

УДК 666.914:691.311

ВПЛИВ ЕЛЕКТРО-ХІМІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ ВОДИ ЗАМІШУВАННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ БУДІВЕЛЬНОГО ГІПСУ

І. М. Бордун

Кандидат фізико-математичних наук, доцент*

E-mail: bordun.igor@gmail.com

В. В. Пташник

Аспірант*

E-mail: ptashnykproject@gmail.com

П. В. Новосад

Кандидат технічних наук, доцент**

E-mail: novosad-pv@i.ua

*Кафедра прикладної фізики та наноматеріалознавства***

Кафедра будівельного виробництва*

***Національний університет

«Львівська політехніка»

вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

Досліджено зміну фізико-механічних властивостей гіпсового каменю при використанні у якості води замішування електрохімічно активованих водних розчинів. Показано вплив тривалості електрохімічної обробки технічної води на вміст карбонату та гідроксиду кальцію. Запропоновано спосіб контролю глибини електрохімічної активації для забезпечення оптимального співвідношення компонентів, що регулюють терміни тужавіння та твердість гіпсового каменю

Ключові слова: електрохімічна активація, католіт, аноліт, вода замішування, гіпсовий камінь, терміни тужавіння

Исследовано изменение физико-механических свойств гипсового камня при использовании в качестве воды затворения электрохимически активированных водных растворов. Показано влияние продолжительности электрохимической обработки технической воды на содержание в ней карбоната и гидроксида кальция. Предложен способ контроля глубины электрохимической активации для обеспечения оптимального соотношения компонентов, регулирующих термины схватывания и твердость гипсового камня

Ключевые слова: электрохимическая активация, католит, анолит, вода затворения, гипсовый камень, термины схватывания

1. Вступ

Зростання асортименту будівельних виробів і вимог до їхньої якості відбувається на фоні зменшення запасів високоякісної сировини. Традиційний підхід до отримання якісної продукції за рахунок розширення географії використовуваних родовищ призводить не лише до подорожчання продукції, але і до локальних та регіональних екологічних криз, обумовлених знищенням зелених насаджень та переміщенням на поверхню величезних мас пустої породи. Вирішення цієї проблеми вимагає розробки шляхів покращення якості будівельних виробів за рахунок використання нетрадиційної сировини, або застосування новітніх технологій.

Для сучасного будівництва характерна тенденція росту частки екологічно безпечних матеріалів та виробів. Якщо розглядати гіпсові матеріали з цієї позиції, то вони знаходяться на вищому положенні порівняно з іншими широко використовуваними матеріалами. Зумовлено це широким розповсюдженням природного гіпсового каменю, простотою і екологічністю його переробки в гіпсові в'язучі та гіпсові вироби з меншими енергетичними затратами.

Для виробів, у технології яких застосовується вода, перспективними є методи електрофізичного та електрохімічного впливу на неї [1, 2], оскільки вони є досить простими та екологічними. Такі методи активно використовуються для активації води замішування при приготуванні бетону [3 – 8], однак їх застосування для активації води замішування гіпсових в'язучих висвітлені не достатньо.

Тому метою даної роботи було дослідження впливу електрохімічної активації (ЕХА) води замішування на механічні властивості гіпсового каменю.

2. Методика проведення експериментальних досліджень

Для дослідження механічних властивостей гіпсового каменю було використано будівельний гіпс Г-5 Н ІІ (виробництва ПАТ «Івано-Франківськцемент» та ВАТ «Мамалигівський гіпсовий завод»), а в якості води замішування – вихідна водопровідна вода, що відповідала вимогам ДержСанПіН 2.2.4-171-10 та розчини аноліту і католіту, отримані у непротічному діафрагмовому електролізері. Лабораторний електролізер виготовлено з органічного скла марки ТОСП з двома графітовими електродами, симетрично розташованими відносно льняної діафрагми. Загальний корисний об'єм електролізера – 3 літри. Для живлення електролізера використано стабілізатор напруги ПСИП-500, який забезпечував подачу постійної напруги на електроди. Значення сили струму, який протікав через електролізер під час ЕХА, визначалося за допомогою цифрового мультиметра Pro'sKit MT-1820.

