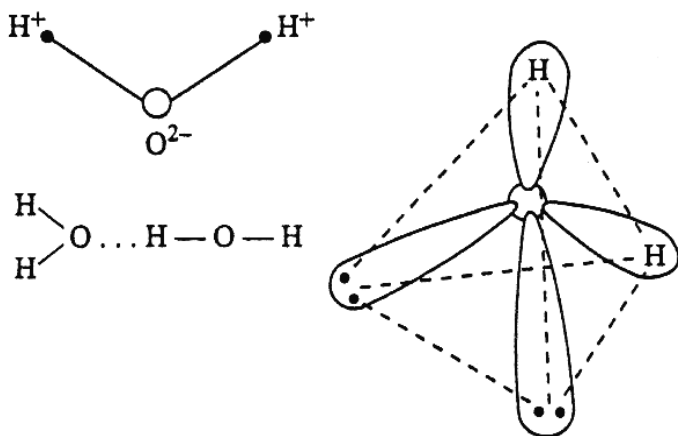


## Эффективность активации воды затворения углеродными наночастицами

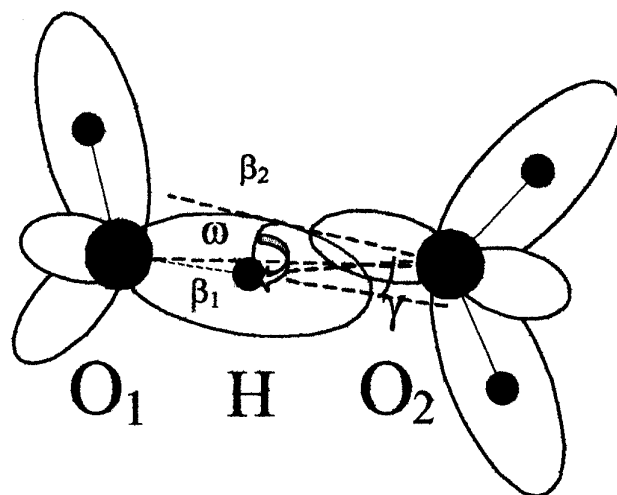
*Д.т.н., профессор ГОУ СПбГАСУ Ю.В. Пухаренко,  
к.т.н., доцент ГОУ СПбГАСУ И.У. Аубакирова,  
аспирант ГОУ СПбГАСУ В.Д. Староверов\**

Долгое время развитие технологии бетонов шло по пути изучения свойств и возможностей эффективного использования цемента и заполнителей. Меньше внимания уделялось исследованиям свойств воды затворения. Вместе с тем вода является равноправным участником формирования структуры цементного камня и бетона, а ее состояние и способ подготовки во многом определяют характер процессов гидратации и структурообразования цементных систем. Вода – единственный компонент цементных систем, инициирующий реакции для получения композитного материала.

Несмотря на элементарность химического состава, вода обладает довольно сложной структурой. Известно, что на образование молекулы  $H_2O$  в атоме кислорода используются два внешних электрона с 2p оболочки для соединения с атомами водорода. Два оставшихся электрона на 2p оболочке и два электрона на 2s образуют между собой пары и химически менее активны. Орбитали электронов на оболочках 2s и 2p гибридизируются таким образом, что четыре неспаренных электрона могут образовывать водородные связи с соседними молекулами воды (рис. 1 и 2).



**Рисунок 1. Конфигурация электронных облаков внешних электронов кислорода в молекуле воды**



**Рисунок 2. Взаимодействие двух соседних молекул воды и ориентация электронных орбиталей кислорода**

Возникновение водородной связи в молекуле воды объясняется свойством атома водорода взаимодействовать с сильно электроотрицательным элементом – с кислородом другой молекулы. Такая особенность водородного атома обуславливается тем, что, отдавая свой единственный электрон на образование ковалентной связи с кислородом, он остается в виде ядра очень малого размера, почти лишенного электронной оболочки. Поэтому он не испытывает отталкивания от электронной оболочки кислорода другой молекулы воды, а, наоборот, притягивается и может вступить с ней во взаимодействие. Помимо электростатического взаимодействия для образования водородной связи необходимо также сочетание поляризационных эффектов, сил отталкивания и Ван-дер-ваальсовых сил, играющих важную роль в определении ее полной энергии [6, 18].

