

УДК 622.733:537.064.32

САФРОНОВ ВЛАДИМИР НИКОЛАЕВИЧ, канд. техн. наук, доцент,
v.n.safronov@mail.ru
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
634003, г. Томск, пл. Соляная, 2

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ АКТИВАЦИИ КЛИНКЕРНЫХ МИНЕРАЛОВ ЦЕМЕНТА ВЫСОКОВОЛЬТНЫМ КОРОННЫМ РАЗРЯДОМ

Приведены результаты исследований прочностных свойств твердеющих композиций из алитового и белитового теста при обработке их высоковольтным коронным разрядом. Оптимизация процессов высоковольтной обработки осуществлена как по временному фактору, так и технологическим параметрам активации твердеющего теста, приготовленного на основе клинкерных минералов. Установлена неоднозначная роль фактора предварительной выдержки теста из алита и белита при высоковольтной обработке коронным разрядом. Эффекты от высоковольтной активации теста на основе клинкерных минералов проявляются в более поздние сроки твердения. При твердении белитового камня проявляется более выраженный волновой характер изменения прочности от времени непрерывной активации при 270-суточном твердении.

Ключевые слова: алит; белит; высоковольтный разряд; корона; время выдержки; время обработки; активация; прочность.

VLADIMIR N. SAFRONOV, PhD, A/Professor,
v.n.safronov@mail.ru
Tomsk State University of Architecture and Building,
2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia

OPTIMIZATION OF CORONA DISCHARGE TREATMENT OF CEMENT MINERALS

The paper presents the research into strength properties of hardening alite and belite cement paste treated by high-voltage corona discharge. The treatment process is optimized by both the time factor and process conditions of hardening of mineral-based cement paste. It is shown that the preageing of alite and belite cement paste plays an ambiguous part in high-voltage corona discharge treatment. The results of these treatment can be observed during the age hardening of cement. Belite cement hardening is characterized by the more expressed wave-like behavior of strength depending upon the continuous corona discharge treatment during 270-day cement hardening.

Keywords: alite; belite; high-voltage corona discharge; ageing time; treatment time; activation; strength.

В настоящее время получена достижимость направленного регулирования процессами структурообразования твердеющих композиций при их обработке высоковольтными разрядами в условиях набора композициями прочности. При этом экспериментальным путем показаны как различия, так и идентичность в течение процессов структурообразования активированных твердеющих композиций в принятых при исследованиях трех типах высоковольтной обработки их коронным разрядом (дискретной, непрерывной, повторной) [1].

Электрические поля подразделяются на однородные, слабонеоднородные, резконеоднородные [2]. В неоднородном поле, в отличие от однородного, напряженность поля в различных точках промежутка разная по величине и/или по направлению. К типичным промежуткам с неоднородным полем относятся острие – острие, острие – плоскость, провод – земля и многие другие реальные промежутки.

На рис. 1 приведена зависимость напряженности поля от радиуса кривизны и расстояния между электродами типа острие – плоскость [3].

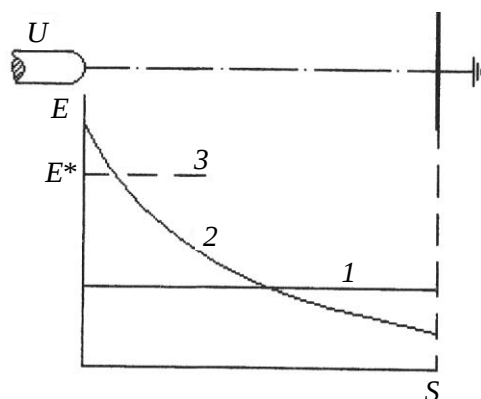


Рис. 1. Зависимость напряженности электрического поля от расстояния между электродами типа стержень – плоскость:
 1 – $E_{\text{ср}} = f(S)$; 2 – $E = f(S)$; 3 – E^* – возникновение самостоятельной формы разряда