Спектри оптичного пропускання зразків води вимірювали за допомогою спектрофлуориметра Solar CM 2203 у кварцовій кюветі з довжиною оптичного шляху 1 см. Значення водного показника визначалися рН-метром рН-301 з комбінованим скляним електродом ЭСК-10601/7 та автоматичним темпе-

ратурним компенсатором ДТ-1000-1. Вимірювання окисно-відновного потенціалу (ОВП) проводились іоніометром И-130 з платиновим електродом ЭПЛ-02 та хлорсрібним електродом порівняння ЭВЛ-1МЗ.1.

Фізико-механічні властивості гіпсового каменю визначалися на зразках-балочках розміром 40x40x160 мм згідно з ДСТУ Б В.2.7-82:2010, випробовування при згині проводилось за допомогою приладу «МІИ-100», а міцність при стиску – на гідравлічному пресі П5.

3. Одержані результати та їх обговорення

Залежність сили струму, який протікає через електролізер при постійній напрузі на електродах, від часу активації наведено на рис. 1.

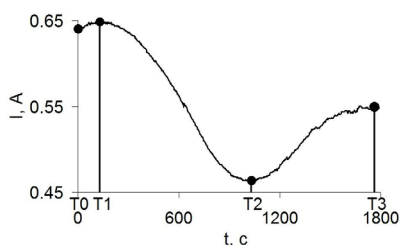
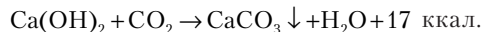
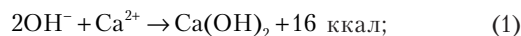
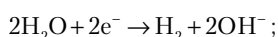


Рис. 1. Зміна сили струму I, що протікає крізь електролізер, від часу t електрохімічної активації водопровідної води

Виділимо на цьому графіку три характеристичні точки, що відповідають різним етапам ЕХА: T1 відповідає моменту часу, коли сила струму у електролізері досягає максимального значення, T2 – моменту часу, коли сила струму у електролізері досягає мінімального значення, а T3 – моменту часу, коли сила струму у електролізері виходить на насичення. Далі у тексті для характеристики тривалості процесу ЕХА використовуватимемо ці скорочення, а T0 – для позначення вихідного розчину.

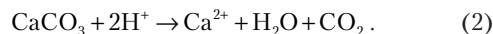
На початку ЕХА (ділянка між T0 та T1) внаслідок великої напруженості електричного поля ~ 1350 В/м та різної рухливості носіїв заряду – рухливість іонів H⁺ є майже вдвічі більшою за рухливість іонів OH⁻ – в приелектродних областях утворюються об'ємні заряди. Внаслідок більш швидкого відтоку протонів, у порівнянні з притоком іонів гідроксилу, у анодному просторі утворюється від'ємний об'ємний заряд, який збільшує густину струму в прианодній зоні. У катодному просторі утворюється надлишковий від'ємний заряд, оскільки катіони розряджаються швидше, ніж іде відтік аніонів [9]. Ці процеси тимчасово збільшують струм, що проходить крізь електролізер під час ЕХА.

На наступному етапі активації (ділянка між T1 та T2 на рис. 1) відбувається перенесення через діафрагму розчинених у воді іонів, рухливість яких є набагато меншою за рухливість H⁺ та OH⁻. Зменшенню кількості носіїв заряду сприяє і утворення нерозчинного карбонату кальцію, оскільки водопровідна вода містить солі твердості. Відповідно, у катодній камері йдуть реакції з утворенням осаду [9]:



У момент часу T2 потік іонів, які рухаються під дією електричного поля через діафрагму, врівноважується дифузійним потоком протилежного напрямку.

Далі внаслідок доброї проникності діафрагми аноліт, який має кислу реакцію, попадає з анодної камери у катодну і викликає розчинення CaCO₃:



Цей процес змінює іонний склад розчину та спричинює зміну водневого показника рН, який характеризує вуглекислотну рівновагу. А, отже, призводить і до незначного збільшення сили струму на ділянці між T2 та T3. Деякі фізико-хімічні показники вихідної води (T0), аноліту та католіту, відібраних з електролізера у моменти часу, що відповідають T1, T2 та T3, наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Зміна фізико-хімічних характеристик активованих розчинів під час ЕХА водопровідної води

