

На правах рукописи



Горленко Николай Петрович

НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ЦЕМЕНТНЫХ И
ОКСИДНЫХ ВЯЖУЩИХ СИСТЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ И
МАГНИТНЫМИ ПОЛЯМИ

Специальность: 05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Томск – 2007

Работа выполнена на кафедре химии Томского государственного архитектурно-строительного университета

Научный консультант:

Доктор технических наук,
профессор

Саркисов Ю.С.

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук,
заслуженный деятель науки
и техники Российской Федерации
профессор

Бердов Г.И.

Доктор технических наук,
профессор

Кривобородов Ю.Р.

доктор технических наук,
профессор

Лотов В.А.

Ведущая организация: Московский институт коммунального хозяйства и строительства

Защита диссертации состоится 20 февраля 2007 г. в 14⁰⁰ ч. на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета

Автореферат разослан 12 января 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета
кандидат технических наук, доцент



Петровская Т.С.

Актуальность проблемы. Создание ресурсо-энерго сберегающих технологий получения материалов различного технического назначения с высокими эксплуатационными характеристиками – одна из актуальных задач современного материаловедения. Наиболее технологически доступным, экономически и экологически целесообразным в этом отношении является низкоэнергетическая интенсификация вяжущих дисперсных систем электромагнитными полями. Однако совершенно очевидно, что без выяснения природы и механизма активации водосодержащих композиций электромагнитными полями, термодинамических и кинетических закономерностей происходящих при этом явлений невозможно эффективно управлять созданием материалов с заданными свойствами. Несмотря на многочисленные исследования как отечественных, так и зарубежных ученых, до сих пор многие аспекты низкоэнергетической активации остаются невыясненными. Это значительно тормозит ее практическое применение в технологии получения строительных и композиционных материалов, в том числе на основе цементных и оксидных вяжущих систем. Развитие представлений о физико-химической сущности электромагнитной активации и научное обоснование областей ее практического применения и явилось предметом настоящей диссертации.

Работа выполнялась в соответствии с программой приоритетных направлений Миннауки РФ «Химия и технология чистой воды» (проект № 90), координационным планом академии наук на 1986-1990 гг. (п.1.14.2.1 «Процессы взаимодействия твердых тел с внешней средой», межвузовской научно-технической программой «Строительство» (утвержд. ТКНВШ РСФСР, приказ № 252 от 27.03.91).

Цель работы: развить и экспериментально обосновать теоретические представления о низкоэнергетической активации процессов гидратации и структурообразования цементных и оксидных вяжущих систем путем комбинированного внешнего воздействия на них магнитного или электрического полей и химических добавок.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие основные задачи:

- провести критический анализ и создать теоретическую и экспериментальную базу данных по проблеме нетермической активации цементных и оксидных вяжущих систем с использованием электрических и магнитных полей;

- выявить взаимосвязь между параметрами отклика исследуемой системы и внешними (магнитное, электрическое поле) и (или) внутренними (состав систем, структура, природа химической добавки) факторами воздействия, условиями проведения нетермической активации и формирования структур твердения цементных, оксидных и полимерорганоминеральных дисперсий;

- развить теоретические представления о процессах массопереноса вещества, гидратации и структурообразования цементных и оксидных вяжущих систем, протекающих в условиях воздействия внешнего магнитного и (или) слабого электрического поля, в том числе при введении химических добавок;

- экспериментально обосновать основные положения и следствия, вытекающие из исследования кинетики процессов гидратации и структурообразования, массопереноса и массообмена вещества в цементных и оксидных вяжущих системах на модельных объектах в условиях низкоэнергетической активации с применением магнитного и (или) слабого электрического полей и химических добавок различной природы;

- разработать научно-обоснованную методологию эффективного использования нетермической активации процессов гидратации и твердения вяжущих; предложить способы и устройства, обеспечивающие интенсификацию технологии получения и повышение качества материалов.

Научная новизна

1. Развита теоретическая база представлений о взаимодействии электрических и магнитных полей с водой, водно-солевыми растворами, цементными и оксидными вяжущими системами. Установлено, что внешнее полевое воздействие приводит к интенсификации протекающих в них процессов и осуществляется путем либо развития свободно-естественной конвекции, либо качественного и количественного преобразования квазиравновесных мало- и полимерных водосодержащих структур при одновременном изменении их соотношения, либо протекания обоих указанных процессов, либо проявления резонансных явлений. Установ-

лена взаимосвязь между параметрами внешнего поля и внутренними процессами массопереноса и структурообразования в цементных и оксидных вяжущих системах. Показано, что управлять свойствами композиций и процессами, в них происходящими, можно изменением напряженности и структуры внешнего поля (конфигурации системы магнитов, частоты воздействия электрического поля), скорости направленного потока частиц в жидкой среде, температур, концентраций химической добавки.

2. При действии магнитного поля на суспензии, содержащие в качестве дисперсионной среды воду, в системе возникают области (микроканалы) пространственного заряда. Если величина магнитной индукции составляет 10^{-1} - 10^{-2} Тл, а скорость движения жидкости около 1 м/с, то силы действия магнитного поля сопоставимы с тепловым движением и оказывают влияние на физико-химические процессы. Это меняет характер и скорость переноса вещества, а также является одной из причин временного нарушения равновесного состояния в структурно-организованной системе. Образование флуктуирующих микроканалов обусловлено наличием в воде противоположно заряженных ионов, а также наличием свободных протонов и гидроксидных групп воды, имеющих аномально высокие значения подвижности. Получены уравнения для значения потенциала и напряженности электромагнитного поля, максимальной скорости движения частиц в таком микроканале, а также его протяженности.

3. Экспериментально обнаружены собственные низкочастотные колебания цементных структур в диапазоне частот 10-120 Гц. Обоснован резонансный механизм внешнего воздействия электрическим полем, основанный на явлениях собственных и вынужденных колебаний дискретных состояний в дисперсной системе «цемент-вода», и определены области частот, соответствующие колебаниям дискретных образований. Показано, что адаптивное сопровождение процессов структурообразования цементных вяжущих электрическим полем заданной частоты на стадиях индукционного периода и периода схватывания приводит к увеличению прочности на сжатие в конечные сроки твердения в 1,3-1,8 раза и наиболее эффективно проявляется в интервалах частот: 10-15 Гц, 560-610 Гц, 19-20 кГц, 1-6 МГц.

4. Методом сравнительной дифференциальной термометрии зарегистрирован эффект возникновения ритмичности процессов структурообразования в системе «цемент – вода» с периодом 1-2 мин в ранние сроки и с последующим увеличением интервала в более поздние сроки структурообразования. Показано, что механизм активации цементных и оксидных систем слабыми электрическими и магнитными полями носит низкоэнергетический характер (отношение работы активации к теплоте активации составляет 0,02-0,06 единиц) и количественно может быть описан уравнением Клапейрона –Клаузиуса.

Показано, что развиваемые представления о механизме гидратации и твердения активированных цементных систем могут быть удовлетворительно описаны в рамках топохимической модели. Это подтверждается построением по методу Лотова В.А. фазовой диаграммы соотношения объемных концентраций твердой, жидкой и газообразной фаз и определением оптимальных траекторий процесса гидратации в системе «цемент-вода».

5. Экспериментально зарегистрировано в активированных цементных системах смещение тепловых эффектов в сторону более высоких значений температур в продолжительные сроки твердения (часы, сутки) и в сторону более низких - в ранние сроки твердения (минуты), что является следствием изменения дисперсности структурных состояний. Показано, что зависимость изменения температуры смещения тепловых эффектов от дисперсности частиц на отдельных стадиях структурообразования удовлетворительно описывается степенным уравнением. При этом процесс структурообразования во внешнем поле сопровождается изменением размеров новообразований, повышением однородности структур твердения, изменением процессов массопереноса и массообмена на границах раздела фаз цементного теста при практически неизменном фазовом составе конечных продуктов твердения по сравнению с контрольными образцами.

На защиту выносятся теоретические представления о развитии процессов массопереноса и массообмена в цементных и оксидных вяжущих системах, протекающих в условиях внешнего комбинированного воздействия магнитным или электрическим полями, введения химических добавок, их экспериментальное

обоснование и методология физико-химической активации в виде следующих основных положений.

1. Обоснование гипотезы о возникновении кратковременных областей пространственного заряда при действии сил магнитного или слабого электрического полей на водосодержащую систему и, как следствие, развитие ассоциативно-деассоциативных преобразований в объеме жидкой среды.

2. Экспериментально установленные закономерности внешнего воздействия магнитного и (или) электрического полей на воду, водно-солевые растворы, цементные и оксидные вяжущие системы, а именно: закономерности, проявляющиеся в процессах растворения, диспергирования, гидратации, кристаллизации, обмена ионов, диффузии ионов через мембрану и др.

3. Механизм активации дисперсной среды магнитным полем, основанный на управлении направленными потоками заряженных частиц, изменении кинетики процессов диспергирования - агломерации новообразований, а также соотношения дискретных квазиравновесных структур водных растворов.

4. Механизм активации переменным электрическим полем цементных композиций, обусловленный резонансом частот собственных и вынужденных колебаний в системе «цемент-вода».

5. Методология низкоэнергетической интенсификации физико-химических процессов в исследуемых системах. Устройства и способы, обеспечивающие оптимальные условия активации цементных и оксидных вяжущих систем электрическими и магнитными полями.

6. Композиционные материалы на основе оксидов второй группы периодической системы Д.И. Менделеева и полимерорганоминеральных композиций с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Практическая значимость работы состоит в теоретическом и экспериментальном обосновании методологии управления и эффективного использования низкоэнергетической активации физико-химических процессов, протекающих в дисперсных системах; апробации в промышленных условиях способов и устройств, обеспечивающих интенсификацию технологических процессов; получение композиционных материалов с заданными свойствами.

Показано, что оптимальные условия проведения процесса активации должны соответствовать следующим критериям: температурный режим 20 - 40 °С; режим гидродинамического потока жидкости - ламинарный; оптимальное соотношение скорости потока жидкости и значения величины магнитной индукции (произведение магнитной индукции на скорость потока жидкости приблизительно равно 10^{-1} Тл*м/с).

Разработаны и внедрены ресурсо-энергосберегающие способы интенсификации магнитными полями процессов повышения прочности бетона (на 30-40 %); уменьшения отложения солей накипи в теплообменных аппаратах, позволяющие увеличить срок их службы в 1,5 раза; очистки и регенерации отработанных моторных масел транспортных машин и др. Предложены устройства (электромагнитные активаторы) для интенсификации рассматриваемых процессов.

На основе оксидов второй группы периодической системы элементов с применением магнитного поля и химических добавок синтезированы материалы с повышенными прочностными характеристиками, предложены твердотельные композиции с новыми функциональными свойствами.

Предложены способы получения композиционных материалов на основе модифицированного торфа, имеющих прочность при сжатии до 75 МПа, морозостойкость – 50-75 циклов, водопоглощение 12-30 %.

Результаты работы используются в учебном процессе при чтении лекций для студентов ТГАСУ по дисциплинам: «Теоретические основы методов защиты окружающей среды», «Коллоидная химия», «Физическая химия».

