

УДК 666.942

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АКТИВАЦИИ СРЕДЫ ГИДРАТАЦИИ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ И БЕТОНОВ

Заяханов М.Е., Доржиева Е.В., Чимитов А.Ж.

*ФГБОУ ВПО «Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления»,
Улан-Удэ, e-mail: elizavetadorzhieva86@mail.ru*

В статье рассматривается кинетический анализ активации среды гидратации вяжущих веществ и бетонов, возможность повышения реакционной способности процесса гидратации вяжущих веществ. Известно, что для увеличения скорости химических реакций необходима энергетическая активация реагирующей системы. Представлен расчет некоторых параметров активации среды гидратации вяжущих веществ и бетонов. Показано, что электромагнитная активация приводит к регулированию процесса гидратации. Выявлено, что электромагнитная активация приводит к увеличению прочности бетонов на 40–50% в возрасте 3 сут, а в 28 сут – на 25–30% и активированные бетоны характеризуются высокими эксплуатационными показателями. Приведены результаты кинетического анализа процесса равновесия, что свидетельствует о повышении физико-химической активности среды гидратации. Воздействие электромагнитной активации приводит к термодиффузии и снижению энергетических затрат. Целенаправленное регулирование диффузионных процессов при воздействии электромагнитной активации приводит к упорядочению столкновений супермолекул (кластеров), число которых остается прежним, если температура не изменилась, и число которых увеличивается с повышением температуры, отсюда ускорение диффузии и, соответственно, гидратации вяжущих и бетонов.

Ключевые слова: активация, гидратация, вяжущие вещества, бетоны, регулирование, электромагнитная активация

KINETIC ANALYSIS OF MEDIUM ACTIVATION HYDRATION BINDERS AND CONCRETE

Zayakhanov M.E., Dorzhieva E.V., Chimitov A.Zh.

*East Siberia State University of Technology and Management,
Ulan-Ude, e-mail: elizavetadorzhieva86@mail.ru*

Possibility of increase of process of hydration of astringent substances is examined in the article. We know that to increase the rate of chemical reactions require activation energy of the reacting system. The calculation of some parameters of activating of environment of hydration of astringent substances and concretes is presented. It is shown that over the electromagnetic activating brings to adjusting of process of hydration. It was revealed that the electromagnetic activation leads to increased strength concretes 40–50% at the age of 3 days, and 28 days by 25–30%, and characterized activated concretes of high performance. The results of the kinetic analysis of equilibrium, which indicates an increase in physical and chemical habitat hydration. Exposure to electromagnetic activation leads to thermal diffusion and reduce energy costs. Targeted control of diffusion processes under the influence of electromagnetic activation leads to ordering the collision super molecules (clusters), which number remains the same when the temperature has not changed, and the number of which increases with temperature, hence accelerating the diffusion and accordingly hydration binders and concretes.

Keywords: activation, hydration, astringent substances, calculation of parameters, adjusting, electromagnetic activating

Повышение физико-химической активности среды приводит к увеличению активной поверхности твердых компонентов вяжущих и к повышению реакционной способности и активации процесса гидратации вяжущих и бетонов.

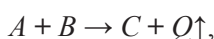
Улучшение эксплуатационных свойств бетонов и снижение энергозатрат на их получение может быть достигнуто путем предварительной механохимической обработки цементной и вяжущей композиции в сухом виде, в различных мельницах, и в жидкой среде – в роторно-пульсационных аппаратах с одновременным использованием различных минеральных наполнителей и добавок модификаторов [1, 2, 3, 4, 5].

Известно, что для увеличения скорости химических реакций необходима энергетическая активация реагирующей системы [6]. Требуемая величина активации E при заданных значениях константы скорости реакции K_T и температуре T процесса определяется по уравнению Аррениуса:

$$K_T = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

Энергия активации E_a при этом направлена на перевод веществ и всей реагирующей системы в термодинамически неустойчивое состояние и может быть в виде тепловой, радиационной, импульсной и др.

