

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ТВЕРДЕНИЯ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ, ЗАТВОРЕННЫХ ВОДОЙ, АКТИВИРОВАННОЙ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНЫМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

В.И. Павленко, С.Н. Лаптева

Вячеслав Иванович Павленко

Химико-технологического институт, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, ул. Костюкова, 46, Белгород, Российская Федерация, 308012
E-mail: kafnx@intbel.ru

Светлана Николаевна Лаптева *

Кафедра физики, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, ул. Костюкова, 46, Белгород, Российская Федерация, 308012
E-mail: lapteva1202@mail.ru *

В данной работе исследовано влияние СВЧ (сверхвысокочастотного) излучения на структуру дистиллированной воды, которое доказано по изменению ее удельной электропроводности и коэффициента вязкости. Интенсификация химических процессов при СВЧ-облучении является результатом воздействия электромагнитного поля на растворитель и взаимодействующие вещества. Методом измерения электросопротивления исследован процесс гидратации полуводного гипса, затворенного СВЧ-обработанной водой с различными значениями вложенной энергии, в сравнении с контрольным образцом. Изучена кинетика процесса гидратации и твердения гипсовой суспензии. Методом дифференцирования получены кривые, характеризующие стадии твердения гипсового вяжущего: растворение, коллоидация, коагуляция и кристаллизация. Доказано, что в зависимости от количества поглощенной энергии СВЧ дистиллированной водой происходит изменение длительности процессов твердения гипса. Подобраны оптимальные режимы СВЧ – обработки воды, способствующие регулированию процесса твердения гипсовых вяжущих. Считается, что для затворения гипсовых вяжущих целесообразно использовать затворитель со сниженной электропроводностью и, соответственно, с минимальным значением коэффициента вязкости. Разрушение структуры воды или ее изменение, связанное с воздействием СВЧ-поля, по-видимому, будет влиять на структурообразование при твердении образцов гипса и, как следствие этого, изменение их прочности. Исследованы физико-механические свойства гипсовых образцов (прочность при изгибе и сжатии). Применение СВЧ-излучения при обработке дистиллированной воды интенсифицировало процесс твердения полуводного сульфата кальция, способствовало повышению прочностных характеристик готовых гипсовых образцов. Результаты эксперимента свидетельствуют о перспективности использования СВЧ - обработки воды для последующего затворения ею воздушных вяжущих и получения строительных материалов большей прочности.

Ключевые слова: гипсовые вяжущие, СВЧ - обработка, коэффициент вязкости, удельная электропроводность, поглощенная энергия

STUDY OF PROCESS OF HARDENING OF GYPSUM BINDERS, MIXING BY WATER, ACTIVATED BY MICROWAVE ELECTROMAGNETIC FIELD

V.I. Pavlenko, S.N. Lapteva

Vyacheslav I. Pavlenko

Institute of Chemical Technology, Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Kostyukova st., 46, Belgorod, 308012, Russia
E-mail: kafnx@intbel.ru

Svetlana N. Lapteva *

Department of Physics, V.G. Shukhov Belgorod State Technological University, Kostyukova st., 46, Belgorod, 308012, Russia
E-mail: lapteva1202@mail.ru *

In this work, the effect of microwave (WV) radiation on the structure of distilled water is investigated, which is proved by the change in its electrical conductivity and coefficient of viscosity. Intensification of chemical processes with microwave radiation is the result of the electromagnetic field affecting the solvent and interacting substances. The process of hydration of semi-aquatic gypsum, which was closed by microwave-treated water with different values of the inputted energy in comparison with the control sample, was studied by the electric resistance measurement method. The kinetics of hydration and hardening of gypsum suspension was also studied. Differentiation methods yielded curves characterizing the stages of hardening of a gypsum binder: dissolution, colloidation, coagulation and crystallization. It is proved that, depending on the amount of microwave energy absorbed by distilled water, the duration of gypsum hardening processes changes. Optimal modes of microwave water treatment have been selected, which help to regulate the hardening process of gypsum binders. It is considered that to shutting gypsum binders, it is advisable to use a shutter with reduced electrical conductivity and, accordingly, with a minimum value of the viscosity coefficient. The destruction of the water structure or its change due to the influence of the microwave field will apparently influence the structure formation during hardening of the gypsum samples and, as a consequence, the change in their strength. The physic-mechanical properties of gypsum samples (bending and compression strength) are studied. The application of microwave radiation during processing of distilled water intensified the hardening process of semi-fluid calcium sulfate, contributed to an increase in the strength characteristics of the finished gypsum samples. The results of the experiment testify show the promising use of microwave water treatment, for the subsequent blocking of air binders and the obtaining building materials of greater strength.

