

Еремина Алла Николаевна

**ВЛИЯНИЕ АКТИВИРОВАННОЙ ЖИДКОСТИ ЗАТВЕРЖДЕНИЯ
НА ГИДРАВЛИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ И ТВЕРЖДЕНИЕ
ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ**

05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Диссертация выполнена на кафедре химии
Томского государственного архитектурно-строительного университета

Научный руководитель: доктор технических наук,
профессор Саркисов Ю.С.

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор Бердов Г.И.;
кандидат технических наук,
доцент Лотов Василий Агафонович

Ведущая организация: СПАО «Химстрой», г. Северск.

Защита состоится “ 16 ” апреля 2002 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 в Томском политехническом университете по адресу: 634034, Томск, пр. Ленина, 43, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке
Томского политехнического университета.

Автореферат разослан “15” марта 2002 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук, доцент

Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Известно, что производство цемента требует значительных энергетических затрат. Это предопределяет достаточно высокую его стоимость. В то же время известно также, что традиционная технология приготовления цементных смесей не позволяет в достаточной мере использовать потенциальную активность цемента, так как до 30-40% клинкерной составляющей не участвует в процессах гидратации и выступает в качестве инертного заполнителя. В связи с этим проблема максимального использования вяжущих свойств цемента и повышения интенсивности протекания процессов гидратации и твердения композиций на его основе - одна из актуальных в современном строительном материаловедении.

Среди многочисленных способов решения этой проблемы наибольшее распространение получило модифицирование свойств цементных систем механическими, физическими, химическими и комбинированными воздействиями. Одной из наиболее доступных и технологичных из них является электрохимическая активация (ЭХА) воды и водных растворов с последующим использованием их в качестве жидкости затворения строительных смесей. Однако систематических исследований в этом направлении до настоящего времени не проводилось.

Работа выполнялась в рамках программы приоритетных направлений Миннауки РФ «Химия и технология чистой воды»; межвузовской научно-технической программы «Строительство»; региональной НТП «Строительство и коммунальное хозяйство», а также тематических планов Томского государственного архитектурно-строительного университета.

Цель диссертационной работы состоит в исследовании влияния гидравлической активности и твердения цементных систем, затворенных водой и водно-солевыми растворами, электрохимически активированными асимметричным переменным током.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие задачи:

- исследовать суточные и сезонные колебания свойств водопроводной воды;
- установить оптимальные режимы активации воды и водно-солевых растворов асимметричным переменным током;
- изучить свойства активированных растворов и их различных сочетаний и обосновать возможность использования их в качестве жидкости затворения цементных систем;
- исследовать строительно-технические свойства модифицированного цементного теста и цементного камня на его основе;
- изучить фазовый состав продуктов твердения исследуемых систем;
- установить влияние активированной жидкости затворения на свойства бетонной смеси;

- провести апробацию предлагаемых способов получения цементных систем в производственных условиях.

Научная новизна. Разработана и научно обоснована возможность интенсификации процессов гидратации и твердения цементных систем, затворенных водой и водно-солевыми растворами, электрохимически активированными асимметричным переменным током в трехкамерном электролизере.

При этом:

- развиты представления о механизме взаимодействия исходного вяжущего с активированными водой и водно-солевыми растворами. Показано, что, используя различные комбинации индивидуальных растворов, варьируя pH, ионный состав, структуру и энерго-активационное состояние жидкости затворения можно более эффективно воздействовать на одни и те же поверхностные центры цемента и других твердых компонентов цементных композиций и существенно ускорить процессы гидратации и структурообразования в рассматриваемых системах;
- установлен полиэкстремальный характер изменения свойств водных растворов и цементного камня от частоты асимметричного переменного тока. При этом наибольшие изменения наблюдаются в диапазоне частот 560-590 Гц;
- показано, что свойства активированных растворов (анолита, католита, мембралита) в трехкамерном электролизере носят взаимозависимый характер, что позволяет по известным параметрам одного раствора определить неизвестные одноименные параметры другого;
- предложены способы получения высококачественной жидкости затворения цементных композиций, заключающиеся в рациональном подборе различных сочетаний смесей анолита, католита и мембралита, обеспечивающие максимальный прирост прочности цементного камня и бетона в заданные сроки твердения. Установлено, что прочность цементных систем, модифицированных активированными растворами, возросла в 1.2-1.4 раза;
- показана возможность реанимации лежалых цементов и восстановления свойств некондиционного сырья путем обработки их электрохимически активированными растворами.

Практическая значимость работы состоит в разработке научно обоснованных способов подготовки жидкости затворения цементных систем с целью улучшения их строительно-технических свойств. Предлагаемые технологические приемы активации жидкости затворения апробированы в производственных условиях (акт испытания прилагается). Экспериментально установленные закономерности и теоретические предпосылки влияния ЭХА асимметричным переменным током водно-солевых растворов на свойства цементных систем используются при подготовке лекций и проведения практических занятий для студентов специальностей: 2901 - Строительные материалы и технологии, 330200 - Инженер-

ная защита окружающей среды, 2908 - Водоснабжение и водоотведение (справка прилагается).

