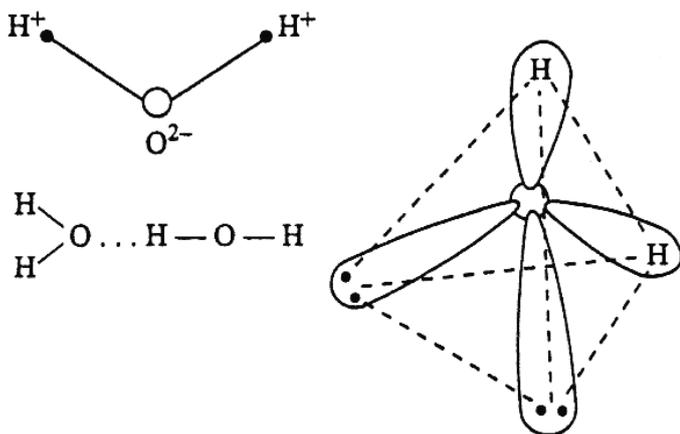


## Эффективность активации воды затворения углеродными наночастицами

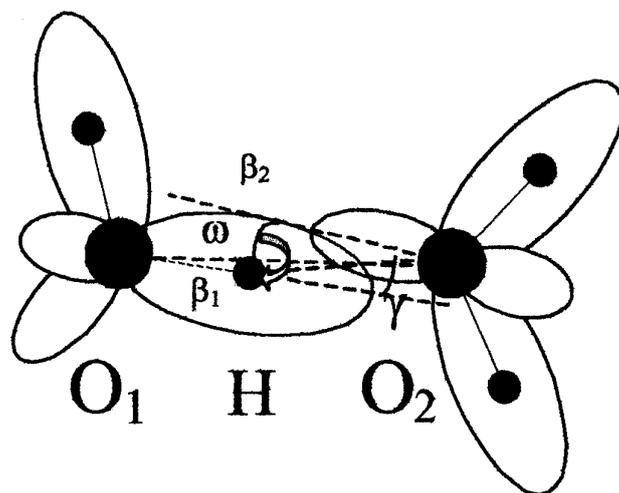
*Д.т.н., профессор ГОУ СПбГАСУ Ю.В. Пухаренко,  
к.т.н., доцент ГОУ СПбГАСУ И.У. Аубакирова,  
аспирант ГОУ СПбГАСУ В.Д. Староверов\**

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.

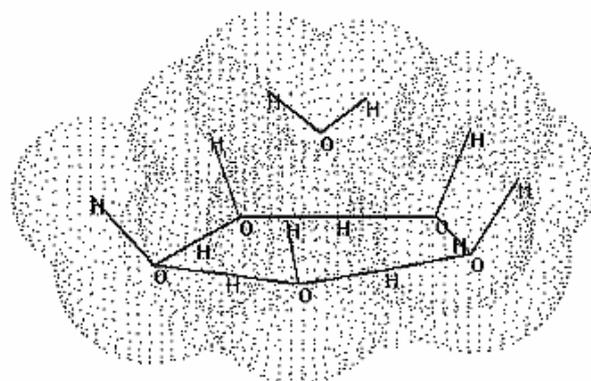


Рисунок 3. Схема непрерывной трехмерной сетки водородных связей

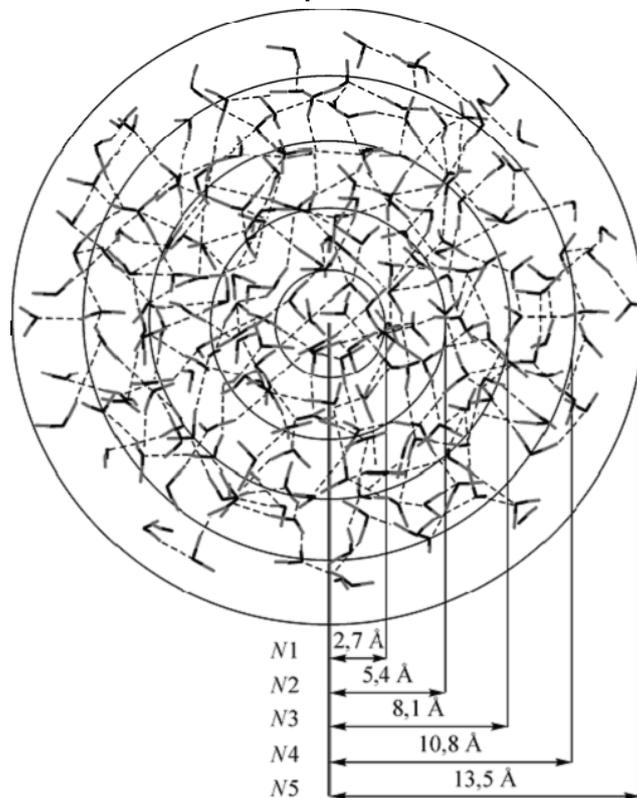


Рисунок 4. Кластер из 216 молекул воды с выделенными слоями толщиной  $2,7 \text{ \AA}$

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».