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 70 печатных работах, включая 2 монографии, научные статьи и материалы докладов, в том числе 18 публикаций по перечню ВАК России, 13 авторских свидетельств и патентов РФ.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, основных выводов, списка литературы из 373 наименований и приложения. Она изложена на 403 страницах машинописного текста, содержит 52 таблицы, 96 рисунка.

Апробация работы. Основные результаты исследований докладывались на: III Всесоюзной конференции «Поляризация

электронов и ядер и магнитные эффекты в химических реакциях» (Новосибирск, 1981); Всесоюзном совещании по кинетике и механизму реакций в твердом теле (Кемерово, 1981); У1 Всесоюзной конференции по электрохимии (Москва, 1982); У111 Всесоюзном совещании по дозиметрии интенсивных потоков ионизирующих излучений (Обнинск, 1987); Всесоюзной конференции по электрохимической технологии «Гальванотехника» (Казань, 1988); ХУ1 Всесоюзном совещании по химии, физике твердого тела (Ленинград, 1989); Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике природных систем (Одесса, 1993); Международной научно-технической конференции по проблемам строительного материаловедения (Самара, 1994); Международной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы окружающей среды» (Томск, 1995); Международной конференции «Экотехнология» (Иркутск, 1996); Международной научно-практической конференции (Кемерово, 1998); Юбилейной научной конференции сибирского физико-технического института (Томск, 1998); Научно-практической конференции «Проблемы оптимизации санаторно-курортной помощи» (Томск, 1998); Научно-практической конференции по актуальным проблемам строительного материаловедения (Томск, 1998); Научно-технической конференции «Архитектура и строительство» (Томск, 1999); Международной научно-практической конференции «Проблемы адаптации техники к суровым условиям» (Тюмень, 1999); Международной научно-технической конференции «Техника и технология контроля качества воды» (Томск, 1999); Международном научно - техническом семинаре (Томск, 1999); Международной научно - практической конференции «Ученые - народному хозяйству» (Кемерово, 1999); Международной конференции по нетрадиционным технологиям (Томск, 1999); Международной научно - практической конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2000); Международном симпозиуме «Физика и химия торфа в решении проблем экологии» (Минск, 2002); 11 Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2002); Всероссийской научной конференции по строительному материаловедению (Томск, 2003); Международной научно- практической конферен-

ции «Качество – стратегия XXI века» (Томск, 2003); III международной научно-практической конференции «Бетон и железобетон в третьем тысячелетии» (Ростов–на-Дону, 2004); Годичных конференциях ТГАСУ (Томск 2004, 2005 гг.); Международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология» (Томск, 2006).

В первой главе (*Современные представления о структурной организации воды, водно-солевых растворов, дисперсных систем и процессах, протекающих в условиях воздействия внешних полей и введения химических добавок*) кратко рассмотрены модели строения воды. На основе их критического анализа делается вывод о том, что структурную организацию воды целесообразно рассматривать в рамках континуальной модели. Однако для воды, содержащей растворенные газы и различные по химической природе примеси, нельзя исключать, на наш взгляд, существование дискретных структур, соответствующих квазикристаллическим представлениям, согласно которым в воде существует иерархия структур из маломерных и полимерных образований. Важную роль в образовании дискретных структур играют слабые силы Ван-дер-Ваальса, водородная связь и энергия внешнего воздействия.

Современные гипотезы о взаимодействии электрического и магнитного полей с веществом базируются на представлениях о химической поляризации электронов и ядер, спиновой конверсии электронных пар, селективности ядерного спина, которые применимы, в основном, для органических сред. Для водосодержащих сред преимущественно рассматриваются гипотезы, связанные с изменением структурной организации воды и водных растворов, развитием процессов массопереноса и массообмена вещества в вязко-текучих средах, явлением резонанса, присутствием примесей парамагнитной или диамагнитной природы. Отмечено, что влияние электрического поля на физико-химические процессы в дисперсных системах изучено недостаточно. До сих пор механизм низкоэнергетической активации вязущих веществ магнитными и электрическими полями является дискуссионным. Влияние химических добавок, особенно в малых концентрациях, применение комбинированных веществовно-полевых воздей-

вий на кинетику процессов гидратации и структурообразования также изучено недостаточно.

Совершенно очевидно, что без развития теоретических представлений о низкоэнергетической активации дисперсных систем невозможно создание научно обоснованных ресурсо-энергосберегающих технологий получения материалов с регулируемыми свойствами.

Во второй главе (Методы исследования. Физико-химическая характеристика материалов. Устройства для активирования систем) представлены как стандартные, так и специальные методы исследований процессов гидратации, структурообразования оксидных и цементных вяжущих систем, а также материалов на основе полимерорганоминеральных композиций.

При проведении исследований использовался цемент Топкинского цементного завода, основные характеристики которого представлены в табл. 1.

Таблица 1. Химический, минералогический состав и физико-механические свойства цемента

Вид цемента	Содержание оксидов, % по массе						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O, Na ₂ O
Топкинский портланд цемент	19.3	5.9	5.5	64.6	1.9	1.0	0.3
	Минералогический состав цемента, % по массе						
	C ₃ S	C ₂ S		C ₃ A		C ₄ AF	
	58	17		8		12	
	Физико-механические свойства цемента						
	Нормальная густота, %	Сроки схватывания ч-мин		Предел прочности, МПа		Удельная поверхность, м ² /кг	
		Начало	Конец	При сжатии	При изгибе		
24,5	3- 25	4-05	44,0	4,1	280		

При проведении экспериментов использованы рентгенофазовый, дериватографический, ИК-спектроскопический, рентгенофотоэлектронный, рентгенофлуоресцентный, потенциометрический, дифференциальной термометрии, импедансо-метрии, комбинационного рассеивания света, оптико-телевизионный, рН-метрический и другие методы физико-химического анализа, а

также методы статистической обработки экспериментальных данных.

При исследовании оксидных систем и материалов на их основе использованы оксиды второй группы периодической системы Д.И. Менделеева классификации «ХЧ» и «ЧДА».

При получении композиций на основе торфа использовался торф Орловского месторождения Томской области.

Низкоэнергетическую активацию исследуемых систем магнитным полем проводили в магнитном активаторе, разработанном автором (патенты РФ № 2117434, № 2118496), позволяющем создавать чередующиеся области постоянного и градиентного магнитного поля с регулируемой структурой силовых линий. Активацию электрическим полем проводили на лабораторной электрохимической установке НИИЯФ (г. Томск), а также на установке по измерению комплексной электрической проводимости с ячейкой в виде плоскопараллельного конденсатора СФТИ (г. Томск).

В третьей главе (Теоретические представления о низкоэнергетической активации физико-химических процессов комбинированным воздействием магнитными и электрическими полями и химическими добавками) изложены основные теоретические представления, развиваемые автором данной работы, о низкоэнергетической активации физико-химических процессов в водосодержащих дисперсных системах.

Известно, что физико-химические свойства системы определяются не только параметрами отдельных составляющих ее компонентов, но и их взаимодействием, приводящим к организационной перестройке системы и процессов в них протекающих, в том числе, к появлению измеряемых откликов на внешнее воздействие. Некоторыми из возможных путей низкоэнергетического воздействия на водосодержащие системы являются: 1) применение магнитного поля с величиной магнитной индукции до 0,1 Тл; 2) использование электрического поля заданной частоты; 3) введение химических добавок в таких концентрациях, которые не вносят существенных изменений в материально-энергетический баланс системы; 4) комбинирование указанных выше способов.

Основными предпосылками теоретического обоснования взаимодействия магнитного поля с водными системами являются

следующие. Магнитное поле способно приводить к интенсификации процессов путем: - развития направленных потоков заряженных частиц и, как следствие, интенсификация процессов массопереноса и массообмена вещества (осуществляется преимущественно в гетерогенных средах); - нарушения системной организации воды, водных растворов через изменение соотношения дискретных (иерархических) структур (осуществляется преимущественно в гомогенных средах).

Рассмотрены развиваемые теоретические аспекты взаимодействия магнитного поля с исследуемыми системами.

Как известно, при магнитно-полевом воздействии на дисперсные системы может проявляться комплекс сил:

$$1) \text{ сила Лоренца: } F_{\max} = ze(E + BU) \quad (1),$$

где ze – заряд частицы, B – величина магнитной индукции, U – скорость движения частицы;

2) сила, обусловленная градиентом магнитного поля:

$$F_g = -\chi/2 \text{grad} B^2, \quad (2),$$

где χ – молярная магнитная восприимчивость вещества;

3) момент сил, проявляющийся в однородном магнитном поле для частиц, имеющих собственный магнитный момент:

$$(M_v): \vec{N} = M_y \vec{B} \quad (3).$$

Результат действия этих сил будет различным для систем, находящихся в стационарном и динамическом состоянии. Из этого вытекает два основных пути активации магнитным полем: 1) непосредственным (прямым) воздействием поля на стационарную систему; 2) предварительным пропусканием раствора с оптимальной скоростью через магнитное поле с последующим введением активированной жидкости в систему.

Рассмотрено взаимодействие упорядоченно движущихся частиц в постоянном магнитном поле с величиной магнитной индукции B . Примем $\vec{U}_D \perp \vec{B}$. В этом случае максимальная сила взаимодействия магнитного поля с движущейся заряженной частицей, согласно (1): $F_m = ze\vec{U}_D B$. Частица изменяет траекторию и скорость движения в перпендикулярном (U_{\perp}) по отношению к

диффузионному потоку направлении. При своем движении частица испытывает силу вязкого трения среды $F_T = 6\pi\eta r_{st} U_{\perp}$. Из равенства сил F_m и F_T найдем стационарное значение \bar{U}_{\perp} : $\bar{U}_{\perp} = ze\bar{U}_D B / 6\pi\eta r_{st} = \mu B \bar{U}_D$ (4),

где $\mu = ze / 6\pi\eta r_{st}$ - подвижность частицы, преодолевающей волновое гидравлическое сопротивление среды, r_{st} - радиус частицы, η - кинематическая вязкость.

Поскольку частицы с разноименными зарядами (катион и анион, свободный протон и гидроксид) двигаются в противоположные стороны, то возникает локальное нарушение электронейтральности. Образуется область (микроканал) пространственного заряда (ОПЗ) протяженностью $\sim l_{\perp}$. Скорость частицы здесь изменяется в пределах от \bar{U}_D до \bar{U}_{\perp} . Если обозначить, что l_{\perp} - путь, пройденный частицей после ухода с траектории за время t , то $\bar{U}_{\perp} = l_{\perp} / t$, тогда $l_{\perp} = \mu B \bar{U}_D t$. Величина стационарного значения \bar{U}_{\perp} , согласно (4), установившаяся за время t , при средних величинах магнитной индукции (0,01-0,1 Тл) и подвижности частиц в водных растворах (10^{-4} - 10^{-6} м²/Ом) в состоянии стационарного равновесия: $\bar{U}_{\perp} \sim (10^{-5}$ - $10^{-8}) \bar{U}_D$ (5).

Следовательно, величины \bar{U}_{\perp} для частиц, сошедших с траектории диффузионного потока, бесконечно малы, и ими можно пренебречь. Эти частицы участвуют в дальнейшем в тепловом неупорядоченном движении. Отсюда следует, что при решении задачи о взаимодействии магнитного поля с диффузионным потоком частиц необходимо рассматривать изменения микрофлуктуаций за бесконечно малый промежуток времени с начала действия магнитного поля.

