

На правах рукописи

С.Лаптева

ЛАПТЕВА СВЕТЛАНА НИКОЛАЕВНА

**ВОЗДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ
СВЕРХВЫСОКИХ ЧАСТОТ НА
ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ
ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ**

Специальность 05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Белгород - 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» (ФГБОУ ВО «БГТУ им. В.Г. Шухова»)

Научный руководитель: **Павленко Вячеслав Иванович,**
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Кrivoborodov Юрий Романович,**
доктор технических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева», профессор
кафедры химической технологии композиционных
и вяжущих материалов

Бурьянов Александр Фёдорович,
доктор технических наук, доцент
ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский
Московский государственный строительный
университет», профессор кафедры технологии
вязущих веществ и бетона

Ведущая организация: **ФГБОУ ВО «Южно-Российский**
государственный политехнический
университет (НПИ) имени М.И. Платова»,
г. Новочеркасск

Защита диссертации состоится «18» мая 2018 года в 10 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.014.05 в Белгородском государственном технологическом университете им. В.Г. Шухова по адресу: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46, главный корпус, ауд. 242 ГК.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова и на сайте: http://gos_att.bstu.ru/dis/lapteva.

Автореферат разослан «2» апреля 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Е.А. Дороганов

Актуальность темы исследования. Известно, что интенсивность твердения смеси вяжущего с водой и достигаемая при этом прочность системы, в начальный и последующие периоды времени, зависят от следующих факторов: свойств исходных материалов, содержания их в этой смеси, добавок и температурных условий протекания физико-химических процессов.

При изучении проблемы твердения вяжущих веществ основное внимание уделяется химическим и физико-химическим процессам, и в частности, механизму взаимодействия с водой. При этом недостаточно учитывается их влияние на микроструктуру гидратных новообразований и всей системы в целом, которая, в свою очередь, предопределяет физико-механические свойства, а также долговечность данной системы. Недооценивается и ряд явлений физического характера, важных для синтеза прочности и регулирования деформативности, а также и долговечности.

Свойства композиционных материалов в значительной степени зависят от свойств компонентов, входящих в их состав. Поэтому изменением свойств составных частей композиционных смесей можно целенаправленно изменять свойства последних. Основным компонентом неорганических растворимых смесей является вяжущее, заполнитель и вода затворения.

Основной из задач современного материаловедения, является создание энергосберегающих технологий получения материалов с высокими прочностными характеристиками.

В настоящее время известны различные способы изменения свойств компонентов смеси, в частности воды затворения. Обычно эти процессы называют активацией. Все методы активации воды можно свести к термическому воздействию на ее молекулы. Очевидно, что, не изучив природу, механизм, кинетику активационных процессов, невозможно создание материалов с заданными свойствами.

В литературе не существует единой теории активационных процессов. Обычно каждый из них рассматривается в той из областей науки и техники, где он используется. К наиболее распространенным методам активации воды, используемой в качестве жидкости затворения для получения гипсовых и гипсово-песчаных композиций, относится механическая, ультразвуковая, магнитная, термическая, электрохимическая и активация наносекундными электромагнитными импульсами. Значительное количество исследований посвящено влиянию магнитных полей на изменение свойств воды. Опубликованные данные настолько противоречивы, что их зачастую трудно систематизировать и практически использовать в технологии производства строительных и композиционных материалов, в том числе и на основе гипсовых вяжущих систем.

Степень разработанности темы. Исследования, связанные с взаимодействием СВЧ (сверхвысокочастотного) - поля с компонентами гипсовых вяжущих недостаточно изучены и основные параметры обработки воды и заполнителей для гипсовых смесей остаются неизвестными. Использование СВЧ - технологии для активации компонентов гипсовых смесей является новым спо-

собом, что свидетельствует о недостаточной изученности происходящих процессов. Представление о физико-химической сущности СВЧ - активации, научное обоснование процессов гидратации и структурообразования гипсовых вяжущих и явилось предметом данной работы.

Диссертационная работа выполнялась в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (№ 1300 от 01.03.2014) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2008-2013 г.г.», (№ 02.740.11.0474).

Цель работы - изучение влияния СВЧ - обработки компонентов гипсовой смеси на процессы гидратации и структурообразования гипсовых вяжущих материалов.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие **задачи**:

- Исследовать свойства дистиллированной воды, используемой в качестве жидкости затворения для гипсовых вяжущих, после СВЧ - обработки;
- изучить свойства СВЧ обработанной воды при различных значениях удельной СВЧ - энергии, и выявить возможность наиболее приемлемого ее использования в качестве жидкости затворения гипсовых вяжущих;
- исследовать физико-механические свойства гипсового вяжущего на основе СВЧ обработанной воды затворения;
- изучить процессы гидратации и структурообразования гипсовых вяжущих;
- установить влияние модифицированного заполнителя, обработанного СВЧ - полем, на свойства гипсово-кварцевых композитов;
- разработать технические предложения для реализации технологий равномерной СВЧ диэлектрической обработки кварцевого песка.

Научная новизна работы. Разработана и научно обоснована возможность управления процессами гидратации и структурообразования гипсовых вяжущих, путем СВЧ - обработки компонентов гипсовых систем.

Развиты представления о воздействии СВЧ - поля (2450МГц) на структуру и свойства воды. Показано, что СВЧ - обработка воды, в зависимости от удельной энергии - 0,9 до 3,6 кДж/моль, способствует изменению физико-химических параметров (удельной электропроводности, динамической вязкости, диэлектрической проницаемости и pH - фактора). При этом наибольшее изменение наблюдалось при удельной СВЧ - энергии 2,7 кДж/моль.

Установлены закономерности воздействия активированной СВЧ - полем воды на особенности процесса гидратации и структурообразования гипсовых вяжущих, заключающиеся в том, что в зависимости от удельной СВЧ - энергии, поглощенной водной дисперсией, изменялась скорость протекания физико-химических процессов, длительность отдельных периодов, сроки схватывания, а также общая продолжительность процесса гидратации и структурообразования дигидрата сульфата кальция. Выявлена зависимость между энергоактивационными характеристиками воды затворения и величинами технологических процессов - ускорение, замедление гидратации, изменение габитуса и

дисперсности кристаллов гипса, уменьшение размеров кристаллической решетки дигидрата сульфата кальция, и, как следствие, повышение прочности гипсовых систем в 1,7-2,5 раза.