Вблизи стержня имеется область с напряженностью, превышающей значение E^* , соответствующее возникновению самостоятельной формы разряда. Разряд локализуется в этой области, а вторичные лавины поддерживаются либо за счет фотоионизации из объекта газа, либо за счет фотоэффекта с катода. Такой разряд называется коронным разрядом в лавинной форме (лавиная корона). При увеличении напряжения выше напряжения зажигания короны, когда количество электронов в лавине возрастает до 10^7 – 10^8 , в промежутке возникает стример у электрода с повышенной напряженностью поля. Стример представляет собой светящийся слабоионизированный тонкий канал, который образуется в результате слияния электронных лавин и распространяется к электродам. Если в однородном поле возникший стример пересекает весь межэлектродный промежуток, то в резконеоднородном поле в зависимости от величины напряжения стример, пройдя некоторое расстояние, может остановиться, и заряды в плазме рекомбинируют. Этот процесс может повторяться. Явление, когда стримеры не достигают противоположного электрода, получило название коронного разряда в стримерной форме (стримерная корона) [Там же].

Коронный разряд возникает у электрода с малым радиусом кривизны и горит в виде светящегося ореола – «короны» (отсюда и название). Обязательным условием возникновения коронного разряда является значительная

неоднородность электрического поля, $K_n \geq 3$ (K_n – коэффициент неоднородности, который равен отношению максимальной напряженности к средней напряженности поля между электродами). Ионизационные процессы в коронном разряде происходят только вблизи электрода с малым радиусом кривизны, эту зону называют чехлом короны [3, 4].

В зависимости от полярности электрода различают отрицательную и положительную короны. За счет процессов ударной ионизации в чехле короны непрерывно создаются заряженные частицы обоих знаков. Частицы того же знака, что и коронирующий электрод, под действием электрического поля выходят из чехла короны во внешнюю область и постепенно перемещаются к противоположному электроду.

При постоянном напряжении различают два вида коронного разряда – униполярный и биполярный. Униполярный коронный разряд (униполярная корона) возникает в том случае, когда коронирующие электроды в промежутке имеют одинаковую полярность. При униполярной короне вся внешняя зона заполнена зарядами того же знака, что и коронирующий провод. Распределение зарядов в униполярной короне показано на рис. 2 [3].

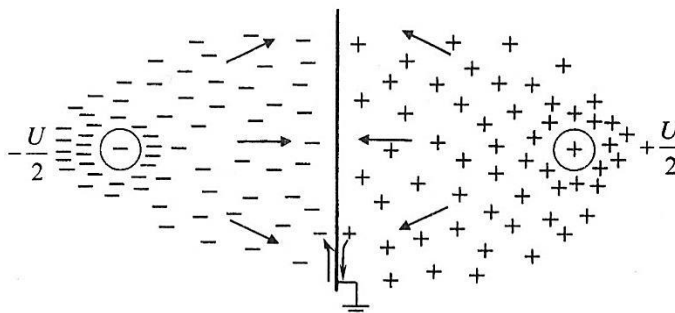


Рис. 2. Распределение заряда в униполярной короне

Биполярный коронный разряд (биполярная корона) возникает в том случае, когда коронирующие электроды имеют противоположную полярность. Распределение заряда в этом случае показано на рис. 3.

