УДК 666.971.022

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АКТИВИРОВАННОГО МАТОЧНОГО РАСТВОРА

**Фокин Г.А., Вилкова Н.Г., Гуськов А.С.**

*ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», Пенза, e-mail: GuskovAnton90@yandex.ru*

Исследовалось влияние низкочастотного ультразвукового поля на ненасыщенный маточный раствор в стационарном состоянии. Для определения воздействия низкочастотного ультразвукового поля на маточный раствор проводился седиментационный анализ. С помощью распределения Больцмана произведена обработка экспериментальных данных. Найдено снижение межфазной энергии на границе раздела фаз (твердая фаза-жидкость) при обработке исходного маточного раствора. Исходя из результатов была построена дисперсная матрица с равномерным распределением частиц. На основе полученного маточного раствора были изготовлены опытные образцы цементного камня. Было проведено испытание на сжатие опытных образцов. Полученные результаты свидетельствуют о существенном изменении физико-химических характеристик маточного раствора, что сопровождается ускорением процесса кристаллообразования и набором прочности.

**Ключевые слова: ультразвуковая система, маточный раствор, диспергирование, распределение Больцмана, радиус частиц, удельная поверхность частиц, дисперсная матрица, прочность на сжатие**

# INVESTIGATIONS OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF ACTIVATED MOTHER LIQUOR

**Fokin G.A., Vilkova N.G., Guskov A.S.**

*Penza State University of Architecture and Construction, Penza, e-mail: GuskovAnton90@yandex.ru*

Investigated the influence ultrasonic field on low- frequency unsaturated mother liquor in the steady state. To determine the effect of low-frequency ultrasonic field on the mother liquor was carried out sedimentation analysis. With the help of the Boltzmann, distribution is made analysis of the experimental data. Found lowering the interfacial energy at the interface (solid-liquid) in the processing of the original mother liquor. Based on the results was constructed dispersed matrix with a uniform distribution of particles. Based on this mother liquor were pre-production models of the cement stone. A test was conducted on compression prototypes. The results indicate significant changes in the physicochemical characteristics of mother liquor, which is accompanied by an acceleration of the process of crystal formation and a set of strength.

**Keywords: ultrasound system, the mother liquor, dispersion, the Boltzmann distribution, the radius of particle, the specific surface of particles, dispersed matrix, compressive strength**

На сегодняшний день в строительстве существует потребность в решении задач, связанных с повышением прочности и долговечности цементного камня. Для решения данного вида задач применяются различные методы. Нами был разработан собственный метод повышения прочности цементного камня, изготовленного на основе активированного маточного раствора.

В данной статье рассмотрено влияние ультразвукового метода, а конкретно влияние активированного маточного раствора на формирование структуры и прочности материала. Проводилось исследование влияния размера фракции и массового содержания цемента в маточном растворе на твердение цементного камня. Отличительной особенностью работы является то, что по результатам наших исследований можно производить материал повышенной прочности.

Для решения данной задачи нами применялась установка, созданная на основе ультразвукового аппарата «Волна» (модель УЗТА-0,4/22-ОМ) (рис. 1).