На защиту выносятся:

1. Экспериментально подтвержденные наименее энергоемкие и эффективные режимы электрохимической активации воды и водно-солевых растворов асимметричным переменным током в трехкамерных электролизерах.
2. Полиэкстремальная зависимость изменения свойств водных растворов от частоты асимметричного переменного тока и оптимальный диапазон частот (560-590 Гц) воздействия на жидкость затворения, в котором наблюдается максимальный прирост прочности исследуемых систем.
3. Способы и составы получения высококачественной жидкости затворения (ВКЖЗ), обеспечивающей получение материалов с повышенными прочностными, деформативными и эксплуатационными характеристиками.
4. Теоретически обоснованная и экспериментально подтвержденная взаимосвязь электрофизических свойств растворов из различных камер электролизера.
5. Способы получения материалов на основе лежалых цементов и некондиционного сырья, удовлетворяющие требованиям стандартов.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международной конференции «Эко-технология» (г. Иркутск 1996), на Международной научно-практической конференции по водоснабжению и водоотведению (г. Кемерово 1998), на Всероссийской конференции по актуальным проблемам строительного материаловедения (г. Томск 1998), на Международном научно-техническом семинаре по нетрадиционным технологиям в строительстве (г. Томск 1999), на Юбилейной конференции, посвященной 100-летию высшего и архитектурно-строительного образования (г. Томск 1999), на Международной научно-практической конференции «Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири» (г. Омск 1999), на научно-практической конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (г. Томск 2000), на научных семинарах кафедры технологии силикатов Томского политехнического университета и кафедры химии Томского государственного архитектурно-строительного университета (2000-2001 г.г.).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 3 статьях в центральных журналах, 9 тезисах международных, российских и региональных конференций. По результатам экспериментальных исследований получен патент РФ.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка литературы из 150 наименований; содержит 154 страницы машинописного текста и включает 41 рисунок, 19 таблиц и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведен обзор литературных данных и анализ существующих научных представлений о процессах гидратации и структурообразования цементных композиций и способах ускорения их твердения путем модифицирования исходных компонентов активированными растворами. Большой вклад в развитие научных представлений о твердении цементных композиций с активированными и неактивированными компонентами внесли: А.С.Арбеньев, И.Н.Ахвердов, Ю.М.Баженов, В.Г.Батраков, П.П.Будников, Ю.М.Бутт, П.И.Боженков, Г.Р.Вагнер, И.Г.Гранковский, В.Д.Глуховский, И.Н.Грушко, Г.Д.Дибров, Ф.М.Иванов, В.А.Ильичев, П.Г.Комохов, Н.Н.Круглицкий, А.В.Лагойда, А.Р.Машин, О.П.Мчедлов-Петросян, А.Ф.Полак, В.Б.Ратинов, Р.З.Рахимов, П.А.Ребиндер, А.К.Ретти, И.А.Рыбьев, В.И.Соломатов, Л.Б.Сватовская, М.И.Стрельцов, М.М.Сычев, В.В.Тимашев, Н.Б.Урьев, Л.Г.Шпынова, Д.Бернал, Р.Лермит, М.Кокубу, Р.Кондо, Ф.В.Лохер, Х.Ф.Тейлор, Д.Ямада и другие отечественные и зарубежные ученые.

Значительное внимание в современном строительном материаловедении уделяется исходному состоянию компонентов, в том числе жидкости затворения. Отсутствие единой теории гидратации и гидролиза цемента, а также недостаточная изученность явлений на границе раздела фаз сдерживает поиск и разработку новых технологических приемов, улучшающих качество цементных композиций. С этой целью были проанализированы данные о воде, как объекте активационного воздействия, применительно к технологии бетона. Отмечено, что в настоящее время существует несколько гипотез и моделей, объясняющих строение, структуру воды и ее отдельные свойства. Однако ни одна из существующих теорий не в состоянии объяснить все ее свойства в совокупности. Наиболее распространенной является теория, сочетающая принципы континуальной и клатратной моделей. Заполнение вакантных полостей каркаса воды ионами растворенных веществ существенно зависит от их геометрических размеров. В воде могут быть реализованы одновременно и донорные, и акцепторные взаимодействия, что способствует самопроизвольному возникновению разветвленной сети ориентированных водородных связей. Последние играют важную роль в формировании структуры цементной композиции.

Были обобщены и проанализированы различные способы активации воды, изменяющие ее состав, структуру и свойства, которые в самом общем случае могут быть разделены на физические, химические и комбинированные методы воздействия. При этом, к физическим относятся: электромагнитные, акустические, плазменные и другие способы, а введение добавок, регулирующих свойства исследуемых систем, относится к химическим воздействиям. Однако большинство из них требуют либо существенных энергетических затрат, либо являются нетех-

нологичными. В настоящее время наибольшее распространение получили комбинированные способы, в том числе электрохимическая активация воды и водно-солевых растворов, осуществляемая в электролизерах каскадного типа. При этом активированная вода обладает большей химической активностью за счет изменения ионного состава, pH, удельной электрической проводимости, температуры и других параметров, что в целом позволяет направленно регулировать свойства отдельных компонентов цементных систем. Таким образом, анализ литературных данных показал, что вода является равноправной составляющей в формировании структуры цементного камня и бетона, а ее состояние и способ подготовки во многом определяют характер процессов гидратации и структурообразования цементных систем. Учитывая, что электрохимическая активация, как способ подготовки жидкости затворения, относится к ресурсоэнергосберегающим и экологически чистым технологиям, ее следует отнести, по-видимому, к наиболее перспективным направлениям в современном материаловедении.

Во второй главе приведены основные характеристики сырьевых материалов, используемых в экспериментах. Представлены функциональные и принципиальные схемы электрохимических устройств, используемых в экспериментах. При исследовании и обосновании режимов ЭХА и оценке свойств продуктов активации водных растворов (католита, анолита, мембралита) в качестве основных контролируемых параметров были выбраны значения pH и удельной электрической проводимости (χ). При этом контроль указанных параметров воды проводился как на входе, так и на выходе из электролизера. Электрохимической обработке переменным асимметричным током подвергались водопроводная вода и водные растворы электролитов. В работе использовался портландцемент Ачинского и Топкинского заводов. В качестве заполнителя применялся гравий фракций 5-20 мм Томского месторождения; пески Колпашевского ($M_{кр}=1.25$) и Вознесенского ($M_{кр}=1.95$) месторождений и Вольский песок в качестве эталонного. Для анализа состава и структуры исследуемых цементных композиций применялись современные методы исследования вещества: химико-аналитический, ИК-спектроскопический, рентгенофазовый, электронно-микроскопический, дериватографический, и другие. Реологические характеристики цементного теста и бетонной смеси, деформативные и прочностные свойства затвердевшего материала определялись стандартными методами.

