УДК 691.51/.55

ГЕОНИКА: ОТ ГЕОХИМИИ ВОДЫ К СОЗДАНИЮ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОЙ ЖИДКОСТИ ЗАТВОРЕНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ

Саркисов Ю.С., Горленко Н.П., Сафронов В.Н., Ковалева М.А., Рахманова И.А., Цветков Н.А.

ФГАОУ «Томский государственный архитектурно-строительный университет», Томск, e-mail: ir9039508837@yandex.ru

Известно, что в строительных технологиях получения материалов различного технического назначения используется в качестве жидкости затворения пресная (питьевая) водопроводная вода, которая является самым ценным минералом на Земле. В этой связи во всем мире проводятся многочисленные исследования по разработке способов получения строительных материалов с ограниченным использованием воды или полным ее исключением из оборота. Исходя из принципов геоники и геохимии воды, следует, что в естественных системах типа «горная порода – вода» протекают процессы минералообразования путем насыщения воды ионами твердой фазы данного типа породы, возникновение пересыщенного состояния, снятие пресыщения и формирование кристаллов новой фазы. Показано, что и в искусственных системах с участием воды протекают и аналогичные процессы где, решающую роль играет равновесно-неравновесный фактор. Как правило, природные воды – это газированные и негазированные воды натрийхлоридного и гидрокарбонатного типов. По этой причине в настоящей работе в качестве жидкости затворения выбраны водно-солевые растворы природных источников и путем их направленного модифицирования получен высококачественный затворитель цементных систем. Показано, что прочность структур твердения образцов цементного камня, приготовленного на модифицированной соединениями бора и хлора природной воде и обработанной магнитным полем возрастает по сравнению с контролем в полтора-два раза.

Ключевые слова: вода, водно-солевой раствор, жидкость затворения, цементные системы, геохимия воды, равновесно-неравновесный фактор, геоника

GEONICS: FROM GEOCHEMISTRY OF WATER TO HIGH-QUALITY MIXING WATER

Sarkisov Yu.S., Gorlenko N.P., Safronov V.N., Kovaleva M.A., Rakhmanova I.A., Tsvetkov N.A.

Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, e-mail: ir9039508837@yandex.ru

In the materials production technology drinking water is usually used as mixing water which is the most valuable mineral on Earth. Therefore, much research is being conducted all over the world into the development of technology with the restricted water use or its complete expulsion from the production technology. With regard to the principles of geonics and geochemistry of water, one can suppose that in natural rock–water systems the processes of mineral formation are conditioned by the water saturation with solid-phase ions of the given rock type, supersaturated state and its removal, and the formation of new phase crystals. The similar processes occur in the artificial rock–water systems, and the crucial role here belongs to the equilibrium and nonequilibrium conditions. Natural waters are usually carbonated and non-carbonated waters of sodium chloride and hydrocarbonate types. This work focuses on investigations and directed modification of aqueous salt solutions that result in the production of high-quality water for mixing cement systems. It is shown that the structural strength of cement brick mixed with water modified by boron and chlorine compounds and processed with magnetic field, increases twofold as compared to the test sample.

Keywords: water, aqueous salt solution, mixing water, cement systems, geochemistry of water, equilibrium and nonequilibrium conditions, geonics

Известно, что в чистом виде вода в природе практически не встречается, а представлена в основном различными по составу и концентрации водно-солевыми растворами. Великое разнообразие природных вод по этим двум показателям послужило основой для их классификации. В свою очередь, все типы природных вод разбиты на генетические классы и в целом составляют водный баланс гидросферы. При этом основным законом существования и распространения воды в природе является ее вертикальная зональность по физическим и химическим свойствам [4]. Прежде всего, в природе выделяются два основных класса вод, кардинально отличающихся по своим характеристикам: очень однородные соленые воды хлормагниевого типа и глубинные подземные воды хлоркальциевого типа. Нетрудно заметить, что оба эти класса объединяет хлор. Автономное значение имеют воды метеорного происхождения и связанные с ними поверхностные воды и воды подземного стока. Особое место в развитии гидросферы занимают термальные и минеральные воды,

связанные с вулканической деятельностью на нашей планете. С выходами гидротерм формируются самые разнообразные и во многих отношениях специфические по химическому составу типы природных вод. Это хлоридно-натриевые, кислые сульфатные, смешанные хлоридно-сульфатные, а также гидрокарбонатные и др.