Предложен метод получения модифицированного кварцевого заполнителя, с использованием СВЧ - обработки. Изучено влияние концентрации модификатора на кинетику твердения гипсово-кварцевых композиций и их физико-механические характеристики. Выявлено, что воздействие электромагнитного поля СВЧ способствует формированию мелкокристаллической структуры дигидрата сульфата кальция.

Теоретическая и практическая значимость работы. Показана возможность применения СВЧ - активации воды затворения гипсовых систем с целью улучшения их физико-механических характеристик.

Предложены способы СВЧ - обработки модифицированного кварцевого песка, используемого для получения гипсово-кварцевых композитов. Выявлено оптимальное содержание модификатора, на примере ЩСПК (добавка щелочных стоков производства капролактама), соответствующее 0,01% водной дисперсии, способствующее получению композита с повышенными физико-механическими характеристиками (предел прочности на сжатие образцов увеличился в 2 раза), при этом удалось увеличить мощность поглощения слоем кварцевого песка СВЧ - энергии на 25%, что значительно ускорило процесс сушки заполнителя, и способствовало уменьшению энергозатрат в 4 раза. Технические решения данных способов защищены 2 патентами РФ на изобретения.

Результаты исследования внедрены в учебный процесс по курсу «Физика» и «Физическая химия» для бакалавров и магистров специальности 18.03.01 - «Химическая технология» и 18.03.02 - «Энерго - и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».

Результаты диссертационной работы внедрены в производство строительного предприятия ООО «Эра-Капитал Строй» (г. Белгород).

Разработан технологический регламент на производство гипсовых вяжущих и гипсово-кварцевых композитов с применением СВЧ - активации воды затворения.

Методология и методы исследований. Обоснован выбор объектов исследования (строительного гипса, воды затворения, заполнителя и модификатора). Для проведения количественного и качественного анализа по изучению процессов гидратации и структурообразования гипсовых вяжущих композиционных материалов использованы: метод электросопротивления, рентгенофазовый анализ (РФА) и рентгенофлуоресцентный анализ, фотометрические методы, растровая электронная микроскопия (РЭМ) и оптическая микроскопия, термический метод анализа с применением дифференциальной сканирующей калориметрии, электрофизические методы анализа.

Физико-химические свойства активированных систем изучались с помощью стандартных методик и приборов в соответствии с ГОСТ.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментально подтвержденные и менее энергоемкие режимы СВЧ - активации дистиллированной воды.
2. Изменение структуры и свойств дистиллированной воды, прошедшей СВЧ - обработку, и использование ее в качестве жидкости затворения для гипсовых вяжущих.
3. Научные и экспериментальные результаты исследований, объясняющие механизм и закономерности процесса гидратации и структурообразования дигидрата сульфата кальция.
4. Анализ особенностей структурообразования дигидрата сульфата кальция, после СВЧ - обработки воды затворения.
5. Способы СВЧ - обработки модифицированного кварцевого заполнителя, обеспечивающие получение гипсово-кварцевых композитов с повышенными прочностными и эксплуатационными характеристиками, а также способствующие снижению энергоёмкости производственных процессов.

Степень достоверности полученных результатов. Для получения достоверных результатов исследований, все эксперименты проведены по стандартным методикам, соответствующим ГОСТам.

Все представленные результаты, получены при непосредственном участии автора. Автор принимал участие во всех этапах исследований: разработке экспериментальных исследований, их обработке, обсуждении полученных результатов, оформлении публикаций.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на следующих конференциях: Международная научно-практическая конференция «Современные технологии в промышленности строительных материалов и стройиндустрии» (г. Белгород, 2005); Всероссийская научно-техническая конференция (г. Нижний Новгород, 2005); VI Международная конференция «Действие электромагнитных полей на пластичность и прочность материалов» (г. Воронеж, 2005); Международная конференция ИР - ЭМВ (г. Таганрог, 2005); V Международная научно-техническая конференция «Эффективные строительные конструкции: теория и практика» (г. Пенза, 2006); VII Международная конференция (г. Воронеж, 2007); Международная научно-практическая конференция «Эффективные композиционные материалы» (г. Пенза, 2009); Международная научно-практическая конференция (XIX научные чтения) «Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в промышленности строительных материалов. Наносистемы в строительном материаловедении» (г. Белгород, 2010); Международная научно-практическая конференция (г. Уфа, 2013); Международная научно-практическая конференция «Строительство: Тенденции и перспективы» (г. Курск, 2014); Международная научно-практическая конференция «Наукоемкие технологии и инновации» (г. Белгород, 2014); III Международная научно-практическая конференция «Теоретические и практические аспекты технических наук» (г. Уфа, 2014); Международная научно-практическая конференция

«Современное состояние и перспективы развития технических наук» (г. Уфа, 2015).

Публикации. Основные результаты исследований по докторской работе изложены в 23 научных публикациях, в том числе в четырёх статьях рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ и в одной статье зарубежного издания, индексируемого в базе данных Scopus. Получены патенты РФ на изобретения (№ 2302592 от 10.07.2007 г. и № 2570293 от 10.11.2015 г.).

Структура и объем диссертации. Докторская работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 113 наименований и приложений. Работа изложена на 150 страницах машинописного текста, включающего 22 рисунка, 34 таблицы и четыре приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, научная новизна и практическая ценность результатов докторской работы. Сформулирована цель и основные задачи исследований, защищаемые положения, дана краткая характеристика работы.

В первой главе приведен литературный обзор данных о процессах гидратации и структурообразования гипсовых смесей и способах их активации. Большое внимание в химической технологии уделяется компонентам гипсовых вяжущих, особенно жидкости затворения. Проанализированы различные способы активации воды. Однако большинство из них являются энергоемкими и нетехнологичными. Рассмотрено состояние вопроса о СВЧ энергетической активации, так как именно этот способ является энергосберегающим, экологически чистым и наиболее перспективным направлением для интенсификации производственных процессов. Показано, что вода играет существенную роль в формировании структуры гипсовых вяжущих, а ее состояние и свойства во многом предопределяют характер процесса гидратации и их структурообразования. Проведенный литературный и патентный анализ источников показал, что изменение физико-химических свойств гипсовых вяжущих возможно не только путем введения добавок различного класса, но и, что особенно важно, с помощью физико-энергетического воздействия на процессы структурообразования суспензии полуводного гипса. Особое место занимает воздействие на систему «гипс-вода» кавитационное воздействие в виде СВЧ - излучения. Однако, механизмы воздействия СВЧ - поля в системе «гипс - вода» недостаточно изучены и основные параметры обработки компонентов гипсовых смесей остаются неизвестными. Использование СВЧ - технологии для активации компонентов гипсовых смесей является новым способом, что свидетельствует о недостаточной изученности происходящих процессов.