Отсюда реагирующим системам, которые уже имеют высокий исходный энергетический уровень, требуются меньшие энергетические затраты, и наоборот. Величина уменьшения энергозатрат равна величине повышения исходного энергетического уровня веществ реагирующей системы. Это положение основано на первом начале термодинамики – законе сохранения энергии и является основой системного подхода к прогнозированию энергозатрат синтеза искусственного камня. Классическое условие прохождения реакции взаимодействия веществ:



где A – активное вещество системы (при $T = 298^\circ\text{K}$); B – инертное вещество системы (при $T = 298^\circ\text{K}$); C – требуемый продукт реакции; Q – тепловой эффект реакции, который определяет необходимость перевода в неустойчивое возбужденное состояние инертного вещества B системы при недостаточности самостоятельной активности вещества A всего процесса реакции с определенной скоростью при данной температуре (298 K). Если вещество B не перевести в термодинамически неустойчивое состояние тепловой, радиационной, механомеханической, импульсной и др. обработкой, то реакция будет протекать медленно или практически будет отсутствовать.

Подведенная к реагирующей системе энергия активация E_a будет направлена, прежде всего, на повышение энергетического состояния вещества B до реакционноспособного уровня Y_{p2} , иначе для преодоления энергетического «барьера» протекания реакции взаимодействия веществ A и B . Значение уровня Y_p будет ниже, чем выше, при равных условиях реакции (химическая активность веществ A , концентрация и др.), исходное энергетическое состояние инертных веществ B_i . Разница между ними равна разнице энергий активации процессов:

$$E_{b1} - E_{b2} = E_{a1} - E_{a2} = \Delta E,$$

где E_{b1} – внутренняя энергия веществ, определение его в реальности невозможно; ΔE – показатель, характеризующий энергетическое отличие инертных веществ.

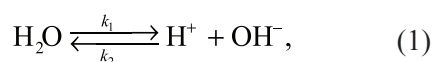
В настоящее время проводится комплекс исследований в направлении изучения параметров электромагнитной активации и механизма направленной активации воды затворения, констант скорости реакции и определения совокупного энергетического эффекта.

Возвращаясь к вышесказанному, хочется акцентировать, что здесь вопрос стоит об эффективности подачи энергии активации

в реагирующую систему, т.к. в известных работах не приведен анализ эффективности подачи энергии извне [3, 4, 5].

Например, тепловой подвод энергии не всегда эффективен, т.к. в реагирующих системах твердые компоненты многофазны и адресный подвод для разрушения связей отсутствует, иначе говоря, к системе подводится единая частота и амплитуда колебаний от тепловой энергии, тогда как в твердом компоненте системы существует определенный набор связей молекул, супермолекул, кластеров с определенными колебательными параметрами, и отсюда требуется избирательный адресный подвод энергии, например в виде электромагнитных колебаний с набором соответствующих частот и амплитуд по времени и продолжительности, которые должны вызвать ответные резонансные колебания в твердом компоненте и отсюда ускорить процессы диссоциации с последующим ускоренным взаимодействием компонентов в реагирующей системе.

Для рассмотрения вопросов, связанных с процессами диссипации в качестве исходной предпосылки воспользуемся равновесием диссоциации некоторого электролита (воды) в произвольном растворителе:



где k_1 и k_2 – константы скоростей; H^+ и OH^- – сольватированные катион и анион. С точностью до гидродинамических флуктуаций сдвиг равновесия вправо увеличивает локальную плотность зарядов, влево – уменьшает. При фиксированной концентрации вещества средняя длина свободного пробега ионов H^+ и OH^- конечна. Согласно общим положениям механики, любое одномерное конечное движение есть колебательное, имеющее предельные циклы с асимптотической устойчивостью. Для раскрытия физического содержания этих колебаний представляется оправданным сделать кинетический анализ равновесия диссоциации (1) произвольного электролита.

