УДК 543.3-188:544.576

Особенности активации воды воздействием ультразвука для разработки полимерно-строительных материалов

Features of water activation by ultrasound for the development of polymer building materials

В.А. ШАЦКАЯ[1], Е.С. ШИТИКОВ[1], В.В. БАРДУШКИН[2], Е.А. БЕЛЯЕВА[1], Т.П. КРАВЧЕНКО[3], И.Ю. ГОРБУНОВА[3]

V.A. SHATSKAYA[1], E.S. SHITIKOV[1], V.V. BARDUSHKIN[2], E.A. BELYAEVA[1], T.P. KRAVCHENKO[3], I.YU. GORBUNOVA[3]

[1] АО «НПО Стеклопластик», Московская область, Солнечногорск, Россия

[2] Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва, Зеленоград, Россия

[3] Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

[1] JSC «NPO Stekloplastic», Moscow region, Solnechnogorsk, Russia

[2] National Research University of Electronic Technology, Moscow, Zelenograd, Russia

[3] Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

kravchenkopolimer@gmail.com

Установлены критерии оценки качества активированной воды для производства цементобетонов и полимербетонов, в том числе показатели окислительно-восстановительного потенциала и преломления. Показано, что чем существеннее отличаются значения этих показателей от исходных, тем выше активность обработанной воды по отношению к используемым материалам и тем выше эксплуатационные свойства конечных полимерно-строительных материалов.

Ключевые слова: ультразвук, окислительно-восстановительный потенциал, показатель преломления, полимербетонные составы

Criteria for assessing the quality of activated water for the production of cement concrete and polymer concrete have been established, including redox potential and refraction. It is shown that the more significantly the values of these indicators differ from the initial ones, the higher the activity of the treated water in relation to the materials used and the higher the performance properties of the final polymer building materials.

Keywords: ultrasound, oxidation-reduction potential, refraction index, polymer concrete compositions

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-04-38-40

В настоящее время одним из перспективных направлений развития в области разработки новых материалов является получение полимерных композиционных материалов с комбинированной полимерцементной матрицей. Сочетание долговечности, прочности и относительной дешевизны делают данный материал незаменимым в различных отраслях техники. Так как прочность строительных материалов связана с их структурой, определяемой процессами схватывания и твердения в результате гидратации вяжущих, то течение и развитие данных процессов может регулироваться использованием компонентов с особыми свойствами [1].

В последние годы в отечественной и зарубежной литературе появились сведения о положительных эффектах при использовании так называемой активированной воды ($H_2O_{акт.}$) в различных отраслях промышленности [2–5].

Наибольшее количество публикаций посвящено $H_2O_{акт.}$ в производстве строительных изделий из цементобетонов и полимербетонов, что вызвано настоятельной необходимостью использования в различных отраслях промышленности развитых стран мира, преимущественно в строительной индустрии, в качестве вторичного сырья многотоннажных техногенных отходов различных производств.

В работах [5–7] показано, что при использовании $H_2O_{акт.}$ в качестве воды затворения цементобетонных смесей возможна замена дорогостоящих цементов на золы-уноса (ЗУ), т.е. на техногенные отходы ТЭЦ, работающих на твердом топливе, до 50% в смесях тяжелых бетонов и до 100% в смесях облегченных бетонов (типа газобетонов), причем без потери эксплуатационных свойств изделий и без использования химических активаторов и зарубежных пластифицирующих добавок.

Цемент и вода – два главных активных компонента строительных смесей. От их взаимодействия зависят эксплуатационные свойства конечных изделий на основе полимербетонов, свойства которых в большей степени зависят от водоцементного соотношения.

Вода представляет собой сложную «живую» структуру. Любое физическое воздействие на нее, даже слабое перемешивание, тем более перекачка насосом или истечение из сопла, вызывает появление в воде различных радикалов и ионов H+, OH-, H_2O_2, HO_2 – с отличающимся временем существования. Чем более энергетически насыщенным является воздействие, тем больше в воде возникает химически активных радикалов [8].

В производственной практике $H_2O_{акт.}$ получают в недорогих устройствах-активаторах, принцип работы которых базируется на магнитной обработке, на механической обработке (посредством высокоскоростных мешалок), на воздействии акустическом или гидродинамически кавитационном и др. [9, 10]. Известно [11], что при активации воды меняется ее структура, а именно: увеличивается количество активных ортоизомеров и снижается количество пассивных параизомеров.