Во второй главе представлены характеристики используемых материалов и методики проведения экспериментов. Приведена характеристика сырьевых материалов и данные об объектах исследования. Исходным материалом для данных исследований служил полугидрат сульфата кальция Самарского

гипсового комбината. Продукция данного комбината получена путем термической обработки гипсового сырья до получения полугидрата сульфата кальция. Использован строительный гипс I сорта и марки Г-5. Рассмотрены методы исследования процесса твердения и структурообразования гипсового вяжущего, определения его физико-механических характеристик, а также методики термического, рентгенофазового, рентгенофлуоресцентного анализа. Микроструктура образцов исследовалась сканирующей (растровой) электронной микроскопией (РЭМ). Методами математической статистики проведена обработка измеренных и вычисленных величин.

В третьей главе предложена методика СВЧ - активации воды частотой 2450 МГц в интервале 0,9-3,6 кДж/моль удельной поглощённой энергии, а также представлены результаты комплексного ее исследования.

В таблице 1 представлены данные по изменению удельной электропроводности и динамической вязкости воды. Выяснено, что электропроводность дистиллированной воды менялась с изменением удельной СВЧ - энергии (таблица 1) и достигала максимального значения $1,070 \cdot 10^{-3}$ Ом $^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при $E=2,7$ кДж/моль, что, видимо, связано с аллегорией гидратированных ионов воды в кластеры. Динамическая вязкость (таблица 1) уменьшалась от 1,000 мПа·с, для контрольной пробы воды, до 0,928 мПа·с для воды, прошедшей СВЧ - обработку с удельной энергией 2,7 кДж/моль. Изменялась степень гидратации и это повлияло на подвижность ионов воды, жидкость становилась более активной.

Таблица 1 - Удельная электропроводность и динамическая вязкость воды

| Удельная СВЧ - энергия E , кДж/моль | Удельная электропроводность $\chi \cdot 10^{-3}$ Ом $^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ | Динамическая вязкость η , мПа·с |
|---------------------------------------|---|--------------------------------------|
| - | 0,90 | 1,00 |
| 0,9 | 0,94 | 0,95 |
| 1,8 | 0,95 | 0,94 |
| 2,7 | 1,07 | 0,93 |
| 3,6 | 0,97 | 0,97 |

Исследовано значение водородного показателя pH (рисунок 1).

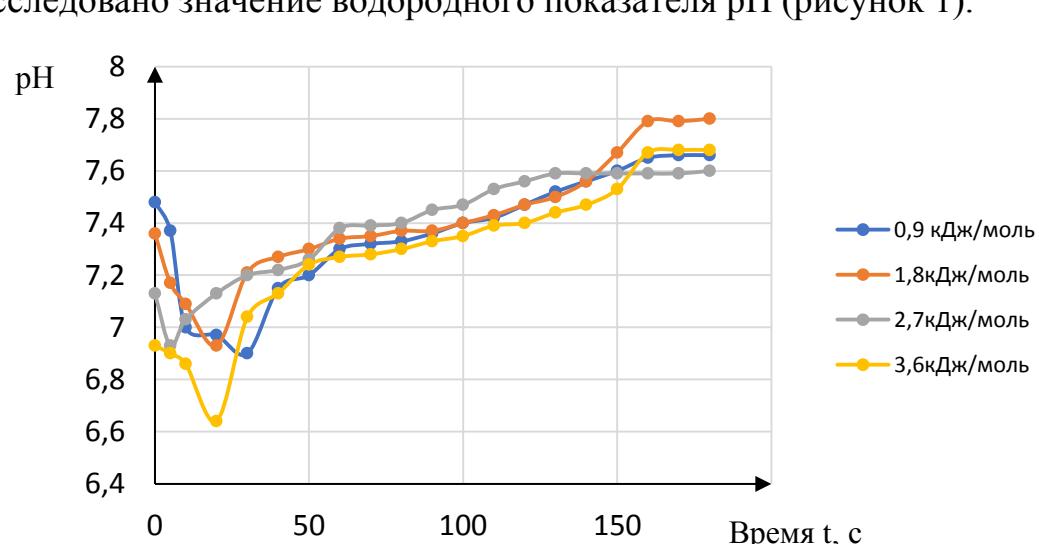


Рисунок 1 - Изменение pH - фактора со временем после СВЧ - обработки воды

Для всех проб воды значение pH сначала увеличивалось, а с течением времени уменьшалось, то есть эффект гидроксилирования воды в начальное время после СВЧ - обработки усиливался. Для воды без СВЧ - обработки pH=6,97.

Исследованная температурная зависимость от удельной СВЧ - энергии показала, что температура активированной воды изменялась в интервале 20-39⁰C, что не оказало особого влияния на процесс схватывания и твердения полугидрата сульфата кальция.

Диэлектрическая проницаемость менялась в пределах от 53 до 80, в зависимости от удельной энергии. 0-0,9 кДж/моль - область ориентационной поляризации молекул связанной воды, наблюдалось уменьшение диэлектрической проницаемости (ϵ), область 0,9-3,6 кДж /моль энергии - возрастание диэлектрической проницаемости от 60 до 80. Изучался оптический спектр активированной воды в диапазоне 200-300 нм. Для образца с 0,9 кДж/моль СВЧ - энергии максимум спектральной плотности размыт и, следовательно, не произошло структурных изменений молекулы воды. Для остальных проб дистиллированной воды резонанс приходился на длину волны 230 нм, что могло повлечь за собой не только собственное излучение на данной частоте, но и разрушение водородных связей.

В четвертой главе изучалось воздействие дистиллированной воды, обработанной СВЧ - полем, на процесс гидратации и структурообразования полугидрата сульфата кальция.

Методом измерения электросопротивления исследован процесс гидратации полугидрата сульфата кальция, затворенного СВЧ обработанной водой с различными значениями вложенной энергии (0,9-3,6 кДж/моль) и контрольного образца.