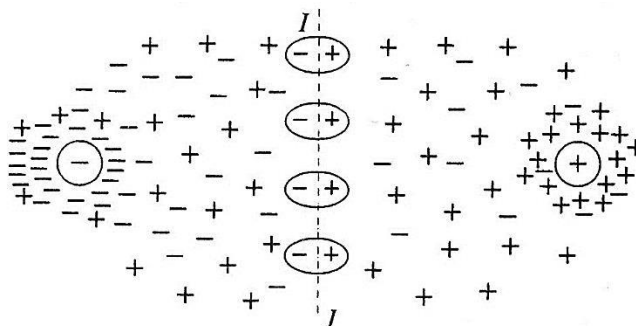


Рис. 3. Распределение заряда в биполярной короне

Во внешней зоне биполярной короны ионы разных знаков движутся навстречу друг другу. Если бы на границе нулевого потенциала (линия нулевого потенциала показана штрих-пунктиром на рис. 3) происходила полная рекомбинация ионов, биполярная корона состояла бы из двух не зависящих друг от друга униполярных коронных разрядов. В действительности на границе раздела происходит лишь частичная рекомбинация ионов, и значительная их часть проникает во внешнюю зону провода противоположной полярности. При этом уменьшается суммарный, объемный заряд этой зоны. Для того чтобы восстановить значение напряжения, обеспечивающее сохранение начальной напряженности поля на поверхности провода, ионизация в чехле короны должна возрасти, и из чехла короны должен выделяться дополнительный заряд для нейтрализации проникших зарядов [3].

Доминирующим фактором в технологии высоковольтной активации коронным разрядом твердеющих композиций, влияющим на процессы структурообразования, является временной фактор. Временной фактор, как обобщающий показатель, включает в себя в технологии высоковольтной активации как непосредственно длительность времени обработки и начало ее осуществления, так и их взаимосвязь в трех наиболее характерных областях набора твердеющей композицией пластической прочности. В этой связи углубленные исследования фундаментального характера по оптимизации процессов высоковольтной обработки сконцентрированы на оптимизации временного фактора при обработке как модельных объектов, так и более сложных твердеющих структур.

В исследованиях в качестве объектов обработки были приняты образцы алитового и белитового теста (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав принятых в исследованиях алита и белита

Наименование	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	св. CaO	ппп.
Алит	26,14	0,72	0,10	72,0	0,70	0,15
Белит	34,30	Следы	Следы	64,80	Нет	0,20

Высоковольтную обработку объектов исследования осуществляли в поле коронного разряда при отсутствии гальванической связи объекта с рабочими электродами. Методика подготовки образцов, их высоковольтная активация и устройство обработки приведено в работе [5]. Изменению подлежали временные параметры активации (время обработки и время выдержки до обработки, технологические режимы обработки, обусловленные геометрическими размерами рабочего электрода и его расстоянием до объекта активации).

На рис. 4 приведена кинетика набора прочности камня при различном времени высоковольтной активации алитового теста. Из рис. 4 видно, что структурообразование камня, при прочих равных условиях (постоянстве напряжения, диаметре коронирующего проводника, времени выдержки до активации), протекает более интенсивно с ростом времени обработки твердеющего теста во всем временном интервале твердения камня (кривые 3 и 4). Однако следует отметить, что ожидаемого увеличения прочности с ощутимым ростом времени обработки от 15 до 105 мин, т. е. в 7 раз, не по-

лучено. Так, при 28-суточном твердении превышение прочности при времени обработки 105 мин по сравнению с прочностью при времени обработки 15 мин составило 7,5 %. По всей видимости, на процессы структурообразования при высоковольтной обработке алитового теста существенное влияние оказывает фактор выдержки теста до высоковольтной обработки (в отмеченных выше обоих режимах обработки выдержка теста до активации равна 0), а не сам временной фактор длительности обработки в принятых условиях проведения экспериментов.