Внешне все эти факторы проявляются в увеличении или снижении величины pH и окислительно-восстановительного потенциала (eH), а также оптической плотности воды, показателя преломления, снижении вязкости и поверхностного натяжения, вследствие чего повышается проникающая способность воды в поры и микротрещины частиц цемента и других наполнителей полимербетонов.

Повышенная химическая активность воды ускоряет гидратацию вяжущих, что приводит к росту прочности образцов полимербетонов, как в ранние, так и поздние сроки твердения.

Характерной особенностью активированной воды, полученной оригинальным способом [2, 10], является длительное время сохранения активных свойств воды – от одного до двух лет.

В данной работе рассматриваются особенности активации воды в неподвижном слое при использовании УЗ-излучателя в установке лабораторного масштаба с целью установления критериев оценки качества активированной воды, а также определения оптимальных условий ее активации для создания полимербетонов с улучшенными свойствами. На рис. 1 приведены схемы установки для работы с неподвижным слоем воды (а) и проточный лоток (б).

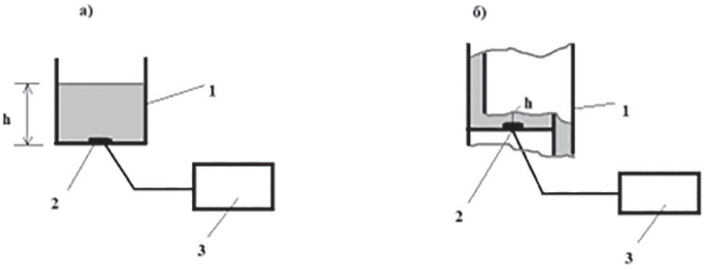

Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – ёмкость с обрабатываемой водой (а) или проточный лоток (б), 2 – излучатель ультразвука, 3 – блок питания и управления.

Вместимость использовавшихся ёмкостей – 1 л и 2 л, диаметр – 90 мм и 120 мм, соответственно (рис. 1а). Ширина проточного лотка (рис. 1б) – 100 мм. В обоих случаях использовали плоские излучатели мембранного типа диаметром 60 мм. Частота излучения находилась в пределах от 5,0 кГц до 20 кГц. Мощность, потребляемая излучателями, находилась в пределах 2–4,5 Вт (рис. 1а). В проточном лотке (рис. 1б) потребляемая мощность – 40–42 Вт.

По завершении процесса обработки воды проводили измерения величин её физических свойств: температуры, pH, eH и показателя преломления.

Величины pH и eH определялись с помощью соответствующих измерительных приборов от фирмы HANNA (pH-метр HANNA Hi 98108, eH – метр HANNA Hi 98201 (HANNA Instruments, Германия)). Показатель преломления воды определяли с помощью рефрактометра универсального УРЛ–1 (ООО «Спектро Лаб», Санкт-Петербург).

Для тестирования качества обработки воды в данной работе экспериментальные образцы изготавливали на основе четырех составов строительных смесей с отношением вода:цемент, равным 0,4:
1) цемент + вода исходная (из сети) в соотношении 10:4 – базовый состав для сравнения;
2) цемент + вода активированная в соотношении 10:4;
3) цемент + песок + полимер при соотношении 1:1,5:0,1 + вода исходная; соответственно в отношении к цементу 0,4;
4) цемент + песок + полимер + вода активированная – в том же отношении к цементу, что и в составе 3.

Образцы на основе первых двух составов изготавливали по известной технологии [12] с использованием портландцемента марки ПЦ 500-Д0 (ГОСТ 31108-2003).

При изготовлении составов 3 и 4 расчетные количества воды затворения делили на две части, одну часть вводили в песок, и при постоянном перемешивании сюда же вводили полимерную добавку – смесь водорастворимой эпоксидной смолы марки ЭДСВ-95 с аминным отвердителем ПЭПА в стехиометрическом соотношении. Вторую часть воды затворения вводили при постоянном перемешивании только в цемент. Затем обе части составов смешивали в металлической таре, которую периодически ставили на вибро-стол для уплотнения, как требуется по указанной технологии [12]. Полученную смесь заливали в формы для получения образцов стандартных размеров 4×4×16 см. После затвердевания (28 суток) и извлечения из форм образцы помещали в камеру нормального хранения (20°C, влажность 95–98%) для последующего определения прочности при сжатии по ГОСТ 10180–2012.