В дальнейшем было обнаружено, что во всех типах минеральных природных вод довольно ощутимо содержание бора, в среднем до 32 г/т [5]. При этом следует отметить исключительную устойчивость борнокислых анионов в водном растворе вплоть до выпадения хлористых солей или борных минералов. Бор-хлорное отношение может служить главным критерием различных генетических классов природных вод. Существует строгая функциональная зависимость в изменении концентраций бора и хлора от степени минерализации. Например, для подземных вод соотношение бор : хлор дает очень важную константу гидросферы, равную 254×10^{-6}. Установлено, что в атмосферных осадках это соотношение на два порядка выше, чем в океанической воде, а в поверхностных водах, в свою очередь, вдвое выше, чем в атмосферных.

Все эти тенденции в полной мере относятся и к водам Кузбасского бассейна. Таким образом, бор как типичный комплексообразователь в виде различных борнокислых анионов является постоянным компонентом природных вод. Хлор значительно повышает устойчивость борнокислых анионов в воде и способствует их взаимным превращениям. В свою очередь содержание бора, соотношение бор : хлор, регулирует естественные процессы в системе «вода – горная порода», которые носят, как показано в работе [11], информационный характер. Формирование структур минералов контролируется так называемым равновесно-неравновесным фактором. Растворение того или иного минерала в воде изменяет степень насыщения водно-солевого раствора, сдвигает равновесие в системе и, как следствие, является причиной и источником возникновения новых минералов и последующих их превращений. Аналогичные процессы протекают и в искусственных системах, например в системе «цемент – вода» [7]. Растворимые в воде комплексы борнокислых и других типов анионов играют роль по сути катализаторов процессов в водных средах и являются движущей силой возникновения и формирования будущих структур. В некоторых случаях при избытке содержания соединений бора в воде необходимо, напротив, их удаление из воды до требуемых концентраций, например, путем баромембранного опреснения [1].

Рациональное использование воды в строительных технологиях – одна из самых актуальных проблем современного строительного материаловедения [12].

Проведенный анализ показывает, что роль высококачественной жидкости затворения должна играть не вода сама по себе, а водно-солевой раствор, например газированные и негазированные минеральные воды различного состава и происхождения. Различные способы активации воды путем физических, химических, биологических и комбинированных вещественно-полевых способов воздействий [2, 3, 6] позволяют значительно повысить качество жидкости затворения. Особый интерес представляют исследования влияния магнитного поля на воду и водо-солевые растворы, т.к. все естественные процессы протекают в условиях магнитного поля Земли.

Исходя из этого, в настоящей работе изучено влияние магнитного поля на различные типы минеральных вод и их модифицирование комбинированными добавками, содержащих анионы соединений бора и хлора, а также их комплексы.

В работе исследовались дистиллированная, водопроводная и минеральные воды разного состава как в обычном, так и в газонаполненном состоянии. Составы водных сред и их свойства приведены в табл. 1.

Цикловая магнитная обработка воды проводилась в устройстве с индукцией магнитного поля в центре канала перемещения жидкости, равной 40 мТл, согласно технологическому регламенту, описанному в [10]. Измерения значений pH проводили на микропроцессорном лабораторном pH-метре pH-211 производства HANNA Instrumtnts.

Результаты исследований приведены в табл. 2.