Проблема структуры воды вот уже более ста лет остается в центре внимания исследователей самых различных специальностей, так как до сих пор полностью не определено то качество, которое понимается под термином «структура жидкости».

Данные математического моделирования применительно к жидкой воде позволяют считать, что наиболее вероятной является однородно-континуальная модель воды с трехмерной «открытой» пространственной сеткой из молекул, содержащих искривленные и разорванные водородные связи [5]. Работы Г.Г. Маленкова [12] показали, что молекулы воды соединены водородными связями, образующими непрерывную трехмерную сетку. Ее характеризует наличие тетраэдрической упорядоченности в расположении частиц (рис. 3). Однако в работах по моделированию воды подчеркивается структурная Пухаренко Ю.В., Аубакирова И.У., Староверов В.Д. Эффективность активации воды затворения углеродными наночастицами

неоднородность сетки водородных связей, проявляющаяся в неравномерном распределении в пространстве молекул [11]. Трехмерная пространственная сетка водородных связей в жидкости принципиально отличается от аналогичных сеток в кристаллах, поэтому применение к ее описанию кристаллохимических понятий неприемлемо [15].

Подобного рода идею развивал и В.И. Яшкичев в рассматриваемой им модели коллективного движения молекул  $H_2O$ , связанных в трехмерную сетку с тетраэдрическим направлением водородных связей [21]. Основной характеристикой движения молекул в воде является трансляционное их движение и наличие разорванных водородных связей. В этом случае структура воды может рассматриваться как трехмерная сетка с изогнутыми, растянутыми и частично разорванными водородными связями. Коллективное движение молекул в такой сетке стремится сохранить их тетраэдрическую координацию.

При этом наличие коллективного движения характеризует способность молекул воды образовывать кластеры – группы молекул  $(H_2O)_x$ . Под кластером обычно понимают группу атомов или молекул, объединенных физическим взаимодействием в единый ансамбль (рис. 4), но сохраняющих внутри него индивидуальное поведение [3, 17].

Необходимо подчеркнуть, что не всегда первостепенную роль играет структура чистой воды, в реальных условиях не существует так называемой «чистой» воды: в любой воде всегда присутствуют различные примеси, существенно влияющие на характер межмолекулярного взаимодействия. Поэтому в этом случае приходится иметь дело с водными растворами, и необходимо учитывать различные типы взаимодействия между компонентами. Но на фоне всего многообразия межмолекулярных сил, возникающих в водном растворе, все же существенную роль играет собственная структура воды.

Структурная модель воды, формируемая совершенными тетраэдрическими фрагментами из пяти молекул с образованием ветвящихся кластеров [3], позволяет объяснить многие аномальные ее свойства, а также дает возможность изменять их путем внешнего воздействия.

С 60-х годов прошлого столетия разрабатываются и апробируются различные методы воздействия на воду затворения для изменения ее собственной структуры и свойств.

Такие виды воздействия можно условно разделить на несколько групп: физическое модифицирование (безреагентное), химическое модифицирование (реагентное) и их сочетание (комбинированное воздействие).

Необходимо отметить, что в данном случае под физическим и химическим модифицированием понимается направленное регулирование параметров цементных систем, происходящее на стадии взаимодействия цемента с водой. При этом модифицированная вода обладает большей активностью вследствие изменения ионного состава, влияющего на величину рН, удельную электрическую проводимость и другие параметры. Это позволяет направленно воздействовать на процессы, происходящие в цементных системах.