Анализ результатов проведённых экспериментов показал следующее: в условиях обработки неподвижных слоёв воды в замкнутой ёмкости со свободной верхней границей УЗ-излучателями малой мощности (2–4 Вт) (СОЛАНА, Болгария) в течение времени обработки 5–20 минут и высотах слоёв воды над излучателем 20–150 мм температура воды изменялась незначительно (0,15 ± 0,05°C), а pH воды практически не изменялся. Однако потребляемая излучателем мощность, показатель преломления и величина eH оказались зависящими от высоты слоя обрабатываемой воды.

В таблице 1 показаны изменения величин мощности на излучателе, показателя преломления воды, поступающей на смешение с цементом или полимер-песко-цементной смесью, и относительного изменения величин прочности при сжатии ($\sigma_{сж}$) в зависимости от высоты слоя воды над излучателем. Показатель преломления исходной воды – 1,3337. Показатели преломления, как для исходной, так и активированной воды определяли с точностью до четвертого знака.

На рисунке 2 показаны типичные относительные изменения величин прочности образцов при сжатии и окислительно-восстановительного потенциала (eH) в зависимости от удельного количества потребляемой энергии УЗ-излучателя.

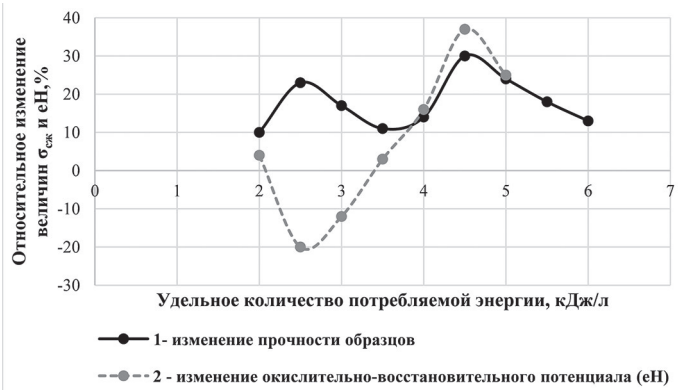

Рис. 2. Зависимость относительного изменения прочности образцов при сжатии и величин окислительно-восстановительного потенциала воды затворения от удельного количества потребляемой энергии.

Из рисунка 2 отчётливо видно, что максимумам прироста прочности образцов цементобетона и полимербетона (в интервале твердения 28 суток) соответствуют экстремумы в величинах показателя преломления (минимумы), величинах потребляемой мощности (максимумы) и в величинах окислительно-восстановительного потенциала (минимумы при малых значениях вводимой мощности и максимумы – при больших значениях).

Таблица 1. Зависимость относительного прироста прочности при сжатии испытуемых образцов, изменения мощности на излучателе, показателя преломления воды затворения от высоты слоя воды над излучателем.

№ п/п	Высота слоя воды над излучателем, мм	Мощность, потребляемая излучателем, Вт	Показатель преломления активированной воды	Диапазоны относительного изменения прочности образцов при сжатии смеси цемент + вода, %	Диапазоны относительного изменения прочности образцов при сжатии смеси цемент + песок + полимер, %
1	36	3,8	1,3336	от +12 до +16	от +12 до +15
2	44	2,8	1,3335	от +20 до +26	
3	52	4,5	1,3334	от +30 до +40	от +32 до +36
4	60	2,5	1,3336	от минус10 до +10	
5	68	3,0	1,3338	от минус 30 до +12	
6	85	3,7	1,3333	от +20 до +30	от +20 до +23
7	100	3,0	1,3338	от минус 5 до +10	
8	120	3,5	1,3336	от +5 до +10	

Эти максимумы положительного эффекта применения активированной воды для затворения бетонных и полимербетонных смесей были получены при высотах слоя над излучателем, как в диапазоне 50–52 мм, так и в диапазоне 84–86 мм. Причём прирост прочности образцов на активированной воде по сравнению с прочностью базовых образцов ($\sigma_{сж}$ = 45–50 МПа) имел максимальные значения от 30 до 40% в первом случае и от 20 до 30% – во втором случае. Это, возможно, связано с различием в количестве потребляемой энергии ультразвука в единице объёма воды, которое при одинаковой мощности излучателя и одинаковом времени обработки в первом случае было выше в 1,7 раза.

В проточном лотке эксперименты проводились при скорости потока воды над излучателем не выше 4 см/с – для сохранения относительно спокойного течения жидкости. Высота слоя воды, которую можно было регулировать сливной планкой, составляла 50 мм. Удельное количество потребляемой энергии также составляло 2–4,5 кДж/л, как и при активации неподвижного слоя воды (рис. 2). При замешивании образцов «вода активированная + цемент» прирост прочности при сжатии образцов в 28-суточном возрасте составил от 40 до 45%.