При охлаждении воды pH возрастает, а при нагревании, наоборот, снижается. Следовательно, можно предположить, что рост pH водной среды – признак структурирования, а повышение кислотности – показатель разрушения водородных связей. Для всех типов исследуемых вод цикловая магнитная обработка в подавляющем большинстве случаев приводит к росту pH, т.е. к процессу структурирования. Это означает, что цикловая магнитная обработка должна приводить к повышению плотности водородных связей или к повышению оптической плотности исследуемой жидкой среды. Этот вывод полностью подтверждается данными (рис. 1), полученными ранее методами УФ-спектроскопии исследуемых объектов до и после цикловой магнитной обработки.

Таблица 1

Химический состав жидких сред

Тип воды	Химический состав, мг/л						
	анионы			катионы			примеси, мг/л
	Cl^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	$Na^+/+R^+$	
Хлоридно-гидрокарбонатная натриевая (газированная)	300–600	900–1100	150–250	≤ 50	≤ 25	500–800	–
Гидрокарбонатная натриевая (газированная)	0–19	170–300	0–19	0–6	1–10	90–140	H_2SiO_3 25–50
Хлоридно-карбонатная (газированная)	220–600	440–700	–	0,5–25	6–30	320–410	H_2SiO_3 10–25
Гидрокарбонатная хлоридная натриевая (газированная)	65–75	25–35	≤ 10	≤ 75	≤ 50	800–1100	–
Гидрокарбонатная хлоридная натриевая (среднегазированная)	1000–1800	100–900	≤ 10	≤ 10	≤ 50	1000–1400	–
Гидрокарбонатно-сульфатная кальциево-натриевая (газированная)	300–500	1000–2000	900–1700	≤ 100	300–400	700–1200	H_2SiO_3 30–90

Таблица 2

Изменения pH водных сред после различных циклов магнитной обработки

t, °C	Тип воды	Число циклов				
		0	5	10	15	20
23,5	Дистиллированная вода	6,31	6,38	6,28	6,23	6,33
23,7	Водопроводная вода	7,69	7,79	7,95	8,06	8,120
22,5	«Касмалинская вода»	5,98	6,36	6,56	6,82	7,10
22,6	«Каинская» (содержит природный йод)	6,62	6,62	7,05	7,27	7,50
22,5	Санаторий «Чажемто»	6,41	6,65	6,82	7,04	7,08
21,8	«Благая весть»	7,17	7,45	8,25	7,83	7,97
22,0	«Дальний ключ» (Ag)	8,16	8,34	7,82	8,27	8,26
21,1	Contrex	7,59	7,67	7,91	7,87	8,03
21,4	Vittel	7,77	7,84	9,51	7,97	8,02
34,0	«Омега» (негазированная)	9,55	9,51	–	9,50	9,49
11,0	«Омега» (негазированная)	9,63	–	–	9,46	–
21,0	«Омега» (негазированная)	9,59	9,48	9,42	9,42	9,42
10,0	«Омега» (газированная)	5,34	5,32	5,45	5,59	5,78
22,1	«Омега» (газированная)	5,92	6,13	6,33	6,56	6,67
23,6	«Карачинская»	6,66	6,88	7,11	7,37	7,65
23,6	«Новотерская»	6,93	7,17	7,50	7,80	7,87
23,6	«Меркурий»	6,22	6,51	6,75	6,98	7,20
23,7	Чистая питьевая вода (г. Бердск)	7,57	7,61	7,60	7,72	7,67
23,4	BonAqua негазированная	6,68	6,80	6,82	6,78	6,77
23,4	BonAqua среднегазированная	5,29	5,39	5,94	5,96	6,95
23,4	BonAqua сильногазированная	4,92	5,16	5,39	5,60	5,65

Как видно из рис. 1, с увеличением числа циклов магнитной обработки воды оптическая плотность системы в УФ-диапазоне повышается, что означает увеличение количества водородных связей и повышение степени связывания активированной воды по сравнению с обычной, не обработанной магнитным полем. На основании этих данных следует ожидать смешения эндоэффектов в сторону более высоких температур на дериватограммах в системах «цемент – вода». Такие исследования были проведены (рис. 2), и они полностью подтвердили сделанные предположения.