Методом дифференцирования получены кривые скорости изменения электросопротивления в процессе твердения полугидрата сульфата кальция. В процессе твердения гипса протекает ряд сложных параллельных процессов. Выделенные участки на рисунке 2 отражают преимущественное протекание тех или иных процессов в твердеющей гипсовой композиции. Таким образом, удалось дополнить известные теории гидратации и выделить следующие стадии процесса гидратации полугидрата сульфата кальция (для гипсовой смеси без СВЧ - обработки воды затворения):

1. Кислотная активация полугидрата сульфата кальция, его интенсивное растворение, образование гидратированных ионов $\text{Ca}^{2+}\cdot\text{nH}_2\text{O}$ и $\text{CaOH}^+\cdot(n-1)\cdot\text{H}_2\text{O}$; $\text{SO}_4^{2-}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HSO}_4^-(m-1)\text{H}_2\text{O}$ и продукта $\text{HO-Ca-SO}_3^-\text{OH}$.
2. Интенсивная химическая **конденсация** коллоидных частиц дигидрата сульфата кальция из пересыщенного водного раствора в результате гидроксилирования воды.
3. Интенсивная **коагуляция** коллоидных частиц дигидрата сульфата кальция из водного раствора с выделением заметного количества воды.

4. Медленное формирование кристаллизационных структур дигидрата сульфата кальция, его перекристаллизация.

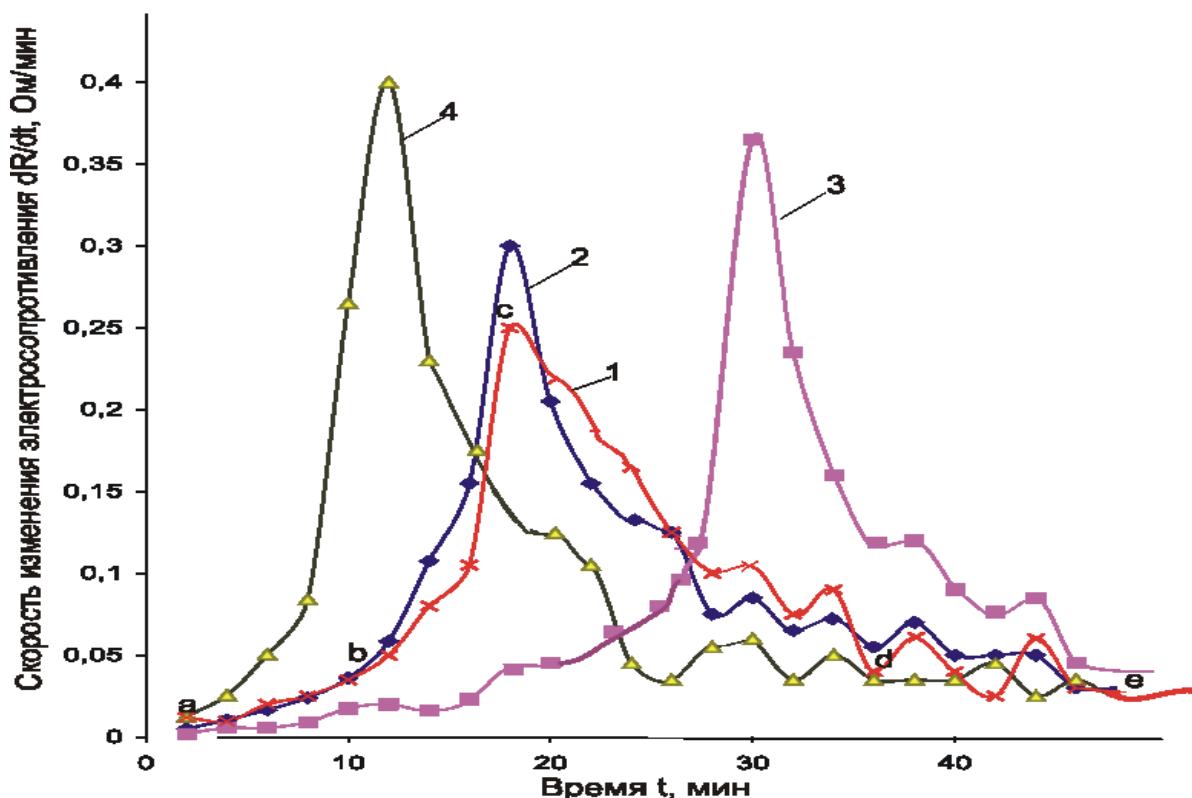


Рисунок 2 - Скорость изменения электросопротивления в процессе твердения полугидрата сульфата кальция (1- затворенного водой без СВЧ - обработки; 2 - с 0,9 кДж/моль; 3 - с 1,8 кДж/моль; 4 - 2,7 кДж/моль СВЧ - энергией)

Исследованы физико-механические свойства гипсовых образцов (таблица 2). Предел прочности на сжатие гипсовых образцов, после СВЧ - воздействия (2,7 кДж/моль) на воду затворения, превысил предел прочности контрольных образцов на 25,4%, предел прочности на изгиб - на 18,8%. Кажущаяся плотность экспериментальных образцов составляла 1475 кг/м³, контрольных - 1218 кг/м³.

Таблица 2 - Физико-механические испытания гипсовых образцов

| Поглощенная энергия $E_{уд}$, кДж/моль | Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа | Предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$, МПа |
|---|--|---|
| 0 | 1,3 | 5,0 |
| 0,9 | 1,5 | 5,6 |
| 1,8 | 1,5 | 5,8 |
| 2,7 | 1,6 | 6,7 |
| 3,6 | 1,5 | 5,5 |

Определены электрические характеристики: диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь для гипсовых образцов. Данные исследований представлены на рисунке 3. Диэлектрическая проницаемость ϵ готовых образцов уменьшилась с увеличением вложенной энергии, следовательно, тангенс угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$) уменьшил-

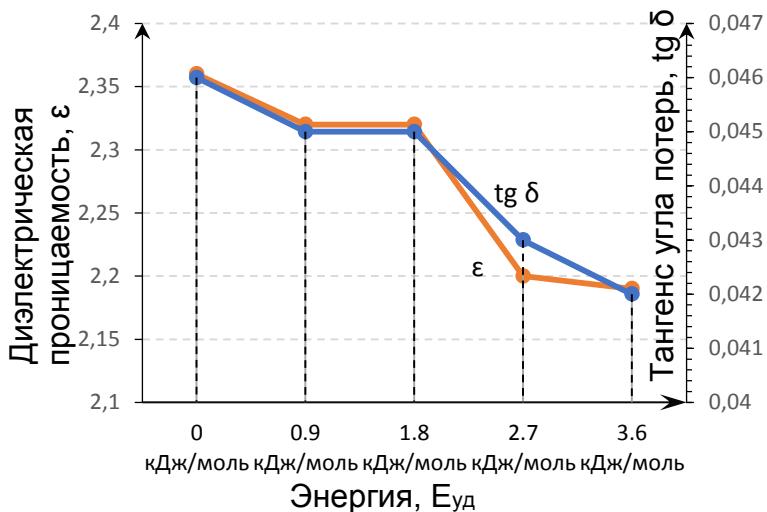


Рисунок 3 - Зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от удельной СВЧ - энергии

