

УДК 502.51:537.8:666.9

РОЛЬ ПРОДУКТОВ АНОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В ХОДЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ АКТИВАЦИИ ВОДЫ

²Фомичев В.Т., ¹Ерофеев В.Т., ¹Емельянов Д.В., ³Матвиевский А.А., ¹Митина Е.А.

¹ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева»,

Саранск, e-mail: emelyanoffdv@yandex.ru;

²ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет», Волгоград;

³ОАО «МАКСМИР», Москва, e-mail: maxmir@maxmir.ru

Показано, что одним из способов улучшения физико-технических свойств цементных композиционных материалов является активация воды затворения. В статье раскрыта проблема применения электрохимической и электромагнитной активации природной воды в технологии получения бетонных смесей и бетонов на ее основе. Показано, что основные процессы твердения вяжущего, приготовленного на электрообработанной воде, связаны с электродными (во время обработки воды) и электрокинетическими (во время твердения смеси) процессами. Приведено теоретическое обоснование и практическое подтверждение получения растворов с заданными физико-химическими свойствами. В ходе анодного растворения железного электрода генерируются ионы железа (II), которые активируют в результате процессов гидролиза и окисления образование устойчивых окисногидроокисных соединений железа, обладающих ферромагнитными свойствами. Действием внешнего магнитного поля они способны образовывать дисперсные системы с высокой удельной поверхностью. Избыток поверхностной энергии способствует формированию мицеллярных структур и, в случае процесса затворения, образованию центров кристаллизации, обеспечивающих характеристики механических свойств получаемого камня. Изложены рекомендации получения эффективных растворов в технологии получения бетонов. При этом необходимым условием обеспечения эффективности процесса электрообработки воды является точное соблюдение оптимальных параметров: напряженности электрического поля, плотности тока и продолжительности обработки воды. Оптимальные параметры режима электрообработки и достигаемая эффективность обработки воды затворения электрическим полем растворимых электродов зависят от свойств используемых материалов, физико-химических характеристик исходной воды, температуры среды и времени выдерживания обработанной воды затворения до введения ее в бетонную смесь.

Ключевые слова: природная вода, электрохимическая активация, электромагнитная активация, бетоны и другие цементные композиты, центры кристаллизации

THE ROLE OF THE PRODUCTS OF ANODIC PROCESSES DURING ELECTROMAGNETIC WATER ACTIVATION

²Fomichev V.T., ¹Erofeev V.T., ¹Emelyanov D.V., ³Matvievskiy A.A., ¹Mitina E.A.

¹Mordovian State University n.a. N.P. Ogarev, Saransk, e-mail: emelyanoffdv@yandex.ru;

²Volgograd State Architectural and Construction University, Volgograd;

³JSC «MAXMIR», Moscow, e-mail: maxmir@maxmir.ru

It is shown that one way to improve physical and technical properties of cement composite materials is the activation of the mixing water. The article considers the problem of applying electrochemical and electromagnetic activation of natural water in the technology of concrete mixtures and concrete based on it. It is shown that the basic processes of hardening binder, prepared with water, treated in the electrolytic cell, associated with the electrode (during water treatment) and electrokinetic (during curing of the mixture) processes. Theoretical substantiation and practical acknowledgement of receipt of solutions with desired physico-chemical properties. During anodic dissolution of iron electrode are generated ions iron (II), which can activate, in the processes of hydrolysis and oxidation, the formation of stable aminohydrocinnamic iron compounds with ferromagnetic properties. The effect of an external magnetic field, they are able to form a dispersed system with a high specific surface. The excess surface energy contributes to the formation of micellar structures and, in the case of the mixing process, to promote the formation of crystallization centers, providing characteristics of mechanical properties of the resulting stone. From outlines recommendations for obtaining efficient solutions in the technology of concrete. Thus, a necessary condition for ensuring the effectiveness of the process electrobraid water is the exact observance of optimal parameters: the strength of the electric field, current density and duration of water treatment. The optimal mode settings electrobraid and attainable efficiency of water treatment mixing electric field soluble electrodes depend on the properties of the used materials, physico-chemical characteristics of the source water, temperature and time of incubation of the treated water was prepared before the introduction of it in the concrete mix.