Как видно из рис. 2, смещение эндоэффектов первого и последующих составило 7,78 °C, что прямо указывает на повышение прочности связывания воды с цементными минералами. Это обусловлено, по-видимому, увеличением плотности водородных связях и числа контактов срастания гидратных фаз.

Таким образом, магнитное поле стимулирует процессы самоорганизации в минеральных водах, приводя к смещению pH среды в щелочную область, резко снижая разницу в значениях pH водно-солевого раствора и цементно-водной матрицы. Подкисление газированной воды 0,1 М растворами борной и соляной кислот в количестве 1 мл на 100 мл воды приводило к резкому изменению pH среды и потере устойчивости из-за периодических физико-химических превращений в системе. Это обусловлено, на наш взгляд, способностью комплексных многозарядный борат-ионов в присутствии ионов щелочных и щелочноземельных металлов переходить друг в друга в зависимости от величины pH среды определяющих их устойчивость. Но после цикловой магнитной обработки эти процессы стабилизируются.

Известно, что магнитное поле неодинаково воздействует на холодную и горячую, соленую или дистиллированную воду, на предварительно обработанную акустическими или другими воздействиями. Изменения температуры поверхностного слоя воды, подвергнутой указанным комбинированным воздействиям, фиксировали с помощью тепловизора с точностью 0,1 °С. Эти данные представлены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, акустически обработанная вода при разных температурах среды в магнитном поле ведет себя неодинаково. Представляет особый интерес неравномерность распределения температуры в поверхностном слое активированной воды [9]. Так колебания температур составляют от 19,3 °С до 23,7 °С (рис. 3). Выяснение физической природы температурной неоднородности поверхностного слоя воды представляет как теоретический, так и практический интерес и является предметом дальнейших исследований.