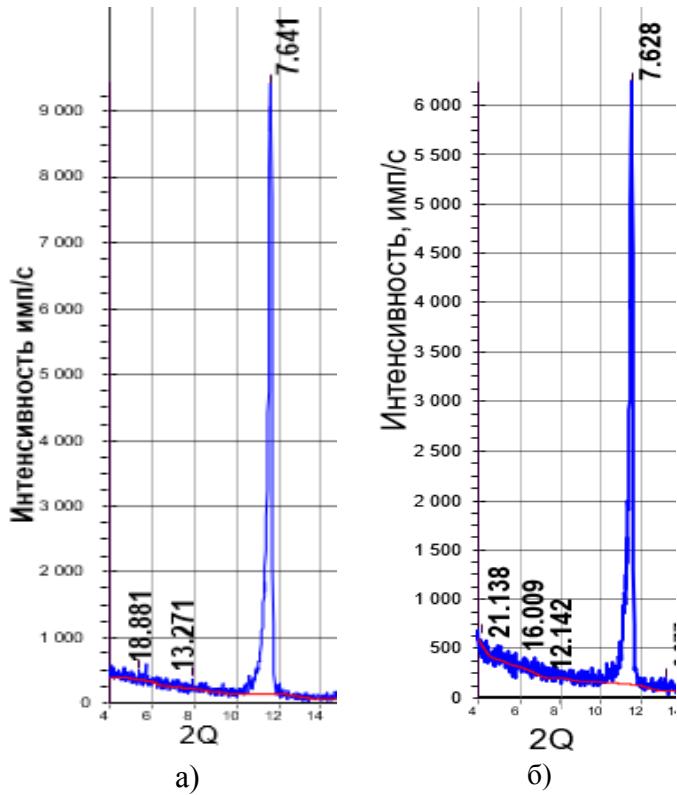


Рисунок 4 - Дифрактограмма РФА гипса (а - без воздействия СВЧ - поля на водную дисперсию, б - с СВЧ - обработкой воды 2,7 кДж/моль энергии)

количества дифракционных максимумов и численных расстояний для данных гипсовых образцов свидетельствовали не только об их изменениях, но и об изменении полуширины и интенсивности дифракционных линий и углов дифракции. По результатам рентгенофазового анализа

ся, и значит, это должно отразиться на плотности и пористости образцов, и, как следствие на их прочности.

Проведены исследования кристаллов методом рентгенофазового анализа (РФА). Результаты представлены на рисунке 4. Из представленных рентгенограмм видно, что расположение пиков, характерных для $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, изменилось. Относительная интенсивность (J_0/J) пиков на рентгенограммах кристаллов гипса, полученного путем затворенного активированной СВЧ - облучением водой, отличалась от результатов рентгенограммы образца без СВЧ - обработки. Данное обстоятельство свидетельствовало о том, что СВЧ - обработка воды затворения влияла на процесс кристаллизации дигидрата сульфата кальция.

Так дифракционный максимум $d=7,641\text{\AA}$ ($J=100\%$) для образца без СВЧ - обработки водной дисперсии сместился до $d=7,628\text{\AA}$ ($J=100\%$) для образца с СВЧ - обработкой водной дисперсии. Аналогичная картина наблюдалась и с другими дифракционными максимумами. Сравнение

(РФА) определены индексы Миллера и рассчитаны параметры кристаллической решетки сульфата кальция, определена рентгеновская плотность гипсовых образцов (таблица 3).

Таблица 3 - Параметры кристаллической решетки дигидрата сульфата кальция (моноклинная сингония) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

| Показатель кристаллической решетки | Параметры кристаллической решетки без обработки воды СВЧ - полем | Параметры кристаллической решетки после СВЧ*-обработки воды |
|--|--|---|
| $a, \text{\AA}$ | 5,680 | 5,689 |
| $b, \text{\AA}$ | 15,283 | 15,257 |
| $c, \text{\AA}$ | 6,544 | 6,536 |
| $V, \text{\AA}^3$ | 499,515 | 498,843 |
| $\rho_{\text{ренг}}, \text{г}/\text{см}^3$ | 2,309 | 2,328 |
| $\rho_{\text{ист}}, \text{г}/\text{см}^3$ | 2,651 | 2,684 |

* 2,7 кДж/моль

дифракционных максимумов на дифрактограммах РФА. Так для дифракционного максимума с $d_{7,6415} \text{\AA}$ ($J=100\%$) полуширина ($L/2$) составила 0,1448 для контрольного образца гипса, и 0,1576 ($J=100\%$) после обработки СВЧ - полем воды затворения.

Методом РЭМ установлено, что СВЧ - обработка дистиллированной воды влияет не только на процесс гидратации и твердения полугидрата сульфата кальция, но и на морфологию (размер, внешний вид) кристаллов гипса (рисунок 5).