Параметри розчину	Вихідна вода (T0)	T1		T2		T3	
		аноліт	католіт	аноліт	католіт	аноліт	католіт
рН	7,78	7,279	8,581	5,861	10,231	4,654	10,389
ОВП, мВ	270	228	-56	105	-713	13	-627
Електропровідність, См/см	3,92	3,67	3,88	2,45	2,10	2,04	2,15

Глибина ЕХА води замішування впливає на властивості цементного каменю [10]. З метою перевірки такого ефекту для будівельного гіпсу було використано у якості води замішування вихідну воду та розчини, відібрані у T1, T2, T3 та посередині часового проміжку між T1 та T2. Терміни тужавіння гіпсового в'язучого, при використанні аноліту наведено на рис. 2.

А терміни тужавіння гіпсового в'язучого, при використанні у якості води замішування католіту ЕХА водопровідної води наведено на рис. 3.

На першому етапі дослідження встановлено, що і аноліт, і католіт змінюють час тужавіння будівельного гіпсу. Причому тужавіння починається і закінчується найшвидше і для аноліту, і для католіту, відібраних посередині часового проміжку між T1 та T2, а найбільший проміжок часу між початком та кінцем тужавіння (4,5 хвилини) зафіксовано при дослідженні зразка, замішаного на католіті, відібраному у T2, тобто у момент часу, що відповідає максимальній глибині активації без перемішування розчинів внаслідок їх проникнення крізь діафрагму.

Усереднені результати випробувань гіпсових зразків-балочок при згині наведено на рис. 4.

А усереднені результати випробувань гіпсових зразків-балочок при згині наведено на рис. 5.

Як видно з цих рисунків, найкращий результат отримуємо при замішуванні будівельного гіпсу католітом, відібраним у T2. В основі процесів, що зумовлюють тверднення гіпсових в'язучих речовин, лежить

здатність цих речовин при взаємодії з водою утворювати перенасичені розчини. Для будівельного гіпсу, який складається, в основному, з β -модифікації напівводного гіпсу (β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), це означає, що його розчинність у воді є більшою, ніж розчинність продукту реакції гідратації – двоводного гіпсу. Такі перенасичені по відношенню до двоводного гіпсу розчини нестійкі і переходять у більш стійкий стан шляхом кристалізації двогідрату $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. У результаті цього в розчині встановлюється менша концентрація сірчаноокислого кальцію, а це, в свою чергу, дає можливість розчинитися новій порції напівводного гіпсу до утворення насиченого, а далі – перенасиченого розчину, з якого знову будуть виділятися кристали двоводного сульфату кальцію у дрібнодисперсному стані. Процеси розчинення гіпсового в'язучого і кристалізація двоводного гіпсу з перенасиченого розчину взаємопов'язані і протікають одночасно до практично повного перетворення гіпсового в'язучого у двоводний гіпс [11].



Рис. 2. Терміни тужавіння гіпсового в'язучого, приготовленого з використанням аноліту ЕХА водопровідної води



Рис. 3. Терміни тужавіння гіпсового в'язучого, приготовленого з використанням католіту ЕХА водопровідної води

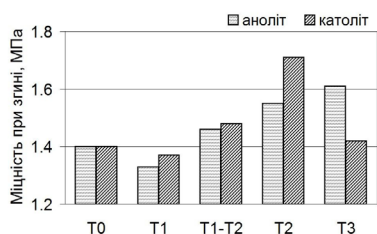


Рис. 4. Міцність при згині зразків гіпсового каменю, приготовленого з використанням аноліту ЕХА розчинів у якості води замішування

Отже, на процес кристалізації гіпсу впливатимуть як хімічний склад води, так і наявність включень нано- та субмікронних розмірів, які виступають центрами кристалізації. Такими центрами можуть бути частинки CaCO_3 , які утворюються у католіті із солей жорсткості під час ЕХА водопровідної води. Причому в Т2 їхня кількість є максимальною.