Key words: gypsum binder, microwave treatment, viscosity coefficient, specific conductivity, absorbed energy

Для цитирования:

Павленко В.И., Лаптева С.Н. Изучение процесса твердения гипсовых вяжущих, затворенных водой, активированной сверхвысокочастотным электромагнитным полем. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 8. С. 47–52.

For citation:

Pavlenko V.I., Lapteva S.N. Study of process of hardening of gypsum binders, mixing by water, activated by microwave electromagnetic field. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 8. P. 47–52.

ВВЕДЕНИЕ

Важным вопросом в интенсификации процессов твердения неорганических вяжущих является выявление аспектов воздействия СВЧ-излучения на протекание ряда химических процессов, являющихся важными как на лабораторном уровне, так и в промышленном масштабе.

Протекание и продолжительность процесса СВЧ-обработки зависит, прежде всего, от диэлектрических свойств материала, этими же свойствами определяется и глубина проникновения СВЧ-излучения в объем образца. Так, по мнению авторов [1], при частоте 2,45 ГГц глубина проникновения СВЧ-поля в твердые оксидные материалы

составляет около 5 мм, для воды – 3,5 см, поэтому необходимо обязательное экспериментальное исследование и контроль прохождения процесса СВЧ-обработки для каждого материала с последующей разработкой оптимальных режимов обработки.

Известно [2], что свойства композиционных материалов в значительной степени зависят от свойств компонентов, входящих в их состав. Поэтому изменением свойств составных частей композиционных смесей можно целенаправленно изменять свойства последних. Основными компонентами неорганических вяжущих смесей являются вяжущее, наполнитель и вода затворения.

Существуют различные способы изменения свойств компонентов смеси, в частности воды затворения. Обычно эти процессы называют активацией.

К наиболее распространенным методам активации воды, используемой в качестве жидкости затворения для получения гипса и силикатных композиций на его основе, относится механическая, ультразвуковая, магнитная, термическая, электрохимическая обработка и активация наносекундными электромагнитными импульсами. В настоящее время существует достаточно экспериментальных данных, доказывающих, например, изменения в структуре воды при воздействии магнитного поля [3-5].

Опубликованные данные настолько противоречивы, что их зачастую трудно систематизировать и практически использовать в технологии производства строительных и композиционных материалов, в том числе и на основе гипсовых вяжущих систем.

Целью данной работы явилось изучение влияния СВЧ-поля на физические характеристики дистиллированной воды, а также на кинетику твердения гипса.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кинетику твердения гипсовой суспензии (водогипсовое отношение – 0,6) изучали методом электросопротивления, который предложен авторами [6], с использованием моста переменного тока Е7-11.

СВЧ-облучение воды осуществляли в микроволновой печи Samsung SE101R с частотой 2,45 ГГц и мощностью 900 Вт. Функция «уровень мощности» позволяет выбрать количество рассеиваемой СВЧ-энергии от 10% до 100%. Так при 10% рассеивании выходная мощность составляет 90 Вт, а при времени обработки, например, 30 с, количество поглощенной энергии соответствует 2,7 кДж/моль.

СВЧ-активацию проводили следующим образом, химический стеклянный стакан с 0,25 л дистиллированной воды помещали в печь и воздействовали на него электромагнитным полем СВЧ различной энергии.

Исследована температурная зависимость от вложенной СВЧ-энергии, которая показала, что температура активированной воды изменялась в интервале 20-39 °С, что не должно оказать особого влияния на процесс схватывания и твердения полуводного сульфата кальция.