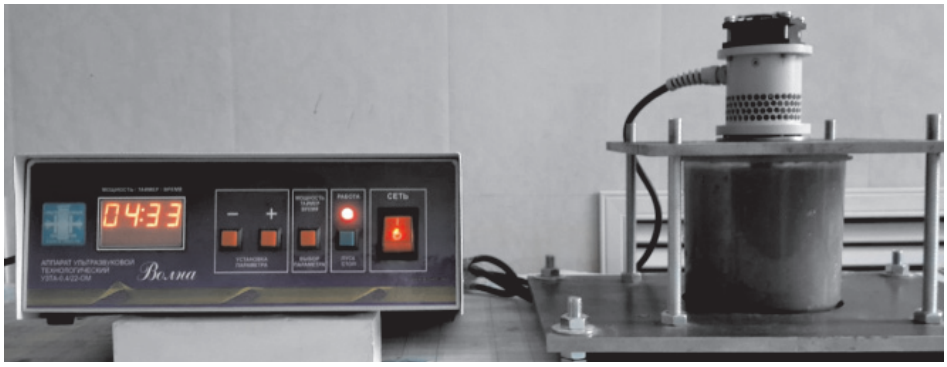


*Рис. 1. Общий вид установки*

Метод активации заключается в следующем: слабоконцентрированный маточный раствор, содержащий 1,3 % (по массе) нерастворенных частиц цемента, помещается в прозрачный, цилиндрический сосуд, где обрабатывается низкочастотным ультразвуковым полем с частотой 22 кГц и мощностью 140 В·А (10 Вт\см$^2$), возбуждаемым пьезоэлектрическим датчиком через волновод. Датчик устанавливается вертикально к поверхности маточного раствора и опущен на глубину 5 см. Данный метод позволяет диспергировать частицы твердой фазы и приводит к увеличению процентного содержания фракций частиц радиусом 3–4 мкм и менее. Кроме того, дробление грубодисперсных фракций (с радиусом частиц порядка 20 мкм) ультразвуковым полем приводит к гомогенизации исходного маточного раствора (суспензии) [1].

При воздействии ультразвукового поля на маточный раствор наблюдается быстрое оседание грубодисперсных частиц на дно сосуда и ускоренное равновесное распределение частиц по высоте столба в экспериментальной ячейке.

Для того чтобы найти распределение радиусов фракций по их размерам, отбирались пробы раствора с пяти слоев. В результате обработки низкочастотными ультразвуковыми колебаниями каждый слой характеризуется различным размером фракции вследствие ускоренного их распределения под действием ультразвуковой обработки.

Для определения влияния воздействия низкочастотного ультразвукового поля на маточный раствор, а соответственно и на процесс диспергирования частиц, был проведен седиментационный анализ. В результате получено следующее распределение частиц (табл. 1).

**Таблица 1**

Распределение радиусов фракций по размерам

| | Слой | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Обработка ультразвуком. Средний радиус фракции, мкм | 2,25 | 7,5 | 20 | 40 | 85 |
| Процентное содержание, % | 23,1 | 4,98 | 15,9 | 32,23 | 23,8 |
| Без обработки ультразвуком. Средний радиус фракции, мкм | – | – | 25 | 45 | 85 |
| Процентное содержание, % | 0 | 0 | 38,5 | 28,4 | 33,1 |

В табл. 1 показано распределение радиусов фракций по размерам для маточного раствора в гравитационном поле и под действием ультразвука. Таблица показывает, что под действием ультразвуковых колебаний крупные фракции диспергируют на более мелкие. Изменяется радиус наиболее мелких фракций и их процентное содержание.

Для того чтобы определить количество частиц на заданной высоте и число частиц в единице объема активированного маточного раствора, использовалось распределение Больцмана.

Считая, что распределение числа частиц по высоте каждого слоя подчиняется закону Больцмана, а в однородном поле силы тяжести потенциальная энергия частиц зависит от высоты и определяется зависимостью $U = mgh$, получим:

$$N_i = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta m \cdot g \cdot h}{k \cdot T}\right), \quad (1)$$

где $N_i$ – количество частиц в слое; $N_0$ – общее количество частиц; $\Delta m = (m - m_0)$, $m$ – масса частицы, $m_0$ – масса дисперсионной среды в объеме частицы; $g$ – ускорение свободного падения; $h$ – высота сосуда; $T$ – температура окружающей среды; $k$ – постоянная Больцмана.

Если $\Delta m$ = const, то в каждом слое справедливо распределение Больцмана. Однако число частиц радиуса $r$ (при их распределении по слоям различной массы) будет максимальным в слое с наименьшей массой.

Для того чтобы найти массу слоя, было произведено взвешивание каждого слоя на весах с точностью до трех знаков после запятой (табл. 2).