Экспериментальные данные обрабатывались с использованием методов математической статистики с определением в каждом конкретном случае коэффициента вариации анализируемой величины.

В третьей главе рассматриваются свойства электрохимически активированных асимметричным переменным током водных растворов. В связи с использованием в работе питьевой водопроводной воды, состав которой может подвергаться суточным и сезонным колебаниям, были проведены специальные экспе-

рименты по изучению стабильности воды путем контроля ее параметров во времени до и после обработки электромагнитным полем.

Электрохимическую активацию проводили в трехкамерных электролизерах проточного типа. Электроды выполнены из следующих материалов: анод – из прессованного графита, а катод – из нержавеющей стали. В качестве диафрагм в конструкции электрохимических ячеек применялись ионоселективные мембраны типа МК(МА)-40, обеспечивающие эффективное пространственное разделение ионов водно-солевого раствора.

Электрохимическая обработка воды и водных растворов асимметричным переменным током позволяет расширить возможности регулирования физико-химических свойств активированных растворов. Это обусловлено тем, что к ранее апробированным факторам воздействия постоянным током на водные растворы (напряжение, сила и плотность тока, время воздействия, концентрация раствора, тип мембран, конструктивные особенности прибора и т. д.) добавляются, характерные только для переменного электрического поля, управляющие параметры (частота и амплитуда электрического тока, соотношение интенсивностей положительной и отрицательной полуволн тока и напряжения, так называемые коэффициенты асимметрии (S_i , S_u) и др). Это позволяет повысить долговечность электродов и ионоселективных мембран; сохранить ионную силу растворов и направленно изменять их свойства. По сравнению с постоянным током энергозатраты снижаются на 15-30%. Это обусловлено использованием щадящих режимов активации (пониженные значения напряжения и силы тока), отсутствием необходимости периодической очистки мембран и т. д.

В работе изучено изменение водородного показателя (рН) и удельной электрической проводимости (χ) в диапазоне частот от 10 до 10^3 Гц. Зависимости рН и χ католита, анолита и мембралита (раствора из средней камеры) от частоты электромагнитного поля носят полиэкстремальный характер. В исследуемом диапазоне им соответствуют следующие интервалы частот: (13-17), (560-590) и $(7-8) \cdot 10^3$ Гц. В области 560-590 Гц наблюдается наибольшее изменение значений рН среды и χ исследуемых систем. Активированные растворы, полученные в данном диапазоне, позволяют наиболее эффективно регулировать свойства цементных систем. Поэтому в дальнейшем основные эксперименты проводились в указанном интервале частот.

В работе показано, что на эффективность электрохимической активации большое влияние оказывают коэффициенты асимметрии по току (S_i) и по напряжению (S_u). Чем меньше отрицательная составляющая полуволн тока и напряжения, тем более интенсивное изменение свойств растворов наблюдается в катодной и анодной камерах трехкамерного электролизера. Изменения параметров состояния водных растворов после ЭХА подтверждены физико-химическими методами.

Проведенные эксперименты и теоретические расчеты показали, что свойства растворов в различных камерах электролизера оказываются взаимозависимыми. Это означает, что по известным параметрам одного раствора можно определить неизвестные параметры другого:

$$\frac{\chi_M}{\chi_K} = \frac{R_K}{R_M}; \quad \frac{\chi_M}{\chi_A} = \frac{R_A}{R_M}; \quad \frac{\chi_A}{\chi_K} = \frac{R_K}{R_A},$$

где χ - удельная электрическая проводимость;

R - сопротивление раствора.

В табл.1 представлены некоторые экспериментальные данные по изменению различных физических свойств воды после активации асимметричным переменным током.

Таблица 1

Свойства воды и водно-солевых растворов,
активированных асимметричным переменным током

Показатель	Дистиллированная вода	Водопроводная вода	Водопроводная вода + 0.5 % р-р CaCl ₂	Анолит	Католит	Мембралит
Плотность, г/см ³	0.998	1.002	1.003	1.007	1.008	0.995
Вязкость · 10 ³ , Па·с	1.015	1.025	1.030	1.046	1.056	1.010
Температура кипения, °С	100.02	100.05	100.35	100.55	100.75	99.96
Температура замерзания, °С	0.10	-0.08	-1.05	-1.16	-1.25	0.15
Относительное увеличение объема при замерзании, %	8.50	9.00	12.50	14.50	11.00	7.50
Значение pH	6.95	6.87	6.73	<u>6.46</u> ^(*) 4.93	<u>7.12</u> 8.25	<u>6.97</u> 6.89

Примечание: (*) над чертой – ЭХА без добавки; под чертой – ЭХА с добавкой 0.5% CaCl₂, размещенного в средней камере электролизера.

Анализ данных табл.1 показывает, что растворы способны расширяться при превращении их в лед не на 9% (как для водопроводной воды), а на 7.5% для мембралита, 14.5% - для анолита и на 11% - для католита. Этот важный результат имеет, на наш взгляд, существенное значение для технологий зимнего бетонирования.

Эксперименты, связанные с прохождением звука фиксированной частоты через элементарный объем используемой жидкости (кубическая кювета), выявили слабую анизотропию скорости звука по трем координатным направлениям. Так, например, для католита степень однородности среды составляет 1.120, что косвенно подтверждает образование новых структур в воде после ее активации.