Об изменении свойств воды при поглощении ею определенного количества СВЧ-энергии судили по изменению ее удельной электропроводности и коэффициента вязкости, которые определяли по известным методикам [7, 8].

Измерение физико-механических свойств затвердевших гипсовых образцов определяли согласно ГОСТ 310.4-76; 10180-74.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке представлены кинетические кривые скорости изменения электросопротивления гипса при его затворении необлученной (кривая 1) и облученной СВЧ электромагнитным полем (кривые 2, 3, 4) дистиллированной водой.

Из рисунка (кривая 1) видно, что эта скорость (участок *ab*) вначале изменяется незначительно, затем следует ее резкое возрастание до максимального значения (участок *bc*). В дальнейшем наблюдается быстрое падение скорости электросопротивления (участок *cd*) и затем ее медленное уменьшение (участок *de*). Ранее, в работе [9], для скорости твердения β-полуводного гипса методом дифференциальной калориметрии получена аналогичная зависимость.

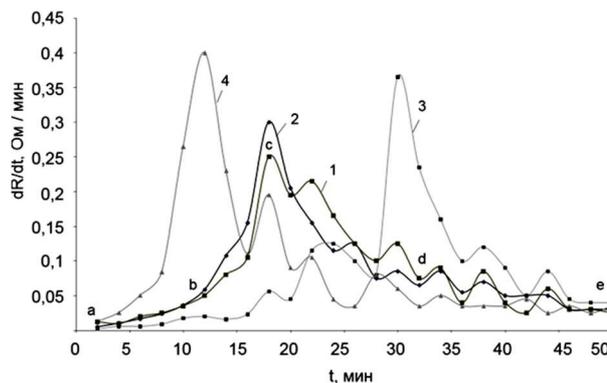


Рис. Кинетика изменения электросопротивления полуводного сульфата кальция: 1 - без СВЧ-обработки, 2 - с 0,9 кДж/моль, 3 - с 1,8 кДж/моль, 4 - 2,7 кДж/моль СВЧ-энергией
 Fig. The kinetics of the change in electrical resistivity of semi-aqueous calcium sulphate: 1 - no microwave processing, 2 - 0.9 kJ/mol, 3 - 1.8 kJ/mol, 4 - 2.7 kJ/mol of microwave energy

В процессе твердения гипса протекает ряд сложных параллельных процессов: растворение, гидратация, коллоидация, кристаллизация и перекристаллизация продуктов твердения [10]. Выделенные участки на рисунке отражают преимущественное протекание тех или иных процессов в твердеющей гипсовой композиции.

Незначительное изменение скорости электросопротивления на участках *ab* можно объяснить протеканием конкурирующих процессов растворения и кристаллизации гипса.

Резкое возрастание скорости изменения электросопротивления с момента времени, соответствующего точке *b*, можно объяснить превалированием процесса, препятствующего дальнейшему увеличению концентрации растворенных частиц. Очевидно, таким процессом может быть процесс конденсации, сопровождающийся образованием частиц коллоидных размеров.

Быстрое уменьшение скорости падения электросопротивления на участке *cd* обусловлено, по-видимому, выделением заметного количества воды за счет процессов конденсации и коагуляции образовавшихся коллоидных частиц. Последнее способствует дальнейшему растворению частиц гипса, и, следовательно, уменьшению скорости электросопротивления системы.

Наблюдающееся медленное падение скорости изменения электросопротивления на участке *de* можно связать с преимущественным формированием конденсационно-кристаллизационных структур, в последующем их перекристаллизацией, затрудняющих перемещение заряженных частиц.

Сравнение кривых на рисунке показывает, что отмеченные выше стадии, характеризующие преимущественное протекание соответствующих физико-химических процессов имеют место и в случае использования для затворения воды, облученной СВЧ-полем. Однако, в зависимости от количества поглощенной водой энергии микроволнового излучения происходит изменение длительности указанных процессов твердения гипса. Для всех кинетических кривых, отражающих твердение гипса на воде, активизированной СВЧ-излучением, наблюдается увеличение пика кривых по сравнению с увеличением пика кривой, полученной с использованием необлученной воды.