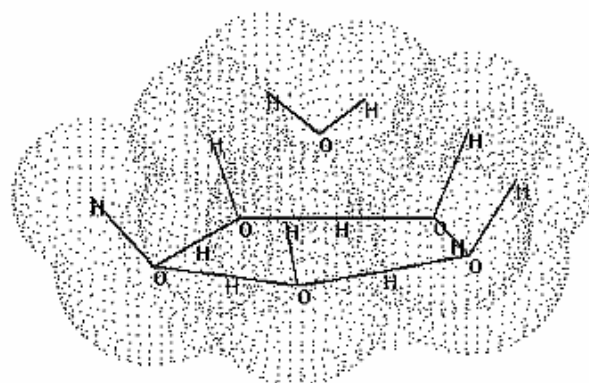


Рисунок 3. Схема непрерывной трехмерной сетки водородных связей

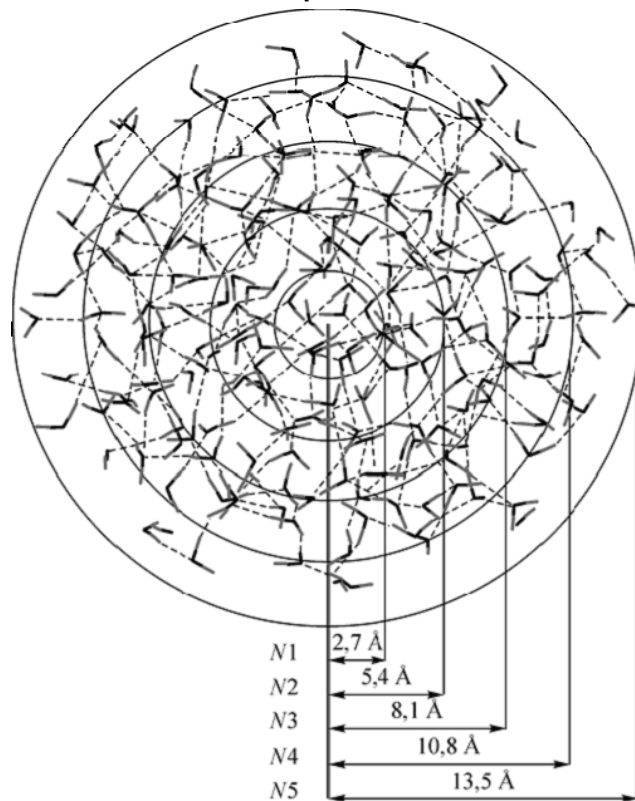


Рисунок 4. Кластер из 216 молекул воды с выделенными слоями толщиной  $2,7 \text{ \AA}$

К физической активации воды относят следующие виды воздействия: магнитная и электромагнитная обработка, механическая, термическая, акустическая, плазменная, разрядно-импульсная, электрохимическая и др.

Несколько подробнее остановимся на некоторых способах физической активации воды.

Магнитная обработка воды [7, 20] заключается в пропускании потока воды через магнитное поле. Анализ работ [1, 8, 13, 16 и др.], посвященных магнитной активации воды затворения бетонных смесей, свидетельствует, что прочность изделий, изготовленных с применением магнитоактивированной воды, статистически достоверно возрастает. Магнитная обработка воды затворения влияет на процесс твердения: изменяется скорость схватывания и пластическая прочность цементного теста; уменьшаются размеры цементных гранул; активизируется процесс гидратации. Затворение бетонных смесей магнитоактивированной водой интенсифицирует процессы растворения и гидратации цемента в ранние сроки твердения и ускоряет выделение более мелких кристалликов, что приводит к уменьшению пористости, повышению плотности и морозостойкости бетонов.

Технология магнитной активации воды затворения разработана сравнительно давно, но до сих пор широкого применения в строительстве не находит. Одна из причин заключается в проблеме получения стабильного уровня активации воды. Это приводит к изменчивости проявляющихся свойств воды и плохой воспроизводимости результатов.

Кроме того, вода, активированная магнитным полем, полностью теряет вновь приобретенные свойства за очень короткий промежуток времени в силу своих релаксационных характеристик. Аналогичным недостатком страдает и разрядно-импульсный метод активации воды [4, 9].

Следует признать приоритет электроактивации перед магнитной активацией, так как механизм влияния электроактивации хотя бы на феноменологическом уровне поддается логической интерпретации [10].

Существующие методики обработки воды электрическим полем позволяют в широких пределах изменять ее физико-химические свойства, насыщая ее до нужной концентрации электрическим зарядом.

Электрохимическая активация – технология получения веществ в метастабильном состоянии преимущественно из воды и растворенных в ней соединений посредством электрохимического воздействия с последующим использованием полученных метастабильных веществ в различных технологических процессах вместо традиционных химических реагентов. Электрохимическая активация – совокупность электрохимического и электрофизического воздействия на воду в двойном электрическом слое электрода при неравномерном переносе зарядов через ДЭС [2, 19].

