рекристаллизации	131
Контрольные вопросы	133
Глава 11. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАЗЦОВ ГИПСОВОГО КАМНЯ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА.....	134
Контрольные вопросы	140
Глава 12. ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ВИХРЕДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ.....	141
12.1. Рекомендации по конструированию оборудования для активации вихрединамическим полем.....	141
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	144
ПРИЛОЖЕНИЯ	145
Приложение 1. Обзор оборудования, работающего на основе действия полей электромагнитной природы, и области его практического применения.....	146
Приложение 2. Электромагнетизм в картинках.....	170
Приложение 3. Указатель физических явлений и эффектов	174

Учебное издание

Фокин Георгий Александрович
Тетюшева Ольга Васильевна
Гуськов Антон Сергеевич

ОСНОВЫ ВОЛНОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ МАТЕРИАЛОВ
НА МИНЕРАЛЬНОМ ВЯЖУЩЕМ
Часть 2. ПРОТОЧНАЯ И ВИХРЕДИНАМИЧЕСКАЯ
ВОЛНОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Учебное пособие

В авторской редакции

Верстка Н.А. Сазонова

Подписано в печать 1.09.14. Формат 60x84/16.
Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.
Усл. печ. л. 10,69. Уч.-изд. л. 11,5. Тираж 80 экз.
Заказ № 295.

Издательство ПГУАС.
440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28.