

043

Г 676

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР
ЧЕЛЯБИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ИМ. ЛЕНИНСКОГО КОМСОМОЛА

На правах рукописи

Инженер ГОГБУНОВ Н.И.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗНОЙ ВОДЫ
ЗАТВОРЕНИЯ НА ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ МИНЕ-
РАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

Специальность 05.484-
"Строительные материалы, детали и изделия"

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Челябинск - 1970

ЧПИ

691.5:544.135+543.3

Работа выполнена на кафедре строительного производства Челябинского политехнического института имени Ленинского комсомола.

Научный руководитель - доцент, кандидат технических наук В.В.КАПРАНОВ.

Официальные оппоненты: профессор, доктор технических наук О.П.МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН; доцент, кандидат технических наук Ф.Г.ШУМИЛИН.

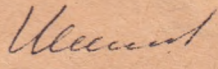
Ведущее предприятие -- Уральский ПромстройНИИпроект гор. Свердловска.

Публичная защита состоится на заседании Совета по присуждению учёных степеней инженерно-строительного факультета Челябинского политехнического института имени Ленинского комсомола 3 июня 1970 года.

Автореферат разослан " " апреля 1970 года.

Отзывы по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим направлять в адрес Совета по присуждению учёных степеней инженерно-строительного факультета ЧПИ: г.Челябинск-44, проспект им.В.И.Ленина, 76, ЧПИ.

УЧЁНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА
ДОЦЕНТ, КАНДИДАТ ТЕХНИЧЕСКИХ
НАУК


О.В.ИГНАТЬЕВ



МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР
ЧЕЛЯБИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ИМ. ЛЕНИНСКОГО КОМСОМОЛА

На правах рукописи

Инженер ГОБЕУНОВ Н.И.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗНОЙ ВОДЫ
ЗАТВОРЕНИЯ НА ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ МИНЕ-
РАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

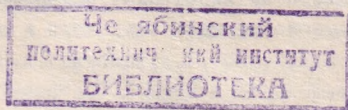
Специальность 05.484-

"Строительные материалы, детали и изделия"

05.23.05

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук



Челябинск - 1970

Работа выполнена на кафедре строительного производства Челябинского политехнического института имени Ленинского комсомола.

Научный руководитель - доцент, кандидат технических наук В.В.КАПРАНОВ.

Официальные оппоненты: профессор, доктор технических наук О.П.ИЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН; доцент, кандидат технических наук Ф.Г.ШУМИЛИН.

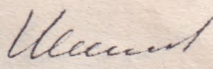
Ведущее предприятие - Уральский ПромстройНИИпроект гор. Свердловска.

Публичная защита состоится на заседании Совета по присуждению учёных степеней инженерно-строительного факультета Челябинского политехнического института имени Ленинского комсомола 3 июня 1970 года.

Автореферат разослан " " апреля 1970 года.

Отзывы по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим направлять в адрес Совета по присуждению учёных степеней инженерно-строительного факультета ЧПИ: г. Челябинск-44, проспект им. В.И. Ленина, 76, ЧПИ.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА
ДОЦЕНТ, КАНДИДАТ ТЕХНИЧЕСКИХ
НАУК


Ю.В.ИГНАТЬЕВ

✓

В промышленности строительных материалов постоянно уделяется большое внимание вопросу повышения качества материалов и изделий из них. Важным моментом является более эффективное использование минеральных вяжущих веществ, что может достигаться применением различных технологических методов, способствующих более полному использованию потенциальных возможностей вяжущих. В этом направлении большую роль играет исследование различных методов активации реагирующих компонентов - вяжущего и воды. Если в исследовании активации вяжущих веществ в последние годы наблюдаются заметные достижения то выполнение второй задачи находится в начальной стадии. В настоящее время проводятся исследования специальных видов активации воды различными способами: магнитная обработка, облучение, термическая обработка и т.д. Исследованию одного из методов активации воды затворения - электролитической обработке - и посвящена настоящая работа.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, трех экспериментальных глав и общих выводов, содержит 113 страниц печатного текста, 7 таблиц и 55 рисунков. В список литературы включено 154 наименования.

