

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ДИСПЕРСНО-ЗЕРНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

© 2004 П.А. Головинский, Д.Ю. Золототрубов, Ю.С. Золототрубов, В.Т. Перцев

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

Поступила в редакцию 10.10.07

Проведено комплексное исследование формирования структуры дисперсно-зернистых материалов под воздействием электрического поля. Наблюдалось удаление капиллярной воды и переход ее в поровое пространство при воздействии электрической обработки. Развита теоретические представления об удалении воды из капилляров при возникновении газового разряда для растворов различных веществ.

### ВВЕДЕНИЕ

Межфазные границы представляют значительный интерес с точки зрения протекающих на них физико-химических процессов. Формирование структуры дисперсно-зернистых материалов во многом зависит от процессов вблизи поверхности твердого тела. Межфазные границы обладают избытком свободной энергии, что позволяет при относительно слабых внешних воздействиях получать большие изменения в строении и свойствах межфазных границ. К таким воздействиям можно отнести электрическую, электромагнитную и электроразрядную обработку, как сырьевых материалов, так и цементных паст, растворов и бетонных смесей. Это направление весьма многообещающее, так как управление процессами формирования структуры осуществляется на определяющем их ход и эффективность атомно-молекулярном уровне.

Следует признать, что ранее уже получены достаточно обнадеживающие результаты [1-4]. В тоже время нельзя не отметить плохую повторяемость получаемых на практике эффектов, а иногда и отрицательный их характер. Имеющая место неустойчивая управляемость процессами с помощью электрофизических воздействий проистекает от недостаточной изученности вызываемых ими явлений. В свою очередь недостаточная изученность связана, в определенной степени, с существенным несоответствием между теоретическими посылками, на которые опираются исследователи, и довольно грубыми методами экспериментирования, которые применяются на практике. Эти

методы опираются, чаще всего, на сугубо феноменологические представления, не затрагивающие микроуровень процессов. В результате окончательные выводы о природе процессов носят, как правило, недостаточно обоснованный характер.

Данная работа посвящена теоретическому обоснованию и экспериментальной реализации воздействия электрического поля на процессы формирования ранней структуры частично обводненных дисперсно-зернистых систем. Мы исходили из предположения о возможности получения плотной и прочной структуры дисперсно-зернистых систем за счет уменьшения толщины прослоек воды путем удаления ее из пленок и капилляров электрофизическими методами воздействия.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Известно, что реализация большинства способов электрофизической обработки дисперсно-зернистых систем связана с электрокинетическими явлениями, обусловленными наличием двойного электрического слоя на границе раздела твердая фаза – жидкость. В полностью обводненных двухфазных дисперсно-зернистых системах относительное перемещение воды определяется явлениями электроосмоса. Закономерности процессов удаления воды из дисперсно-зернистых систем этими методами достаточно хорошо изучены [5]. Менее исследованы процессы удаления воды из трехфазных дисперсных систем, формирующихся при удалении части воды и характеризующихся образованием капиллярно-пленочной влаги.

Обсудим основные аспекты воздействия электрического поля на воду в капиллярах. Электричес-

кое поле воздействует на молекулы воды, обладающие дипольным моментом

$$\mathbf{p} = q\mathbf{l}, \quad (1)$$

где  $q$  – заряд диполя,  $l$  – расстояние между центрами тяжести положительного и отрицательного зарядов. Для молекул воды  $p = 6,2 \cdot 10^{-30}$  Кл·м.