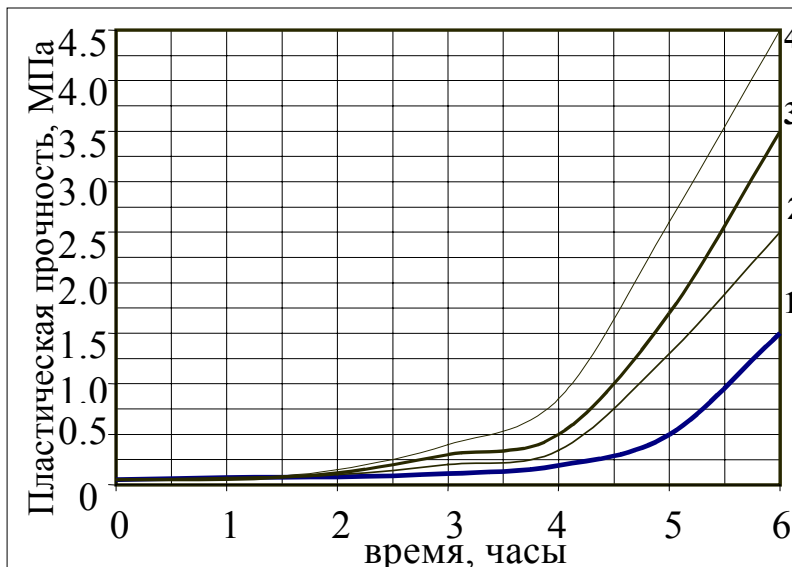
Таким образом, ЭХА воды и водных растворов переменным асимметричным током приводит к заметным изменениям их физических и химических свойств. Это предопределяет характер взаимодействия воды, как с цементом, так и заполнителем, а значит, и обуславливает соответствующим образом их свойства и прочность будущей структуры.

Чтобы исключить вероятность возможного аномального отклонения исследуемых параметров воды и водных растворов от требований, предъявляемых к ним, в настоящей работе свойства активированных растворов контролировались не только до электрохимической обработки, но и после нее. Причем, контролю значений pH, удельной электрической проводимости и другим параметрам, “на выходе” уделялось основное внимание.

В четвертой главе изучено влияние продуктов электрохимической активации воды и водно-солевых растворов на свойства цементного теста и камня. При исследовании реологических свойств цементного теста было показано, что активированная вода способна изменить растекаемость и пластичность цементного теста. Так, на Топкинском портландцементе марки 400 при В/Ц=0.4 растекаемость теста на анолите повышается на 21%, на католите—на 26% и на мембралите—на 38%. В интервале В/Ц от 0.3 до 0.55 растекаемость цементного теста увеличивается и при использовании в качестве жидкости затворения продуктов ЭХА 0.5%-го раствора CaCl_2 , введенного в среднюю камеру трехкамерного электролизера проточного типа. При В/Ц=0.5 прирост растекаемости цементного теста составил 27% на мембралите, 18% на католите и 11% на анолите. При использовании в качестве жидкости затворения продуктов ЭХА значительно облегчается в энергетическом отношении процесс диспергации продуктов гидратации до коллоидных размеров с одновременным повышением их реакционной способности, что существенно сказывается на уменьшении периода схватывания и изменении характера процессов структурообразования, особенно в ранние сроки. Наибольшее влияние на рассматриваемые процессы оказывает католит, полученный при введении 0.5%-го раствора CaCl_2 в среднюю камеру трехкамерного электролизера, или анолит без добавки хлорида кальция. На рис.1 показана зависимость пластической прочности модифицированного и немодифицированного активированной водой цементного теста от времени. Как видно из рис.1, наибольший эффект характерен при использовании в качестве жидкости затворения католита: индукционный период сокращается приблизительно в два раза, а пластическая прочность увеличивается в 1.8-2.2 раза. Повышение пластической прочности и

ускорение процессов структурообразования обусловлено, на наш взгляд, увеличением объемной относительной концентрации твердой фазы за счет более полного заполнения продуктами гидратации порового пространства и создания стесненных условий в рассматриваемой системе.

Рис.1. Влияние ЭХА воды на пластическую прочность цементного теста при В/Ц=0.34: 1-водопроводная вода (контроль); 2-анолит; 3-мембралит; 4-католит (без добавки хлорида кальция)



При изучении кинетики структурообразования цементного камня в качестве основной кинетической характеристики принималась прочность при сжатии. Установлено, что изменение прочности образцов цементного камня в возрасте 7, 14, 28 суток от частоты обработки жидкости затворения носит

полиэкстремальный характер. В исследуемом диапазоне частот от 10 до 10^3 Гц пики на кривых соответствуют областям 13-17, 560-590, $(7-8) \cdot 10^3$ Гц. При этом максимальный прирост прочности соответствует диапазону частот 560-590 Гц, при котором проводилась обработка жидкости затворения. Причем на католите относительный прирост прочности в возрасте 7 суток составляет 109% (в 2.2 раза), на мембралите – 95% (в 1.9 раза) и на анолите – 85% (в 1.7 раза) соответственно (рис.2). В возрасте 28 суток наблюдается увеличение прочности по сравнению с контролем на 40% при использовании католита, на 29% - мембралита и 20% - анолита (рис.2). При исследовании образцов, приготовленных на активированных растворах с добавкой 0.5%-го раствора хлорида кальция в среднюю камеру, также наблюдается прирост прочности при сжатии по сравнению с контрольными образцами на водопроводной воде.

Так как максимальное увеличение прочности во всех случаях было зафиксировано в области 560-590 Гц, то дальнейшие исследования проводились именно в данном диапазоне частот.

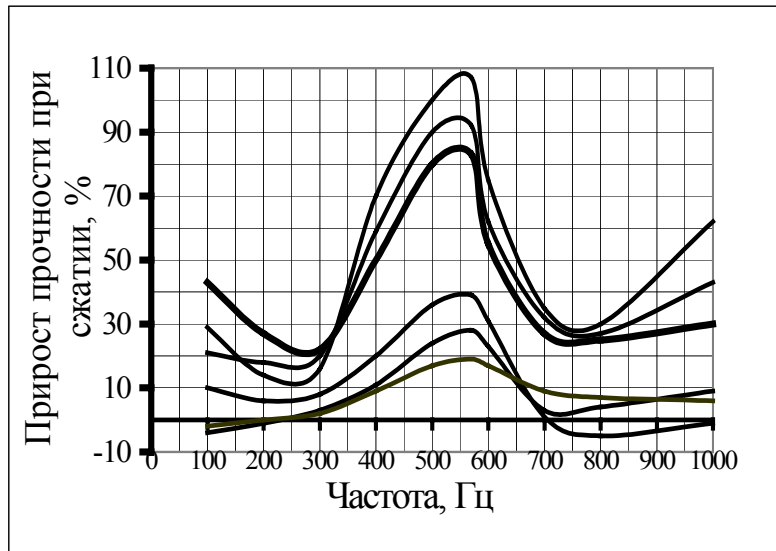


Рис.2. Изменение прочности цементного камня (В/Ц=0.34) от частоты обработки жидкости затворения в возрасте 7 и 28 суток при использовании (А) анолита; (М) мембралита; (К) католита (при введении 0.5%-го раствора хлорида