**Таблица 2**

Масса слоя

| Номер слоя | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| Масса слоя, г ($m_{слоя}$) | 1,097 | 1,992 | 2,553 | 3,536 | 3,711 |

Найдем массу одной частицы, используя уравнение (2):

$$m_{\text{частицы}} = \rho \cdot \frac{4}{3}\pi \cdot r^3, \qquad (2)$$

где ρ – насыпная плотность портландцемента; $r$ – средний радиус фракции слоя.

Результаты вычислений массы одной частицы в каждом слое представлены в табл. 3.

**Таблица 3**

Масса одной частицы слоя

| Номер слоя | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| Масса частицы, г | $6{,}203 \cdot 10^{-14}$ | $2{,}297 \cdot 10^{-12}$ | $4{,}356 \cdot 10^{-11}$ | $3{,}485 \cdot 10^{-10}$ | $3{,}344 \cdot 10^{-9}$ |

Для того чтобы найти количество частиц в каждом слое, воспользуемся уравнением (3):

$$N = \frac{m_{\text{слоя}}}{m_{\text{частицы}}}. \qquad (3)$$

Подставим найденные величины в уравнение (3), $N$ будет равно (табл. 4).

Как показывает эксперимент, диспергация увеличивает на 2 порядка удельную поверхность частиц (табл. 5.), соответственно локальное распределение энергии в маточном растворе принимает минимальное значение.

**Таблица 4**

Число частиц в слое

| Номер слоя | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| Количество частиц | $176{,}9 \cdot 10^{10}$ | $86{,}71 \cdot 10^{10}$ | $5{,}86 \cdot 10^{10}$ | $1{,}015 \cdot 10^{10}$ | $0{,}111 \cdot 10^{10}$ |

**Таблица 5**

Увеличение удельной поверхности при воздействии ультразвука

| Размер частиц | Число частиц | Суммарная поверхность | Удельная поверхность, отнесенная к единице объема |
|---|---|---|---|
| 85 мкм | $0{,}111 \cdot 10^{10}$ | 600 см$^2$ | $6 \cdot 10^2$ см$^{-1}$ |
| 40 мкм | $1{,}015 \cdot 10^{10}$ | 1200 см$^2$ | $6 \cdot 10^2$ см$^{-1}$ |
| 20 мкм | $5{,}86 \cdot 10^{10}$ | 2400 см$^2$ | $6 \cdot 10^2$ см$^{-1}$ |
| 7,5 мкм | $86{,}71 \cdot 10^{10}$ | 6000 см$^2$ | $6 \cdot 10^3$ см$^{-1}$ |
| 2,25 мкм | $176{,}9 \cdot 10^{10}$ | 6 м$^2$ | $6 \cdot 10^4$ см$^{-1}$ |

Табл. 5 демонстрирует зависимость размера частиц от удельной поверхности. Чем больше размер частиц, тем меньше удельная поверхность, и наоборот [2].

Известно, что химические изменения вещества обусловливаются разностью внутренней энергии веществ, вступающих в реакцию. Внутренняя энергия зависит не только от вида и количества данного вещества, но и от его дисперсности [3].

Используя уравнение (1), определим снижение межфазной энергии на границе раздела фаз (твердая фаза – жидкость) при обработке исходного маточного раствора низкочастотным ультразвуковым полем. Считая, что частицы имеют сферическую форму, получаем

$$N = N_0 \cdot e^{\frac{4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \sigma}{k \cdot T}}. \qquad (4)$$

Запишем уравнение (1) для частиц средних радиусов $r_1$ и $r_2$ из 1 и 2 слоёв:

$$N_1(r_1) = N_0 \cdot e^{\left(-\frac{-4 \cdot \pi \cdot r_1^2 \cdot \sigma}{k \cdot T}\right)}; \qquad (5)$$

$$N_2(r_2) = N_0 \cdot e^{\left(-\frac{-4 \cdot \pi \cdot r_2^2 \cdot \sigma}{k \cdot T}\right)}. \qquad (6)$$