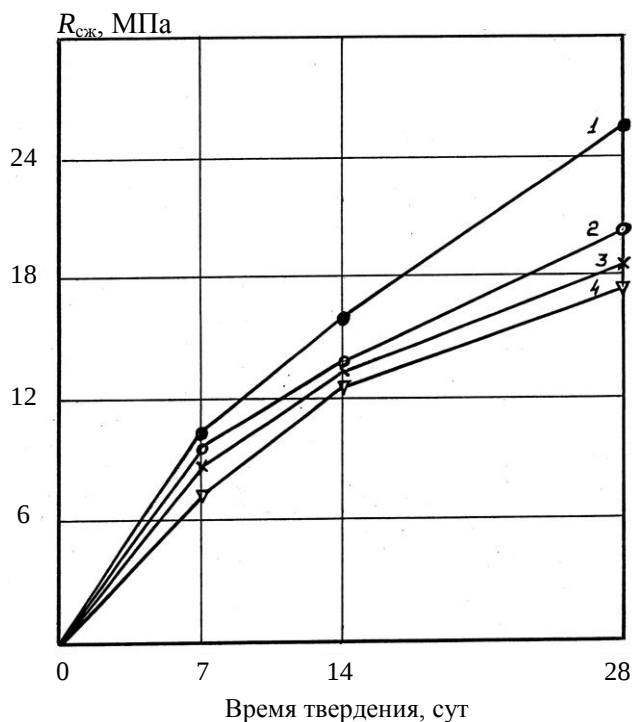


Рис. 4. Кинетика набора прочности камня при высоковольтной активации коронным разрядом алитового теста:

1 – И = 67 кв., $\varnothing = 1$ мм, $\Delta t_{\text{выд}} = 58$ мин, $t_{\text{обр}} = 5$ мин; 2 – И = 67 кв., $\varnothing = 5$ мм, $\Delta t_{\text{выд}} = 0$ мин, $t_{\text{обр}} = 30$ мин; 3 – И = 67 кв., $\varnothing = 1$ мм, $\Delta t_{\text{выд}} = 0$ мин, $t_{\text{обр}} = 105$ мин; 4 – И = 67 кв., $\varnothing = 1$ мм, $\Delta t_{\text{выд}} = 0$ мин, $t_{\text{обр}} = 15$ мин

Действительно, как видно из данных рис. 4 (кривая 1), даже при сокращении времени обработки до 5 мин, но при предварительной выдержке алитового теста до активации в течение 58 мин получено увеличение прочности камня как в ранние сроки твердения, так и в более поздние. Так, при 7-суточном твердении превышение прочности при предварительной выдержке составило 21 %, и при 28-суточном твердении это превышение равно 37,6 % по отношению к режиму с отсутствием выдержки и активацией в течение 105 мин. На изменение кинетики роста прочности алитового камня влияет диаметр коронирующего проводника. Как видно из рис. 4 (кривая 2), при практически равных прочих условиях увеличение диаметра коронирующего электрода от

1 до 5 мм привело к росту прочности камня (кривая 2 по сравнению с кривой 3 и 4). Подобное увеличение связывается с тем, что при малом диаметре рабочего (коронирующего) электрода процессы интенсивной ионизации воздуха протекают вблизи этого электрода и в большей части локализуются в нем. В то время как при большом диаметре ($\varnothing = 5$ мм) коронирующего электрода чехол коронного разряда продвигается в сторону заземленного электрода (в нашем случае к формочкам с твердеющим тестом), и твердеющее тесто оказывается в большой области электромагнитных воздействий от разряда, что и приводит к росту прочности.

На рис. 5 приведены полученные нами зависимости прочности камня в 28-суточном сроке твердения от времени непрерывной активации твердеющего алитового теста при обработке его с различным диаметром коронирующего электрода – 5 и 1 мм. Там же приведены значения прочности контрольной (неактивированной) серии алитовых образцов в эти же сроки твердения (линия 1).