Рис. 1. УФ-спектры воды при циклической магнитной обработке воды

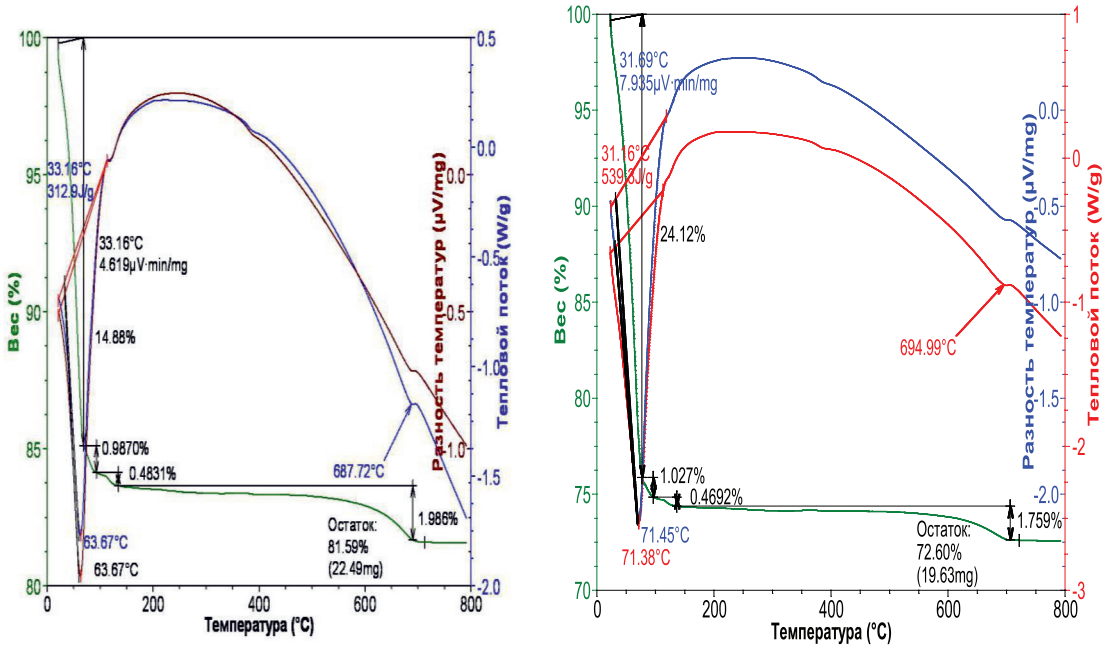

Рис. 2. Термогравиметрические кривые дегидратации системы «цемент – вода»: а – контрольный образец, б – активированный магнитным полем