7К
7М
7А
28М
28А
28К

В табл.2 представлены результаты экспериментальных исследований по определению изменения степени гидратации цемента во времени по отношению к контрольным образцам, которое, как оказалось, симбатно изменению кинетических кривых набора прочности.

каменя (В/Ц=0.34) от частоты в возрасте 7 и 28 суток при мембралита; (К) католита (при кальция в среднюю камеру)

При этом наибольший прирост наблюдается в ранние сроки структурообразования. Повышение степени гидратации, по-видимому, связано с каталитическим действием электрохимически активированных растворов, с облегчением процессов протонирования (или гидроксирования) твердой фазы, а также за счет протекания параллельных процессов кислотно-основного взаимодействия. Однако, как показали проведенные физико-химические исследования, фазовый состав продуктов твердения цементного камня, полученного на активированной и обычной воде, практически не изменяется, механизм гидратации и твердения остается прежним, а отличия сводятся к изменению скорости рассматриваемых процессов.

Таблица 2

Изменение степени гидратации модифицированного цемента по сравнению с контрольными образцами по данным физико-химических методов анализа

Время гидратации, сутки	Изменение степени гидратации, %														
	Деривато-графический анализ			Рентгено-фазовый анализ			ИК-спектральный анализ			Химический анализ					
										трилон Б			Этиленгликоль		
	М	А	К	М	А	К	М	А	К	М	А	К			

1	16.8	16.2	22.1	16.8	16.0	22.2	16.7	16.7	21.9	18.2	17.0	22.3	18.5	16.8	22.3
3	42.3	33.6	48.2	42.5	33.9	48.0	41.9	33.8	47.9	42.2	34.0	48.3	42.5	34.1	48.7
7	66.5	57.1	68.3	66.1	57.3	68.1	63.2	57.3	68.2	66.9	57.9	68.2	67.1	57.3	68.5
28	75.8	67.5	79.4	76.2	67.7	79.1	75.4	67.1	79.0	76.7	67.4	78.9	76.4	67.5	79.7

Примечание: К- католит; А- анолит; М- мембралит;

Вероятный механизм повышения прочности в исследуемых системах, на наш взгляд, может быть объяснен с привлечением данных рис.3. Известно, что в процессе электрохимической активации в трехкамерном электролизере происходит интенсивное накопление катионов водорода в анодной камере и гидроксид-ионов – в катодной камере. Исходя из аномально высокой подвижности ионов H^+ , OH^- (326×10^{-7} ; 180×10^{-7} м/с соответственно), учитывая способность их более глубокого проникновения внутрь частиц исходного вяжущего, а также возможность варьирования рН, ионного состава и структуры электрохимически активированного раствора, можно направленно воздействовать на поверхностные центры твердой фазы. В работе развивается кислотно-основной механизм гидратации цемента, позволяющий объяснить экспериментально наблюдаемое повышение гидравлической активности цемента. Суть его состоит в том, что вода рассматривается как амфотерное соединение, проявляющее как кислотные (анолит), так и основные (католит) свойства. Это подтверждают данные табл.1. В случае использования мембралита также наблюдается повышение степени гидратации цемента. Но объясняется это, по-видимому, повышением растворяющей способности водного раствора из средней камеры, так как по мере электрохимического опреснения воды ее диэлектрическая проницаемость, а значит и растворяющая способность, растет (рис.3).

Использование в качестве жидкости затворения цемента рационально подобранных смесей растворов из разных камер электролизера и водопроводной воды в различных концентрационных соотношениях позволило получить жидкость затворения более высокого качества и тем самым значительно повысить прочность цементного камня. Так, например, при соотношении смесей: К:А:М:В=8.5:0.5:0.5:0.5 была достигнута прочность цементного камня в возрасте 28 суток 52 МПа (прирост прочности составил 29%). Некоторые варианты таких сочетаний водных растворов и результаты проведенных экспериментов по влиянию их на прочность цементных систем представлены в табл.3. Такая жидкость затворения была названа высококачественной жидкостью затворения (ВКЖЗ).

Экспериментально обнаруженный факт повышения прочности цементного камня путем затворения цемента электрохимически активированными растворами послужил основой для создания способа реанимации лежалого цемента и восстановления свойств некондиционного сырья. Известно, что лежалый цемент

представляет собой в основном частично гидратированный, частично карбонизированный цемент. Очевидно, нельзя исключить также наличие в нем (но в значительно меньших количествах) и других фаз. Это могут быть продукты взаимодействия компонентов цемента с находящимся в воздухе сероводородом, оксидами серы и т. д. Перечисленные факторы являются, по-видимому, одной из основных причин потери таким цементом активности по отношению к воде и, как следствие, снижения его марки. Восстановление свойств лежалых цементов – один из важнейших путей экономии этого вида вяжущего.