В первой главе диссертации на основании работ А.А.Байкова, Д.Бернала, Ю.М.Бутта, А.В.Волженского, Ле Шателье, Михаэлиса, О.П.Мчедлова-Петросяна, Т.Пауэрса, А.Ф.Полака, В.Б.Ратинова, П.А.Ревиндера, Е.Е.Сегаловой, М.П.Стрелкова и др. рассматривается современное состояние теории гидратации минеральных вяжущих веществ с классических позиций и с позиций ионного взаимодействия.

Следует отметить, что во всех предложенных схемах твердения вяжущих недостаточно внимания уделяется процессу ионного взаимодействия. В изучении ионного взаимодействия обычно принимаются во внимание ионы, образующиеся при гидролизе исходного вяжущего. На роль воды, её структуры, ионного состава, изменения энергетического состояния в процессе гидратации не обращалось достаточно внимания. И только в последние годы некоторые исследователи: Ю.А.Бутт, Р.Батт, С.А.Гринберг, К.Т.Грин, О.П.Мчедлов-Петросян, С.Д.Окорков, В.В.Тимашев, Р.К.Шуит и некоторые другие обращают внимание на то, что в процессе гидратации активно участвуют и продукты диссоциации воды - ионы OH^- и H^+ .

Из работ О.П.Мчедлова-Петросяна с сотрудниками следует, что гидратация минералов вяжущего связана с притяжением ионов OH^- к активным местам кристаллической решётки при определенном значении pH . Кроме того, расчётами показано, что процесс химического взаимодействия с участием ионов OH^- должен проходить с большей скоростью.

В работах последних двух лет (Ю.М.Бутт, В.В.Тимашев, Л.А.Лукацкая) экспериментально подтверждается важность диссоциации воды на ионы.

В работах В.В.Капранова обращается внимание на роль воды затворения и на основе теоретических расчётов показано, что процесс взаимодействия с минералами вяжущего должен носить ионный характер.

Энергетическая выгодность такого процесса взаимодействия видна из того, что в реакциях между ионами значительно понижается уровень энергии активации.

Среди зрелых учёных нет убеждённых сторонников реакции гидратации вяжущего с участием ионов OH^- и H^+ , хотя некоторые из них и указывают на важность наличия ионов.

Недостаточность экспериментального материала по вопросам гидратации вяжущих с участием ионов OH^- и H^+ показала необходимость в проведении исследований в этом направлении.

Во второй главе приводятся результаты исследований по определению оптимальных режимов работы электролизера, с помощью которого обрабатывалась вода затворения.

В результате исследований был определён оптимальный режим работы электролизера, позволяющий отдельно получать в необходимых количествах воду с $\text{pH} = 2-7$ и $\text{pH} = 7-11$.

Для ускорения процесса электролиза целесообразна добавка в обрабатываемую воду до 0,05 % хлорида натрия или другого электролита. Как известно, добавка в таком количестве слабо взаимодействует с минералами вяжущего.

Важным вопросом во всех методах активации воды является

определение стабильности приобретаемых свойств. Наши исследования показали, что вода, прошедшая электролизную обработку, сохраняет свои свойства при хранении в нормальных условиях в течение 6 суток. Незначительно изменяется рН электролизной воды и при нагревании.

Измерение адгезионных сил (для исследования которых был сконструирован и изготовлен специальный прибор и разработана методика) электролизной воды показало их значительное повышение по сравнению с дистиллированной и водопроводной водой. Это благоприятствует прохождению гидратационных процессов вяжущих, так как улучшает их смачиваемость водой.

Исследованию электропроводности цементных суспензий и паст в последнее время уделяется большое внимание из-за её связи со многими физико-химическими свойствами как самого раствора, так и растворенного вещества и растворителя.