Одно из последствий образования области пространственного заряда – возникновение флуктуаций потенциала φ в объеме

жидкости и дополнительной силы $F_E = zeE$, где E - напряженность электрического поля. Если созданы условия для поддержания потока частиц (естественная конвекция), то в жидкой проводящей среде, в результате зарождения и гибели ОПЗ при воздействии постоянного магнитного поля, будет наблюдаться стабилизация свойств жидкости (в частности, уменьшение флуктуации температуры, концентрации). Кроме того, может происходить отрыв от ионов гидратной (сольватной) оболочки, уменьшение размеров ассоциативных комплексов из молекул воды, ориентация отдельных диполей.

Рассмотрены возможности развития потока частиц в проточном реакторе при задании постоянной скорости жидкости с помощью, например, механических средств или вещества, – за счет градиента концентрации или температуры.

Примем, что задан постоянный поток частиц, движущихся со скоростью \bar{U}_D . При действии постоянного магнитного поля в нем возникает микроканал (ОПЗ). Напряженность электрического поля здесь может быть выражена через отношение силы F_m , действующей на n заряженных частиц, к величине этого заряда

(e): $E_k = F_m / ne$. Поскольку $F_m = ne\bar{U}_D B$, то $E_k = \bar{U}_D B$. Величина потенциала, возникающего в микроканале: $\varphi_k = E_k l_k$. Согласно ранее полученному выводу, $l_k \sim l_{\perp}$. Тогда $U_k = E_k \mu B U_D t$.

Заряженная частица, попадая в микроканал (ОПЗ), ускоряется, приобретая за время t скорость, равную $U_k = a_E t = etE_k / m$. Из условия равенства кинетической энергии частиц ($mU_k^2/2$) и энергии электрического поля (eE_k) в микроканале следует, что максимальная величина, приобретаемая частицей скорости, не может быть больше: $U_k = \sqrt{2eE_k / m} = \sqrt{2e\bar{U}_D B / m}$. Здесь \bar{U}_D задается условиями эксперимента, а значения B и m - известны. Сравнивая U_k со средней скоростью теплового движения частиц, например, при $T \approx 298$ К, $m \approx 10^{-25}$ - 10^{-26} кг, $\bar{U}_D \approx 1$ м/с (средняя

скорость перемещения раствора в обычных технологических процессах), можно заключить, что, начиная с $B = (10^{-1}-10^{-2})$ Тл, величина скорости частиц становится равной их тепловой скорости U_m . Таким образом, при заданном устойчивом направлении потока следует ожидать эффективного действия сил магнитного поля на физико-химическую систему, особенно при большой скорости потока и величине магнитной индукции, так как в условиях диффузионно-конвективного контроля поток вещества:

$$J = -\beta D \frac{d^2 C}{dx^2} = -(D/\delta) \Delta C, \delta = f(U_k, B), \beta = f(D/\delta) \quad (6),$$

где C - концентрация раствора, β - коэффициент массопередачи, δ - толщина диффузионного слоя.

Структурным элементом матрицы, в которой движутся заряженные частицы и образуются микроканалы (ОПЗ), являются молекулы воды. Если представить их в качестве диполей, то электрическое поле в области пространственного заряда создает вращательный момент сил, стремящийся повернуть диполь так, чтобы его вращательный момент был направлен по полю. Величина дипольного момента может быть рассчитана по формуле: $N = d_m E_k \approx 6,2 \times (10^{-21} - 10^{-20})$ кДж, где d_m - дипольный момент молекулы воды.

Из сравнения расчетных данных видно, что при образовании ОПЗ возможна ориентация диполей воды на фоне теплового движения, а, следовательно, и изменение ее системной организации. Процессы ориентации диполей воды в электрическом поле ОПЗ, стимулированные внешним воздействием магнитного поля, способны приводить к ассоциации молекул растворителя. При этом минимальный размер кинетических образований, способных самостоятельно существовать на фоне теплового движения молекул, может быть рассчитан из кинетической теории жидкости по уравнению: $n = \frac{N}{s} = \frac{\sigma^3 V^2}{N^2 (3kT)^3} = g \left(\frac{\sigma}{3gkT} \right)^3$, где N - количество молекул воды, s - количество упорядоченных областей по n молекул в каждой, $g = N/V$ - число молекул в единице объема, σ - поверхностная энергия. Принимая $\sigma = 72$ Н/м, $g = 10^{27}$ м⁻³, T -

298 К, получаем $n \approx 10^3$. Как следует из расчетов, если молекулы воды объединились в количестве 10^3 единиц и более, то они способны существовать на фоне теплового движения в течение определенного времени.

Проявление силы (2) в процессах структурирования жидкости возможно, если в ее объеме искусственно создается зона неоднородного магнитного поля. Эффект усиливается при содержании в воде примесей в виде растворенных ионов или молекул газов. Основным структурообразующим элементом раствора соли в воде является гидратированный ион. Если он имеет пара- или ферромагнитную природу, то действие силы (2) разнонаправленно по сравнению с диамагнитными молекулами воды, что приводит к пространственной асимметрии центрального иона по отношению к его гидратному окружению, и величины градиента магнитного поля средней напряженности достаточно для удаления иона, по крайней мере, из области дальней гидратации. Этот вывод подтверждается расчетами, приведенными ниже.

Сила взаимодействия иона с ионной атмосферой определяется выражением: $F_{u-d} = d_m z e / 4\pi \epsilon_0 \epsilon_1 r^3 \approx 10^{-10} - 10^{-11} \text{ Н}$, (7),

где E_{u-d} - сила ион-дипольного взаимодействия, ϵ_0, ϵ_1 - диэлектрическая проницаемость вакуума и воды соответственно, r - радиус области взаимодействия иона с ионной атмосферой в области дальней гидратации ($\approx 10^{-9}$ м).

Сила диполь-дипольного взаимодействия молекул воды: $F_{u-d} = d_m^2 / 4\pi \epsilon_0 \epsilon_1 r^4 \approx 10^{-11} - 10^{-12} \text{ Н}$ (8).

Так как молярная магнитная восприимчивость большинства магнетиков лежит в пределах $10^{-4} - 10^{-6}$, то сила $F_g = 10^{-9} - 10^{-13} \text{ Н}$ (при $B = 0,1 \text{ Тл}$) по порядку величины сравнима с силами F_{u-d} и F_{d-d} в том случае, если неоднородность магнитного поля проявляется на расстоянии, сравнимом с протяженностью области пространственного заряда.

Таким образом, действие рассмотренных сил является достаточным условием как для развития направленного потока заряженных частиц в гетерогенной среде с последующим вовлечением в движение всего объема раствора и, соответственно,

уменьшения толщины диффузионного слоя (δ), так и изменения в системной организации воды или водного раствора.

Рассмотрены основные положения взаимодействия электрического поля с исследуемыми системами.

В этом случае проявление эффектов может быть связано как с действием силы Лоренца, так и со структурными изменениями в жидкости, если ее компоненты обладают дипольным моментом. Однородное электрическое поле создает вращательный момент (P), стремящийся повернуть диполь так, чтобы его дипольный момент был направлен по полю: $\vec{P} = q \vec{l}$, где l – длина диполя, q – его заряд. Кроме вращающего момента, действует также сила, стремящаяся втянуть диполь в область более сильного поля. В результате создаются предпосылки развития ассоциативно-деассоциативных процессов. Основное отличие заключается в том, что: 1. область пространственного заряда в жидкости, искусственно создаваемого заряженными пластинами конденсатора или электродов, существует постоянно и имеет более стабильные параметры во времени и пространстве по сравнению с образованием флуктуирующего потенциала в магнитном поле; 2. силовые линии магнитного поля практически беспрепятственно проникают в объем обрабатываемой жидкости, а при воздействии неоднородного электрического поля глубина проникновения электромагнитной волны в среду ограничена согласно выражению: $l_E = \lambda \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_0}$, где λ – длина волны. Из уравнения видно, что эффективность проникновения электромагнитного поля зависит от его частоты и для водных сред l_E составляет несколько десятков длин волн; 3. отсутствует магнитогидродинамическое давление в жидкости, что предполагает и отсутствие развития направленных конвективных потоков.

Отсюда следует, что механизм интенсификации физико-химических процессов электрическим полем, вероятно, может быть обусловлен резонансными явлениями. При этом частота собственных колебаний отдельных структурных единиц может быть вычислена по известной формуле:

$$\Delta \omega_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k / m} \quad (9),$$

где k - коэффициент, имеющий размерность силы, приходящейся на единицу длины связи.

В четвертой главе (*Экспериментальные исследования влияния магнитного и переменного электрического полей на протекание процессов в цементных и оксидных вяжущих системах*) приведены результаты экспериментальных исследований влияния магнитных и электрических полей на воду, водно-солевые растворы, а также на процессы гидратации и структурообразования цементных и оксидных систем.

В работе предварительно изучались изменения физико-химических параметров дистиллированной воды при воздействии магнитным полем как в статических, так и динамических режимах активирования. В статических условиях методами неразрушающего контроля обработки выявлено, что отклик на внешнее полевое воздействие практически отсутствует. Это подтверждает вывод о том, что при средних величинах магнитной индукции для системы, находящейся в условиях стационарного состояния, эффект внешнего воздействия не должен оказывать влияния (5). В динамических условиях получены значимые результаты уменьшения значений активного сопротивления, повышения pH и диэлектрической проницаемости среды, увеличения доли антисимметричных колебаний молекул воды. Это доказывает теоретическое положение о том, что эффективного действия сил магнитного поля следует ожидать при заданном устойчивом направлении потока частиц. В связи с этим активирование воды или водных растворов проводили только в динамическом режиме.

При обработке дистиллированной воды магнитным полем учитывались величина магнитной индукции, скорость течения жидкости через магнитное устройство, температура жидкости, структура силовых линий. Вода предварительно обрабатывалась магнитным полем с последующим затворением ею цемента. В качестве замеряемого параметра использовано значение прочности при сжатии образцов на третьи сутки структурообразования. Показано, что изменение прочности исследуемых образцов по отношению к контролю от величины магнитной индукции имеет экстремальный характер.

Существенное влияние на эффективность магнитной активации воды и водных растворов оказывает температура, которая

уже при 80 °С приводит к нивелированию эффекта. Согласно литературным данным соотношение моно- и полимерных структур в воде выравнивается при температуре около 37 °С, а, начиная с 40 °С и выше, наблюдается процесс лавинообразного нарастания доли мономерных молекул воды.

В работе установлено, что, управляя структурой магнитного поля путем изменения пространственной конфигурации силовых линий, создания градиентов магнитной индукции и варьирования кратности воздействия, можно управлять свойствами системы «цемент-вода».

Из анализа полученных выше экспериментальных данных следует, что максимальный эффект воздействия задается произведением: $B \times U \approx 10^{-1}$ Тл*м/с.

Отмеченные выше закономерности влияния магнитного поля на исследуемые системы справедливы и при воздействии переменного электрического поля. Отличительной особенностью последнего является проявление эффекта активации в зависимости от амплитудно-частотных характеристик поля.