Если поле неоднородное, то молекула перемещается в сторону увеличения напряженности поля под действием силы:

$$\mathbf{F} = (\mathbf{p}\nabla)\mathbf{E}. \quad (2)$$

В электрическом поле также действует кулоновская сила, способная перемещать свободные, положительно заряженные частицы к отрицательному электроду, а отрицательные – к положительному электроду

$$\mathbf{F}_q = q\mathbf{E}. \quad (3)$$

Разветвленная система капилляров в трехфазной дисперсной системе сильно искажает структуру электрического поля, вызывая появление значительной локальной неоднородности поля, особенно вблизи концов капилляров. Здесь напряженность поля может достигать значений, заметно превышающих пробойную напряженность. Как показывает эксперимент с одиночными капиллярами, электрическое поле, при отсутствии газового разряда, не вызывает ни смещения столба воды в капилляре, чему противодействует сила трения воды о стенки капилляра, ни уменьшения длины столба воды за счет отрыва молекул с поверхности мениска. Для отрыва молекулы воды с поверхности мениска необходимо совершить работу против сил поверхностного натяжения, превышающую поверхностную энергию молекулы:

$$W_{\text{пов}} = \sigma S_{\text{пов}}, \quad (4)$$

где  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения,  $S_{\text{пов}}$  – площадь поверхности молекулы воды. Для дистиллированной воды коэффициент поверхностного натяжения  $= 73 \cdot 10^{-3}$  Н/м, эффективный диаметр молекулы воды –  $d = 3 \cdot 10^{-10}$  м. Тогда поверхностная энергия, приходящаяся на одну молекулу воды:  $W_{\text{пов}} \approx 2 \cdot 10^{-20}$  Дж. Известно [6], что электролитическая диссоциация обеспечивает не только образование заряженных ионов в растворах, но и снижение их поверхностного натяжения вследствие ослабления связей между молекулами воды. Для растворов, используемых в работе, значения поверхностной энергии молекулы уменьшались в пределах одного порядка величины. Кулоновская сила, действующая на ионы при отрыве их с поверхности воды, совершает работу по перемеще-

нию иона на расстояние  $d$ , равное эффективному диаметру молекулы воды:

$$A_q = qEd. \quad (5)$$

Работа кулоновской силы при  $q=e=1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл составляет величину  $A_q \leq 10^{-22}$  Дж, что недостаточно для прямого отрыва иона с поверхности воды. В эксперименте перенос массы воды под действием электрического поля в сторону положительного электрода начинается при возникновении газового разряда между электродами и концами капилляра. Газовый разряд способствует отрыву молекул воды с поверхности мениска и переносу ее к положительному электроду. Среднее значение энергии иона в плазме (если масса иона примерно равна массе молекулы) [7]:

$$\langle W_i \rangle \approx qE \langle \lambda \rangle \quad (6)$$

где  $\langle \lambda \rangle$  – средняя длина свободного пробега ионов в плазме:  $\langle \lambda \rangle \approx 10^{-7}$  м. Для однозарядного иона в электрическом поле значение энергии  $W_i \approx 5 \cdot 10^{-20}$  Дж. Сравнивая полученную величину энергии иона в плазме с поверхностной энергией, приходящуюся на одну молекулу воды, мы видим, что при соударении ионов с поверхностью мениска их энергии достаточно для увеличения эффективной температуры поверхностного слоя до критического состояния, и переходу воды в насыщенный пар, для которого коэффициент поверхностного натяжения равен нулю. В то же время, электронейтральные молекулы воды, обладающие только дипольным моментом, не могут покинуть область локальной неоднородности электрического поля с высокой напряженностью. Для объяснения переноса массы воды к положительному электроду мы предлагаем два возможных механизма такого переноса.

1. Молекулы воды захватывают свободные электроны из плазмы, становясь в целом электроотрицательными, а затем под действием кулоновской силы перемещаются к положительному электроду. Такой вариант наиболее вероятен для дистиллированной воды.

2. Отрицательные ионы, находящиеся в воде, способны захватывать молекулы воды, образовывать кластеры, и под действием кулоновских сил перемещать их к положительному электроду. Этот механизм, по видимому, реализуется при использовании растворов, на что указывает резкое увеличение скорости выхода воды из капилляров (рис.2,3). Отсутствие переноса массы воды со стороны отрицательного электрода можно объяснить