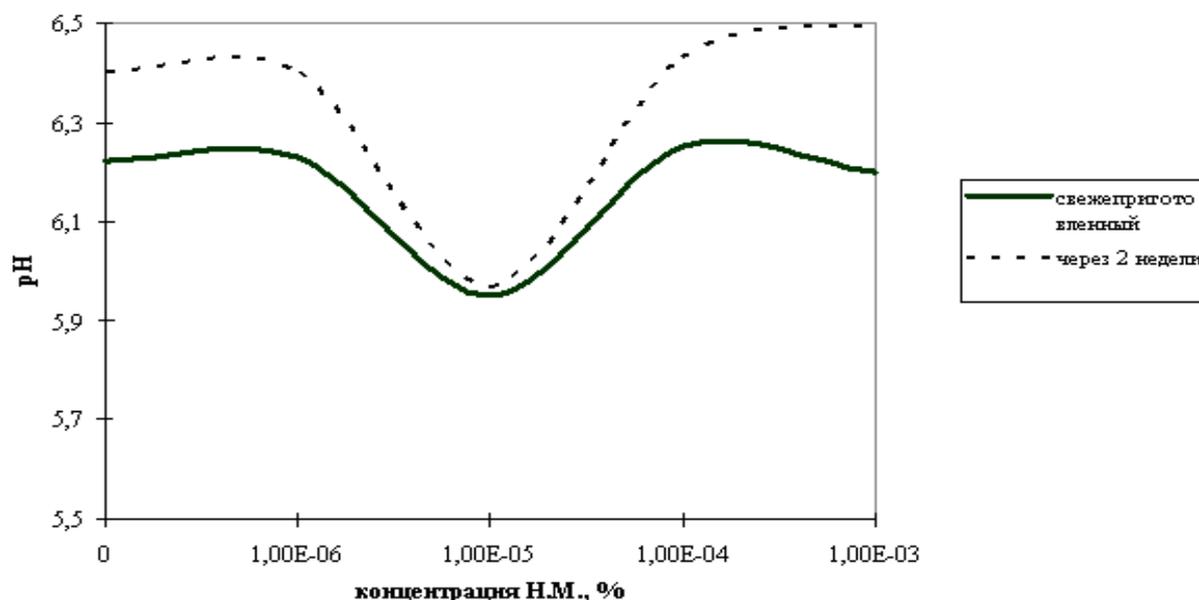


Рисунок 5. Изменение величины pH воды при введении наномодификатора

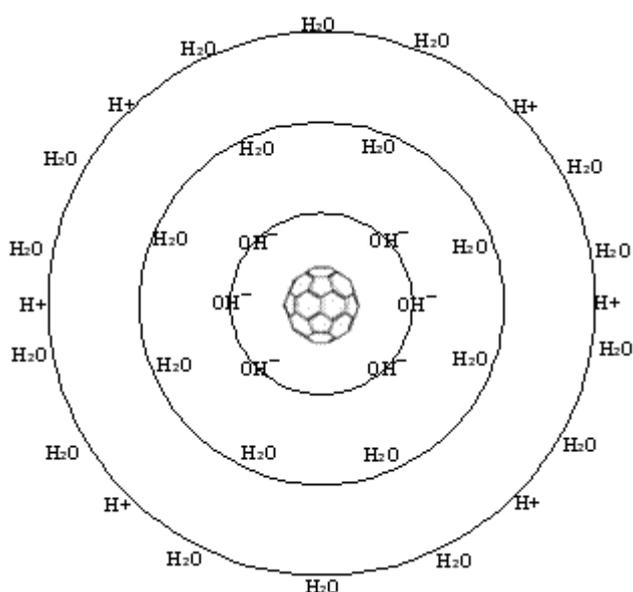


Рисунок 6. Ориентация молекул воды вокруг фуллера C<sub>60</sub>

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 OH<sup>-</sup> на поверхности введенных в жидкость углеродных наночастиц, сопровождающейся образованием ионов водорода H<sup>+</sup> и оксония H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (рис. 6).

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*