Keywords: natural water, electrochemical activation, solenoid activation, concrete and other cement composites, crystallization centers

В современных условиях, несмотря на разработку новых строительных материалов и изделий на полимерных и других связующих, одним из самых динамичных рынков строительных материалов является рынок

потребления бетонов на основе цементного вяжущего. Совершенствование технологий в строительстве, обеспечение долговечности и надежности работы конструкций и сооружений предъявляет все более высокие

требования к качеству применяемых при их возведении бетонов. В этой связи разработка эффективных композитов на цементных связующих, обеспечивающих улучшение эксплуатационных показателей и снижение материалоемкости является важной задачей в области строительного материаловедения.

Существует широкий спектр технологических приемов, позволяющих целенаправленно регулировать структуру, а следовательно, и свойства цементных композитов, одним из которых является использование воды, применяемой для затворения, подвергнутой последовательной обработке электромагнитным и электрическим полями [2, 6]. Управляемое регулирование физико-химических свойств воды во многом определяет процессы формирования структуры цементного камня и открывает большие перспективы создания новых энергоэффективных строительных материалов на основе цементного вяжущего [10].

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 конденсационно-кристаллизационной структурой, которая образуется за счет коагуляции частиц и непосредственного химического взаимодействия между ними с образованием жесткой объемной структуры.

Различают природную и пресную воду. Природная вода представляет собой 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, вода с различной степенью жесткости, определяемой суммой концентраций ионов кальция, магния, сопряженных с карбонат- и сульфат-ионами. Катионы кальция и магния в электрическом поле мигрируют в направлении отрицательно заряженного электрода (катода). Так как на катоде при этом происходят процессы восстановления ионов водорода, в результате которых в прикатодном пространстве накапливаются гидроксид-ионы, то возможно взаимодействие 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. Применение 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 pH в ходе электрохимических процессов, протекающих на электродах [11].

В ходе анодного растворения железного электрода генерируются ионы железа (II), которые активируют в результате процессов гидролиза и окисления образование устойчивых окисногидроокисных соединений железа, обладающих ферромагнитными свойствами. Действием внешнего магнитного поля они способны образовывать дисперсные системы с высокой удельной поверхностью. Избыток поверхностной энергии способствует формированию мицеллярных структур и, в случае процесса затворения, образованию центров кристаллизации, обеспечивающих характеристики механических свойств получаемого камня.

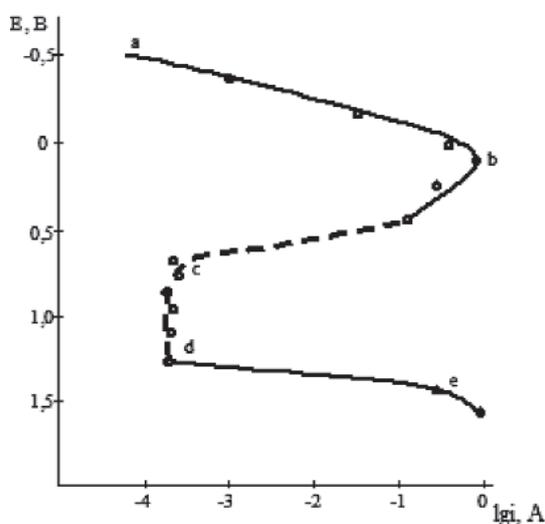
С целью проверки данной гипотезы проведены исследования дисперсий, получаемых электроактивацией природной воды с использованием железного анода. В качестве методики исследования использовались оптические методы анализа дисперсных систем [7].

В течение 10 минут под действием тока плотностью 1 A/дм^2 производился электролиз воды с добавкой 5% раствора сульфата натрия (для повышения электропроводности воды). После чего вода подвергалась спектрофотометрированию для определения оптической плотности раствора при длинах волн 560 и 620 нм. Для определения средних размеров образующихся золь-частиц пользовались эмпирическими соотношениями, предложенными Геллером [7].

В свежих порциях регистрировались частицы диаметром 30–45 нм. Отстаивание электроактивированной воды приводит к укрупнению частиц. По истечении суток размеры частиц достигают размеров 1200–1600 нм.

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

Для целесообразного использования ресурсов (в частности электроэнергии), затрачиваемых на проведение электрохимических реакций, зачастую приходится обращаться к графику зависимости плотности тока электрода от величины потенциала. В связи с этим положением были проведены эксперименты, на основании которых построена кривая зависимости (рисунок).