тем, что энергии электронов газоразрядной плазмы при соударении с мениском недостаточно для перевода поверхностного слоя воды в критическое состояние, а положительные ионы, содержащиеся в растворе, нейтрализуются при захвате свободных электронов плазмы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Нами проведены экспериментальные исследования взаимодействия электрического поля с системой “кварцевый песок – вода”, в которых В/Т-отношение варьировалось в интервале от 0 до 0,15. Кварцевый песок размалывался в шаровой мельнице; его удельная поверхность составляла 200 м<sup>2</sup>/кг. Электрическое поле создавалось с помощью плоского или цилиндрического конденсаторов, которые подключались к электроразрядной установке, позволяющей изменять постоянное напряжение на электродах в интервале от 0 до 25 кВ. Герметичная диэлектрическая форма с системой “кварцевый песок – вода” помещалась между электродами плоского конденсатора. Время обработки составляло 3...5 минут.

После обработки электрическим полем напряженностью  $E \approx 10^6$  В/м наблюдается перераспределение капиллярно-пленочной воды в объеме системы. На рис. 1 показаны снимки со стороны положительного электрода поверхности системы “кварцевый песок – вода” с В/Т-отношением 0,1 до обработки, после обработки и через 5, 15 минут. Изображения получены с помощью сканера и дают десятикратное увеличение. Происходит перемещение влаги в направлении положительного электрода (рис. 1а,б). Эффект стабильно повторяется при изменении полярности электродов и ориентации электродов в пространстве. После прекращения электрообработки наблюдается релаксационный процесс обратного перераспределения воды в системе (рис. 1в,г). Через 15 минут после воздействия вода практически полностью заполняет “осушенные” капилляры и структура системы восстанавливается.

Эффект структурных изменений при обработке электрическим полем зависит от влажности системы “кварцевый песок – вода”. В области преобладания пленочных сил, для исследуемых систем при В/Т до 0,05 [8], эффект воздействия электрического поля менее значим, чем в области преимущественного действия капиллярных сил при больших В/Т – отношениях.

Для понимания механизма наблюдаемых явле-

ний при взаимодействии электрического поля и капиллярной воды в дисперсной системе, мы исследовали влияние поля на модельные системы – одиночные капилляры с диаметрами от 0,05 мм до 0,5 мм и длиной 12-13 мм. Капилляры помещались в электрическое поле цилиндрического конденсатора вдоль силовых линий. При напряжении на обкладках конденсатора  $U=12$  кВ не происходил искровой пробой воздушного зазора между обкладками конденсатора. Наблюдался только коронный разряд. Внесение в электрическое поле стеклянного капилляра заполненного водой приводило к возникновению искрового газового разряда между электродами и менисками в капилляре.

Наличие электрической проводимости у воды приводило к перераспределению электрического потенциала вдоль капилляра, вследствие чего в зазорах между электродами и менисками напряженность поля превышала пробойную. При нормальных условиях  $p=10^5$  Па,  $t=20^\circ\text{C}$  в однородном поле для воздуха пробойная напряженность составляет  $E_{пр}=(3-4) \cdot 10^6$  В/м в зависимости от расстояния между электродами.

Если использовалась дистиллированная вода, то при увеличении напряжения на обкладках конденсатора от 0 до 10 кВ газовый разряд не возникал, и электрическое поле не вызывало видимых изменений количества воды в капилляре. Отсутствовали как осмотический перенос воды в сторону отрицательного электрода, так и втягивание поляризованного столба жидкости в электрическое поле в силу его неоднородности. Силовое воздействие неоднородного электрического поля на диполь, в качестве которого мы можем рассматривать столб воды в капилляре, компенсируется силой трения воды о стенки капилляра. При достижении напряжения  $U=10$  кВ между электродами конденсатора и концами капилляра (менисками) вспыхивал газовый разряд. Величина этого напряжения зависела от диаметра капилляра, температуры и влажности окружающей среды. Возникший разряд приводил к “выжиганию” воды в капилляре со стороны положительного электрода при любой полярности внутреннего и внешнего электродов конденсатора. Отметим, что механизм перемещения молекул воды к положительному электроду не связан с неоднородностью электрического поля, так как при изменении полярности электродов у конденсатора, уменьшение длины