Таблица 3

Прирост прочности цементного камня, затворенного ВКЖЗ
(без добавки хлорида кальция)

№ п/п	Вид жидкости затворения	Прирост прочности на сжатие, (%) в возрасте,	
		7суток	28 суток
1	Анолит (А)	17	10
2	Католит (К)	20	15
3	Мембралит (М)	19	11
ВКЖЗ			
4	А – К (0.5:1)	23	17
5	А – М (1:1)	21	9
6	К – М (1:1)	25	12
7	А – К – М (1:7:2)	34	23
8	А – К – М – В (0.5:8.5:0.5:0.5)	42	29

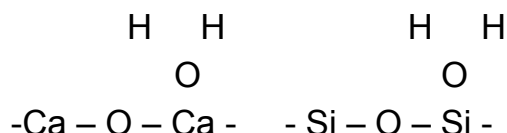
В работе лежалый портландцемент (один год на воздухе; до и после предварительного домола) затворяли ЭХА водными растворами, формовали образцы и в установленные сроки твердения испытывали их прочность при сжатии (рис.4).

Одновременно определялась активность цемента, затворенного водопроводной водой и электрохимически обработанными растворами. Результаты этих экспериментов, представленные на рис.4, свидетельствуют о том, что максимальный прирост прочности в ряду индивидуальных растворов наблюдается на мембралите (47% в возрасте 28 суток) при введении в среднюю камеру 0.5%-го раствора хлорида кальция, а без добавки - на католите (45% в возрасте 28 суток). В случае использования ВКЖЗ эффект повышения прочности цементного камня на лежалом цементе возрастает по сравнению с индивидуальными растворами и составляет 38% (рис.4, кр.5). Определенные по ГОСТ 310.76 активности цемента до и после ЭХА соответствовали повышению марки цемента с 300 до 400. При этом вид кинетических кривых набора прочности лежалого и контрольного (Топ-

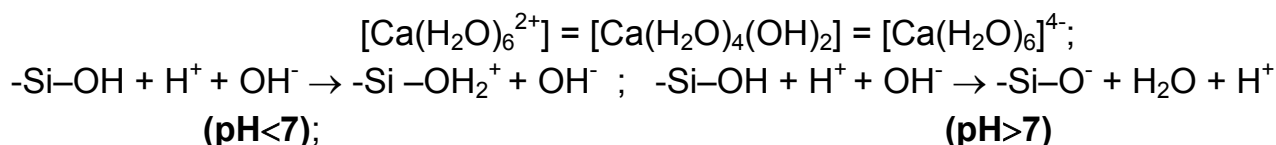
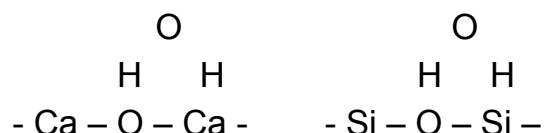
кинского) цементов (характер твердения) на протяжении всего периода структурообразования практически оставался неизменным.

Таким образом, как показали проведенные эксперименты, использование активированных растворов при решении данной проблемы – наиболее целесообразно и эффективно.

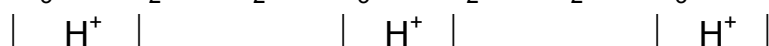
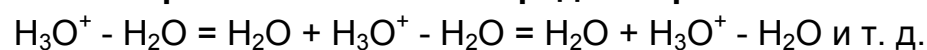
Гидроксилирование поверхности цемента



Протонирование поверхности цемента



Эстафетный механизм передачи протона



подвижности ионов при 18°C (м/с): $\text{H}^+ \dots 326 \cdot 10^{-7}$

$\text{OH}^- \dots 180 \cdot 10^{-7}$

Диэлектрическая проницаемость воды (на частоте 1МГц) по мере ее очистки

деионизированная	дистиллированная	водопроводная (кипяченая)	водопроводная (обычная)
81.0	80.0	76.0	68.5
мембралит 80.5	анолит 65.0		католит 60.5

Кристаллохимические параметры исследуемых систем (10^{-10} м):

протон (H^+)	0.15
ион гидроксония (H_3O^+)	2.04
ион гидроксила (OH^-)	1.29
вода (H_2O)	2.76
оксид кальция (CaO)	2.07
оксид кремния (SiO_2)	1.62
алит (C_3S)	15.24
белит (C_2S)	12.14

трехкальциевый аллюминат (C_3A)

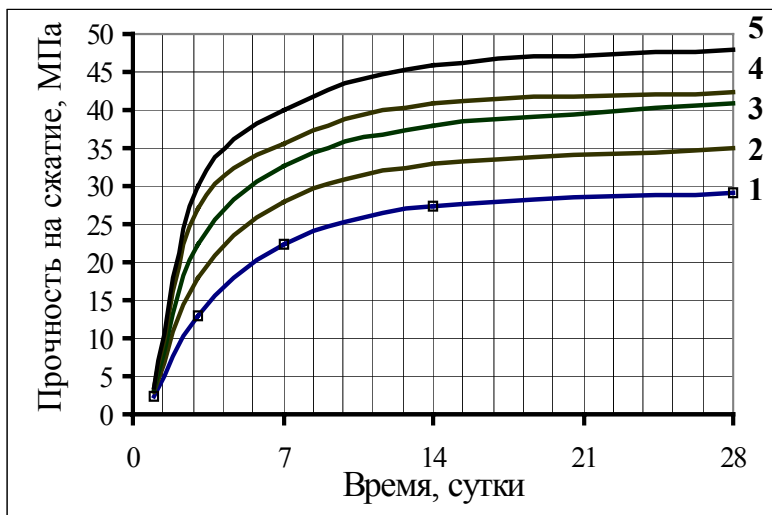
4.32

четырекальциевый аллюмоферрит (C_4AF)

5.32

Рис. 3. Вероятный механизм взаимодействия вяжущего с водой и некоторые физико-химические свойства системы “цемент-вода”

Рис.4. Зависимость прочности цементного камня (лежалый цемент; без предварительного домола), затворенного активированными растворами ($B/C=0.34$) от времени твердения: 1-водопроводная вода (контроль); 2-анолит; 3- католит; 4- мембралит; 5-ВКЖЗ (0.5%-ый раствор $CaCl_2$ в средней камере)