Определение электропроводности электролизной воды и приготовленных на ней цементных суспензий показало её более высокий уровень как для воды, так и для суспензий. Это свидетельствует об ускорении процессов гидратации, так как более высокое значение электропроводности соответствует более высокому содержанию ионов - продуктов реакции гидратации.

В третьей главе приводятся результаты исследования влияния электролизной воды на элементарные процессы гидратации и формирование структуры вяжущих в начальный период.

На основании расчётов, проведённых для условия взаимодействия молекул H_2O , ионов OH^- и H^+ с ионами поверхностного слоя кристаллической решётки окиси кальция, мы приходим к выводу о преимущественном ионном взаимодействии. Следовательно, увеличение содержания в воде затворения ионов OH^- и H^+ должно приводить к увеличению скорости химической реакции гидратации на поверхности вяжущего и соответственно более быстрому выходу продуктов реакции в раствор. Последнее возможно благодаря более низкому значению энергии активации, следовательно, более высокому значению энергии, выделяемой при химическом взаимодействии между ионами, и созданию большего градиента температуры между

поверхность вязущего и жидкой фазой.

Исследование процессов гашения извести и кинетики кристаллизации гипса показало, что использование для затворения электролизной воды с $pH = 2$ и $pH = 11$ приводит к значительному повышению температуры гашения и кристаллизации (рис. I).

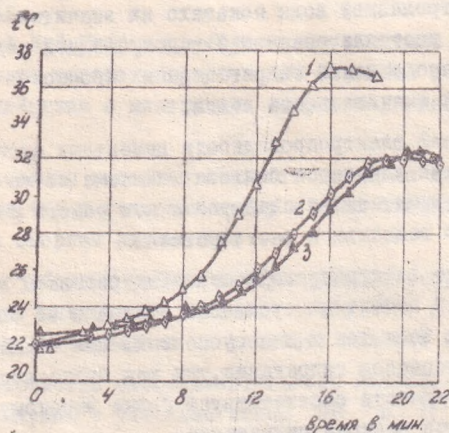


Рис. I. Кинетика кристаллизации гипса водой:
1-ионизированной с $pH = 2$; 2-дистилли-
рованной; 3-раствором HCl с $pH = 2$.

Благодаря работам Э.А. Левинского, доказавшего, что с помощью pH -метрии можно изучать структурообразование коллоидных систем, стало возможным применение суспензионного эффекта Паллмана для исследования структурообразования вязущих веществ.

По разработанной нами методике проводились исследования процесса структурообразования гипсовой суспензии, которые показали, что использование электролизной воды создаёт благоприятные условия для формирования структуры: гипса с повышенной скоростью.

Определение пластической прочности гипсового теста, цементно-гипсового теста и цементно-песчаного раствора показало, что применение электролизной воды приводит к сокращению индукционного периода в формировании структуры вяжущих. Это приведёт к повышению скорости перехода теста вяжущих из вязкотекучего состояния в камневидное.

Изучение петрографическим методом структур продуктов гидратации гипса, извести и цемента, затворенных на электролизной воде, показало, что они имеют значительные отличия от структур этих вяжущих, полученных на дистиллированной воде.

Такие исследования кинетики образования кристаллов гипса показали, что применение электролизной воды оказывает существенное влияние на процесс гидратации. Исследование кинетики образования кристаллов производилось "методом капли". Наблюдение за процессом гидратации производилось непрерывно под микроскопом. В качестве эталона сравнения принят гипс, затворенный дистиллированной водой.

Исследования показали, что процесс кристаллизации гипса, затворенного дистиллированной водой, заканчивается через 40 минут, считая от момента его затворения.

Процесс кристаллизации гипса при затворении его электролизной водой с $pH = 11$ заканчивается через 25 минут, т.е. скорость процесса кристаллизации в этом случае выше по сравнению с эталонным.

Наряду с ускорением процесса кристаллизации наблюдается увеличение (в 4-6 раз) размеров кристаллов гипса, затворенного электролизной водой с $pH = 11$.