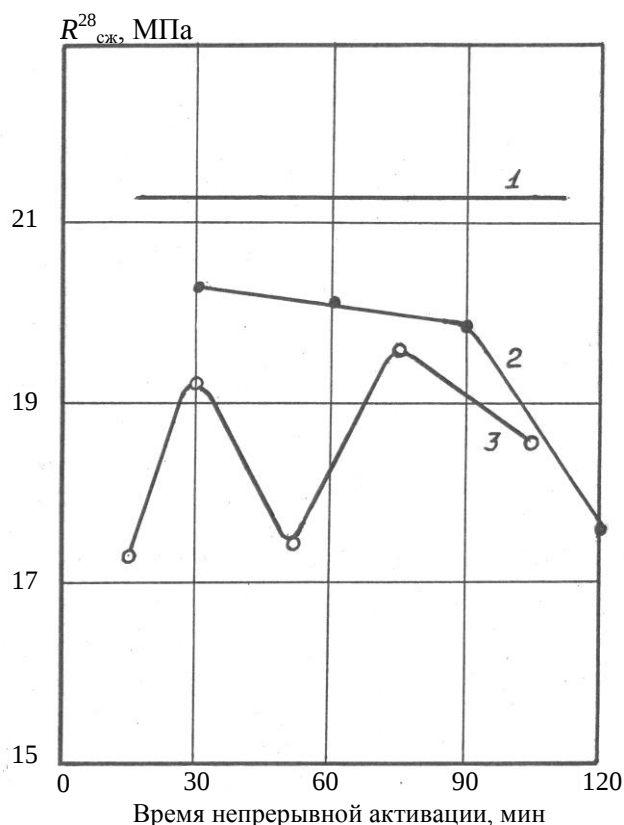


Рис. 5. Зависимость прочности камня от времени непрерывной активации алитового теста: 1 – контрольная серия образцов; 2 – высоковольтная активация при диаметре проводника $\varnothing = 5$ мм; 3 – то же, при $\varnothing = 1$ мм

Из приведенных данных (рис. 5) видно, что имеет место различный характер зависимостей изменения прочности алитового камня от времени непрерывной активации при диаметре рабочего коронирующего проводника

5 мм (рис. 5, кривая 2) и диаметре 1 мм (рис. 5, кривая 3). Так, осуществление высоковольтной непрерывной активации при диаметре проводника 5 мм в течение 90 мин практически не привело к заметному изменению в прочностных показателях алитового камня. Дальнейшее увеличение времени непрерывной активации в этих условиях (до 120 мин) привело к снижению прочности. Так, если при времени активации 90 мин прочность алитового камня составила 19,9 МПа, то при времени активации 120 мин прочность алитового камня снизилась до 17,6 МПа. Снижение прочности на 13 %, предположительно, объясняется разупрочнением сформировавшегося каркаса под действием электромагнитного воздействия коронного разряда.

При непрерывной высоковольтной активации коронным разрядом с диаметром рабочего электрода 1 мм зависимость прочности алитового камня в 28-суточном сроке твердения от времени обработки носит волновой характер, экстремальные значения точек которого увеличиваются с ростом времени активации (рис. 5, кривая 3). Проявление волнового характера изменения прочности алитового камня связывается как с более интенсивным течением процессов ионизации коронного разряда при малых диаметрах рабочего электрода (соответственно при больших радиусах кривизны коронирующего электрода), так и с волновым характером последствия от энергонагружения сильными электромагнитными полями, что широко известно в литературе [6]. Полученный волновой характер течения процессов структурообразования алитового камня при высоковольтной обработке теста достаточно хорошо подтверждает ранее установленную данную закономерность при активации портландцемента [7] и имеющиеся в литературе данные [8, 9]. Следует обратить внимание на меньшие значения прочности алитового камня для обоих случаев непрерывной высоковольтной активации коронным разрядом в условиях отсутствия выдержки теста до обработки по сравнению с прочностью контрольных образцов (рис. 5, линия 1). Факт подобного понижения прочности алитового теста можно объяснить при этих условиях высоковольтной активации теста тем, что (если принять во внимание существующее представление в литературе [7] о хорошей растворимости в воде $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и его быстрой кристаллизации) осуществление высоковольтной активации алитового теста от начала стадии растворения приводит к росту скорости образования кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Последнее, как известно [6–10], в свою очередь приводит к развитию более интенсивных процессов деструкции, а значит, к снижению прочности камня.

При принятой гипотезе объяснения полученных результатов следует ожидать более существенного превышения прочности белитового камня при активации белитового теста (системы с меньшим $\text{Ca}(\text{OH})_2$) по сравнению с контрольной серией и весьма слабое изменение прочности от времени непрерывной активации в относительно ранние сроки твердения. В то время как последствия от высоковольтной активации должны проявиться в более поздние сроки. Кроме того, исключение из режима высоковольтной активации стадии растворения даже при меньших временах обработки должно привести к росту прочности, и тем больше, чем меньше сказывается роль $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в формировании кристаллического каркаса.