Поделив уравнение (5) на (6), получим

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{\left(-\frac{-4 \cdot \pi \cdot r_2^2 \cdot \sigma}{k \cdot T}\right)} \Big/ e^{\left(-\frac{-4 \cdot \pi \cdot r_2^2 \cdot \sigma}{k \cdot T}\right)}. \qquad (7)$$

Логарифмируя уравнение (7), получаем

$$\ln\frac{N_1}{N_2} = e^{\left(-\frac{-4 \cdot \pi \cdot r_2^2 \cdot \sigma}{k \cdot T}\right)} \cdot \left(r_2^2 - r_1^2\right). \qquad (8)$$

Выражаем σ из уравнения (8):

$$\sigma = \frac{k \cdot T \cdot \ln\left(\frac{N_1}{N_2}\right)}{4 \cdot \pi \cdot \left(r_2^2 - r_1^2\right)}. \qquad (9)$$

Как показывает расчет, межфазная энергия уменьшается до 2,49 (эрг/см$^2$). Известно, что значение межфазной энергии для суспензий, приготовленных традиционным методом (без обработки ультразвуковым полем), составляет 12–24 (эрг/см$^2$). Энергетическая выгодность процесса обработки исходной суспензии обусловливает возрастание диффузионных процессов (уменьшение энергии в 5 раз приводит согласно закону Фика к ускорению диффузии) и определяет формирование кристаллов гидроксида кальция и трехкальциевого гидросиликата с дальнейшем образованием прочного кристаллического каркаса.

Характерная особенность жидкости состоит в том, что в ней могут распространяться лишь продольные волны разряжения сжатия, соответственно колебания дисперсных частиц происходят параллельно направлению распространения волны, и деформация представляет комбинацию всестороннего сжатия (растяжения) и частичного сдвига (рис. 2).

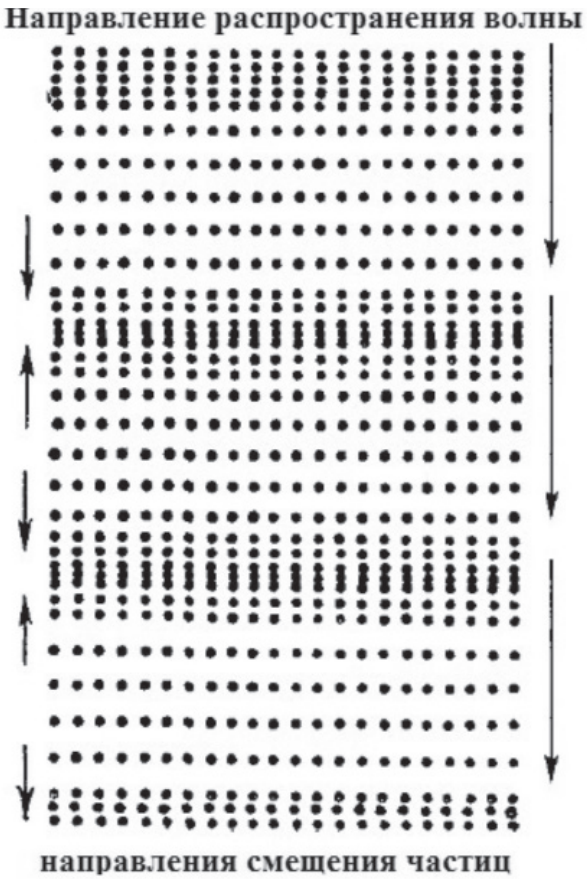


*Рис. 2. Дисперсная матрица*

В результате образуется дисперсная матрица с равномерно распределенными частицами. Введение такого раствора в порошкообразное вяжущее вызывает интенсивное взаимодействие клинкерных минералов с водой, причем в результате диффузионных процессов клинкерные зерна концентрируются около центров кристаллизации, распределенных в маточном растворе. Это способствует формированию высокоорганизованной малодефектной структуры композита.

На основе активированного маточного раствора были изготовлены опытные образцы цементного камня кубической формы при наборе прочности в нормальных условиях. Было проведено испытание на сжатие опытных образцов. Результаты испытаний представлены в табл. 6.