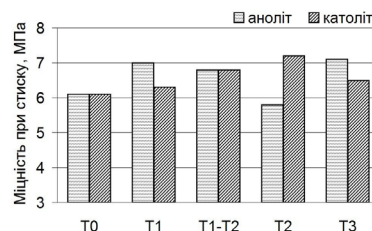


Рис. 5. Міцність при стиску зразків гіпсового каменю приготовленого з використанням ЕХА розчинів у якості води замішування

Для перевірки впливу дисперсної фази CaCO_3 у воді замішування на механічні властивості гіпсового каменю було відібрано католіт при активації до Т2. Відібраний розчин було охолоджено до кімнатної температури; частину розчину відфільтровано через фільтр «синя стрічна» з розміром пор 2-4 мкм. Зміна часу тужавіння гіпсового в'язучого, приготовленого з використанням цих розчинів показана на рис. 6.

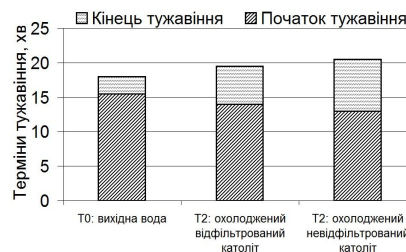


Рис. 6. Терміни тужавіння гіпсового в'язучого, приготовленого з використанням ЕХА водопровідної води

Зміна механічних властивостей гіпсового каменю при використанні вищезазначених активованих розчинів наведено на рис. 7.

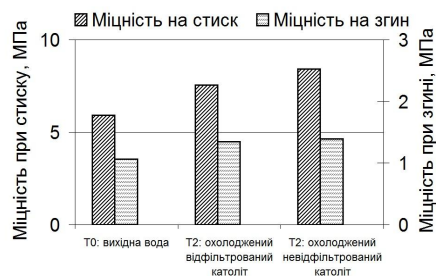


Рис. 7. Міцність гіпсового в'язучого, приготовленого з використанням ЕХА водопровідної води

Як видно з цих рисунків, у разі використання в якості води замішування відфільтрованого католіту, вдається досягнути проміжних значень часу тужавіння гіпсового тіста і міцності гіпсового каменю ніж при роботі з вихідною водою або невідфільтрованим католітом. Цей експеримент показує значний вплив наявності у католіті дисперсної фази CaCO_3 на терміни тужавіння та фізико-механічні властивості гіпсового каменю. При утворенні CaCO_3 згідно рівняння (1), важливу роль відіграє гідроксид кальцію, який є регулятором термінів тужавіння. Отже, синергія впливів карбонату та гідроксиду кальцію спри-

чинюють зміну тривалості тужавіння та механічних властивостей гіпсового каменю.

Візуально мутність католіту, відібраного у Т3, практично не відрізняється від мутності католіту, відібраного у Т2, тому було проведено дослідження спектрів оптичного пропускання, які дозволили оцінити вміст дисперсної фази карбонату кальцію. Результати вимірювання спектрів пропускання у області 220-700 нм наведено на рис. 8.

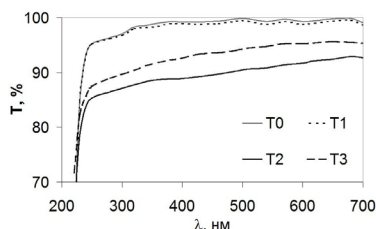


Рис. 8. Залежність оптичного пропускання T досліджуваних розчинів від довжини хвилі λ падаючого світла

З рис. 8 видно, що католіт, відібраний у Т2, має найбільше поглинання у широкому спектральному діапазоні, а це означає, що при проходженні світла відбувається найбільше розсіювання на дрібнодисперсних частинках. Водночас взаємне розташування ліній оптичного пропускання католіту, відібраного у Т2 та Т3 вказує на значне зменшення розсіювання католіту, відібраного у Т3. Отриманий результат можна пояснити тим, що в процесі довготривалої активації водопровідної води відбувається проникнення аноліту через діафрагму та розчинення CaCO_3 у католіті.

4. Висновки

Проведені дослідження показали суттєвий вплив ЕХА води на фізико-механічні властивості будівельного гіпсу. Встановлено, що визначальну роль у такому впливі відіграє глибина активації. Таким чином, контроль глибини активації визначає властивості кінцевого продукту.