Так, при затворении гипса водой, обработанной СВЧ-полем с поглощенной энергией 1,8 кДж, изменение на кинетической кривой практически определяется только величиной пика. При увеличении количества поглощенной водой СВЧ энергии (кривая 3) наблюдается удлинение участка (индукционного периода), соответствующего участку

(*ab*) на кривой 1. Последнее свидетельствует о замедлении физико-химических процессов, описываемых этой стадией. В первую очередь это относится к процессам растворения. Вследствие этого смещено по времени вправо и протекание физико-химических процессов, соответствующих стадиям *bc*, *cd* и *de*.

Однако процессы коллоидации, конденсации и кристаллизации в этом случае протекают интенсивнее. Величина пика кривой 3 выше пиков кривых 1 и 2.

При дальнейшем увеличении количества поглощенной энергии (кривая 4) кинетическая кривая твердения гипса смещается вправо, что свидетельствует о том, что имеет место значительное увеличение скорости физико-химических процессов, отвечающих рассмотренным стадиям.

Наблюдаемые различные кинетические закономерности твердения гипса на необработанной и обработанной микроволновым облучением воде должны соответствующим образом отразиться на физико-механических свойствах гипсовых образцов. Среднеквадратичные отклонения результатов эксперимента рассчитывались согласно ГОСТ 8.207-76.

Физико-механические свойства гипсовых образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-механические испытания образцов
Table 1. Physico-mechanical testing of samples

Поглощенная энергия, кДж	Предел прочности при сжатии, $\sigma_{сж}$, МПа	Среднеквадратичное отклонение $S_{<\sigma_{сж}>}$, МПа
-	4,0	0,2
1,8	5,6	
2,1	5,8	
2,7	6	

Сравнение величин максимумов с данными физико-механических свойств гипсовых образцов (табл. 1) свидетельствует о корреляции их между собой. Таким образом, по величине пиков кинетических кривых твердения гипса можно судить об изменении физико-механических характеристик гипсовых образцов.

Изменение длительности и интенсивности физико-химических процессов, наблюдаемых при твердении гипса на кинетических кривых, физико-механических свойств гипсовых образцов можно объяснить изменением свойств воды, обработанной микроволновым излучением. Модифицирование свойств облученной СВЧ-полем воды оценивали по изменению электропроводности и вязкости воды. Данные представлены в табл. 2.

Таблица 2

Электропроводность воды
Table 2. The conductivity of water

Поглощенная энергия, кДж	Электропроводность, $\cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	Среднеквадратичное отклонение $S_{\langle \chi \rangle}$, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$
-	0,90	0,08
1,8	0,94	
2,1	0,95	
2,7	1,07	

Из табл. 2 следует, что удельная электропроводность воды с увеличением количества поглощенной СВЧ энергии растет, достигает максимально значения, а затем падает. Изменение вязкости воды имеет обратную зависимость (табл. 3).

Таблица 3

Изменение вязкости воды под воздействием СВЧ облучения

Table 3. The viscosity change of water under the action of microwave irradiation

Поглощенная энергия, кДж	Коэффициент вязкости η , мПа·с	Среднеквадратичное отклонение $S_{\langle \eta \rangle}$, мПа·с
-	1,00	0,03
1,8	0,95	
2,1	0,94	
2,7	0,93	

Из табл. 3 следует, что коэффициент вязкости с ростом поглощенной водой СВЧ-энергии уменьшается, достигая минимального значения, а затем увеличивается. Очевидно, изменение свойств воды при действии на нее СВЧ-поля связано с изменением ее структуры.

Многие свойства воды определяются способностью ее молекул за счет водородных связей образовывать ассоциаты с различной степенью ассоциации. Иными словами, вода – это мономерно-полимерная смесь. Согласно авторам [11], около 30% всех молекул воды находятся в виде отдельных молекул, 40% входят в состав стабилизированных ассоциатов с определенной структурой, называемых кластерами, а 30% приходятся на ассоциаты с небольшой степенью ассоциации (олигомеры). Но представленные данные настолько противоречивы, что их трудно систематизировать и практически использовать.