Известно, что структурообразование вяжущих материалов представляет собой совокупность сложных физико-химических процессов, включающих такие явления, как адсорбция, растворение, диспергирование, массоперенос вещества и обмен ионами, формирование двойного электрического слоя на границе раздела фаз, гидратация, кристаллизация и другие. В связи с этим, в условиях воздействия магнитного или электрического полей, отдельные стадии развития процессов структурообразования целесообразно вначале изучить на модельных объектах.

Массоперенос и массообмен вещества. Эти процессы рассмотрены на примере электрохимических систем. В работе исследовано воздействие скрещенных постоянного электрического и магнитного полей ($E \perp B$) на растворы солей при использовании электрохимической ячейки цилиндрической формы.

Под действием силы электрического поля $F = nzeE$ ионы массой m двигаются с ускорением $a_E \sim nzeE/m$. Их среднюю скорость в направлении электрического поля через время τ_0 можно принять равной: $U_E = a_E \tau_0 = nzeE \tau_0 / m = n\mu E = zFDE/RT = zE\mu E$.

Среднестатистическую плотность ионов в растворе можно считать неизменной, так как $U_E \gg U_B$ (U_B – скорость движения иона под действием силы Лоренца). Тогда ток, протекающий через сечение площадью S , может быть определен как: $J = nze\mu ES = \sigma ES$, $J_D = -zeDSdc/dx$. Для электрохимической ячейки с кольцевым осевым каналом величина полного тока равна:

$$J = zCF(U_+ + U_-) = -zCF^2(z_+\mu_+ + z_-\mu_-) \quad (10),$$

где U_+ , U_- – подвижности ионов, C – концентрация раствора, σ – проводимость раствора.

Напряженность электрического поля $E(r)$ в зависимости от радиуса ячейки и прикладываемой к ней разности потенциалов $\varphi_0 = \varphi_{\text{тн}} - \varphi_{\text{тв}}$ выразится как: $E(r) = \varphi_0 / r \ln(r_{\text{н}}/r_{\text{вн}})$ (11), где $r_{\text{н}}$, $r_{\text{вн}}$ – внутренний и внешний радиусы цилиндрической ячейки соответственно.

В свою очередь, с учетом (10) и (11) величина сопротивления ячейки (R) полного тока, протекающего через некоторое сечение площадью $S = 2\pi rh$, равна:

$$J = \frac{2\pi h \sigma \varphi_0}{\ln r_{\text{н}} / r_{\text{вн}}}; R = \frac{\varphi_0}{J} = \frac{\ln r_{\text{н}} / r_{\text{вн}}}{2\pi h \sigma} \quad (12).$$

Из уравнений (11,12) следует, что сопротивление ячейки и протекающий через нее ток не зависят от внутреннего и внешнего радиусов электродов, в то время как напряженность электрического тока является зависимой величиной. Она увеличивается при приближении к внутреннему электроду. Так как величина силы Лоренца пропорциональна E , то при $E \perp U$ она также будет увеличиваться при приближении к внутреннему электроду:

$$F_{\text{л}} = \frac{ze\phi_0}{r \ln r_{\text{н}} / r_{\text{вн}}} + zeBU_{\text{л}}.$$

В результате проявления силы Лоренца развивается направленное конвективное движение жидкости, которое через определенное время приобретает стационарную скорость.

На рис. 1,2 приведены типичные зависимости скорости движения жидкости в цилиндрической ячейке от магнитной индукции и величины плотности тока на примере модельного раствора сернокислой меди. Как видно из экспериментальных дан-

ных, зависимость скорости движения жидкости (U) в цилиндрической ячейке от величины магнитной индукции имеет линейный характер, а от плотности тока определяется выражением: $i = U^{1/2}$.

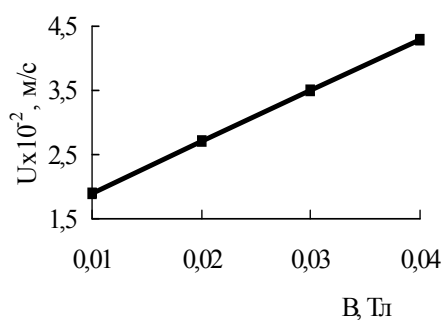


Рис. 1. Зависимость скорости движения 0,1 М раствора сернокислой меди от величины магнитной индукции при плотности тока 400 A/m^2

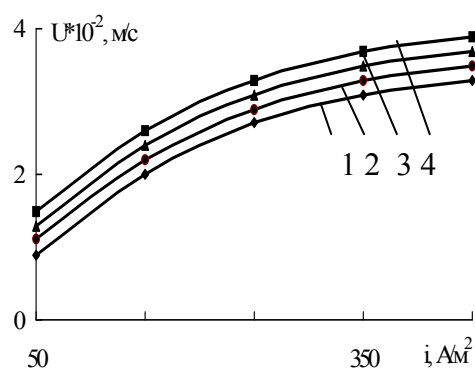


Рис. 2. Зависимость скорости движения 0,1 М раствора сульфата меди от плотности тока и величины магнитной индукции ($\vec{J} \perp \vec{B}$), Тл: 1– $B = 0,01$; 2– $B = 0,02$; 3– $B = 0,03$; 4– $B = 0,04$

Это позволяет утверждать, что интенсификация процесса массопереноса при данных условиях эксперимента преимущественно обусловлена развитием конвективного потока. Последнее определяет и интенсивность массообмена, которая в работе определялась по критерию подобия Шервуда (Sh).

В целом, процессы массопереноса и массообмена вещества в условиях совместного действия электрического и магнитного полей количественно описываются рядом зависимостей: $U = f(B)$; $i = f(U)^{1/2}$. $Sh = f(U^{1/2})$, $\delta = f(U^{-1/2})$, что согласуется с гидродинамиче-

скими уравнениями диффузионного потока и толщиной диффузионного слоя для условия обтекания жидкостью вертикальной пластины (6).

Полученные зависимости, очевидно, будут справедливы и для цементных и оксидных вяжущих систем, так как поверхность твердой фазы является заряженной, и в водном растворе образуется двойной электрический слой.

Процессы обмена ионов.

Учитывая, что процессы адсорбции являются одними из первичных элементарных стадий взаимодействия вяжущего вещества с водой, в работе исследована сорбционная способность ионов на модельном объекте, в качестве которого выбран синтетический ионообменник. Активацию водно-солевых растворов осуществляли в динамических и в статических условиях путем создания градиентного магнитного поля с частотой изменения величины магнитной индукции до 10^2 Гц. Выявлено, что в постоянном магнитном поле изменение сорбционной способности ионов практически не наблюдается, в то время как при частотном воздействии поглотительная способность ионообменника увеличивается в среднем на 30-40%. При этом оптимальной оказалась частота в области 10 Гц (табл. 2).

Таблица 2. Предельные значения емкости ионообменника по ионам двухвалентных металлов при воздействии постоянным и частотным магнитным полем (МП) по сравнению с контролем

Условия эксперимента	Емкость, ммоль-экв/г сухого ионита			
	Cu	Zn	Cd	Ni
Контроль	2,25±0,02	2,25±0,03	2,45±0,02	2,00±0,02
МП (0, Гц)	2,32±0,03	2,34±0,04	2,48±0,03	2,14±0,03
МП (10, Гц)	2,50±0,03	3,20±0,03	2,49±0,04	2,65±0,03

Из данных табл. 2 следует, что с развитием естественной конвекции одновременно идет и процесс нарушения системной организации водно-солевого раствора. Эти выводы подтверждают результаты расчетов коэффициентов внутренней диффузии ионов металлов, а также энергии активации процесса обмена ионов (табл. 3).

Таблица 3. Значения коэффициентов диффузии и энергии активации процесса на ионообменнике в условиях воздействия переменного магнитного поля (10 Гц).

Поглощаемый ион (М)	D, м ² /с			E×10 ³ , кДж/моль
	238 К	323 К	353 К	
Cu*	1,4×10 ⁻⁹	2,7×10 ⁻⁹	3,7×10 ⁻⁹	13,2±2,4
Cu	6,8×10 ⁻¹⁰	8,8×10 ⁻¹⁰	2,1×10 ⁻⁹	18,4±1,6
Cd*	2,8×10 ⁻¹⁰	7,2×10 ⁻¹⁰	1,7×10 ⁻⁹	24,0±1,2
Cd	1,1×10 ⁻¹⁰	3,1×10 ⁻¹⁰	5,1×10 ⁻¹⁰	31,2±1,6

Примечание: М – контроль, М* - обработка переменным магнитным полем.

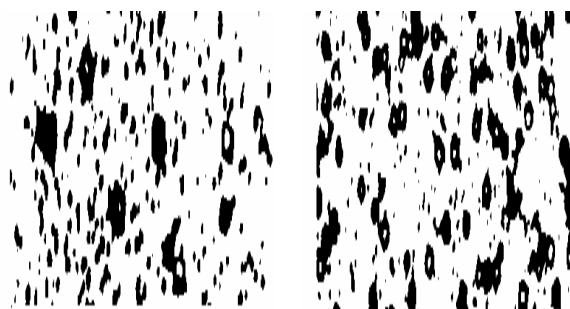
Как видно из результатов расчета, коэффициент внутренней диффузии ионов при воздействии магнитным полем увеличивается, а энергия активации уменьшается. Зависимость внутренней диффузии от радиуса гидратированного иона (r) может быть выражена уравнением: $D = const \times r^{-1}$, так как вязкость и температура при данных условиях эксперимента остаются постоянными.

Процессы гидратации. Процессы гидратации и гидролиза клинкерных минералов и оксидов в цементных и оксидных вяжущих системах во многом определяют кинетику и механизм формирования структур твердения. При этом интенсивность гидратообразования зависит от активности гидратированных комплексов и радиуса гидратированного иона.

Как отмечалось выше, одним из важных следствий образования области пространственного заряда является изменение степени гидратации ионов в растворе. В работе изменение степени гидратации рассмотрено на примере переноса катионов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+}) через мембрану в условиях внешнего воздействия магнитным полем. Лимитирующая стадия переноса ионов через мембрану с размерами пор, сопоставимыми с размерами гидратированных ионов, определяется диффузией ионов в слое мембраны. Следовательно, их скорость диффузии пропорциональна радиусу переносимой частицы. В работе выявлено, что

при прохождении катионов разной природы через ацетилцеллюлозную мембрану наблюдается интенсификация массопереноса, которая при оптимальных условиях магнитной обработки раствора достигает величины более 40 % по сравнению с контролем. При этом отмечается корреляционная зависимость скорости диффузии ионов через мембрану, а, следовательно, и степени гидратации от поляризующей силы, энергии гидратации, радиуса иона. Основной причиной появления отклика является увеличение коэффициента диффузии гидратированного иона в результате уменьшения его радиуса.

Процессы кристаллизации. Период кристаллизации - один из ответственных этапов процесса структурообразования в цементных и оксидных вяжущих системах. Как показывают экспериментальные данные, наиболее характерной особенностью поведения активированных пересыщенных водных растворов при выделении из них кристаллической фазы является повышение дисперсности твердой фазы и однородности структурных образований по сравнению с контрольными образцами. Это подтверждают экспериментальные исследования, проведенные на модельных системах на основе оксидов и солей кальция, магния, алюминия, железа, меди, никеля и других. В качестве примера на рис. 3 приведена структура карбоната кальция, полученного осаждением хлорида кальция содой до и после активации растворов магнитным полем.