1-водопроводная вода (контроль); 2-анолит; 3- католит; 4- мембралит; 5-ВКЖЗ (0.5%-ый раствор $CaCl_2$ в средней камере)

Механизм восстановления свойств цемента, на наш взгляд, может быть следующим. Индивидуальные активированные растворы, обладая повышенной реакционной способностью, более интенсивно взаимодействуют с исходным цементом. Раз-

рушая образовавшиеся гидратные и сольватные пленки вокруг частиц цемента, проникая вглубь зерен, активированная вода способствует дальнейшему протеканию процессов гидратации, вследствие чего степень гидратации возрастает, что, в свою очередь, приводит к повышению прочности структур твердения. Католит с повышенными значениями рН среды способствует возникновению более устойчивых и более прочных контактов срастания. Анолит наиболее целесообразно использовать для разрушения первичных гидратных оболочек. Влияние мембралита на восстановление свойств цемента, по-видимому, носит обособленный характер: первостепенное значение, вероятно, приобретает структура воды, а не ее ионный состав. Раздробленные ассоциаты воды, как результат разрыва водородных связей в мембралите, более активны по отношению к цементу, легче встраиваются в его структуру, что приводит к более полному химическому связыванию воды и, в конечном счете - к повышению прочности цемент-

ного камня. Следовательно, использование активированной жидкости затворения позволяет реанимировать цемент и восстановить его исходные свойства.

Таким образом, модифицирование цемента активированными водными растворами позволяет не только в значительной мере интенсифицировать процессы гидратации и твердения цементного камня, но и восстанавливать свойства некондиционного сырья. Кроме этого, предложенная технология позволяет получать высокопрочные цементы и бетоны в сжатые сроки без применения термовлажностной обработки.

Пятая глава содержит результаты исследований свойств мелкозернистого и обычного бетонов, полученных при затворении активированными водно-солевыми растворами бетонных смесей. Последовательность обработки отдельных компонентов бетонной смеси и изменение в результате этого поверхностных

Таблица 4

Влияние ВКЖЗ на прочность при сжатии бетона (В/Ц=0.55)

Последовательность операций	ОК, см	Прочность при сжатии, (МПа), в возрасте 28 суток			Условия активации
		1	7	28	
1. Контроль					Затворение водопроводной водой и 0.5%-ным водным раствором CaCl ₂
(Г+Ц+П)+В→	3.0	2.9	11.5	20.1	
(Г+Ц+П)+В _{CaCl₂} →	3.5	<u>3.0</u> +3	<u>11.7</u> +2	<u>20.7</u> (*) +3	
(Ц+В)+Г+П→	3.0	<u>3.1</u> +7	<u>11.7</u> +2	<u>20.5</u> +2	
(П+В)+Г+Ц→	3.5	<u>3.0</u> +3	<u>11.6</u> +1	<u>20.3</u> +1	
(Г+В)+Ц+П→	3.0	<u>3.0</u> +3	<u>11.6</u> +1	<u>20.2</u> +0.5	
2. (Г+П+Ц)+ВКЖЗ→	2.0	<u>3.7</u> +28	<u>13.9</u> +21	<u>23.1</u> +15	Затворение активированной водопроводной водой: f=560Гц, S _f =1.3; S _u =1.4; pH(ВКЖЗ)=7.9
3. (Ц+ВКЖЗ)+Г+П→	2.5	<u>4.2</u> +35	<u>15.2</u> +30	<u>25.4</u> +24	
4. (П+ВКЖЗ)+Г+Ц→	3.0	<u>4.0</u> +33	<u>14.9</u> +28	<u>24.8</u> +22	
5. (Г+ВКЖЗ)+Ц+П→	2.0	<u>3.6</u> +29	<u>14.6</u> +26	<u>24.2</u> +20	
6. (Г+Ц+П)+ВКЖЗ →	2.0	<u>4.1</u> +37	<u>15.4</u> +33	<u>26.5</u> +31	

7.(П+ВКЖЗ)+Ц+Г→	2.5	<u>4.2</u> +40	<u>15.7</u> +35	<u>27.0</u> +33	в средней камере: f=560Гц, S _f =1.3; S _u =1.4; pH(ВКЖЗ)=8.1
8.(Г+ВКЖЗ)+Ц+П→	2.5	<u>4.1</u> +37	<u>15.4</u> +33	<u>26.1</u> +29	
9.(Ц+ВКЖЗ)+П+Г→	2.0	<u>4.8</u> +55	<u>17.3</u> +48	<u>28.6</u> +40	

Примечание: 1—(*) в знаменателе изменение прочности в %-ах относительно контроля на водопроводной воде; 2—условные обозначения принятые в таблице: Ц-цемент, П-песок, Г-гравий; А-анолит, К-католит, М-мембралит, В-водопроводная вода; В_{CaCl₂} – 0.5 %-й раствор хлорида кальция на водопроводной воде; ВКЖЗ - высококачественная жидкость затворения; “→” - перемешивание компонентов; 3-состав бетона на 1м³ в кг: Ц=400 кг; П=570 кг; Г=1220 кг; В=220 л.

свойств заполнителей, очевидно, будут приводить к различной эффективности электрохимической активации на свойства готового изделия. В этой связи представляло интерес выявить и экспериментально подобрать наиболее оптимальную последовательность обработки отдельных компонентов бетонной смеси и разработать такие технологические приемы, которые позволяли бы увеличить площадь межчастичных контактов срастания и адгезионное сцепление между заполнителем и цементным камнем. Реализация данного подхода позволила повысить прочность мелкозернистого бетона в 1.3 раза в ранние сроки. Прочность обычного бетона при этом по сравнению с контролем возросла на 15-20% в ранние сроки и на 25-30% - в поздние сроки твердения. Полученный эффект может быть усилен при использовании ВКЖЗ. Результаты данных исследований представлены в табл.4.

На основании проведенных экспериментальных исследований была разработана технология получения цементных композиций и бетонов повышенной прочности и даны рекомендации по ее применению на ЗАО ЗКПД ДСК, г. Томск (акт испытаний прилагается).