Процесс кристаллизации гипса, затворенного электролизной водой с $pH = 2$, происходит с ещё более высокой скоростью по сравнению с эталоном.

Уже через 5 минут от начала затворения имеются хорошо сформировавшиеся кристаллы, а через 12 минут процесс кристаллизации заканчивается. Характерно, что затворение электролизной водой с $pH = 2$ приводит к возникновению кристаллов только в форме игол, в то время как у эталонных и полученных на воде с $pH = 11$ встречаются кристаллы и других форм.

Размеры кристаллов гипса с использованием электролизной воды затворения с $pH = 2$ в 6-10 раз больше эталонных.

Из физики твёрдого тела известно, что чем мельче кристаллы структуры, тем выше её прочность. Но условия формирования структуры и наличие дислокаций оказывают значительное влияние на конечную прочность.

В частности, в отличие от остальных вяжущих, для гипса многими учеными установлено, что чем крупнее игольчатые кристаллы, тем выше прочность его структуры.

Следовательно, можно ожидать получение наиболее прочных структур гипса при использовании в качестве воды затворения электролизной воды с $pH = 2$. Этот вывод подтверждён экспериментально.

Петрографические исследования структур продуктов гидратации извести и портландцемента показали, что использование для их затворения электролизной воды с $pH = 2$ и $pH = 11$ приводит к формированию более мелких кристаллов по сравнению с эталонными.

Следовательно, можно ожидать получение более прочных структур извести и портландцемента на электролизной воде.

Не вдаваясь в детали результатов, полученных методом ДТА, отметим следующее,

При затворении электролизной водой извести и гипса повышается степень гидратации на 60 %, а гипса на 70 % (рис. 2).

Анализируя результаты исследований гашения извести, кристаллизации гипса, эффекта Паллмана, пластической прочности, петрографии и ДТА, можно заключить, что использование электролизной

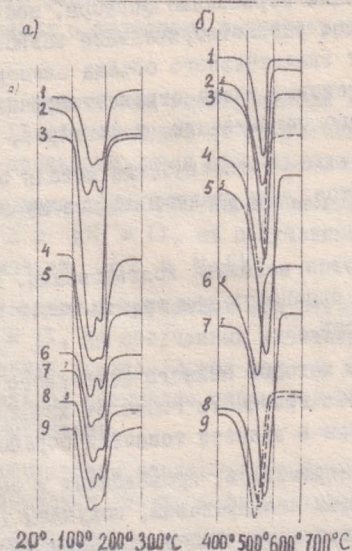


Рис.2.Кривые ДТА гидратированного гипса (а) и (б) при их затворении:

1-дистиллированной водой; 2-водопроводной водой; 3-электролизной с $pH = 2$; 4-раствором HCl с $pH = 2$; 5-электролизной с $pH = 10$; 6-раствором $NaOH$ с $pH = 11$; 7-электролизной смешанной; 8-омагниченной; 9-0,05% раствором $NaCl$

воды для затворения вяжущих приводит к повышению скорости их гидратации и формирования структуры в начальный период.

В главе 1У приводятся исследования прочности гипса, затворенного электролизной водой с $pH = 2$ и $pH = 11$.

Вопросы, связанные с определением зависимости прочности вяжущих от многих факторов, решались, как правило, по обычной классической методике построения кривых $y = f(x_i)$ при $x_j = \text{const}$, т.е. поочередно изменяя переменные факторы, постепенно приближались к более или менее удовлетворительной зависимости. Такие исследования требуют значительного объема экспериментальных данных и не всегда достаточно точно отражают функциональную связь параметра, подлежащего оптимизации, и факторов, его определяющих.

Применяя математико-статистические методы оптимального планирования экспериментов, нам удалось по новому подойти к решению этой задачи.

В главе описывается методика исследований, применяемая при изучении зависимости прочности при сжатии гипса от основных технологических параметров.