а

б

Рис. 3. Образование кристаллов карбоната кальция без (а) и при активации растворов магнитным полем (б). (Увеличение $\times 40$)

Как известно, вероятность зародышеобразования (W) в общем виде выражается уравнением: $W \cong const \times exp^{-r^3}$, которое и определяет повышенную чувствительность процессов кристаллизации к радиусу (r) зародыша, критический размер которого зависит от радиуса гидратированного иона. Незначительное его изменение приводит к резкому увеличению вероятности процесса кристаллизации.

Таким образом, из экспериментальных исследований, проведенных на модельных объектах, следует, что интенсификация процессов гидратации и структурообразования в цементных и оксидных вяжущих системах определяется совокупностью сложных физико-химических преобразований на отдельных стадиях, рассмотренных выше.

Процессы структурообразования оксидных вяжущих систем при воздействии магнитного поля на жидкость затворения.

Учитывая, что оксиды во многом определяют поведение цементных композиций, процессы гидратации и структурообразования вначале были исследованы в системах типа «оксид-вода».

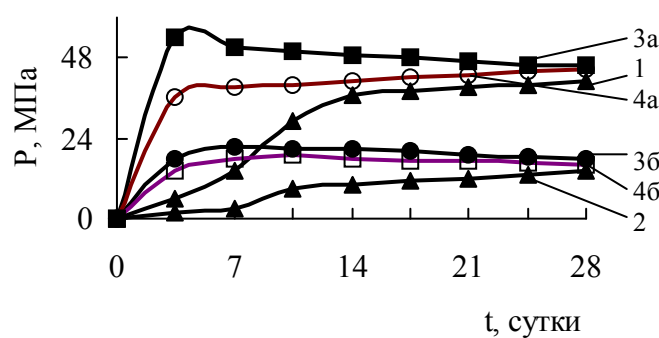


Рис. 3. Кинетика твердения в системах «ЭО-Н₂O». 1 – MgO-Н₂O контроль, 2 - CdO-Н₂O контроль, 3 - затворение оксидов активированной водой (динамические условия); 3а - MgO-Н₂O, 3б - CdO-Н₂O, 4 - наложение магнитного поля на структуры твердения (статические условия); 4а - MgO-Н₂O, 4б - CdO - Н₂O

При обработке воды магнитным полем и последующем затворении ею оксидов магния и кадмия, а также при непосредственном наложении поля на твердеющую систему, вид кинетических кривых «прочность-время» имеет экстремальный характер (рис. 3). Наибольшие изменения по отношению к контрольным образцам наблюдаются в ранние сроки структурообразования, а к 28-суткам прирост прочности снижается и составляет 15-40 %.

Отсюда следует, что эффект полевого воздействия преимущественно определяется совокупностью процессов адсорбции, растворения, диспергирования, массопереноса вещества и обмена ионами, формирования двойного электрического слоя на границе раздела фаз, гидратации, кристаллизации и др. С увеличением времени развитие процессов структурообразования является энергетически более выгодным по сравнению с условиями, созданными при активировании образцов. В результате наблюдается незначительный спад прочности.

Процессы структурообразования цементных систем при воздействии магнитного поля на жидкость затворения.

Кинетические кривые «прочность-время» в системе «цемент-вода» при активировании магнитным полем имеют вид, аналогичный для оксидных вяжущих. Следовательно, механизм структурообразования в цементных композициях определяется процессами, описанными выше. В настоящее время сложно оценить вклад процесса интенсификации внешним полем в ту или иную стадию структурообразования вяжущего вещества. В общем виде количественная оценка может быть произведена с помощью уравнения Клапейрона-Клаузиуса: $\delta A/Q = dT/T$, которое применимо для широкого ряда изменений состояния в системе. Значения $\delta A/Q$, рассчитанные по данным термогравиметрического анализа, показывают, что эта величина не превышает значений 0,02-0,06. Следовательно, активация цементных систем магнитным полем носит низкоэнергетический характер, и внешнее полевое воздействие выполняет функцию управления в системе. На наш взгляд, наиболее ответственными этапами процесса структурообразования в результате активирования жидкости затворения являются изменение степени гидратации и диспергирования частиц цемента. Их оценка в работе проведена по результа-

там анализа термогравиметрических кривых. На рис. 4, а также в табл. 4 приведены экспериментальные данные по дегидратации системы «цемент-вода» в ранние сроки структурообразования.

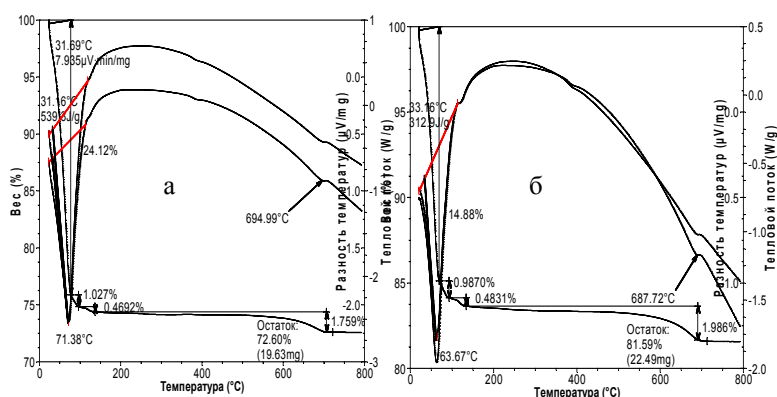


Рис. 4. Термогравиметрические кривые по дегидратации системы «цемент-вода» (на примере одного часа твердения образца): а- контрольный образец, б- активированный магнитным полем. (В/Ц=0,3)

Таблица 4. Результаты термогравиметрического анализа образцов системы «цемент-вода», затворенных активированной магнитным полем водой, по сравнению с контрольными образцами. В/Ц=0,3

Усло- вия	Время после начала затворения цемента водой, минуты					
	5			10		
	1	2	3	1	2	3
КО	63,6	413,6	19,2	64,5	393,7	19,4
АО	60,2	404,0	25,6	60,2	293,0	17,2
	40			60		
	1	2	3	1	2	3
КО	62,4	344,8	17,2	63,7	312,9	14,9
АО	58,8	380,2	16,8	71,5	539,3	24,1

Примечание: 1- температура максимальной потери массы, °С; 2- тепловой поток, Дж/г; 3- потеря массы, %;. КО-контрольный образец, АО-активированный образец

Из результатов исследований следует, что активирование цементного вяжущего приводит к увеличению значений тепловых эффектов и смещению максимального пика температуры те-

плогового потока в область более высоких значений в поздние сроки структурообразования (часы-сутки) и в область более низких значений в ранние сроки (до 40-50 мин). Значения максимума температуры теплового потока, степени гидратации частиц и дисперсности кристаллических структур являются взаимосвязанными величинами.

Как следует из анализа термогравиметрических данных, по смещению максимума температуры теплового потока можно оценить изменение дисперсности или размеров гидратированных микрокристаллических комплексов цементной композиции в соответствии с уравнениями: $T-T_0=K \times \Delta d^{1/2}$; $T-T_0=K \times \Delta r^{-1/2}$, где Δd , Δr -изменение дисперсности и среднего размера частиц соответственно, K - коэффициент пропорциональности.

Эти данные подтверждаются исследованиями распределения цементных частиц по размерам до и после активации магнитным полем.

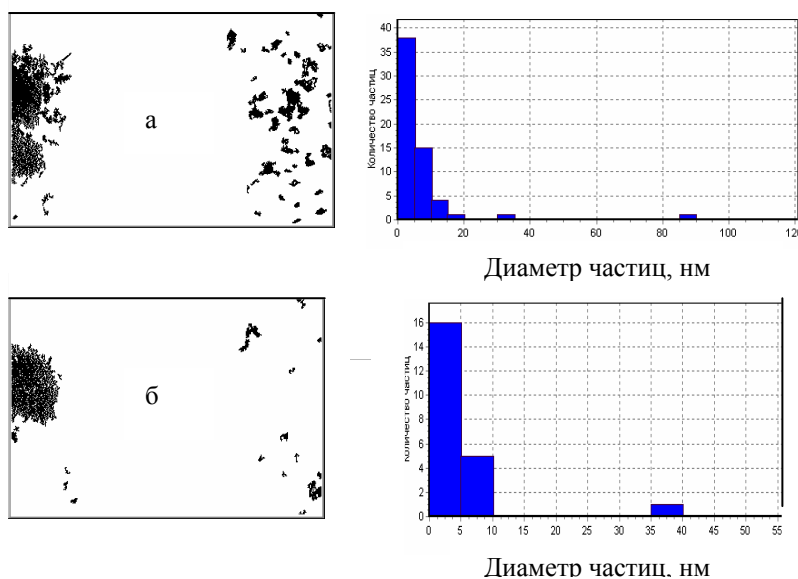


Рис. 5. Изображение рабочей зоны микроскопа и гистограммы распределения среднего диаметра частиц контрольного образца (а) (средний размер частиц - 9 мкм) и активированного (б) (средний размер частиц 4 мкм) после 5 минут начала затворения

Анализ полученных данных показал, что основные изменения дисперсности частиц после активации магнитным полем наблюдаются в первые 5 минут взаимодействия цемента с водой (рис. 5). При этом изменение максимума температур теплового потока и среднего размера частиц до и после активации магнитным полем для данного вида цемента подчиняются уравнению: $T-T_0 \approx 2 \times 10^3 \times \Delta t^{-1/2}$.

Образование дискретных структур в процессе твердения цементных вяжущих систем и возможность проявления соответствующих им собственных частот колебаний косвенно подтверждается экспериментальными данными по ритмичности процессов структурообразования.

При этом методом дифференциальной термометрии можно выделить ритм с интервалом 1-2 мин в ранние сроки (рис. 6) и с последующим его увеличением (4-6 мин) в более поздние сроки структурообразования.

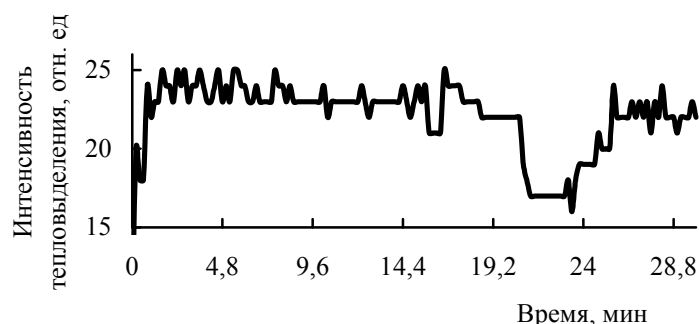


Рис. 6. Изменение величины тепловых эффектов в зависимости от времени твердения цементного вяжущего

Процессы структурообразования цементных систем при воздействии переменного электрического поля на жидкость затворения.

Следует выделить общие закономерности воздействия магнитного и электрического полей на дисперсные системы: 1 - экстремальная зависимость кривых прочности от параметров внешнего воздействия; 2 - наибольшие изменения в начальный период структурообразования. Это подтверждают данные табл. 5.

Таблица 5. Прочность цементного камня, затворенного дистиллированной водой, активированной переменным током синусоидальной формы (водоцементное отношение = 0,34).