**Таблица 6**

Результаты испытания на сжатие опытных образцов

| | Срок | | |
|---|---|---|---|
| | 3 дня | 7 дней | 28 дней |
| Прочность, МПа (активированный маточный раствор) | 21,57 | 31,38 | 58,84 |
| | 25,10 | 41,44 | 59,63 |
| | 23,14 | 43,14 | 62,76 |
| Прочность, МПа (водопроводная вода) | 13,43 | 16,24 | 34,67 |
| | 15,29 | 18,38 | 30,09 |
| | 17,16 | 19,61 | 39,81 |

Из табл. 6 видно, что прочность образцов, изготовленных на активированном маточном растворе, выше, чем прочность образцов, замешанных на водопроводной воде. Образцы на обработанном маточном растворе достигли марочной прочности за 7 дней, в то время как образцы, изготовленные на водопроводной воде, за этот же промежуток времени достигли лишь 50 % марочной прочности. Повышение прочности обусловлено большим содержанием частиц с малым радиусом фракции 2,25 мкм, являющихся центрами кристаллизации [4]. При достижении 28-дневного срока прочность образцов, изготовленных на маточном растворе, выше, чем у образцов на водопроводной воде.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что активированный низкочастотными ультразвуковыми колебаниями слабоконцентрированный маточный раствор значительно изменяет свои физико-химические характеристики. Это сопровождается повышением активности процесса кристаллообразования и улучшением структурно-чувствительных характеристик. Необходимо отметить, что произведенные нами исследования относятся к гидравлическим вяжущим, поэтому, учитывая полезный эффект, необходимо расширение исследования в этом направлении.

### Список литературы

1. Фокин Г.А. Ускорение реакции твердения вяжущего низкочастотным ультразвуковым полем / Г.А. Фокин, А.С. Гуськов // Региональная архитектура и строительство. – 2013. – № 17. – С. 62–66.

2. Фокин Г.А. Акустические и вихревые поля в водных растворах: монография / Г.А. Фокин, О.В. Тетюшева, А.С. Гуськов. – Пенза: Изд-во ПГУАС, 2013. – 259 с.

3. Хигерович М.И. Физико-химические и физические методы исследования строительных материалов / М.И. Хигерович, А.П. Меркин. – М.: Высшая школа, 1968. – 192 с.

4. Козлова О.Г. Рост кристаллов. – М.: Изд-во московского университета, 1967. – 238 с.

5. Лукьянченко М.А. Особенности ультразвуковой кавитации в цементсодержащих системах / М.А. Лукьянченко, О.В. Прудко // Актуальные проблемы архитектуры, строительства и энергосбережения: сб. науч. тр. – Симферополь, НАПКС, 2012. – Вып. 4. – С. 349–358.

### References

1. Fokin G.A. Acceleration response of binder hardening low-frequency ultrasonic field / G.A. Fokin, A.S. Guskov // Regional architecture and engineering. 2013. no. 17. pp. 62–66.

2. Fokin G.A. Acoustic and vortex fields in aqueous solutions: monograph / G.A. Fokin, O.V. Tetyusheva, A.S. Guskov. Penza: PGUAS Publishing, 2013. 259 p.

3. Higerovich M.I. physico-chemical and physical methods of building materials / M.I. Higerovich, A.P. Merkin. Moscow: Higher School, 1968. 192 p.

4. Kozlova O.G. Crystal growth. Moscow: Moscow University Publishing House, 1967. 238 p.

5. Lukianchenko M.A. Features ultrasonic cavitation in cementitious systems / M.A. Lukianchenko, O.V. Prudkiy // Actual problems of architecture, construction, and energy conservation: Wed. Scientific. Work.-Simferopol, NAPCS, 2012. Vol. 4. pp. 349–358.

**Рецензенты:**

Степанов С.А., д.ф.-м.н., профессор, Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, г. Пенза;

Ерофеев В.Т., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой строительных материалов и технологий, МГУ им. Н.П. Огарёва, г. Саранск.

Работа поступила в редакцию 06.10.2014.