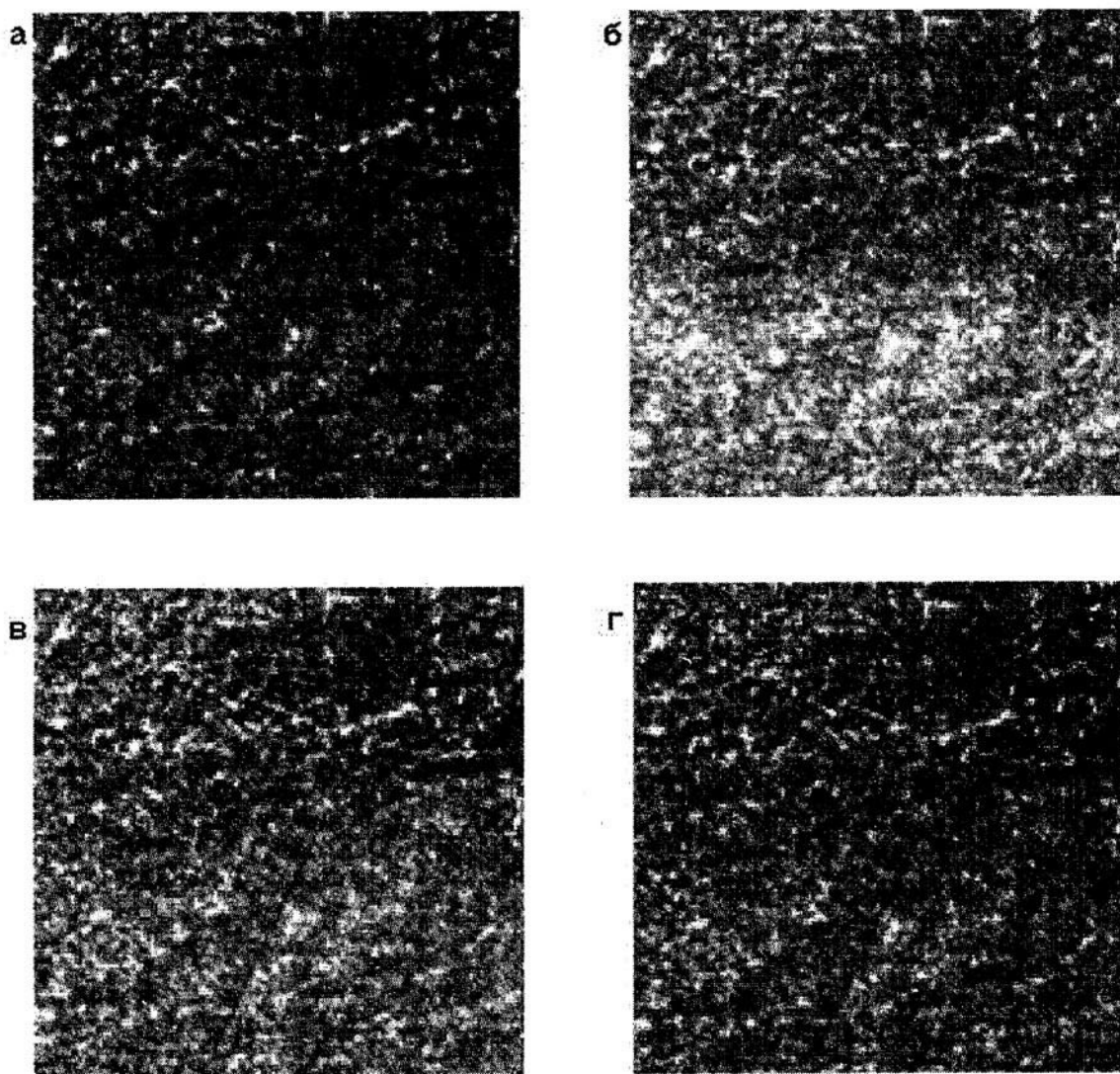


Рис.1. Структура системы “кварцевый песок – вода” с  $V/T=0,1$  а) до обработки; б) после обработки; в) через 5 минут после обработки; г) через 15 минут после обработки.