Время, сутки	Контроль	Прочность при сжатии, МПа, при частоте воздействия						
		13 Гц	570 Гц	20 кГц	70 кГц	1 МГц	5 МГц	10 МГц
3	16,0	29,4	24,1	25,2	15,8	36,0	37,4	26,4
7	21,4	32,2	40,2	43,4	38,3	44,2	46,3	28,4
28	42,2	59,6	68,3	56,8	26,4	80,4	82,7	39,6

По результатам экспериментальных данных можно определить оптимальные диапазоны частот: 10-15 Гц, 560-610 Гц, 19-20 кГц, 1-6 МГц. Близкие по значению интервалы частот также экспериментально зарегистрированы в работах Ахвердова И.Н., Гранковского И.Г., Бердова Г.И., Себелева И.М., Заяханова М.Е., Глущштейна А.Я. и др. На основе анализа полученных и литературных данных автором установлено, что они подчиняются зависимости $f^{\pi/2}$: $(10-15)^{1,57} = (37,2-70,2)$ Гц; $(37,2-70,2)^{1,57} = (292,2 - 792,0)$ Гц; $(292,2-792,0)^{1,57} = (7,4-35,6)$ кГц; $(7,4-35,6)^{1,57} = (1,2 - 13,9)$ МГц; $(1,2-13,9)^{1,57} = (35,0-163,8)$ ГГц, что может служить алгоритмом для поиска оптимальных частот при интенсификации процессов в водосодержащих дисперсных системах и указывает на резонансный механизм действия электрического поля.

Согласно современным представлениям теории вяжущих возникновение и гибель динамически развивающихся кинетических образований приводят к генерации низкочастотных колебаний на стадии формирования тонкокристаллической структуры. В этот период создаются условия и для проявления резонансных явлений, которые осуществляются через генерацию модулированного электромагнитного сигнала. Частота собственных колебаний дискретных состояний может быть вычислена по формуле (9).

В работе проведены экспериментальные исследования по выявлению колебательных процессов в композиции «цемент-вода» методом спектрального анализа массива данных с помощью алгоритма Фурье. На рис. 7 приведены отдельные примеры

амплитудно-частотных характеристик на примере вяжущего «цемент-вода» с В/Ц= 0,3.

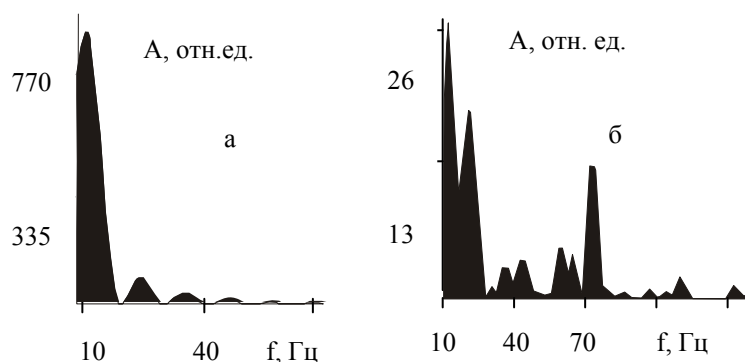


Рис. 7. Амплитудно-частотные характеристики водоцементной композиции: а) 10 минут, б) 70 минут процесса структурообразования

Период времени 10 минут (рис. 7а) отвечает процессу быстрой гидратации и диспергации цементных частиц и характеризуется адсорбцией молекул воды на поверхности с образованием слабых хемосорбционных связей, развитием ионного обмена и формированием первичных зародышей гидратных соединений. Можно предположить, что в данный период процесса структурообразования образцов колебания на частоте 12-15 Гц соответствуют структурам со слабыми диполь-дипольными взаимодействиями.

В период времени от 0,15 до 1 часа отмечается существенное снижение амплитуды колебаний в диапазоне измеряемых частот, а соотношение высоты пиков изменяется в закономерной последовательности в сторону увеличения частоты.

После одного часа твердения амплитуда колебаний продолжает понижаться, спектральные максимумы смещаются в область более высоких частот, но спектр по-прежнему имеет дискретный характер (рис. 7 б). В этот период времени цементное тесто представляет собой относительно плотную дисперсию, стабилизированную совокупным действием сил диполь-дипольного

(7), ион-дипольного (8) и ион-ионного взаимодействия, что соответствует завершению стадии схватывания цементной композиции.

Число контактов срастания в единице объема, а значит, и вязкость системы в целом увеличиваются, что обуславливает значительное снижение в ней интенсивности колебательных процессов. Экспериментально этот процесс обнаруживается после семи часов с момента затворения цемента водой.

В первоначальный момент времени гидратации взаимодействия вяжущего с водой (1-12 мин) на поверхности твердой фазы преимущественно образуются гидратированные ионы кальция, представляющие собой самостоятельные кинетические образования (агрегаты). Между ними через прослойку свободной воды осуществляется диполь - дипольное взаимодействие. Определим значение k (9), учитывая, что мельчайшие фракции цемента (до 80 %) образуют агрегаты, размер которых с учетом сольватного слоя достигает ≈ 30 мкм.

Сила диполь-дипольного взаимодействия определяется (7):

$$F_{\delta-\delta} = \frac{n^2 d_m^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1 r^4}, \text{ где } n - \text{число контактов на единицу поверх-}$$

ности. Число контактов гидратированных зерен вяжущего друг с другом с известным приближением можно определить как отношение площади, занимаемой одной молекулой воды, к площади зерна вяжущего с учетом того, что в контакт по направлению одной из осей координат вступает 1/6 поверхности цементного агрегата. Величина ϵ_1 , как известно, вблизи поверхности заряженной фазы находится в пределах 4-8. Тогда, согласно (7) и (9):

$$F_{\delta-\delta} = (2,6-5,3) \times 10^{-12} \text{ (Н)}, \quad k = \frac{F_{\delta-\delta}}{l} = (0,9-1,8) \times 10^{-7} \text{ (кг/м)}, \text{ а масса}$$

$$\text{взаимодействующих тел: } m = V\rho = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho = (1,4-2,0) \times 10^{-11} \text{ (кг)},$$

где ρ – плотность новообразований, колеблющаяся в пределах 1000 - 1400 кг/м³, а частота собственного колебания отдельного кинетического образования: $f = 10,7 - 18,1$ (Гц), что удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными.

При активировании систем с помощью переменного электрического тока применялась трехкамерная ячейка и были использованы такие управляющие факторы, как частота, амплитуда электрического тока, соотношение интенсивностей положительной и отрицательной полуволн тока и напряжения. Результаты исследований показывают, что зависимости, например, pH и удельной электропроводности (χ) католита, анолита и мембралита (растворов из катодной, анодной, из средней камеры соответственно) от частоты электромагнитного поля носят колебательный характер, и кривые имеют полиэкстремальный вид.

В области частот (560-590) Гц наблюдается наибольшее снижение pH . При увеличении частоты до значений $(6-20) \cdot 10^2$ Гц кислотность среды плавно увеличивается по сравнению с исходной водой. При этом максимальный прирост pH характерен для католита.

Зависимость удельной электрической проводимости от частоты также имеет экстремумы на указанных частотах. Наибольшее уменьшение удельной электрической проводимости по сравнению с контролем наблюдается у мембралита (рис. 8, 9).

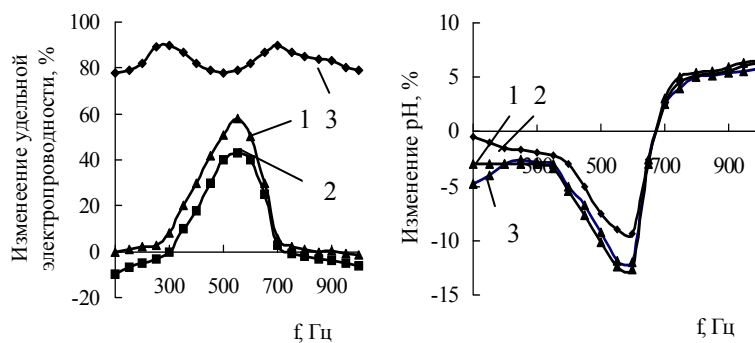


Рис. 8. Зависимость изменения электрической проводимости и pH активированных водных растворов от частоты переменного тока: 1-католит, 2-анолит, 3-мембралит

Наблюдаемые эффекты можно объяснить, если предположить, что вода содержит дискретные структуры. Предполагая, что свойства любой физико-химической системы определяются,

в том числе, и системной организацией жидкости, можно утверждать, что в целом механизм процесса электрохимической активации заключается в изменении соотношения доли мономерных и полимерных молекул воды и реализуется в следующих процессах.

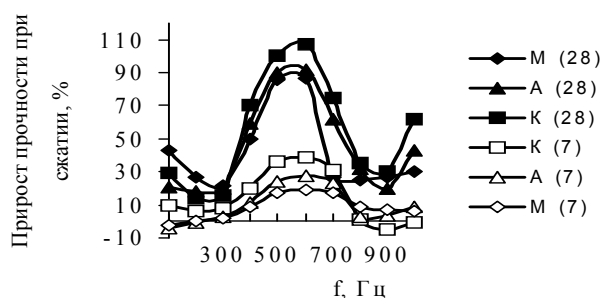


Рис. 9. Изменение прочности цементного камня от частоты обработки жидкости затворения в возрасте 7 и 28 суток при использовании католита (К), анолита (А), мембралита (М)

Предположим, что жидкость организована как иерархия дискретных образований: мономерных и полимерных молекул воды с радиусом соответственно 0,14 нм и ≈ 5 мкм, что следует из расчетов по результатам известных в литературе экспериментальных данных. При диполь-дипольном взаимодействии между структурными единицами, применяя (7,9), получим: $F_{\sigma\sigma} \approx 7,0 \times 10^{11} \text{ Н}$; $m = 5,2 \times 10^{-13} \text{ кг}$; $k \approx 5,0 \times 10^6 \text{ кг/м}$; $f \approx 587 \text{ Гц}$.

Отсюда видно, что, несмотря на достаточно большое количество допущений, теоретические расчеты удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Отклонение значения f от экспериментально измеренных частот связано с неопределенностью, прежде всего, размеров дискретных структур жидкости, величиной относительной диэлектрической проницаемости среды при контактных взаимодействиях воды, числа контактов взаимодействия частиц, обладающих дипольным моментом.

Известно, что, если частота внешних воздействий совпадает с собственной частотой колебания тела, то возникает явление

резонанса. При этом амплитуда колебаний резко возрастает, что означает ослабление или разрыв связей как внутри кинетического образования, так и с соседними молекулами. Если представить модель воды в общем случае как структуру, состоящую из полимерных и маломерных молекул, то явление резонанса неизбежно должно приводить к изменению их соотношения, что означает переход системы в активированное состояние. Зарождение процесса, по-видимому, начинается в микрообъеме воды на границе раздела фаз; затем в колебательный процесс по мере «перекачки» колебательной энергии постепенно вовлекаются остальные области объема жидкости.

В пятой главе (Физико-химические процессы в цементных, оксидных системах и композициях на их основе при введении химических добавок в условиях внешнего электромагнитного воздействия) показано, что применение химических добавок, наряду с полевыми воздействиями, является одним из эффективных способов управления параметрами и процессами, протекающими в водосодержащих средах. Отмечается, что роль структурной организации раствора в формировании конечных свойств вяжущих композиций в литературе отражена слабо, хотя и обращается внимание на необходимость учета этого фактора.