Система уравнений, характеризующая процесс равновесия (1), выглядит следующим образом:

$$\begin{cases} v_1 = -\frac{d}{dt}(C_0 - C) = k_1(C_0 - C); & (2) \\ v_2 = \frac{dC}{dt} = k_2 C^2; & (3) \end{cases}$$

здесь C_0 – начальная концентрация электролита; C – концентрация диссоциированных молекул электролита. Очевидно, что $C_0 -$

$C = d$ есть концентрация недиссоциированных молекул.

Данная система уравнений предполагает два различных варианта анализа для сильных и слабых электролитов. Главными критериями этого являются следующие условия:

- 1) для сильных электролитов $C_0 \gg \delta$;
- 2) для слабых электролитов (вода, другие растворители и их растворы) $\delta \gg C$.

Приведенная система уравнений соответствует общим положениям понятия химического равновесия. Так, при $v_1 = v_2$ (2), (3) получаем константу равновесия

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C^2}{C_0 - C},$$

соответствующую закону разбавления Оствальда. При этом структура уравнения (1) предполагает использование критерия устойчивости по Ляпунову. Согласно данному критерию, некоторая произвольная функция $v(y)$ непрерывно дифференцируема и для которой выполняются следующие условия:

$$v(y) > 0 \text{ при } y \neq 0, \quad v(0) = 0 \text{ при } y = 0$$

$$\frac{d}{dt} v(y) = \sum_{k=1}^n \frac{\partial v}{\partial y_k} \frac{dy_k}{dt} = \sum_{k=1}^n \frac{\partial v}{\partial y_k} f_k \leq 0. \quad (4)$$

Для исследуемой системы уравнений параметр y соответствует концентрации C . При кинетическом анализе равновесия диссоциации некоторого электролита представляется интересным второй вариант последнего условия (4), когда возможны асимптотические устойчивости и вероятны предельные циклы на фазовой плоскости. Таким образом, нам необходимо показать, что система уравнений (2), (3) имеет асимптотическую устойчивость (4), приводящую к $\frac{d}{dt} v(y) < 0$.

Данное требование предполагает исследование условия критерия устойчивости по Ляпунову (4) для производной по времени от скорости v_1 в представлении (3), обеспечивающем генерацию ионов, определяющих все параметры:

$$\frac{dv_1}{dt} = \frac{d^2 C}{dt^2} = -k_1 \frac{dC}{dt}. \quad (5)$$

Поскольку скорости v_1 и v_2 в (2), (3) являются сопряженными величинами, то в последнем выражении вместо $\frac{dC}{dt}$ можно взять его значение для v_2 из (3). Тогда

$$\frac{dv_1}{dt} = \frac{d^2 C}{dt^2} = -k_1 \frac{dC}{dt} = -k_1 k_2 C^2.$$

Так как $C = C_0 - \delta$, возможно следующее представление выражения (5):

$$\frac{d^2 C}{dt^2} = -k_1 k_2 [C_0(C_0 - \delta) - \delta(C_0 - \delta)].$$

Поскольку для сильных электролитов, как это отмечено ранее, $C_0 \gg \delta$, можно пренебречь вторым слагаемым в правой части. Тогда при $C = C_0 - \delta$ имеет место

$$\frac{d^2 C}{dt^2} = -k_1 k_2 C_0 C.$$

А это есть уравнение гармонических колебаний с решением:

$$\omega = (k_1 k_2 C_0)^{1/2}. \quad (6)$$

По существу, данный результат является частотой популяционных колебаний Лотки – Вольтерры [7].

Сопоставление данного результата требует определения в (6) значения констант скоростей k_1 и k_2 :

$$k_1 = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1};$$

$$k_2 = 1,3 \cdot 10^{11} \text{ л} \cdot \text{моль} / \text{с};$$

$$c = 55,54 \text{ моль} / \text{л} [8].$$

Отсюда

$$\omega = (2,6 \cdot 10^{-5} \cdot 1,3 \cdot 10^{11} \cdot 55,54) = 13,7 \text{ кГц}.$$