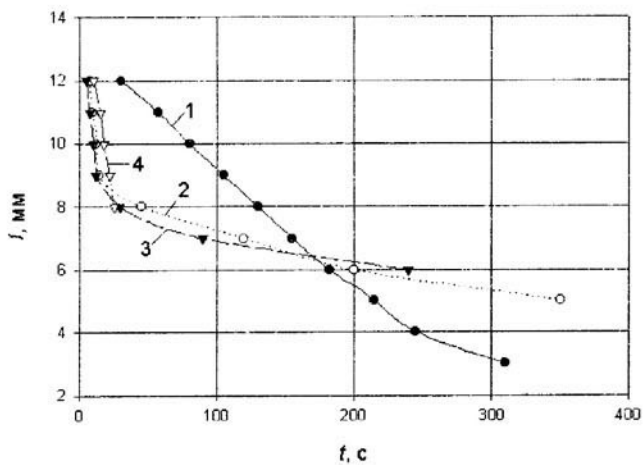


Рис.2. Зависимость изменения длины водяного столба в капилляре от времени электрической обработки для различных концентраций раствора NaCl.

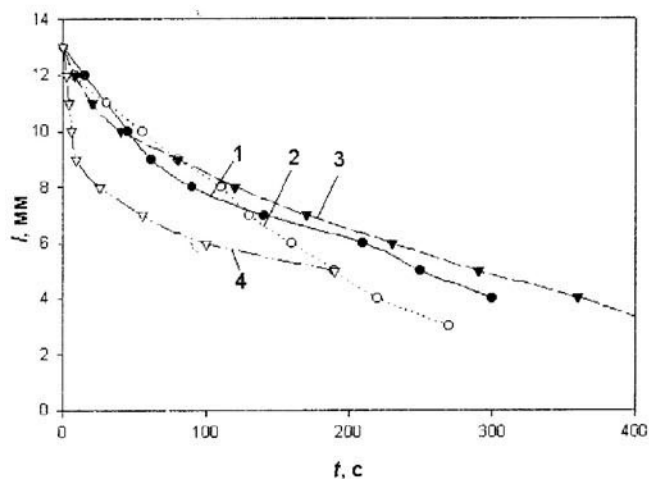


Рис.3. Зависимость изменения длины водяного столба в капилляре от времени электрической обработки для различных концентраций раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

столба жидкости в капилляре вновь происходит со стороны положительного электрода.

На электрические явления, протекающие в капиллярах, оказывают влияние не только параметры электрического поля, но и свойства жидкой фазы. Нами было изучено влияние электрического поля на процессы в растворах электролитов различных концентраций, протекающие в капиллярах. На рис.2 представлены зависимости изменения длины столба жидкой фазы для растворов с различной концентрацией  $NaCl$  – от 5 до 15 кг/м<sup>3</sup> от времени обработки электрическим полем. Кривая, построенная для дистиллированной воды, представляет собой практически линейную функцию, за исключением начального (до 15 с) и конечного (более 250 с) этапов. Средняя скорость уменьшения длины водяного столба –  $v=3,5 \cdot 10^{-5}$  м/с. Если капилляры заполнялись электролитом, то минимальное напряжение для начала газового разряда снижалось с ростом концентрации электролита. Сравнение экспериментальных кривых показывает, что на первом этапе кривые для всех растворов практически совпадают, скорость “выжигания” увеличивается в 2-3 раза в первой трети водяного столба в капилляре. Далее скорость уменьшается таким образом, что в средней выравнивается с аналогичной скоростью для дистиллированной воды. Для раствора с концентрацией  $NaCl$  10 кг/м<sup>3</sup> при остаточной длине столба 6 мм наступает его электропробой. Разряд быстро высушивает капилляр и гаснет. Для раствора с кон-

центрацией  $NaCl$  15 кг/м<sup>3</sup> электропробой наступает при остаточной длине столба 8 мм.