В работе приведены результаты исследований влияния водных растворов неорганических солей щелочных, щелочноземельных металлов, Al (III), Fe (III) и ряда органических соединений на кинетику структурообразования в цементных, оксидных и оксидсодержащих композициях таких, как торф, преобразователи электромагнитного излучения на основе оксидов в условиях воздействия электромагнитного поля. При этом выявлены следующие закономерности: 1. Стабилизация структуры растворов наступает в период от нескольких часов до нескольких суток и определяется природой иона и условиями внешнего полевого воздействия; 2. Эффективность электромагнитной активации зависит от энергии гидратации, поляризующей силы иона, концентрации раствора; 3. Качественные изменения свойств водосодержащих систем определяются величинами порога полной гидратации ионов.

Проведенный комплекс исследований влияния комбинированного воздействия на жидкость застывания позволяет развить

представления о механизме гидратации и твердения цементных систем. Установлено, что подвижности ионов H^+ и OH^- в условиях электромагнитной активации возрастает на 8-12 % по сравнению с контролем, что приводит к интенсификации процессов протонирования поверхности и ослабления энергии связи Me-O в кристаллической решетке за счет образования OH^- - групп. В результате образуются гидраты с пониженной плотностью, что приводит к изменению соотношения объемных концентраций твердых, жидких и газообразных фаз, а, следовательно, к увеличению скорости химического взаимодействия в системе. Это подтверждается построением фазовой диаграммы в тройной системе координат (K_T , K_J , K_G) и определение траектории развития процессов гидратации в системе «цемент-вода» до и после комбинированного воздействия (табл. 6.) по методу, предложенному Лотовым В.А.

Таблица 6. Расчетно-экспериментальные значения параметров твердеющей системы «цемент-вода» при $K_{T1} = 0,5$

		Время, час							
		8				12			
К	K_{T2}	N	α_n	h_r	K_{T2}	N	α_n	h_r	
	0,546	0,09	0,17	0,10	0,564	0,13	0,22	0,14	
	24				72				
	K_{T2}	N	α_n	h_r	K_{T2}	N	α_n	h_r	
	0,614	0,22	0,37	0,21	0,736	0,47	0,63	0,49	
МП	8				12				
	K_{T2}	N	α_n	h_r	K_{T2}	N	α_n	h_r	
	0,584	0,16	0,31	0,17	0,599	0,19	0,33	0,20	
	24				72				
K_{T2}	N	α_n	h_r	K_{T2}	N	α_n	h_r		
	0,634	0,26	0,45	0,25	0,754	0,51	0,67	0,52	
ЭП	8				12				
	K_{T2}	N	α_n	h_r	K_{T2}	N	α_n	h_r	
	0,594	0,18	0,32	0,19	0,607	0,21	0,36	0,22	
	24				72				
K_{T2}	N	α_n	h_r	K_{T2}	N	α_n	h_r		
	0,652	0,30	0,47	0,29	0,781	0,56	0,71	0,56	

Примечание: К-контроль, МП, ЭП – обработка жидкости затворения магнитным и электрическим полем соответственно; K_{T1} , K_{T2} , - объ-

емные доли твердой и жидкой фазы в исходном и промежуточном состояниях соответственно, N – степень заполнения порового пространства: α_n – степень перестройки структуры; h_2 - степень гидратации.

В целом проведенные исследования позволяют расширить представления о топохимическом механизме взаимодействия цемента с водой.

В шестой главе (Прикладные аспекты развиваемых положений низкоэнергетической активации цементных и оксидных вяжущих систем) на основе развитых представлений о механизме низкоэнергетической активации водосодержащих сред и интенсификации процессов, в них протекающих, предложена методология создания ресурсо- энергосберегающих и экологически безопасных технологий получения материалов с заданными свойствами.

Применение результатов проведенных исследований наиболее целесообразно при регулировании свойств цементных систем путем их низкоэнергетической активации магнитным или электрическим полями с заданной частотой. Определены частотно-амплитудные характеристики внешнего воздействия на систему, позволяющие осуществлять направленный выбор пути развития упрочнения структур и адаптированное сопровождение процессов твердения цементных систем. Установлена возможность кодирования процессов структурообразования в дисперсных системах за счет сближения частот внешнего электромагнитного воздействия с собственными частотами колебаний дискретных кинетических образований. Это позволяет эффективно управлять процессами структурообразования, особенно на ранних стадиях, и приводит к увеличению прочности системы «цемент-вода» в среднем на 30 – 40 %.

Предложены способы получения композиционных материалов на основе модифицированного торфа с улучшенными эксплуатационными характеристиками по таким показателям, как прочность на сжатие (до 75 МПа), морозостойкость (50-70 циклов), водопоглощение (12-30 %) и др.

Синтезированы твердотельные композиционные материалы на основе оксидов второй группы периодической системы Д.И. Менделеева, применяемые в качестве детекторов электромагнитных полей и излучений, обладающих, с одной стороны, по-

вышенной прочностью, а с другой, улучшенными оптическими характеристиками.

Разработаны способы и устройства оригинальной конструкции магнитных активаторов, включающих системное сочетание группы магнитов, позволяющих создать чередующиеся области постоянного и градиентного магнитного поля с регулируемой структурой силовых линий. Приводятся примеры комбинированных воздействий на исследуемые системы и сравнительная оценка их эффективности. Определены оптимальные условия физико-химической активации вяжущих систем.

На примере исследования активированного магнитным полем моторного масла показано, что развиваемые теоретические представления справедливы и для органических сред, если в них существуют лабильные временные и пространственные дискретные состояния. Предложена технология очистки отработанного масла с использованием предлагаемой методологии.

Выводы

1. Развита теоретическая модель взаимодействия электрических и магнитных полей с водой, водно-солевыми растворами, цементными и оксидными вяжущими системами. Установлено, что результатом действия сил магнитного или электрического поля на цементные и оксидные вяжущие вещества является интенсификация протекающих в них процессов гидратации, диспергирования, массопереноса и массообмена частиц. Интенсификация осуществляется путем: либо развития свободной конвекции, либо качественного и количественного преобразования квазиравновесных моно- и полимерных водосодержащих структур при одновременном изменении их соотношения, либо проявлением обоих указанных процессов, либо протеканием резонансных явлений. Выявлена взаимосвязь между параметрами внешнего поля и внутренними процессами структурообразования в цементных и оксидных вяжущих системах. Показано, что управлять свойствами композиций и процессами, в них происходящими, можно изменением напряженности и структуры внешнего поля (конфигурации системы магни-

тов, частоты воздействия электрического поля), скорости направленного потока частиц.

2. При исследовании цементных систем и модельных объектов выявлены следующие закономерности интенсификации процессов при внешнем воздействии магнитного или частотного электрического поля:

- действие сил магнитного поля на заряженные частицы водно-солевых растворов в области границы раздела фаз приводит к развитию направленного конвективного потока вещества, скорость которого пропорциональна корню квадратному от задаваемой величины магнитной индукции ($J = \text{const} \sqrt{B}$). Соответственно изменяется и толщина диффузионного слоя. Количество интенсификация массопереноса частиц оценивается уравнениями, известными из теории физико-химической гидродинамики.

- в условиях внешнего магнитно-полевого воздействия для процессов кристаллизации, переноса катионов через мембрану, характерно нарушение системно-структурной организации жидкости, заключающееся в изменении размеров дискретных образований, их соотношения, уменьшении радиуса гидратированного иона. Интенсивность этих явлений зависит от градиента и структуры поля, величины магнитной индукции и частоты подаваемого сигнала, скорости ламинарного потока жидкости, температуры раствора, кратности воздействия.

- в системе «цемент-вода» на ранних стадиях твердения обнаружены низкочастотные колебания в диапазоне 10-120 Гц. Показана их взаимосвязь с процессами структурообразования. Выявлено, что максимальные по амплитуде колебания проявляются в области частот (10–13) Гц. Установлена возможность кодирования процессов структурообразования в дисперсных системах за счет сближения частот внешнего электрического поля с собственными частотами колебаний дискретных образований. Показано, что максимальное увеличение прочности образцов на сжатие при воздействии электрическим полем на цементные композиции наблюдается в интервалах частот: 10-15 Гц, 560-610 Гц, 19-20 кГц, 1-6 МГц.

- показано, что в активированных цементных системах на ранних стадиях структурообразования (до 10-20 минут) наблюдается смещение максимальной температуры тепловых эффектов в сторону более низких, а в поздние сроки более высоких значений. При этом взаимосвязь температуры смещения тепловых эффектов от размера частиц на отдельных стадиях структурообразования может быть описана эмпирическим уравнением: $T-T_0 = K \times 10^3 \Delta r^{1/2}$.

- установлено, что механизм полевого воздействия носит низкоэнергетический характер и магнитное или слабое электрическое поле выполняет функцию управления в системе. Доказано, что количественно, по отношению работы активации к теплоте активации, процессы структурных и фазовых превращений в цементных композициях при внешнем воздействии могут быть описаны уравнением Клапейрона–Клаузиуса. Впервые методом дифференциальной сравнительной термометрии зарегистрирован эффект возникновения ритмичности процессов гидратации и структурообразования в системе «цемент – вода» с периодом 1-2 мин. в ранние сроки и с последующим увеличением интервала в более поздние сроки структурообразования.

- методом телевизионной измерительной съемки установлено, что основные изменения в распределении частиц по размерам после предварительной магнитной активации жидкости затворения происходит в первые пять минут взаимодействия цемента с водой. Анализ общей картины диспергирования после магнитной обработки показывает, что число частиц с характерным размером 0-20 мкм возрастает в 1,6-1,8 раза по сравнению с контролем.

3. Предложена и обоснована гипотеза о непрерывном возникновении-гибели кратковременных областей (микроканалов) пространственного заряда в объеме жидкой среды при наложении внешнего магнитного поля и при наличии постоянного, задаваемого любым известным способом, направленного потока жидкости. Величина потенциала, напряженности электрического поля, скорости движения частиц в таком микроканале и его протяженность могут быть рассчитаны по: $\varphi_k = E_k l_k$; $E_k = U_D B$; $U_{\perp} = e U_D B / 6\pi\eta r_{st} = \mu B U_D$; $l_{\perp} = \mu B U_D t$. В результате образования области пространственного заряда в объеме жидкости

нарушаются ассоциативно-деассоциативные связи в водной среде и осуществляется временный выход системы из состояния равновесия.

4. Показано, что в условиях внешнего полевого воздействия и введения химических добавок (солей натрия, калия, кальция, алюминия, железа, карбамида) в цемент, в оксиды магния, кадмия, в полимерорганоминеральные композиции на основе торфа наблюдается неаддитивная зависимость кинетики прочности вяжущих от концентрации и времени стабилизации раствора. Выявлена связь прочности структур твердения с поляризующей силой и энергией гидратации иона, что позволяет рассматривать структурную организацию водного раствора как один из возможных факторов влияния химической добавки на процессы структурообразования. Для композиций на основе торфа получены твердотельные материалы с прочностью при сжатии до 75 МПа; прочность цементного камня может быть повышена на 30-40 %.