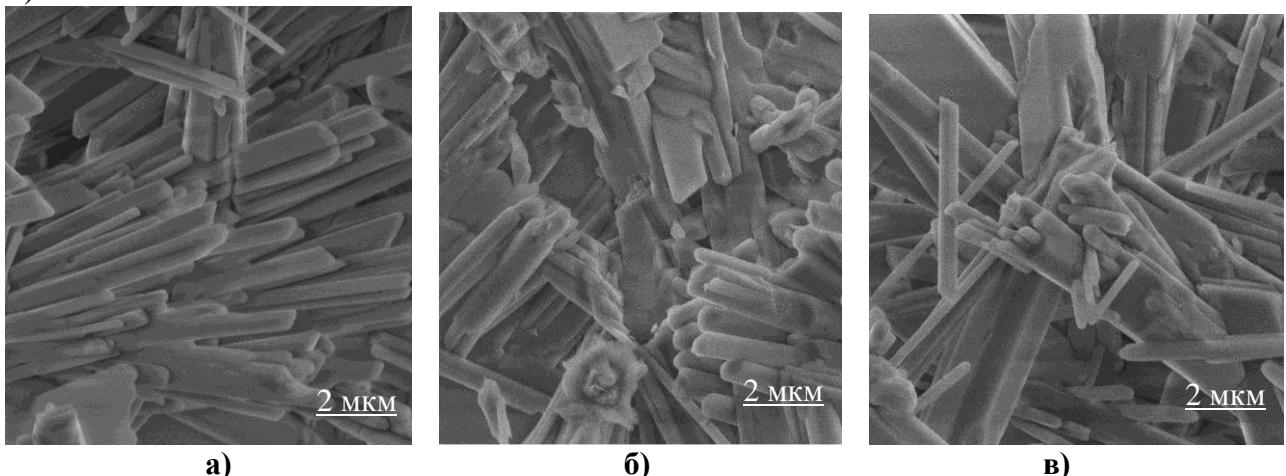


Рисунок 5 - Микроструктура гипсового камня: а) с использованием необработанной СВЧ - полем воды, б) с использованием СВЧ - обработки воды затворения с удельной энергией 2,7 кДж/моль, в) с использованием СВЧ - обработки воды затворения с удельной энергией 3,6 кДж/моль

В результате СВЧ - обработки (2,7 кДж/моль) воды, используемой в качестве жидкости затворения полугидрата сульфата кальция, произошло сжатие кристаллической решетки гипса - дигидрата сульфата кальция, на 0,15%, что по атомным масштабам величина достаточно значительная.

Анализ рентгенометрических характеристик свидетельствует о том, что СВЧ - обработка водной дисперсии $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ привела к увеличению полуширины дифракционных максимумов на дифрактограммах РФА. Так для дифракционного максимума с $d_{7,6415} \text{\AA}$ ($J=100\%$) полуширина ($L/2$) составила 0,1448 для контрольного образца гипса, и 0,1576 ($J=100\%$) после обработки СВЧ - полем воды затворения.

Из рисунка 5 следует, что СВЧ - активация (0,9-3,6 кДж/моль) воды затворения для полугидрата сульфата кальция, привела к уменьшению размеров кристалла гипса (что подтверждалось и лазерной седиментацией частиц сульфата кальция в спиртовом растворе). Кристаллы гипса приобрели более вытянутую форму с ориентацией в пространстве гипсового камня.

Уменьшение размера кристаллов привело к увеличению площади контактов между ними и способствовало повышению прочностных характеристик гипсового камня (таблица 2). Проведен лазерный анализ гипсовых образцов и определена их удельная поверхность.

Средний размер частиц дигидрата сульфата кальция в образцах контрольном (без СВЧ - обработки воды) и исследуемом (с использованием СВЧ - обработки воды) составил 2,72 мкм. Диапазон разброса размеров частиц гипса для обоих образцов составил 0,09-35,62 мкм.

СВЧ - обработка воды затворения полугидрата сульфата кальция способствовала возрастанию частиц гипса повышенной дисперсности в области 0,09-0,24 мкм в среднем на 5%, что отразилось на возрастании удельной поверхности (рисунок 6).



Рисунок 6 - Схема изменения габитуса кристаллов гипса

Плотность дислокаций (суммарная длина дислокаций, приходящаяся на единицу объема кристалла) в минерале можно определить по уширению (β) рентгеновских линий в спектрах РФА, обусловленных микродеформацией кристаллической решетки. При этом плотность дислокаций ρ пропорциональна квадрату величины уширения.

Плотность дислокаций кристаллической решетки дигидрата сульфата кальция рассчитана и составила $\rho=1,8399 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ (без СВЧ - обработки воды) и $\rho=1,8403 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ (после СВЧ - обработки воды) соответственно.

С помощью термического метода анализа с применением дифференциально - сканирующей калориметрии установлено, что характер термограмм для образцов сульфата кальция идентичен. В температурном интервале 100-200 °C наблюдался интенсивный эндотермический эффект с максимальными эффектами при температурах 146,0 (145,5) °C и 161,7 °C, вызванных процессами дегидратации кристаллогидратов, соответственно $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Обращает внимание повышение максимальной температуры экзотермического эффекта по графику ДТА от 363,6 °С (контрольный образец) до 365,2 °С (образец, с активированной СВЧ - полем водой затворения). Данный термический эффект вызван инверсией CaSO₄ (превращением растворимого ангидрита в нерастворимый ангидрит).

По данным термического анализа изменение массы контрольного образца составило 17,54%, а для исследуемого - 17,56%, потеря массы увеличилась на 0,02%. Это связано с формированием более плотной кристаллической структуры гипса после СВЧ - обработки воды затворения.

Экзотермический эффект на кривых ДТА сместился в высокотемпературную область на 1,6 °С (от 363,6 °С до 365,2 °С) по сравнению с контрольным образцом, в следствии СВЧ - обработки водной дисперсии полугидрата сульфата кальция с удельной энергией 2,7 кДж/моль.

Данный факт связан с формированием более плотной кристаллической структуры ангидрита в результате предварительной СВЧ - обработки воды, используемой в качестве жидкости затворения полугидрата сульфата кальция.

В пятой главе предложен способ СВЧ - модификации кварцевого заполнителя. В качестве модификатора выбрана добавка щелочных стоков производства капролактама на основе дикарбоновых кислот (ЩСПК). Добавка являлась не только регулятором схватывания и твердения, но и использовалась в качестве пластификатора. Схема установки для обработки кварцевого заполнителя представлена на рисунке 7. Модификация кварцевого песка осуществлялась в процентном диапазоне от 0,001% до 0,1% водной дисперсии. Модифицированный кварцевый песок 10% влажности подвергался СВЧ – обработке в микроволновой печи Samsung CE101R с частотой 2,45 ГГц и мощностью 900 Вт до полного высушивания, количество поглощенной СВЧ - энергии составляло 200-800 кДж/кг. Нагрев