Далее, с помощью методов полного факторного эксперимента, исследуется зависимость прочности гипса от изменения рН воды затворения, температуры и времени тепловой обработки.

В результате экспериментов, проведенных в соответствии с математическими методами планирования, получены уравнения, показывающие зависимость прочности гипса от различных факторов. При затворении гипса электролизной водой уравнение имеет вид:

$$y = 79,22 + 4,52 x_1 + 12,82 x_2 + 2,93 x_3 + 1,27 x_1 x_2 + 1,27 x_1 x_3 + \\ + 1,98 x_2 x_3 + 0,67 x_1 x_2 x_3,$$

где y - прочность гипса при сжатии;
 $x_1; x_2; x_3$ - закодированные факторы;
 x_1 - время сушки;
 x_2 - рН - электролизной воды затворения;
 x_3 - температура сушки.

Нижние и верхние уровни факторов соответственно равны $x_1 = 1-5$ час, $x_2 = 7-2$ (рН), $x_3 = 30-60^\circ\text{C}$.

Полученные математические модели позволяют быстро и достаточно точно определять прочность гипса согласно заданным показателям рН воды затворения, температуры и времени тепловой

обработки.

В результате анализа полученных уравнений установлено, что на повышение прочности фактор рН воды затворения играет наибольшую роль в сравнении с факторами температуры и времени тепловой обработки.

Установлено, что применение электролизной воды затворения с рН = 2 и рН = II обеспечивает по сравнению с дистиллированной водой повышение прочности гипса при сжатии.

В качестве сравнения проведены эксперименты при затворении гипса водой с рН = 2 и рН = II, но полученные путем введения соответствующих количеств HCl и $NaOH$.

Сравнение результатов, полученных при затворении гипса водой с рН = 2 и рН = II, но полученных указанными способами, показало, что применение электролизной воды с рН = 2 и рН = II обеспечивает значительное повышение прочности по сравнению с применением воды с добавками.

Далее описаны результаты исследований прочностных характеристик вяжущих, затворенных электролизной водой.

После сушки согласно ГОСТу 125-57, прочность гипса затворенного электролизной водой повышается примерно на 40%. Кроме того, выяснено, что применение электролизной воды с рН = II даёт возможность повысить температуру сушки гипса без снижения прочности.

Результаты испытаний цементно-песчаного раствора и бетона после суточного хранения при температуре 20°C и после пропарки показали повышение прочности на 22-37% по сравнению с эталоном (рис.3).

Таким образом, исследование прочности структуры гипса, цементно-песчаного раствора и бетона подтвердили существенное влияние электролизной воды затворения на процессы гидратации и структурообразования вяжущих.

В заключительной части главы IV описан опыт производственного опробования электролизной воды на Челябинском механическом заводе, Челябинском заводе гипсовых изделий и на Челябинском заводе железобетонных шпал.

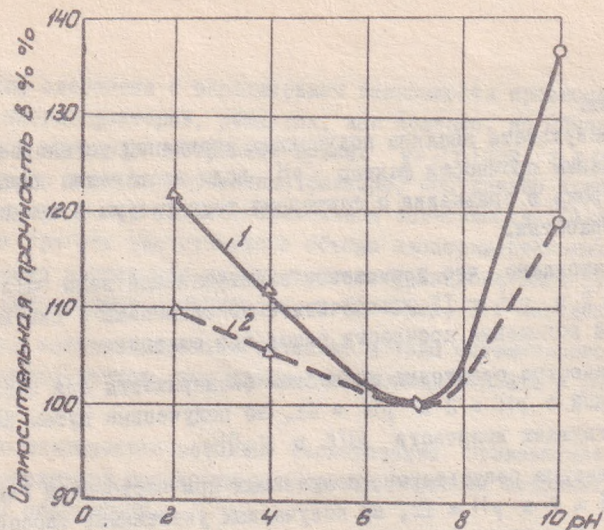


Рис.3. Влияние pH воды затворения на прочность суточного цементно-песчаного раствора нормального хранения (1) и бетона после II час. гидротермальной обработки (2)

На механическом заводе производилось затворение электролизной водой песчано-глинистой формовочной смеси для производства стального литья.