Кроме того, в данной работе была проведена визуализация происходящих процессов на свободной поверхности слоя обрабатываемой воды путём введения порции красителя – фенолфталеина. Эксперименты показали, что при вышеуказанной мощности УЗ-излучателя и при высотах слоя 50 и 85 мм на свободной поверхности возникают кольцевые волны, распространяющиеся от центра к стенкам ёмкости. При высотах слоя 65–70, 100–105 и 135 мм никакого возмущения на свободной поверхности воды не наблюдалось. Видимо, активация обменных процессов на границе раздела фаз, проявляющаяся в образовании и движении кольцевых волн, способствует в целом активации воды, что впоследствии проявляется в повышении величин прочности образцов полимербетонов.

Длина капиллярной волны для воды составляет 17 мм [7]. При этом значения характерных высот слоя, при которых наблюдались кольцевые волны на поверхности 50 и 85 мм, оказываются кратными нечётному числу длины капиллярных волн, укладывающихся по высоте слоя (3×17 мм = 51 мм, 5×17 мм = 85 мм), из чего следует, что при отработке технологических процессов активации воды для цементобетонных и полимербетонных смесей оптимальными высотами активации слоев воды над поверхностью плоского УЗ-излучателя являются высоты в 50 и 85 мм.

Выводы

Показано, что прочность при сжатии цементобетонов и полимербетонов зависят от качества активации воды при воздействии ультразвуковых излучателей, погружённых в слой воды со свободной верхней границей, которые можно определять по изменению величины eH и по величине показателя преломления. Выявлено, что чем больше эти показатели будут отклоняться от исходных значений, тем выше активность обработанной воды по отношению к исходным материалам.

Установлены критерии оценки качества активированной воды для производства цементобетонов и полимербетонов при использовании УЗ-излучения и показано, что оптимальными являются высоты слоя воды над поверхностью плоского УЗ-излучателя, близкие или равные трех- или пятикратной величине длины капиллярной волны воды.

Литература

1. Костромина Н.В., Осипчик В.С., Ивашкина В.Н. и др. Использование полимерного модификатора для повышения качества гипсового вяжущего // Химическая промышленность сегодня. 2017. №8. С. 13–17.
2. Шитиков Е.С., Гордеева Е.В. Активированная вода – фактор повышения прочности бетонов // Транспортное строительство. 2019. №3. С. 16–19.
3. Кудяков А.И., Петров А.Г., Петров Г.Г., Иконникова К.В. Улучшение качества цементного камня путем многочастотной ультразвуковой активации воды затворения // Вестник Томского Государственного Архитектурно-строительного Университета. 2012. №3. С. 143–152.
4. Способ и устройство для приготовления активированной воды, способ выращивания растений и способ питания животных: патент РФ № 2266255 C1 / Дьяков М.В., Суханов Е.Б., Дьяков И.М. Опубл. 20.12.2005.
5. Шацкая В.А., Шитиков Е.С., Шацкий С.В., Беляева Е.А., Лукашов Н.И., Мжачих И.Е. Разработка методов получения цементно-бетонных материалов повышенного качества с использованием техногенных отходов ТЭЦ // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Том XXXVI, №6 (255). С. 94–97.
6. Пузач В.Г., Шустров Н.Н., Шитиков Е.С., Червяков В.М., Жолтовский А.И. О возможности повышения прочности бетонов, содержащих шлаки золы тепловых электростанций на твёрдом топливе и мусоросжигательных заводов // Экология промышленного производства. 2021. №3. С. 8–13.
7. Гергичны З. Зола уноса в составе цемента и бетона (перевод с польского) СПб.: ЗАО «ПрофЦемент-Вектор», 2013. 189 с.
8. Классен В.И. Вода и магнит. М.: Наука, 1973. 112 с.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Ю.М. Теоретическая физика в 10 томах, т. 6. «Гидродинамика» М.: Физматлит, 2001. 736 с.
10. Устройство для физико-химической обработки жидкой среды: патент РФ №2587183 / Червяков В.М., Шитиков Е.С. и др. Опубл. 20.06.2016.
11. Захаров С.Д. Вода: наноструктура и флуктуации // Биофизика. 2012. Т. 56, №6. С. 1043–1053.
12. Свечкарев И.Н. Полимербетон, область применения // Инновации. Наука. Образование. 2021. №27. С. 998–1002.