Основные выводы по работе

1. Показана принципиальная возможность повышения гидравлической активности твердения цементных систем путем затворения их водно-солевыми растворами, электрохимически активированными асимметричным переменным током. При этом наблюдается значительное сокращение индукционного периода структурообразования.

2. Обнаружен полиэкстремальный характер изменения свойств водных растворов от частоты асимметричного переменного тока, причем, наибольшие изменения соответствуют диапазону частот 560-590 Гц.

3. Развита представления о механизме взаимодействия исходного вяжущего с водой и водно-солевыми растворами, электрохимически активированными асимметричным переменным током в трехкамерном электролизере. Показано, что, используя различные комбинации индивидуальных активированных растворов, варьируя их состав, pH, энерго-активационное состояние, можно более эффективно регулировать поверхностные свойства, как цемента, так и заполнителей строительных смесей на его основе.

4. Доказано, что электрофизические свойства активированных растворов (анолита, католита, мембралита) в трехкамерном электролизере носят взаимозависимый характер: по известным параметрам одного раствора можно определить неизвестные параметры другого. Установлено, что отношение значений электрических проводимостей растворов из разных камер электролизера обратно пропорционально их сопротивлениям:

$$\frac{\chi_M}{\chi_K} = \frac{R_K}{R_M}; \quad \frac{\chi_M}{\chi_A} = \frac{R_A}{R_M}; \quad \frac{\chi_A}{\chi_K} = \frac{R_K}{R_A}.$$

5. Затворение цемента активированной водой и водно-солевыми растворами повышает растекаемость цементного теста на 20-30%. Одновременно наблюдается повышение пластической прочности цементного теста в 1.8-2.2 раза и прочности цементного камня – на 40-70%. При этом происходит улучшение деформативных характеристик исследуемых систем – на 20-30%.

6. Разработаны рациональные составы и способы получения высококачественной жидкости затворения цементных систем, обеспечивающей формирование структур твердения с повышенными прочностными характеристиками.

7. Модифицирование свойств отдельных компонентов бетонной смеси водно-солевыми растворами, электрохимически активированными асимметричным переменным током, позволяет наиболее полно использовать потенциал поверхностных свойств как вяжущего, так и заполнителей и значительно интенсифицировать процессы твердения. При этом прочность бетона в возрасте 28 суток по сравнению с контролем возрастает на 20-40%.

8. Показано, что ЭХА жидкости затворения приводит к возможности реанимации лежалых цементов и восстановления свойств некондиционного сырья, а также изделий на их основе, удовлетворяющих требованиям стандартов.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Семенова Г.Д., Еремина А.Н., Саркисов Ю.С. и др. Свойства цементных композиций, затворенных водой, активированной асимметричным переменным током //Изв. Вузов. Строительство.- 1999, №10.- с. 31-33.

2. Еремина А.Н. Влияние асимметричного переменного тока на прочность цементных композиций и бетонов //Изв. вузов. Химия и хим. техн. – 2000, т. 43, вып. 6. - с. 111-112.

3. Еремина А.Н. Цементные и бетонные композиции повышенной прочности на активированной воде. Томск, 2000. - 7с. Деп. В ВИНТИ № 3316-ВОО.

4. Патент РФ № 2163582. Способ получения жидкости затворения цемента. /Семенова Г.Д., Саркисов Ю.С., Еремина А.Н. и др. – Оpubл. 27.02.2001. Бюл. № 6.

5. Семенова Г.Д., Еремина А.Н., Саркисов Ю.С. и др. Электрохимическая активация водопроводной воды на переменном токе и ее использование в технологии цементных композиций //Актуальные проблемы строительного материаловедения. Тез. докл. Всероссийская конф. - Томск, 1998. - с. 21-23.

6. Горленко Н.П., Еремина А.Н., Саркисов Ю.С. и др. Модификация торфа добавками //Экотехнология. Тез. докл. Междунар. конф.- Иркутск, 1996. - с.59-60.

7. Саркисов Ю.С., Семенова Г.Д., Еремина А.Н. и др. Электрохимическая активация компонентов бетонной смеси переменным током //Энергообработка бетонной смеси в строительстве. Тез. докл. Владим. гос. техн. ун-т. - Владимир, 1996. - с. 96-97.

8. Горленко Н.П., Еремина А.Н. и др. Активация электромагнитными полями воды и водных растворов в технологических процессах //Водоснабжение и водоотведение: качество и эффективность. Тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф. - Кемерово, 1998.- с. 34-35.

9. Давыдова Н.Г., Еремина А.Н., Саркисов Ю.С., Семенова Г.Д. Свойства активированного и модифицированного цементов //Нетрадиционные технологии в строительстве. Тез. докл. Междунар. науч.-техн. семинар. - Томск, 1999, ч. 2.- с.39-43.

10. Горленко Н.П., Еремина А.Н., Саркисов Ю.С. и др. Модифицирование свойств воды и водных растворов электромагнитными полями и излучениями //Навстречу 100-летию высшего и архитектурно-строительного образования. Тез. докл. Юбилейная конф. Томск, 1999. - с.41-42.

11. Еремина А.Н., Семенова Г.Д. и др. Физико-химические свойства электрохимически активированных воды и водно-солевых растворов //Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири. Тез. докл. Пятая междунар. науч.-практ. конф. - Омск, 1999. - с.100.

12. Саркисов Ю.С., Семенова Г.Д., Еремина А.Н. и др. Технология и оборудование для активации жидкости затворения цемента //Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири. Тез. докл. Пятая междунар. науч.-практ. конф. - Омск, 1999. - с.113.

13. Саркисов Ю.С., Еремина А.Н. и др. ВКЖЗ для цементных композиций и бетонов //Химия и хим. технология на рубеже тысячелетий. Тез. докл. Науч.-практ. конф.- Томск, 2000, т. 1. - с.136-138.