Проведенные испытания показали, что применение электролизной воды с pH = 8-11, приводит к повышению прочности формовочной смеси на 35-40%, а воды с pH = 2-7 на 16-30%.

Применение электролизной воды на механическом заводе позволяет достичь экономии в размере 1,18 руб. на 1 тонну годного литья.

Применение электролизной воды с pH = 2 и pH = 11 на гипсовом заводе привело к повышению прочности гипса после сушки соответственно на 18% и 30%.

Было замечено, что применение электролизной воды с pH = 2 в производственных условиях оказывает некоторое пластифицирующее действие на тесто.

На Челябинском заводе железобетонных шпал была использована электролизная вода для приготовления бетона марки 500.

Результаты испытаний показали, что бетон, приготовленный на электролизной воде с $pH = 2$ и $pH = 11$ показал прирост прочности после пропарки соответственно на 16% и 10%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные выводы по работе можно сформулировать в следующих положениях.

1. Экспериментально подтверждена гипотеза о том, что гидратация минеральных вяжущих веществ протекает с преимущественным участием в этих реакциях ионов

2. Предложен новый экономически выгодный способ активации воды для затворения вяжущих.

3. Предложена методика изучения структурообразования вяжущих с использованием суспензионного эффекта Паллмана.

4. Предложена методика и прибор по определению адгезионных сил электролизной воды.

5. Применен прогрессивный метод планирования экспериментов - метод полного факторного эксперимента, позволивший получить математическую модель прочности гипса.

6. Показано, что затворение вяжущих электролизной водой приводит к повышению прочности структур для гипса на 20-30%, для цементно-песчаных растворов и бетонов на 10-20% по отношению к структурам, полученным на водопроводной воде.

7. Промышленное опробование электролизной воды на трех предприятиях г. Челябинска показало перспективность её применения для затворения минеральных вяжущих веществ.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих статьях.

1. Капранов В.В., Горбунов Н.И. Исследование влияния обогащения воды затворения ионами OH^- и H^+ на изменение пластической прочности цементного теста и цементно-песчаного раствора. Сборник научных трудов ЧПИ, № 72, Челябинск, 1970.

2. Горбунов Н.И., Капранов В.В. Влияние рН воды затворения на прочность цементного камня после гидротермальной обработки. Сборник научных трудов ЧПИ, № 72, Челябинск, 1970.

3. Капранов В.В., Горбунов Н.И. Исследование возможности применения ионизированной воды для затворения минеральных вяжущих веществ. Сборник научных трудов ЧПИ, № 73, Челябинск, 1969.

4. Капранов В.В., Горбунов Н.И. Влияние ионизации воды затворения на гидратацию вяжущих веществ. Труды Всесоюзной конференции по физико-химической механике дисперсных материалов, Минск, 1969, (в печати).

5. Капранов В.В., Горбунов Н.И., Стуков А.И. К вопросу о механизме структурообразования гипса в ионизированной воде. Там же (в печати).

6. Горбунов Н.И., Капранов В.В. Математическое планирование экспериментов по определению зависимости прочности гипса от некоторых технологических факторов. Тезисы докладов XXIII научно-технической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения В.И.Ленина, Челябинск, 1970, (в печати).

7. Горбунов Н.И., Капранов В.В. Особенности кристаллизации гипса при затворении его электролизной водой. Там же, (в печати).

Результаты исследований докладывались на заседаниях:

1. Всесоюзной конференции по физико-химической механике дисперсных материалов, Минск, 1969.

2. XXIII научно-технической конференции МИСИ, Москва, 1969.

3. XXII научно-технической конференции ЧПИ, Челябинск, 1969.
Два доклада.

4. XXII научно-технической конференции ЧПИ, Челябинск, 1970.
Два доклада.