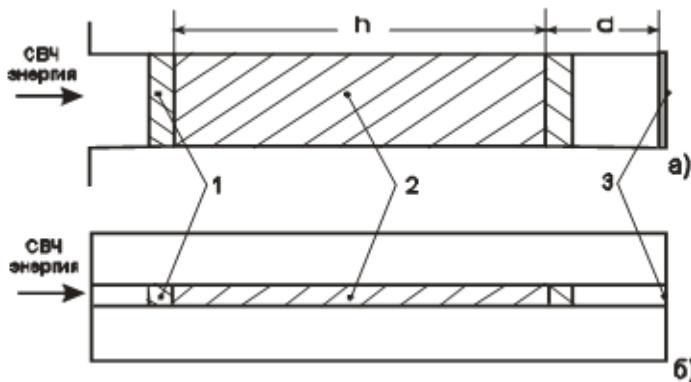


Рисунок 7 - Ячейка с кварцевым песком:
вид сбоку (а), вид сверху (б)

1 - пенополистирольные вкладыши,
2 - кварцевый песок, 3 - отражающий экран

СВЧ - излучением отличается высокой скоростью и большой эффективностью. Это обусловлено тем, что в случае воздействия микроволн на влажную песчаную массу, нагрев происходит изнутри одновременно по всему ее объему за счет эффекта диэлектрических потерь. Очевидно, что вследствие такого воздействия на поверхности кварцевого песка должны формироваться нанослои одинаковой толщины. Таким запатентованным способом удалось увеличить полезную мощность слоем кварцевого песка СВЧ - энергии на 25%, что значи-

тельно ускорило процесс сушки заполнителя и позволило снизить энергоемкость в 4 раза. Методом электросопротивления исследован процесс гидратации гипсово-кварцевых композиций. Выявлено оптимальное содержание модификатора, соответствующее 0,01% водной дисперсии, способствующее получению гипсово-кварцевых композитов с улучшенными физико-механическими свойствами (таблица 4). Предел прочности при сжатии экспериментального образца составил 6,6 МПа, предел прочности при сжатии контрольного образца - 3,3 МПа.

Таблица 4 - Влияние модификатора (ЩСПК*) на физико-механические свойства гипсово-кварцевого композита

| № п/ п | Концен- трация до- бавки к водной дисперсии, % | Сроки схватывания t , мин | | Предел прочности при сжатии, МПа |
|--------------|---|-----------------------------------|-------|---|
| | | начало | конец | |
| 1 | - | 6 | 30 | 3,3 |
| 2 | 0,001 | 20 | 40 | 5,3 |
| 3 | 0,01 | 5 | 28 | 6,6 |
| 4 | 0,1 | 30 | 58 | 5,9 |

* ЩСПК - добавка щелочных стоков производства капролактама на основе дикарбоновых кислот

Таблица 5 - Параметры кристаллической решётки сульфата кальция (моноклинная сингония) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

| Показатель решетки | Контрольный образец | Образец после СВЧ - обработки |
|-------------------------------|---------------------|-------------------------------|
| $a, \text{\AA}$ | 5, 68 | 6,29 |
| $b, \text{\AA}$ | 15,20 | 15,21 |
| $c, \text{\AA}$ | 6,52 | 5,68 |
| $V, \text{\AA}^3$ | 495,15 | 477,19 |
| $\rho_{\text{рент., Г/см}^3}$ | 2,309 | 2,320 |

Увеличение прочности образцов с модифицированным кварцевым заполнителем (0,01%), по сравнению с контрольным образцом при практически одинаковой интенсивности протекающих в них конденсационно-кристаллизационных процессов, связано с формированием мелко-кристаллической структуры. Выявлено оптимальное процентное содержание модифицирующей добавки и проведен сравнительный анализ для данных образцов, с использованием воздействия СВЧ - поля и без него на модифицированный кварцевый заполнитель (таблица 5). В результате СВЧ - обработки модифицированного заполнителя, и, использование его для приготовления гипсово-кварцевых композитов, произошло сжатие кристаллической решетки готового продукта - дигидрата сульфата кальция на 3,76%, а это величина значительная. Увеличилась площадь контакта между поверхностями, что привело к повышению прочностных характеристик гипсово-кварцевых композитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования

- Развиты теоретические представления о взаимодействии СВЧ - энергии частоты 2450 МГц с водой и гипсовым вяжущим. Установлено, что результатом действия электромагнитного поля СВЧ на гипсовые вяжущие вещества

является интенсификация протекающих в них процессов гидратации и твердения. Интенсификация осуществлялась путем активации компонентов гипсовых или гипсово-песчаных систем. Показано, что управлять свойствами композиций и процессами, в них происходящими, возможно изменением удельной СВЧ - энергии в интервале 0,9-3,6 кДж/моль на водную дисперсию.

2. Предложена методика СВЧ - активации дистиллированной воды. СВЧ-обработка влияет на физико-химические показатели воды: изменяется рН - фактор дистиллированной воды в широком кислотно-щелочном интервале; удельная электропроводность; динамическая вязкость; диэлектрическая проницаемость и оптическая плотность при различном значении поглощенной СВЧ-энергии (0,9-3,6 кДж/моль). Доказано, что это является главным механизмом повышения энергетики воды.
3. Показана возможность повышения гидравлической активности твердения гипсовых систем путем затворения их СВЧ активированной водой с поглощенной энергией 2,7 кДж/моль.
4. Разработана технология воздействия СВЧ - излучения с поглощённой энергией 0,9-3,6 кДж/моль воды затворения на регулирование процесса гидратации полугидрата сульфата кальция. Методом дифференцирования получены кривые, на которых выделены четыре стадии твердения гипсового вяжущего: растворение, коллоидация, коагуляция и кристаллизация.
5. В результате СВЧ - активации воды затворения для гипсовых вяжущих установлено увеличение прочностных характеристик готовых образцов.
6. При воздействии СВЧ с поглощенной энергией 2,7 кДж/моль, на воду затворения, изменяются структурные параметры кристаллической решетки кристалла гипса - происходит сжатие его кристаллической решетки на 0,15%. Методом РФА доказано изменение межплоскостных расстояний, полуширины и интенсивности дифракционных линий, углов дифракции.
7. Установлено, что СВЧ - обработка водной дисперсии для полугидрата сульфата кальция способствует возрастанию частиц гипса повышенной дисперсности в области 0,09-0,24 мкм в среднем на 5%, что и отразилось на возрастании удельной поверхности. СВЧ - обработка воды влияла на процесс твердения, морфологию (размер, форму и внешний вид) кристаллов гипса.
8. Предложен способ СВЧ - модификации кварцевого заполнителя. В качестве модifikатора рекомендована добавка щелочных стоков производства капролактама на основе дикарбоновых кислот (ЩСПК) в количестве 0,01% водного раствора, в результате появляется возможность дополнительного увеличения механической прочности.
9. Проведенные экспериментальные исследования позволили сформулировать основные предложения к технологическим процессам производства гипсовых и композиционных материалов на их основе, подтвердили возможность использования СВЧ - обработки для интенсификации производ-

ственных процессов и регулирования процессов гидратации и структурообразования гипсовых и композиционных материалов на их основе.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Полученные теоретические и экспериментальные результаты целесообразно использовать при подготовке бакалавров и магистров по профилю 18.03.01 - «Химическая технология» и для предприятий, занимающихся переработкой гипсового сырья и изготовлением на его основе строительных и композиционных материалов.