За метод контролю обрано контроль сили струму, що протікає через електродолізер та встановлено точку (Т2), у якій відібраний католіт дає найкращі результати – міцність при згині зростає на 31 %, а при стиску – на 29 %. Дослідивши відфільтрований та невідфільтрований католіт, відібраний у цій точці, у якості води замішування, показано, що велику роль у формуванні гіпсового каменю відіграє наявність дрібнодисперсної фази CaCO_3 . Даний висновок підтверджується оптичними дослідженнями. Таким чином, підібране оптимальне співвідношення продуктів ЕХА (Ca(OH)_2 , CaCO_3) забезпечує як регулювання термінів тужавіння гіпсового тіста, так і процесів кристалізації двоводного гіпсу.

Оскільки у процесі ЕХА генеруються як стабільні, так і метастабільні продукти електродолізу, то вивчення їх впливу на властивості будівельного гіпсу буде темою подальших досліджень з метою оптимізації умов активації води замішування для одержання каменю з підвищеною міцністю.

Література

1. Гурьева, В. А. О целесообразности использования физической активации воды в технологии изделий строительной керамики [Текст] / В. А. Гурьева, В. А. Помазкин, Л. Т. Редько // Вестник ОГУ. Естественные и технические науки. — 2006. — Т. 2, №2. — С. 113—116.
2. Голохваст, К. С. Перспективы использования электрохимической активации растворов [Текст] / К. С. Голохваст, Д. С. Рыжаков, В. В. Чайка, А. Н. Гульков // Вода: химия и экология. — 2011. — №2. — С. 23—30.
3. Баженов, Ю. М. Теоретическое обоснование получения бетонов на основе электрохимической- и электромагнитоактивированной воды затворения [Текст] / Ю. М. Баженов, В. Т. Фомичев, В. Т. Ерофеев, С. В. Федосов, А. А. Матвиевский и др. // Интернет-вестник ВолГАСУ, сер.: Политематическая. — 2012. — №2(22). — 5 с.
4. Пименов, А. И. Влияние активации воды затворения и сульфата натрия на свойства цементного раствора [Текст] / А. И. Пименов, Р. А. Ибрагимов, В. С. Изотов // Известия КГАСУ, сер.: Строительные материалы и изделия. — 2013. — №2(24). — С. 247—252.
5. Рыжаков, Д. С. Исследования физико-химических параметров воды затворения при электрохимической активации и влияние на прочностные характеристики бетона [Текст] / Д. С. Рыжаков, А. Н. Гульков, В. Т. Гуляев, А. В. Козин, К. С. Голохваст // Известия Самарского научного центра РАН. — 2009. — Т. 11, №5(2). — С. 340—343.
6. Zhang, S. Experimental study about activated water generated by the electro-hydraulic impulse strengthening the mechanical performance of concrete [Текст] / S. Zhang, Z. Liao, C. Yang // J. Mater. Sci. Technol. — 2002. — Т. 18, №4. — С. 290—292.
7. Способ получения жидкости затворения цемента [Текст] : пат. 2163582 Рос. Федерация: МПК7 С 04 В 40/00 / Семенова Г. Д., Саркисов Ю. С., Еремина А. Н., Семенов В. Д., Образцов С. В. ; заявитель и патентообладатель Томский ГАСУ. — 99107885/03 ; заявл. 13.04.99 ; опубл. 27.02.01, Бюл. №.6 —3 с.
8. Устройство для обработки бетонной и растворовой смеси [Текст]: пат. 2327562 Рос. Федерация: МПК7 В 28 В 17/00 / Арбеньев А. С. ; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Владимирский государственный университет. — 2006104636/03 ; заявл. 14.02.06 ; опубл. 10.09.07.
9. Гончарук, В. В. Изменение свойств воды под влиянием электрохимической обработки [Текст] / В. В. Гончарук, В. В. Маляренко // Химия и технология воды. — 2001. — Т. 23, №4. — С. 345—353.
10. Влияние степени электрохимической активации воды затворения на прочность цементного камня [Электронный ресурс] / Белорусский национальный технический университет. — Режим доступа : <http://rep.bntu.by/bitstream/data/2112/4/6.pdf>, свободный — 03.04.2012 г. — Загл. с домашней страницы Интернета.
11. Кузнецова, Т. В. Физическая химия вяжущих материалов [Текст] / Т. В. Кузнецова, И. В. Кудряшов, В. В. Тимашев // М. : Высшая школа, 1989. — 384 с.