Вода является полярным диэлектриком, и при помещении ее в СВЧ-поле происходит переориентация диполей таким образом, что происходит ослабление действия внешней электрической составляющей напряженности поля в несколько раз.

Определяющую роль в образовании водородных связей играет электростатическая часть межмолекулярных взаимодействий, которая в значительной мере определяет ориентацию взаимодействующих молекул воды на равновесном расстоянии. Это связано с тем, что молекула воды является диполем с высоким значением дипольного момента. В связи с этим, можно полагать, что влияние электромагнитного СВЧ-поля, прежде всего его электрической составляющей, на изменение структуры воды связано с заметной поляризуемостью ее молекул и поэтому должно сильно сказываться на процессах, в которых происходит самодиссоциация воды. Образующиеся при этом ионы водорода и гидроксила могут взаимодействовать с полимерами воды, заряжая их соответствующим образом, вследствие чего в воде происходит увеличение концентрации противоположных ионов и, таким образом, изменение реакции среды. Индикаторным методом установлено уменьшение pH воды после обработки ее СВЧ-излучением и последующее его увеличение с течением времени. В работе [12] авторами отмечено увеличение pH омагниченной воды. В связи с этим была высказана гипотеза об образовании протонсодержащих кластеров $[\text{nH}_2\text{O} \cdot \text{H}^+]$, удерживающих достаточно прочно протон, что приводит к повышению концентрации свободных гидроксидов. Согласно экспериментальным данным можно полагать, что в воде, обработанной СВЧ-полем, возникают гидроксилсодержащие кластеры $[\text{nH}_2\text{O} \cdot \text{OH}^-]$ и поэтому в ней повышается концентрация гидратированных ионов водорода H_3O^+ . Возникновением в воде заряженных кластеров и свободных ионов объясняется увеличение электропроводности облученной СВЧ-полем воды и ее кислотности.

Очевидно, что вязкость воды будет определяться перемещением содержащих полимерную форму слоев воды друг относительно друга. Приобретение кластерами одинаковых зарядов в результате электромагнитной СВЧ-обработки воды приводит к появлению сил отталкивания между ними и, тем самым, к меньшему внутреннему сопротивлению при их перемещении друг относительно друга.

Таким образом, обработка дистиллированной воды СВЧ-излучением приводит к изменению ее структуры, влияние которой отражается в изменении кинетики физико-химических процессов твердения гипса, влияет на структурообразование при твердении образцов гипса и, как следствие этого, происходит изменение их прочности.

ВЫВОДЫ

Результаты свидетельствуют о перспективности использования СВЧ-обработки воды для последующего затворения ею воздушных вяжущих и получения строительных материалов большей прочности.

Исследовано влияние СВЧ-облучения на структуру воды, которое доказано по изменению электропроводности и вязкости воды.

Исследована кинетика твердения гипса, затворенного облученной водой.

Подобран оптимальный режим СВЧ-обработки для ускорения процесса твердения гипса, поглощенная водой энергия – 2,7 кДж.