Зависимость тока железного электрода от потенциала электрода

На рисунке кривую можно разбить на несколько характерных участков, из которых можно сделать выводы о том, что при переходе из отрицательного значения потенциала электрода к положительному нарастает ток ионов, переходящих в прианодное пространство, — возрастает концентрация ионов (участок ab), приводящее к снижению скорости растворения (участок bc), достигая в пассивном состоянии некоторого минимума на участке cd. Дальнейшее увеличение положительного значения потенциала приводит снова к росту скорости процесса (участок de). Пассивное состояние обусловлено образованием очень тонкой пленки окисла, представляющей собой отдельную фазу хемисорбированного, кислорода, а может быть и других частиц, тормозящих анодный процесс [9]. Этот процесс происходит при потенциалах, достигающих процесса окисления гидроксила и выделения кислорода:



Вместе с этим возможно образование кислородных образований на поверхности металла, в частности железа:



Из этого следует, что потенциал пассивации $E_{\text{п}}$, отвечающий равновесному состоянию обеих реакций и, следовательно, должен зависеть от величины pH раствора. Считая, что активность металла равна активности оксида и активности воды и вместе они равны единице, получим

$$E_{\text{п}} = E_0 - RT/2F \ln a_{\text{OH}^-}^2. \quad (3)$$

Выразим a_{OH^-} через $K_{\text{H}_2\text{O}}$ и H^+ . Тогда при 25 °С:

$$E_{\text{п}} = \text{const} - 0,059 \text{ pH}. \quad (4)$$

Отсюда следует, что повышение pH должно сдвигать $E_{\text{п}}$ в сторону более отрицательных значений, т.е. облегчить переход металла в пассивное состояние. Если используется источник тока с малой стабилизацией амплитуды тока — это может служить возникновению колебаний тока, в результате чего нарушается устойчивость пассивной пленки и ускоряются процессы, ведущие к выходу металла в форме ионов в рабочий раствор [8].

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 отрицательным потенциалом 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 [1]. Гидроксид алюминия или железа, образовавшийся в результате растворения электродов при наложении электрического поля, многовалентного и обладающего перманентным дипольным моментом с повышенным содержанием ионов H^+ и OH^- , влияет на формирование кристаллогидратной решетки твердого тела. За счет введения в раствор многовалентных ионов алюминия или железа, обладающих

перманентным дипольным моментом, появляется возможность оказывать влияние на период индукции и тем самым способствовать возникновению центров кристаллизации. Кроме этого, скорость растворения минералов вяжущего увеличивается за счет «обновления» растворителя, в котором полимеризующиеся цепочки гидроксида металла находятся в движении и способствуют перераспределению ионов, за счет чего и увеличивают продолжительность процесса растворения вяжущего [3, 4, 5, 12]. 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 гидрооксидов железа (анодные продукты) и гидрооксидов 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.

Регулирование параметров процесса электрообработки, таких как напряженность поля, плотность тока, продолжительность обработки, дает возможность управлять твердением и физико-механическими свойствами вяжущих материалов через использование воды, подвергнутой обработке электрическим током.

Необходимым условием обеспечения эффективности процесса электрообработки воды является точное соблюдение оптимальных параметров: напряженности электрического поля, плотности тока и продолжительности обработки воды. Оптимальные параметры режима электрообработки и достигаемая эффективность обработки воды затворения электрическим полем растворимых электродов зависит от свойств используемых материалов, физико-химических характеристик исходной воды, температуры среды и времени выдерживания обработанной воды затворения до введения ее в бетонную смесь.

Список литературы

1. Ахназарова Л.С. Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. – М.: Высш. шк., 1985. – 327 с.
2. Бахар В.М. Электрохимическая активация. – М.: ВНИИИМТ, 1992. – 627 с.
3. Ерофеев В.Т. Влияние активированной воды затворения на структурообразование цементных паст / В.Т. Ерофеев, В.Т. Фомичев, Д.В. Емельянов [и др.] // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Сер.: Строительство и архитектура. – 2013. – Вып. 30(49). – С. 179–183.
4. Ерофеев В.Т. Долговечность цементных композиций на активированной воде затворения / В.Т. Ерофеев, А.А. Матвиевский, Д.В. Емельянов [и др.] // Промышленное и гражданское строительство. – 2008. – № 7. – С. 51–53.
5. Ерофеев В.Т. Композиционные строительные материалы на активированной воде затворения / В.Т. Ерофеев, Е.А. Митина, А.А. Матвиевский // Строительные материалы. – М., 2007. – № 11. – С. 56–57.