В результате электрохимической активации вода переходит в метастабильное (активированное) состояние, проявляя при этом в течение нескольких часов повышенную реакционную способность. Так, например, наблюдается существенное изменение окислительно-восстановительного потенциала, связанного с активностью электронов в воде, электропроводности, pH и других параметров.

Однако существенным отрицательным фактором данного метода является сложность нахождения оптимальных режимов электрообработки (напряженность электрического поля, плотность тока, продолжительность обработки), которые, в свою очередь, зависят от множества других параметров (свойства используемых материалов, физико-химические характеристики исходной воды, температура среды и пр.). Их можно определить только экспериментальным путем в заводских условиях, т.е. в каждом конкретном случае они будут меняться, что значительно снижает возможность широкого распространения описанного метода активации.

Общими недостатками всех физических методов являются трудность определения количественных параметров, характеризующих степень активации водной среды в производственных условиях, необходимость дооснащения технологических линий специальным оборудованием для активации воды, переработки технологических регламентов и пр.

Проведенный анализ использования химических модификаторов (добавок) в строительстве показывает, что наибольший удельный вес принадлежит пластификаторам и суперпластификаторам. Применение последних позволяет снизить водопотребность бетонной смеси на 23-26% и сократить расход вяжущих, значительно повысить прочность бетона и применить при возведении бетонных и железобетонных конструкций литые самоуплотняющиеся и не расслаивающиеся бетонные смеси. Отрицательной стороной использования добавок в бетонах является совместимость их с цементами и существенное повышение стоимости конечного продукта.

С развитием нанотехнологий возникают новые возможности влияния на структуру и свойства воды, появляется возможность целенаправленного управления процессом структурообразования и свойствами

цементных композитов, представляющих собой сложную иерархическую систему, включающую и наноуровень.

Так, с 2005 г. на кафедре «Технология строительных изделий и конструкций» СПбГАСУ в содружестве со специалистами других вузов, научных и производственных организаций проводятся исследования по модифицированию воды затворения углеродными фуллероидными наночастицами [14]. На данный момент подана заявка на патентование новой технологии, и до получения патента мы не считаем целесообразным открыто публиковать названия наночастиц, используемых в исследованиях.

Предлагаемый способ модифицирования (активации) воды затворения позволяет за счет сокращения расходов дорогостоящих компонентов (цемента и добавок) снизить себестоимость бетона, при этом физико-механические свойства конечного продукта не ухудшаются.

Проведены эксперименты по определению свойств воды при специфическом действии на неё углеродных наночастиц (наномодификатора — Н.М.) В экспериментальных исследованиях использовались фуллероидные материалы с размером частиц от 20 до 200 нм. Рабочие составы суспензии были изготовлены специалистами ООО «СтройБетонСервис».