Подобные зависимости наблюдаются и в растворах  $Ca(OH)_2$  (рис.3). Показатель  $pH$  растворов  $Ca(OH)_2$  варьировался в диапазоне от 9 до 13. Выбор таких значений показателя  $pH$  растворов основывался на том, что в цементно-водных системах он изменяется в диапазонах значений от 11 до 13. Отмечается резкое отличие хода кривой для насыщенного раствора ( $pH=13$ ) от кривых для других концентраций вещества. Удаление воды из капилляра происходит с гораздо большей скоростью для раствора с  $pH=13$ . Быстрое удаление воды связано, вероятно, с увеличением числа ионов в растворе  $Ca(OH)_2$ . Характер изменения скорости “выжигания” насыщенного раствора  $Ca(OH)_2$  сопоставим с зависимостями для растворов  $NaCl$ .

Установлено, что для капилляров различных диаметров средняя скорость изменения длины столба воды практически одинакова (рис.4). Этот эффект объясняется изменением количества испаряющихся молекул воды пропорционально площади мениска или квадрату диаметра капилляра.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для удаления воды из дисперсно-зернистой системы целесообразно использовать электрическое поле с напряженностью, достаточной для возникновения электрического разряда между капиллярами независимо от дисперсности твердой фазы. Проведенное исследование позволило подробно рассмотреть механизм удаления воды из капилляров. Установлено, что удаление воды из трехфазной системы происходит со стороны положительного электрода. Теоретические представления, подтвержденные результатами экспериментов на обводненных дисперсных системах, показывают возможность образования плотных структур дисперсно-зернистых материалов при их формовании под дополнительным воздействием электрического поля.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абалакин В.А., Булат А.Д. // Научно-практические вопросы структурообразования бетона в электрическом поле. // Современные проблемы строительного материаловедения. // Международная конференция РААСН, Казань, 1996. С. 45-47.
2. Круглицкий Н.Н. // Физико-химическая механика дисперсных систем в сильных импульсных полях. Киев, “Наукова думка”, 1982. 154 с.

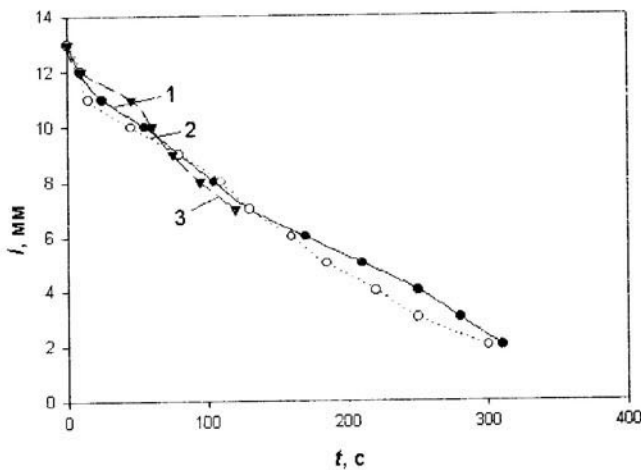


Рис.4. Зависимость изменения длины столба дистиллированной воды от времени электрической обработки для различных диаметров капилляров.

3. *Евдокимов В.А., Смирнов О.В., Юдина А.Ф.* // Активация составляющих бетонной смеси. // Технология возведения зданий и сооружений: межвузовский тематический сборник трудов // ЛИСИ, 1984. С.5-12.

4. *Петров К.В.* // Теоретические вопросы и результаты экспериментальных исследований электропроводной обработки строительных смесей. // Известия вузов. Строительство. 1996. №11. С.53-58.

5. *Фридрихсберг Д.А.* // Курс коллоидной химии. С-П. Химия. 1995. 400с.

6. *Духин С.С.* // Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. Киев. Наукова думка. 1975. 248с.

7. *Райзер Ю.П.* // Физика газового разряда. М. Наука. 1987. 590с.

8. *Перцев В.Т., Золототрубов Д.Ю., Шмитько Е.И.* // Исследование роли влажностного фактора и дисперсности твердой фазы при формировании структуры системы “кварцевый песок – вода” // Моделирование в материаловедении. Материалы 37 международного семинара. Одесса. 1998. С. 22-24.