6. Классен В.И. Омагничивание водных систем. – М.: Химия, 1982. – 296 с.
7. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / под ред. Ю.Г. Фролова и А.С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
8. Непримеров Н.Н. К вопросу о механизме действия магнитных полей на водную систему / Н.Н. Непримеров, У.Ш. Ахмеров, А.Л. Бильдюкевич // Тез. докл. и сообщ. Всесоюз. науч. семинара по проблеме «Магнитная обработка воды в процессах обогащения полезных ископаемых». – М., 1966. – С. 9.
9. Скорчелетти В.В. Теоретическая электрохимия. – М.: Химия, 1969. – 579 с.
10. Улазовский В.А., Ананьина С.А. Влияние омагниченной воды затворения на процессы кристаллизационного твердения цементного камня. – Волгоград: Волгоградский институт инженеров городского хозяйства, 1970. – 114 с.
11. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1984 – 368 с.
12. Хаютин Ю.Г., Совалов И.Г. Методы активации цемента и влияние активации на свойства бетонов. – М.: Стройиздат., 1963. – 173 с.

References

1. Aknazarova L.S., Kafarov V.V. Methods experiment optimization in chemical technology. Moscow: Higher school, 1985. 327 p.
2. Bahar V.M. *Elektrohimicheskaya aktivaciya* [Electrochemical activation]. Moscow: VNIIMT, 1992. 627 p.
3. Erofeev V.T., Fomichev V.T., Emelyanov D.V., Rodin A.I., Eremin A.V. *Vlijanie aktivirovannoj vody zatvoreniya na strukturoobrazovanie cementnyh past* [The effect of activated water mixing structure of cement pastes]. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo arhitekturo-stroitel'nogo universiteta* [Bulletin of Volgograd state architectural and construction University]. Ser.: Construction and architecture. 2013. Vol. 30(49). pp. 179–183.
4. Erofeev V.T., Matvievskij A.A., Emel'janov D.V. *Dolgovечnost' cementnyh kompozitov na aktivirovannoj vode zatvoreniya* [Durability of cement composites activated mixing water]. *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo* [Industrial and civil construction]. 2008. no. 7. pp. 5153.
5. Erofeev V.T., Mitina E.A., Matvievskij A.A., Osipov A.K., Emelyanov D.V., Judin P.V. *Kompozicionnye stroitel'nye materialy na aktivirovannoj vode zatvoreniya* [Composite building materials on an activated water mixing]. *Stroitel'nye materialy* [Building materials]. 2007. no. 11. pp. 56–57.
6. Klassen V.I. *Omagnichivanie vodnyh sistem* [The magnetised water systems]. Moscow: Chemistry, 1982. 296 p.
7. Laboratory work and tasks on colloid chemistry / Ed. by Y. Frolov and A. S. Grodsky. Moscow: Chemistry, 1986. 216 p.
8. Neprimerov N.N., Ahmerov U.Sh., Bil'djukevich A.L. To the question about the mechanism of action of magnetic fields on water system / Proc. Dokl. and the message. Vsesojuz. scient. workshop on «Magnetic water treatment processes in mineral processing». Moscow, 1966. pp. 9.
9. Scorchelletti V.V. Theoretical electrochemistry. Moscow : Chemistry, 1969, 579 p.
10. Ulazovskii V.A., Ananina S.A. *Vlijanie omagnichennoy vody zatvoreniya na processy kristallizacionnogo tverdeniya cementnogo kamnya* [Influence minichannel mixing water on the crystallization processes of hardening of the cement stone]. Volgograd. Volgograd Institute of engineers urban, 1970. 114 p.
11. Fredriksberg D.A. *Kurs kolloidnoj himii* [Course of colloid chemistry]. Leningrad : Chemistry. 1984. 368 p.
12. Hajutin Ju.G., Sovalov I.G. Methods of activation of the cement and the influence of activation on the properties of concrete. Moscow : *Stroiizdat.*, 1963. 173 p.

Рецензенты:

Фокин Г.А., д.т.н., профессор кафедры «Физика и химия», Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, г. Пенза;

Монастырев П.В., д.т.н., профессор, директор института архитектуры, строительства и транспорта, Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов.

Работа поступила в редакцию 06.03.2015.