Результаты экспериментальных исследований прочностных свойств белитового камня при высоковольтной обработке теста приведены в табл. 2.

Таблица 2

Прочность камня при различных временах высоковольтной непрерывной обработки белитового теста

Время непрерывной обработки белитового теста, мин	Прочность белитового камня (МПа) при различных сроках твердения, сут	
	28	270
30	14,0	25,6
75	12,9	27,8
120	13,9	28,1
150	13,9	29,9
180	13,6	26,8
Контрольные образцы	7,0	–

Как видно из данных табл. 2, при 28-суточном твердении активированных образцов их прочность превышает прочность контрольных образцов во всем временном интервале непрерывной высоковольтной активации в 1,84–2 раза. Увеличение времени активации до 180 мин не приводит к заметному росту прочности в относительно ранние сроки твердения (т. е. при 28 сут твердения). В поздние сроки при 270-суточном твердении белитового камня проявляется более выраженный волновой характер изменения прочности от времени непрерывной активации. Причем, в отличие от данных (рис. 2) по алитовому камню, при активации белитового теста волновой период (период колебаний) существенно выше, что достаточно удовлетворительно укладывается в рамки принятых выше гипотезы и положений.

Результаты экспериментальных исследований по изменению прочности алитового камня в различные сроки твердения при меньших временах высоковольтной активации алитового теста (дискретная в течение 5 мин) приведены в табл. 3.

Таблица 3

Прочность алитового камня при дискретной высоковольтной активации алитового теста

Условия обработки алитового теста	Прочность алитового камня (МПа) в различные сроки твердения, сут		
	7	14	28
В течение 5 мин при выдержке до обработки 0 мин	7,7	10,7	17,4
В течение 5 мин при выдержке 105 мин	6,4	11,5	24,0
Контрольные образцы (неактивированные)	7,1	12,7	21,3

Из данных табл. 3 видно, что при отсутствии предварительной выдержки алитового теста до высоковольтной активации прочность камня в 28 сут твер-

дения меньше прочности контрольных образцов. Прочность последних выше на 22,4 %. Исключение стадии растворения из высоковольтной активации и осуществление последней на 105 мин твердения алитового теста привело к росту прочности камня до 24,0 МПа против 21,3 МПа контрольных образцов.

Зависимость прочности камня в 28-суточном сроке твердения от времени предварительной выдержки алитового теста до высоковольтной дискретной активации в течение 5 мин приведена на рис. 6. Из данных (рис. 6) следует, что осуществление дискретной активации алитового теста в интервале его твердения 0–30 мин (т. е. на стадии растворения) прочность активированных образцов меньше прочности контрольных образцов. Дальнейшее увеличение времени выдержки алитового теста до активации привело к более существенному росту прочности, и при времени активации теста после 45 мин выдержки прочность активированных образцов выше прочности контрольных образцов. Обращает внимание на себя практическое постоянство прочности активированных образцов при дискретной обработке алитового теста с выдержкой 45 мин и более до 105 мин включительно. Изменения прочности лежат в интервале 1,9–6,6 %.