Решение этой задачи возможно по второму варианту анализа устойчивого состояния процесса (1), предполагает исследование производной по времени скорости обратного процесса (диссоциации молекул воды V_2 (3)). Из уравнения (3) следует

$$\frac{dV_2}{dt} = 2k_2 c \frac{dc}{dt}, \quad (7)$$

$$\text{где } V_2 = \frac{dc}{dt} = k_2 C^2.$$

Тогда

$$\frac{d^2 C}{dt^2} = 2k_2 c \frac{dc}{dt}. \quad (8)$$

Поскольку скорости V_1 и V_2 являются сопряженными (взаимозависимыми), подставляем в (2) вместо $\frac{dc}{dt}$ ее значение из скорости V_1 в виде

$$V_1 = -\frac{d}{dt}(c_0 - c) = k_1(c_0 - c) = \frac{dc}{dt}.$$

В этом случае имеет место

$$\frac{d^2 c}{dt^2} = 2k_1 k_2 c(c_0 - c) = 2k_1 k_2 c_0 c - 2k_1 k_2 c^2.$$

Для слабых электролитов, каковым является и вода, имеет место $C_0 \gg C$ (при $c_0 = 55,54$ моль/л

$$C = [H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

Формально можно линеаризовать (7) по первому члену. Тогда

$$\frac{d^2c}{dt^2} = -2k_1k_2c^2.$$

Но концентрация диссоциированных молекул воды C , как это показано выше, равна $C = C_0 - \delta$, где δ – концентрация недиссоциированных молекул воды. При этом $\delta \cong C_0$. Тогда

$$\begin{aligned} \frac{d\delta}{dt^2} &= 2k_1k_2(c_0 - \delta)^2 = \\ &= 2k_1k_2(c_0^2 - c_0\delta - c_0\delta + \delta^2) = \\ &= 2k_1k_2[c_0(c_0 - \delta) - \delta(c_0 - \delta)]. \end{aligned} \quad (9)$$

Поскольку $C_0 \approx \delta$, то можно пренебречь первым слагаемым в (9). В этом случае

$$\frac{d^2\delta}{dt^2} = -2k_1k_2c_0\delta. \quad (10)$$

Так как (10) имеет колебательный характер, то имеет место операторное тождество:

$$\frac{d}{dt} = i\omega.$$

Отсюда следует

$$\frac{d^2}{dt^2} = -\omega^2.$$

Это дает основание следующему представлению:

$$\omega^2 = 2k_1k_2c_0. \quad (11)$$

Подставляя сюда значения k_1 и k_2 , а также $c_0 = 55,54$ моль/л, [8] получаем

$$\begin{aligned} \omega &= (2k_1k_2c_0)^{1/2} = \\ &= (2 \cdot 2,6 \cdot 10^{-5} \cdot 1,3 \cdot 10^{11} \cdot 55,54)^{1/2} = 19,38 \text{ кГц}. \end{aligned}$$

Из результатов (6) и (11) большей потенциальной энергии (большей потенциальной яме) соответствует частота 19,38 кГц, и тогда эволюция системы ($H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$) идет по частоте 19,38 кГц, что согласуется с данными М.А. Маргулиса [8].

Таким образом, результат, полученный на основании кинетического анализа процесса равновесия, свидетельствует, что сольватированные ионы, совершающие колебательные движения, дают возможность использования силы вязкости для получения уравнения электропроводности через подвижность b , и повышение физико-химической активности среды гидратации является фактором снижения энергетических затрат на процесс ускоренного твердения вяжущих веществ и бетонов. Электромагнитная активация приводит к увеличению прочности бетонов на 40–50% в возрасте 3 сут, а в 28 сут – на 25–30%, и активированные бетоны характеризуются высокими эксплуатационными показателями.