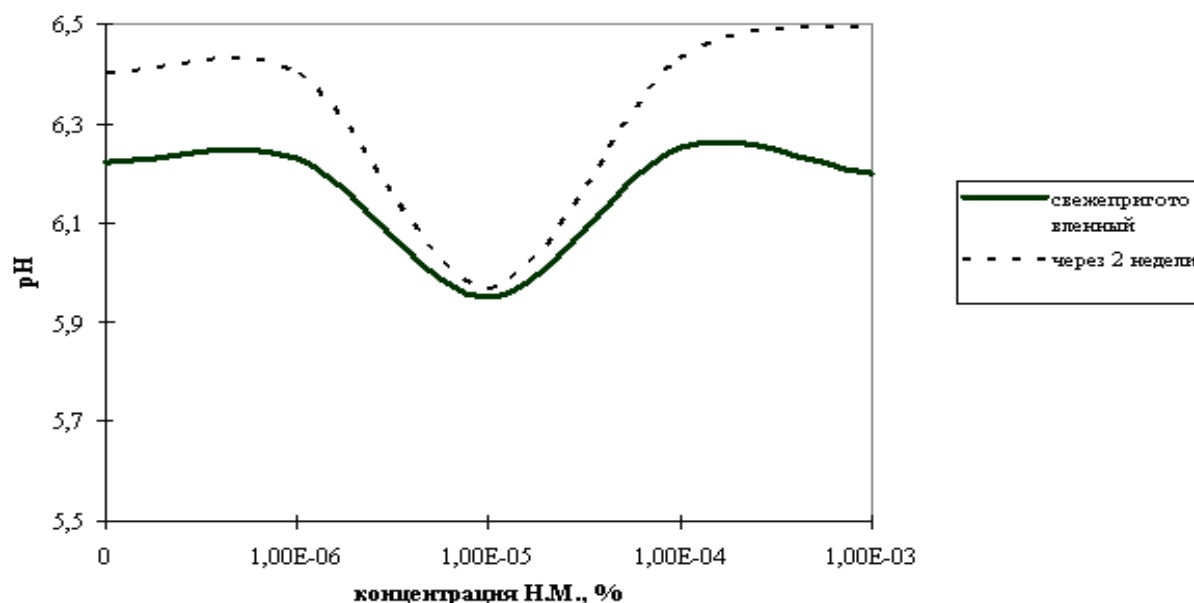
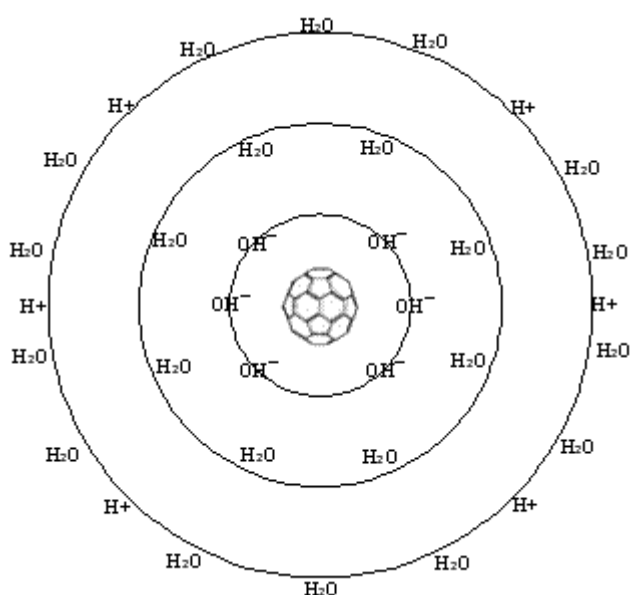


Рисунок 5. Изменение величины pH воды при введении наномодификатора



С целью исследования изменений воды при введении в нее углеродных кластеров определялся водородный показатель. Результаты измерений pH суспензии при различных концентрациях наномодификатора приведены на рис. 5.

Анализ полученных результатов показывает, что при введении в водную среду углеродных наночастиц происходит изменение величины водородного показателя: наблюдается сдвиг в кислотную область. Объяснить данный эффект можно только с позиций изменения ионного произведения воды, вызванного специфической сорбцией гидроксильных групп  $\text{OH}^-$  на поверхности введенных в жидкость углеродных наночастиц, сопровождающейся образованием ионов водорода  $\text{H}^+$  и оксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  (рис. 6).

Рисунок 6. Ориентация молекул воды вокруг фуллерена  $\text{C}_{60}$



Углубление данного процесса приводит к возникновению вторичной наноструктуры — фрактальной объемной сетки, которая располагается во всем объеме воды и локально изменяет концентрацию гидроксильных групп, что приводит к объемному изменению pH.

Выявленное подкисление суспензии благоприятно сказывается на особенностях реологии цементной системы и на процессах формирования цементного камня.

Анализ полученных результатов свидетельствует об изменении свойств цементных систем, приготовленных с использованием наноструктурированной воды, и позволяет сделать следующие выводы:

- при концентрациях наномодификатора в воде затворения в диапазоне  $10^{-4} \dots 10^{-6}\%$ , соответствующих интервалу пониженных pH, имеет место некоторое удлинение сроков схватывания, увеличение подвижности цементного теста и сохраняемости его реологических характеристик во времени;
- наноструктурирование воды затворения не оказывает значительного влияния на размер пор и однородность их распределения в объеме цементного камня. Однако выявленное существенное снижение величины водопоглощения при капиллярном подсосе свидетельствует об увеличении объема условно замкнутых пор, недоступных проникновению воды.