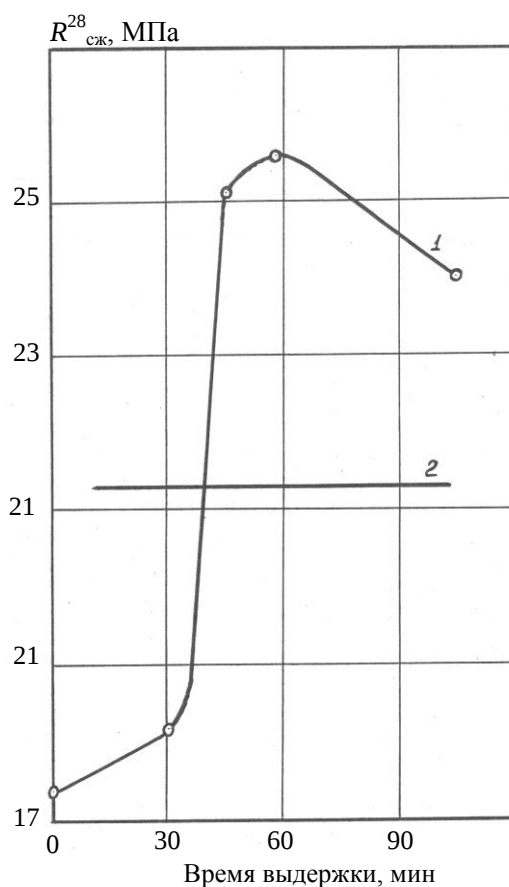


Рис. 6. Зависимость прочности камня от времени выдержки алитового теста при дискретной активации:

1 – активированные образцы; 2 – контрольная серия образцов

При высоковольтной обработке более сложных твердеющих композиций на основе клинкера механизм активации связан с влиянием коронного разряда на механизм формирования мицелл клинкерных минералов и их взаимодействие. На сегодня установленным считается [10] наличие разноименных зарядов мицелл коллоидных растворов гидросиликатов кальция и гидроалюминатов. В коллоидных растворах мицеллы гидросиликатов кальция отрицательны, а мицеллы гидроалюминатов несут положительный заряд. Основные реакции взаимодействия веществ протекают в насыщенном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$, поэтому скорость основного процесса твердения (гидролиз) определяется скоростью связывания извести другими компонентами системы и скоростью образования кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Гидролиз главных силикатов обуславливает в воде, заполняющей пространства между цементными зернами, коллоидный раствор всевозрастающей концентрации. Одновременно создается коллоидный раствор гидроалюминатов. Разноименность знаков мицелл приводит к взаимному их коагулированию и образованию геля, что приводит к самопроизвольному загустеванию при достижении определенной концентрации заряженных мицелл, они несут ответственность за устойчивость каркаса. Предположительно можно считать, что высоковольтный коронный разряд эффективно воздействует на формирующиеся коллоидные растворы, т. е. на разноименно заряженные мицеллы. Последствия зависят от того, какую стадию твердения охватывает тот или иной режим непрерывной высоковольтной обработки.

Таким образом, проведенными исследованиями на тесте из клинкерных минералов показана взаимосвязь временных факторов как времени обработки, так и времени предварительной выдержки теста до высоковольтной обработки. Установленные закономерности на алитовом и белитовом тесте удовлетворительно коррелируют с имеющимися данными исследований по высоковольтной активации твердеющих композиций на основе портландцемента с различными минеральными добавками и позволяют направленно оптимизировать технологические режимы активации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сафронов, В.Н. Электрофизические технологии в производстве строительных материалов / В.Н. Сафронов. – Томск : Изд-во ТГАСУ, 2014. – 420 с.
2. Попков, В.И. Коронный разряд в линии сверхвысокого напряжения. Избранные труды / В.И. Попков. – М. : Наука, 1990. – 256 с.
3. Техника высоких напряжений / В.Ф. Важов, Ю.И. Кузнецов, Г.Е. Куртенок [и др.]. – Томск : ТПУ, 2009. – 232 с.
4. Основы инженерной электрофизики / В.А. Бутенко, В.Ф. Важов, Н.Б. Вишневецкая [и др.]. – Томск : ТПУ, 1987. – 95 с.
5. Высоковольтная активация вяжущих на основе портландцемента – эффективный путь регулирования физико-химических процессов гидратации и экономии цемента / В.И. Верещагин, В.Н. Сафронов, О.В. Силкина [и др.] // Труды 8-го Всесоюзного научно-технического совещания по химии и технологии цемента. – М. : Союзстройматериалы, 1991. – С. 173–176.
6. Вагнер, Г.Р. Физико-химия процессов активации цементных дисперсий / Г.Р. Вагнер. – Киев : Наукова думка, 1990. – 200 с.
7. Сафронов, В.Н. Кинетика набора прочности твердеющих композиций при обработке сухих смесей высоковольтным коронным разрядом / В.Н. Сафронов, Е.П. Соловьева //

- Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2013. – № 2. – С. 250–256.
8. Соломатов, В.И. Пути активации наполнителей композиционных строительных материалов / В.И. Соломатов, Л.И. Дворкин, С.М. Худновский // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1997. – № 41. – С. 60–63.
 9. Недавний, О.И. Некоторые аспекты активации минерального заполнителя в среде ионизированного воздуха / О.И. Недавний, В.Н. Сафронов, А.А. Алексеев // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2000. – № 1. – С. 186–193.
 10. Новопашин, А.А. Минеральные вяжущие / А.А. Новопашин. – Куйбышев : Изд-во КИСИ, 1979. – 77 с.

REFERENCES

11. Safronov V.N. Elektrofizicheskie tekhnologii v proizvodstve stroitel'nykh materialov [Electrophysical production technologies for construction materials]. Tomsk: TSUAB Publ., 2014. 420 p. (rus)
12. Popkov V.I. Koronnyi razryad v linii sverkhvysokogo napryazheniya. Izbrannye trudy [Corona discharge in extra-high-voltage line. Selected Papers]. Moscow: Nauka Publ., 1990. 256 p. (rus)
13. Vazhov V.F., Kuznetsov Yu.I., Kurtenkov G.E., et al. Tekhnika vysokikh napryazhenii [High-voltage engineering]. Tomsk: TPU Publ., 2009. – 232 p. (rus)
14. Butenko V.A., Vazhov V.F., Vishnevetskaya N.B., et al. Osnovy inzhenernoi elektrofiziki [Principles of engineering electrophysics]. Tomsk: TPU Publ., 1987. 95 p. (rus)
15. Vereshchagin V.I., Safronov V.N., Silkina O.V., et al. Vysokovol'tnaya aktivatsiya vyazhushchikh na osnove portlandtsementa – effektivnyi put' regulirovaniya fiziko-khimicheskikh protsessov gidratatsii i ekonomii tsementa [High-voltage activation of Portland cements as the efficient method of hydration process control]. Proc. 8th All-Rus. Sci. Conf. on cement chemistry and technology. Moscow: Soyuzstroimaterialy Publ., 1991. Pp. 173–176. (rus)
16. Vagner G.R. Fiziko-khimiya protsessov aktivatsii tsementnykh dispersii [Physicochemistry of activation processes in cement dispersions]. Kiev: Naukova Dumka, 1990. – 200 p. (rus)
17. Safronov V.N. Solov'eva E.P. Kinetika nabora prochnosti tverdeyushchikh kompozitsii pri obrabotke sukhikh smesei vysokovol'tnym koronnym razryadom [Strength development of hardening compositions in treating dry mixes with corona discharge]. Vestnik TSUAB. 2013. No. 2. Pp. 250–256. (rus)
18. Solomатов, В.И. Дворкин Л.И., Худновский С.М. Пути активации наполнителей композиционных строительных материалов [Activation techniques for fillers of composite construction materials]. News of Higher Educational Institutions. Construction and Architecture. 1997. No. 41. Pp. 60–63. (rus)
19. Nedavnii, O.I. Safronov V.N., Alekseev A.A. Nekotorye aspekty aktivatsii mineral'nogo zapolnitelya v srede ionizirovannogo vozdukhа [Towards the problem of activation of mineral fillers in ionized air]. Vestnik TSUAB. 2000. No. 1. Pp. 186–193. (rus)
20. Novopashin A.A. Mineral'nye vyazhushchie [Cementitious materials]. Kuibyshev: KISI Publ., 1979. 77 p. (rus)