При дальнейшей разработке темы рекомендуется изучить механизмы воздействия СВЧ - обработанной воды затворения в присутствии минерализаторов и ПАВ различного класса на процессы гидратации и структурообразования гипсовых и композиционных материалов на их основе.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. **Лаптева, С.Н.** СВЧ - обработка поверхностью-модифицированного кварцевого песка и ее влияние на твердение и прочность гипсопесчаных композиций / С.Н. Лаптева, В.И. Павленко, Ю.П. Гладких // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. - 2016. - № 12. - С. 152-154.
2. Павленко, В.И. Изучение процесса твердения гипсовых вяжущих, затворенных водой, активированной сверхвысокочастотным электромагнитным полем / В.И. Павленко, **С.Н. Лаптева** // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. - 2017. - Т. 60. - № 8. - С. 47-52.
3. Маслов, А.Ф. Измерение электрических характеристик диэлектриков с потерями в СВЧ - диапазоне / А.Ф. Маслов, В.А. Паненко, **С.Н. Куликова** // Известия РАН. Серия физическая. - 2006. - Т. 70. - № 9. - С. 1095-1096.
4. Павленко, В.И. Влияние СВЧ - облучения воды затворения на процессы кристаллизации двуводного гипса / В.И. Павленко, **С.Н. Лаптева**, В.Д. Барбанягрэ // Известия высших учебных заведений. Физика. - 2017. - Т. 60. - № 7. - С. 142-146.

В зарубежных изданиях, индексируемых в базе данных Scopus

5. Pavlenko, V.I. Effect of activated tempering water and filling aggregate surface on the hardening kinetics of gypsum blends / V.I. Pavlenko, Yu.P. Gladkikh, **S.N. Lapteva** // International Journal of Pharmacy & Technology. - 2016. - Vol. 8. - Issue 4. - P. 24760-24769.

В других изданиях

6. Маслов, А.Ф. К вопросу об уменьшении отражений электромагнитного поля от вещества в СВЧ энергетических установках / А.Ф. Маслов, Е.С. Рощупкин, **С.Н. Куликова** // Материалы Международной конференции ИРЭМВ. - Таганрог, 2005. - С. 153-155.

7. Маслов, А.Ф. О минимизации отраженной электромагнитной волны от слоя обрабатываемого вещества в промышленных СВЧ энергетических установках / А.Ф. Маслов, **С.Н. Куликова** // «Современные технологии в промышленности строительных материалов и стройиндустрии»: сборник докладов Международной научно-практической конференции. - Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2005. - Ч. 11. - С. 144-146.
8. Гладких, Ю.П. Кинетика твердения гипса на активированной СВЧ - излучением воде / Ю.П. Гладких, **С.Н. Куликова** // «Эффективные строительные конструкции: теория и практика»: Сборник докладов V Международной научно-технической конференции. - Пенза: Пензенский Госуниверситет архитектуры и строительства, 2006. - С. 256-258.
9. Маслов, А.Ф. Действие электромагнитных полей на пластичность и прочность материалов / А.Ф. Маслов, Ю.П. Гладких, **С.Н. Куликова** // Сборник трудов VII Международной конференции. - Воронеж, 2007. - С. 112-117.
10. Гладких, Ю.П. Влияние реагентно-микроволновой обработки поверхности кварцевого песка на твердение и прочность гипсопесчаных композиций / Ю.П. Гладких, А.И. Ильинская, **С.Н. Лаптева** // «Эффективные композиционные материалы»: сборник статей Международной научно-практической конференции. - Пенза, 2009. - С. 25-27.
11. Гладких, Ю.П. Получение наносистем и их влияние на твердение гипсопесчаных смесей / Ю.П. Гладких, **С.Н. Лаптева** // Технологии бетонов. - 2013. - № 6 (83). С. 42-43.
12. Гладких, Ю.П. Влияние модифицированного заполнителя на твердение и прочность гипсопесчаных композиций / Ю.П. Гладких, **С.Н. Лаптева** // 1-ая Международная научно-практическая конференция «Строительство: Тенденции и перспективы». - Курск, 2014. - С. 19-23.
13. **Лаптева, С.Н.** Минимизация отражений электромагнитной волны от слоя обрабатываемого вещества в промышленных СВЧ энергетических установках / С.Н. Лаптева // Международная научно-практическая конференция «Наукоемкие технологии и инновации». - Белгород, 2014. - С. 70-74.
14. **Лаптева, С.Н.** Методы определения электрических характеристик диэлектрических веществ / С.Н. Лаптева // Международный научный журнал «Инновационная наука». - 2015. - № 5. - С. 17-18. - ISSN 2410-6070.

Полученные объекты интеллектуальной собственности

15. Патент № 2302592 Российская Федерация, МПК F 26 B3 / 347. Способ СВЧ - обработки диэлектрических веществ / А.Ф. Маслов, **С.Н. Куликова**; заявитель и патентообладатель БГТУ им. В.Г. Шухова. - Опубл. 10.07.2007. Бюл. № 19. - 5 с.
16. Патент № 2570293 Российская Федерация, МПК F 26 B3 / 347. Способ СВЧ - обработки диэлектрических веществ (варианты) / **С.Н. Лаптева**; заявитель и патентообладатель БГТУ им. В.Г. Шухова. - Опубл. 10.11.2015. Бюл. № 34. - 7 с.

ЛАПТЕВА СВЕТЛАНА НИКОЛАЕВНА

ВОЗДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ
СВЕРХВЫСОКИХ ЧАСТОТ НА
ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ
ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ

Специальность 05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Подписано в печать 15.03.2018. Формат 60x84/16.

Усл. печ. л. 1.0. Тираж 100 экз. Заказ №

Отпечатано в Белгородском государственном
технологическом университете им. В.Г. Шухова
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46.