Установлено значительное увеличение прочности гипсового вяжущего. Рост прочности на изгиб составил 15%, на сжатие – 67%.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Князев В.Ю., Косый И.А.** Проникновение микроволнового излучения в воду. *Журн. технич. физики*. 2003. Т. 73. № 11. С. 133-136.
2. **Гапочка Л.Д., Гапочка М.Г., Королев А.Ф.** Воздействие электромагнитного излучения КВЧ- и СВЧ-диапазонов на жидкую воду. *Вестн. МГУ. Сер. Физическая астрономия*. 1994. Т. 35. № 4. С. 71-76.
3. **Классен В.И.** Омагничивание водных систем. М.: Химия. 1982. 128 с.
4. **Киргинцев А.Н., Соколов В.М., Ханаев В.И.** К вопросу о влиянии магнитного поля на физико-химические свойства растворов. *Журн. физич. химии*. 1968. Т. 48. С. 301 – 303.
5. **Миненко В.И., Петров В.И.** О физико-химических основах магнитной обработки воды. *Теплоэнергетика*. 1962. Т. 9. С. 63.
6. **Гладких Ю.П., Лаптева С.Н.** Влияние модифицированного наполнителя на твердение и прочность гипсопесчаных композиций. *1-ая Международная научно-практическая конференция «Строительство: Тенденции и перспективы»*. Курск. 2014. С. 19-23.
7. **Воробьев Н.К., Гольцшmidt В.А.** Практикум по физической химии. М.: Химия. 1964. 385 с.
8. **Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В.** Химическая технология вяжущих материалов. М.: Высш. шк. 1980. 472 с.
9. **Ушеров-Маршак А.В., Урженко А.М.** Кинетика тепловыделения при гидратации полуводного гипса. *Строительные материалы*. 1979. № 10. С. 27-28.
10. **Рахимбаев Ш.М., Аниканова Т.В.** Пенобетонные смеси с ускоренными сроками схватывания. *Вестн. БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2012. № 1. С. 15-17.
11. **Мышкин В. Ф., Власов В. А.** Структура и свойства воды, облученной СВЧ-излучением. *Научный журнал КубГАУ*. 2012. Т. 81. № 07. С. 64-75.
12. **Бессонова А.П., Стась И.Е.** Влияние высокочастотного электромагнитного поля на физико-химические свойства воды и ее спектральные характеристики. *Ползуновский вестн.* 2008. № 3. С. 305-309.

REFERENCES

1. **Knyazev V.Yu., Kosy I.A.** Penetration of microwave-radiation to water. *J. Tekh. Fizik*. 2003. V. 73. N 11. P. 133-136 (in Russian).
2. **Gapochka L.D., Gapochka M.G., Korolev A.F.** Effects of the electromagnetic radiation of EHF and SHF bands on liquid water. *Vestn. MGU. Ser. Fizich. Astronomiya*. 1994. V. 35. N 4. P. 71-76 (in Russian).
3. **Klassen V.I.** Magnetization of water systems. M.: Khimiya. 1982. 128 p. (in Russian).
4. **Kirgintsev A.N., Sokolov V.M., Khanaev V.I.** To the question of the influence of magnetic field on physical-chemical properties of solutions. *Zhurn. Fizich. Khim.* 1968. V. 48. P. 301 – 303 (in Russian).
5. **Minenko V.I., Petrov V.I.** Physico-chemical basis of magnetic treatment of water. *Teploenergetika*. 1962. V. 9. P. 63 (in Russian).
6. **Gladkikh Yu.P., Lapteva S.N.** The effect of modified filler on the curing and strength of gipsopeschanoj compositions. *The 1st International scientific-practical conference "Construction: Trends and prospects"*. Kursk. 2014. P. 19-23 (in Russian).
7. **Vorob'ev N.K., Gol'tshid V.A.** Workshop on physical chemistry. M.: Khimiya. 1964. 385 p (in Russian).
8. **Butt Yu.M., Sychev M.M., Timashev V.V.** Chemical technology of cementing materials. M.: Vyssh. Shkola. 1980. 472 p (in Russian).
9. **Ushero-Marshak A.V., Urzhenko A.M.** Kinetics of heat release during hydration of semi-aquatic gypsum. *Stroit. Materialy*. 1979. N 10. P. 27-28 (in Russian).
10. **Rakhimbaev S.M., Anikanova T.V.** Foam concrete mixtures with an accelerated setting time. *Vestn. BGTU im. V.G. Shukhov*. 2012. N 1. P. 15-17 (in Russian).
11. **Myshkin, V.F., Vlasov V.A.** Structure and properties of water irradiated with microwave radiation. *Nauch. Zhurn. KubGAU*. 2012. V. 81. N 07. P. 64-75 (in Russian).
12. **Bessonova A.P., Stas I.E.** Influence of high-frequency electromagnetic field on physico-chemical properties of water and its spectral characteristics. *Polzunovskiy Vestn.* 2008. N 3. P. 305-309 (in Russian).

Поступила в редакцию 15.12.2016
Принята к опубликованию 04.05.2017

Received 15.12.2016
Accepted 04.05.2017