Регулирование процесса гидратации вяжущих воздействием электромагнитной активации происходит за счет образования активных форм воды (радикалов). Воздействие этих радикалов при смешивании вяжущего с водой способствует увеличению удельной поверхности вяжущих или уменьшению их размеров. Образование парогазовых пузырьков воды, т.е. возникновение кавитации в порах зерен вяжущего, происходит за счет резонансного поглощения энергии электромагнитного поля с собственными частотами воды $f \approx 20$ кГц, при этом в порах растет объем воды и происходит схлопывание кавитационных пузырьков и разрыв межмолекулярных (водородных, Ван-дер-ваальсовых) связей зерен вяжущих веществ, что приводит к увеличению удельной поверхности их и ускорению реакции гидратации. Далее диспергация частиц зерен вяжущих веществ происходит за счет воздействия активных форм молекул воды (радикалов $H_2O_2^-$; HO_2^{\cdot} ; OH^-), образующихся при резонансном поглощении водой электромагнитных колебаний в области частот 13–20 кГц, определяемых соотношениями

$$\omega = (k_1k_2C_0)^{1/2} \quad \text{и} \quad \omega = (2k_1k_2C_0)^{1/2}.$$

Механизм разложения (расщепления) воды на свободные радикалы заключается в кинетике диссоциации молекул воды. В скрытый или индукционный период также оказывается воздействие электромагнитной активации, когда образуется гелевая оболочка, ускорение диффузии приводит к разрушению гелевых оболочек и ускорению гидратации.

Выводы

Воздействие электромагнитной активации приводит к термодиффузии и снижению энергетических затрат. Целенаправленное

регулирование диффузионных процессов при воздействии электромагнитной активации приводит к упорядочению столкновений супермолекул (кластеров), число которых остается прежним, если температура не изменилась, и число которых увеличивается с повышением температуры, отсюда ускорение диффузии и, соответственно, гидратации вяжущих и бетонов.

Список литературы

1. Ахвердов И.Н. Теоретические основы бетоноведения. – М.: Высш. шк., 1991. – С. 188.
2. Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Калашников В.И. Модифицированные высококачественные бетоны. – М.: Изд-во АСВ, 2006. – С. 368.
3. Баженов Ю.М., Плотников В.В. Активация вяжущих композиций в роторно-пульсационных аппаратах. – Брянск: БГИТА, 2001. – С. 336.
4. Гиббс Д.В. Термодинамические работы. – М.: Гостехиздат, 1960. – С. 528.
5. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. – М.: Мир, 1973. – С. 256.
6. Маргулис М.А. Основы звукохимии (химические реакции в акустических полях). – М.: Высш. шк., 1984. – С. 272.
7. Мищенко К.П. Краткий справочник физико-химических величин. – Л.: Химия, 1967. – С. 161.
8. Цыремпиллов А.Д., Заяханов М.Е., Хардаев П.К., Хамаганов С.Д. Эффективные вяжущие бетоны на основе эффузивных пород. – Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 1999. – С. 348.

References

1. Ahverdov I.N. Teoreticheskie osnovy betonovedeniya. M.: Vyssh. shk., 1991. S. 188.
2. Bazhenov Ju.M., Demjanova V.S., Kalashnikov V.I. Modificirovannye vysokokachestvennye betony. M.: Izd-vo ASV, 2006. pp. 368.
3. Bazhenov Ju.M., Plotnikov V.V. Aktivacija vjzhashhikh kompozicij v rotorno-pulsacionnyh apparatah. Brjansk: BGITA, 2001. pp. 336.
4. Gibbs D.V. Termodinamicheskie raboty. M.: Gostehizdat, 1960. pp. 528.
5. Glensdorf P., Prigozhin I. Termodinamicheskaja teorija struktury, ustojchivosti i fluktacij. M.: Mir, 1973. pp. 256.
6. Margulis M.A. Osnovy zvukohimii (himicheskie reakcii v akusticheskikh poljah). M.: Vyssh. shk., 1984. pp. 272.
7. Mishhenko K.P. Kratkij spravochnik fiziko-himicheskikh velichin. L.: Himija, 1967. pp. 161.
8. Cyrempilov A.D., Zajahanov M.E., Hardaev P.K., Hamaganov S.D. Jefferktivnye vjzhashhie betony na osnove jeffuzivnyh porod. Ulan-Udje: BNC SO RAN, 1999. pp. 348.