Проведенные исследования физико-механических характеристик цементного камня выявили тенденцию к увеличению прочностных характеристик цементного камня в пределах 15-20% в зависимости от вида цемента, водоцементного отношения и других факторов в том же интервале концентраций наномодификатора.

Ранее в журнале «Популярное бетоноведение» (№3, 2008 г.) были рассмотрены некоторые особенности изменения характеристик бетонов, изготовленных на наноструктурированной воде затворения.

## Литература

1. Арадовский Я.Л., Тер-Осипянц Р.Г., Арадовская Э.М. Свойства бетона на магнитнообработанной воде // Бетон и железобетон. №4, 1972. С. 32-34.
2. Бахир В.М. Электрохимическая активация. 2 ч. М., 1992.
3. Волошин В.П., Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И. Выявление коллективных эффектов в компьютерных моделях воды // Журнал структурной химии. Том 48, №6, 2007. С. 1133-1138.
4. Гаркави М.С., Кузнецов А.Н. Использование разрядно-импульсного воздействия в технологии пенобетона // Материалы международной научно-практической конференции «Пенобетон – 2007». СПб, 2007. С. 65-68.
5. Дьяконова Л.П., Маленков Г.Г. Моделирование структуры жидкой воды методом Монте-Карло // Журнал структурной химии. Т. 20, 1979. С. 854-861.
6. Зацепина Г. Н. Физические свойства и структура воды. – 2-е изд., перераб. М., 1987.
7. Классен В.И. Омагничивание водных систем. М., 1978.
8. Королев К.М., Медведев В.М. Магнитная обработка воды в технологии бетона // Бетон и железобетон. №8, 1971. С. 44-45.
9. Кузнецов А. Н., Гаркави М. С. Влияние разрядно-импульсного воздействия на структурообразование и прочность цементного камня и бетона // Цемент и его применение. № 6, 2005. С. 44–45.
10. Леонов Б.И. Электрохимическая активация воды и водных растворов: прошлое, настоящее, будущее // Сб. трудов Первого международного симпозиума по электрохимической активации. М., 1997.
11. Лященко А.К., Дуняшев Л.В., Дуняшев В.С. Пространственная структура воды во всей области ближнего порядка // Журнал структурной химии. Том 47 [приложение], 2006. С. 36-53.
12. Маленков Г.Г. Структура и динамика жидкой воды // Журнал структурной химии. Том 47 [приложение], 2006. С. 5-35.
13. Помазкин В.А. Физическая активация воды затворения бетонных смесей // Строительные материалы. №2 [приложение], 2003. С. 14-16.
14. Пухаренко Ю.В., Никитин В.А., Летенко Д.Г. Наноструктурирование воды затворения как способ повышения эффективности пластификаторов бетонных смесей // Строительные материалы – Наука. №8 [приложение к научно-техническому журналу «Строительные материалы». – 2006. – №9], 2006. С. 11-13.
15. Родникова М.Н., Чумаевский Н.А. О пространственной сетке водородных связей в жидкостях и растворах // Журнал структурной химии. Том 47 [приложение], 2006. С. 154-161.

16. Сизов В.П., Королев К.М., Кузин В.Н. Снова об омагниченной воде затворения бетона // Бетон и железобетон. №11, 1994. С. 25-27.
17. Тытик Д.Л. Молекулярные процессы в водном кластере // Журнал структурной химии. Том 48, №5, 2007. С. 921-925.
18. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л., 1975.
19. Юдина А.Ф. Бетонная смесь на воде затворения, предварительно обработанной электрическим полем // Популярное бетоноведение. №5(7), 2005. С. 65-77.
20. Яшкичев В.И. К вопросу о влиянии магнитного поля на реакционную способность воды // Журнал неорганической химии. Т. 25, 1980. С. 327-331.
21. Яшкичев В.И. Трансляционное движение и состояние молекул воды в воде // Журнал неорганической химии. Т. 24, 1979. С. 275-281.

*\*Вадим Дмитриевич Староверов,*

*Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет*

*Тел. моб.: 8(911)261-26-53*

*Эл. почта: svd1303@yandex.ru*