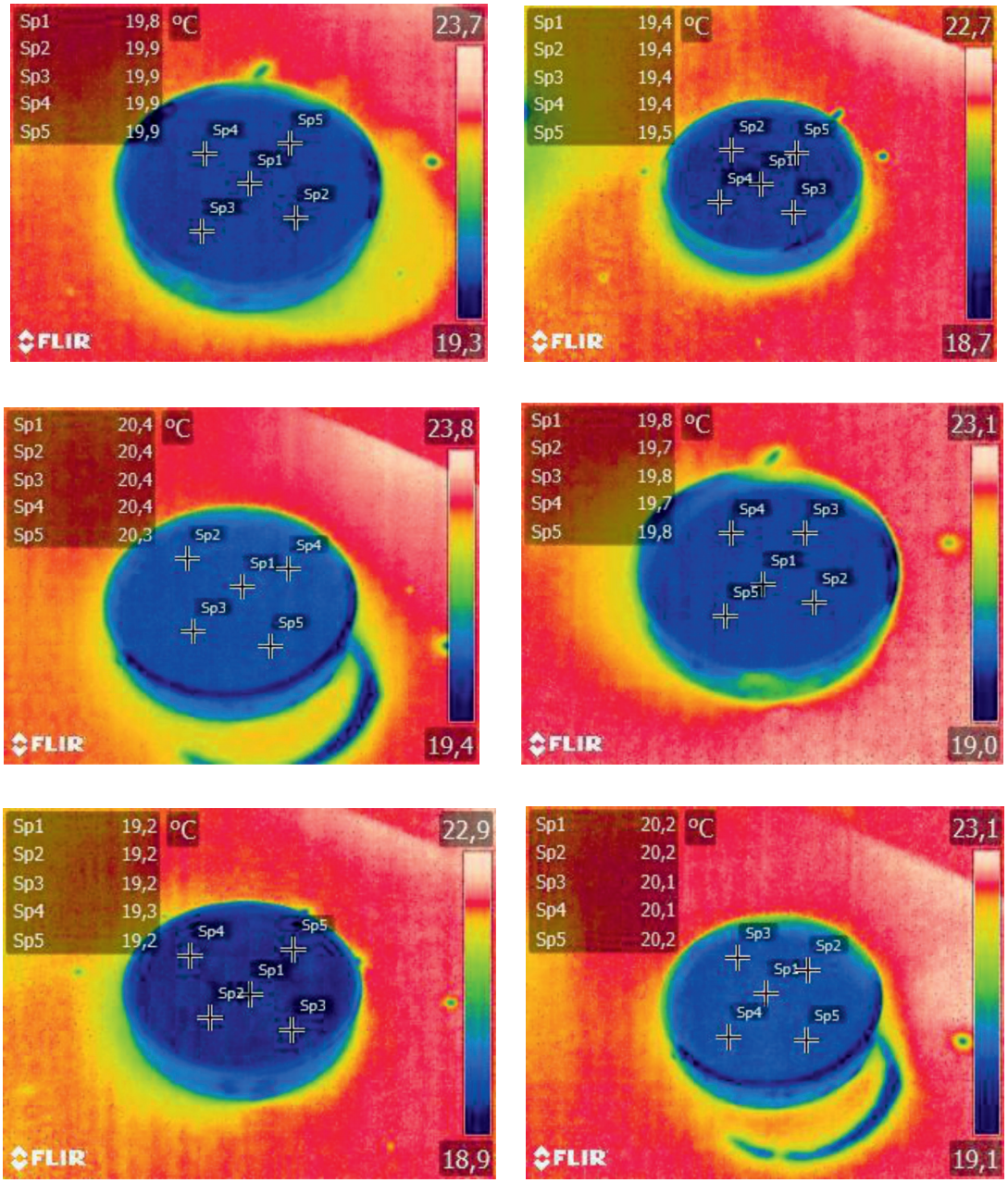

Рис. 3. Вариации температур на поверхности дистиллированной воды в зависимости от количества циклов магнитной обработки

Взаимодействие цемента с таким образом подготовленной жидкостью затворения протекает более активно на протяжении всего процесса структурообразования, а прочность структур твердения в 28-суточном возрасте увеличивается в 1,5–2 раза [8].

Список литературы

1. Гончарук В.В. Удаление соединений бора в процессе баромембранного опреснения / В.В. Гончарук, Ю.В. Бабак, Л.А. Мельник и др. // Вода и химическая технология. – 2011. – № 5. – С. 518–529.

2. Горленко Н.П. Низкоэнергетическая активация дисперсных систем: монография / Н.П. Горленко, Ю.С. Саркисов. – Томск: Изд-во ТГАСУ, 2011. – 264 с.

3. Коржинский Д.С. Поведение воды при магматических и постмагматических процессах // Геология рудных месторождений. – 1962. – № 5. – С. 3–12.

4. Левицкий Е.Ф., Лаптев Б.И., Сидоренко Г.Н., Горленко Н.П., Саркисов Ю.С., Антошкин Л.В. Использование метода диэлектрометрии для оценки структуры питьевых и минеральных вод // Физиотерапевт. – 2013. – № 3. – С. 3–8.

5. Отрошенко В.Д. К геохимии бора в щелочных породах Тань-Шаня // Узб. геол. журн. – 1968. – № 6. – С. 64–67.

6. Саркисов Ю.С. Рациональное использование воды в строительных технологиях / Ю.С. Саркисов // Техника и технология силикатов. – 2008. – № 2. – С. 27–29.

7. Саркисов Ю.С. Информационные взаимодействия в системе «цемент – вода» / Ю.С. Саркисов, Н.П. Горленко // Техника и технология силикатов. – 2004. – № 1. – С. 21–25.

8. Сафронов В.Н., Горленко Н.П., Саркисов Ю.С., Абзаев Ю.А., Кугаевская С.А., Ермилова Т.А. Роль цикловой магнитной обработки воды затворения в управлении свойствами и процессами гидратации и структурообразования цементных систем // Вестник ТГАСУ. – 2014. – № 4. – С. 135–148.

9. Саркисов Ю.С., Горленко Н.П., Сафронов В.Н., Кугаевская С.А., Ковалева М.А., Ермилова Т.А., Афанасьев Д.А. Температурные отклики воды и водных растворов на внешнее воздействие магнитным полем // Вестн. Том. гос. ун-та. Химия. – 2015. – № 2. – С. 20–29.

10. Цикловая магнитная активация газонаполненных жидких сред затворения цементных систем / В.Н. Сафронов, С Ю.С. аркисов, С.А. Кугаевская, Е.Н. Цилимова // Вестник ТГАСУ. – 2009. – № 4. – С. 89–99.

11. Шварцев С.А. Информационные взаимодействия в системе «вода – порода» / С.А. Шварцев // Вестник Российской академии наук. – 1977. – Т. 57, № 6. – С. 319–324.

12. Электрохимически активированная вода в технологии цементных систем.: моногр., Г.Д. Семенова, А.Н. Павлова, Ю.С. Саркисов; под ред. проф., д.т.н. Ю.С. Саркисова. – Томск: ТГАСУ, 2007. – 251 с.