5. Развита представления о механизме гидратации и твердения цементных систем в условиях электромагнитной активации. При этом установлено, что подвижности ионов H^+ и OH^- возрастают на 8-12 % по сравнению с контролем, что приводит к интенсификации процессов протонирования поверхности и ослаблению энергии связи $Me-O$ в кристаллической решетке за счет образования OH^- - групп. В результате формируются гидраты с пониженной плотностью, что способствует изменению соотношения объемных концентраций твердых, жидких и газообразных фаз и увеличению скорости химического взаимодействия в системе. Это подтверждается построением фазовой диаграммы и определением траектории развития процессов гидратации в системе «цемент-вода» до и после комбинированного воздействия.

6. Предложена методология управления и эффективного использования нетермической активации водосодержащих систем с позиций: «состав, структура, свойство». Оптимальные условия проведения большинства процессов: температурный режим 20 - 40 °С, наличие ламинарного гидродинамического потока жидкости, соотношение скорости потока жидкости и значения величины магнитной индукции задается произведением $B \times U \approx 10^{-1}$ Тл*м/с, введение химической добавки в концентрациях ниже

порога полной гидратации ионов. При действии магнитного поля на дистиллированную воду в статических условиях заметных изменений ее свойств не наблюдается. В динамических условиях происходит уменьшение значения активного сопротивления, увеличение значения рН среды.

7. По результатам теоретических и экспериментальных исследований даны практические рекомендации по интенсификации процессов в цементных, оксидных и полимерорганических композициях за счет использования низкоэнергетической активации магнитным и электрическим полями. Для их реализации предложены и внедрены магнитные устройства в технологии изготовления бетонных изделий, уменьшения действия солей жесткости в теплообменных аппаратах. Предлагаемые устройства включают системное сочетание группы магнитов, позволяющих создать чередующиеся области постоянного и градиентного магнитного поля, регулировать их частоту.

Основное содержание диссертации изложено в публикациях

1. Физико-химические процессы в магнитном поле / Г.М. Мокроусов, **Н.П. Горленко**. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1988. - 128 с.
2. Информационные взаимодействия в неживой и живой природе / Б.И. Лаптев, **Н.П. Горленко**, Г.Н. Сидоренко, Г.Е. Дунаевский. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1999. - 108 с.
3. **Горленко Н.П.** Активация жидкости затворения цементных композиций магнитным и электрическим полями / Н.П. Горленко, Ю.С. Саркисов, А.Н. Еремина, Н.Н. Дебелова // Вестник ТГУ. Бюллетень оперативной научной информации. – 2006. - № 6. – С. 62-78.
4. Аметов В.А. Активация моторного масла магнитным полем / В.А. Аметов, **Н.П. Горленко**, Ю.С. Саркисов, Н.Н. Елугачева, Е.Н. Спирин // Автомобильная промышленность. – 2006. - № 6. – С. 31-34.
5. Наумова Л.Б. Исследование влияния модифицирующих добавок на гидрофильные свойства торфа / Л.Б. Наумова, **Н.П. Горленко**, Н.А. Ежова // Журн. Академии наук РС (Я). Наука и образование – 2005. - Т.38. - № 2. - С. 119-124.
6. **Горленко Н.П.** Генерация собственных низкочастотных колебаний в системе «цемент-вода» / Н.П. Горленко, Ю.С. Саркисов, Т.В. Кузнецова // Техника и технология силикатов. - 2004. - № 1. - С. 14 - 20.
7. Саркисов Ю.С. Информационные взаимодействия в системе «цемент-вода» / Саркисов Ю.С., **Н.П. Горленко** // Техника и технология силикатов. - 2004. - № 1. - С. 21 – 25.

8. **Горленко Н.П.** Электромагнитная обработка жидкости затворения цементных композиций / Н.П. Горленко, А.Н. Еремина, Ю.С. Саркисов // Физика и химия обработки материалов. – 2004. - № 5. – С. 98-102.
9. **Горленко Н.П.** Системная, структурная и информационная организация водосодержащих дисперсий / Н.П. Горленко, Ю.С. Саркисов // Материалы III межд. конф. УВЦ. Видавництво. Политехника. Киев. – 2004. - С. 22-28.
10. **Горленко Н.П.** Движение жидкости в скрещенных магнитном и электрическом полях / Н.П. Горленко, Г.М. Мокроусов // Изв. Томск. политехн. ун-та. - 2003. – Т. 306, № 4.- С. 72 - 74.
11. **Горленко Н.П.** Массоперенос в условиях развития свободно - естественной конвекции при воздействии магнитным полем / Н.П. Горленко, Г.М. Мокроусов // Изв. ВУЗов. Физика. - 2003. – Т. 46, № 7. - С. 72 - 74.
12. **Горленко Н.П.** Системная, структурная и информационная организация дисперсных систем / Н.П. Горленко, Ю.С. Саркисов // Изв. Том. политехн. ун-та. - 2003. - Т. 306, № 2. - С. 21 - 24.
13. Левдикова Т.Л. Кодирование структурообразование / Т.Л. Левдикова, Г.Е. Дунаевский, Ю.И. Цыганок, **Н.П. Горленко**, Ю.С. Саркисов // Строительство. - 2003. - № 9. – С. 356 - 361.
14. Касицкая Л.В. Структурообразование в модифицированных торфяных системах / Л.В. Касицкая, Ю.С. Саркисов, **Н.П. Горленко**, Н.О. Копаница, А.И. Кудяков // Химия и химическая технология. - 2003. – Т. 46, вып. 6. - С. 27 – 31.
15. **Горленко Н.П.** О механизме влияния электрических полей на водосодержащие объекты / Н.П. Горленко, Г.Е. Дунаевский, Ю.С. Саркисов // Вестник ТГАСУ. – 2003. - № 2. - С. 173 – 179.
16. Наумова Л.Б. Модифицирование торфа химическими добавками неорганической природы / Л.Б. Наумова, **Н.П. Горленко**, Н.А. Ежова // Химия растительного сырья. – 2003. - № 4. - С. 42-46.
17. **Горленко Н.П.** Низкоэнергетическая активация гомогенных и гетерогенных сред / Н.П. Горленко // Вестник ТГАСУ. - 2002. - № 1. - С. 12 – 21.
18. **Горленко Н.П.** Интенсификация процессов массопереноса и массообмена в торфе при воздействии переменного магнитного поля / **Н.П. Горленко**, Л.Б. Наумова // Физика и химия торфа в решении проблем экологии. - Минск. - 2002. - С. 100 - 102.
19. Алесина Н.В. Исследование влияния химических добавок на систему «цемент – древесное волокно – вода» / Н.В. Алесина, **Н.П. Горленко**, А.П. Шешуков, М.А. Масликова // Строительство. – 2001. - № 9. – С. 63 - 65.
20. **Горленко Н.П.** Активирующее воздействие магнитного поля на процессы структурообразования дисперсных систем / Н.П. Горленко, Е.А. Кулинич, Н.В. Алесина, Ю.С. Саркисов // Вестник ТГАСУ. – 2001. - № 1. – С. 5 - 8.

21. Касицкая Л.В. Исследование кинетики и механизма твердения торфосодержащих композиций / Л.В. Касицкая, **Н.П. Горленко**, Ю.С. Саркисов, Н.А. Гавриленко // Вестник ТГАСУ.- 2000. - № 2. - С.105 - 107.
22. Саркисов Ю.С. Упрочнение торфосодержащих композиций методом генерирования свободных радикалов / Ю.С. Саркисов, **Н.П. Горленко**, Л.В. Касицкая, Л.В. Цыро // Журнал физической химии. - 1999. - Т. 73, № 5. - С. 824 - 826.
23. Головлева В.К. Активация вяжущих дисперсий электромагнитными полями и излучениями / В.К. Головлева, Г.Е. Дунаевский, **Н.П. Горленко**, Т.Л. Левдикова // Нетрадиционные технологии в строительстве. - Томск. - 1999.-С. 66 – 69.
24. Касицкая Л.В. Строительные материалы на основе торфа, модифицированные органическими добавками / Л.В. Касицкая, Ю.С. Саркисов, **Н.П. Горленко**, А.И. Гныря // Химия и химическая технология. - 1998. - Т. 41, вып.1. - С. 102 - 106.
25. Наумова Л.Б. Торф как природный сорбент для выделения и утилизации металлов из сточных вод / Л.Б. Наумова, **Н.П. Горленко**, З.И. Отмахова // Журн. прикладной химии. - 1995. - Т. 68, вып. 9. - С. 1461 - 1465.
26. Наумова Л.Б. Сорбция ионов меди и кадмия природными сорбентами / Л.Б. Наумова, О.В. Чащина, **Н.П. Горленко** // Журн. физической химии. - 1994. - Т. 68, № 4.- С. 688 – 691.
27. Касицкая Л.В. Синтез торфоцеолитной композиции / Л.В. Касицкая, **Н.П. Горленко**, Ю.С. Саркисов // Строительство. – 1994. - № 4. - С. 63 – 68.
28. Наумова Л.Б. Физико – химические свойства макросетчатого карбоксильного ионообменника КБС в условиях наложения магнитного поля / Л.Б. Наумова, О.В. Чащина, **Н.П. Горленко** // Журнал физической химии. - 1989. - Т. X111, № 6. - С. 1552 – 1557.
29. Патент РФ № 2231603, МПК Е 04 В 1/64. Способ защиты строительных материалов и конструкций от воздействия влаги /Н.Н. Дебелова, **Н.П. Горленко**, И.И. Подшивалов, Ю.С. Саркисов. – Оpubл. в БИ № 18 от 27.06.04.
30. Свидетельство на полезную модель № 19100, МКИ F 02 М 27/04. Магнитоактиватор для обработки смазочных масел /В.А. Аметов, **Н.П. Горленко**, Б.И. Лаптев и др. - Оpubл. в БИ № 22 от 10.08.01.
31. Патент РФ № 2118496, МКИ А 23L 1/025. Устройство для обработки веществ в магнитном поле /Б.И. Лаптев, **Н.П. Горленко**, В.Х. Даммер и др. - Оpubл. в БИ № 25 от 28.12.98.
32. Патент РФ № 2117434, МКИ А 23L 1/025. Устройство для обработки веществ в магнитном поле / Б.И. Лаптев, В.Х. Даммер, **Н.П. Горленко** и др. - Оpubл. в БИ № 23 от 21.12.98.
33. Патент РФ № 2087444, МКИ СО4В 26/02. Композиция для изготовления строительных материалов / **Н.П. Горленко**, Ю.С. Саркисов, А.И. Гныря и др. - Оpubл. в БИ № 26 от 20.08.97.

34. А.С. 1568747. Материал для люминесцентного детектора гамма излучения / **Н.П. Горленко**, Г.М. Мокроусов, А.П., Баталов, Ю.С. Саркисов. - Открытой публикации не подлежит.
35. А.С. 1225096. Способ извлечения ионов металлов из водных растворов / Л.Б. Наумова, **Н.П. Горленко**, О.В. Чащина, А.К. Светлов – Открытой публикации не подлежит.
36. А.С. 1207104. Способ изготовления изделий из магнийборатного вяжущего / Н.В. Дувидзон, Ю.С. Саркисов, **Н.П. Горленко** и др. - Открытой публикации не подлежит.
37. А.С. 1139112. Способ изготовления изделий из магнийборатного вяжущего / Н.В. Дувидзон, Ю.С. Саркисов, **Н.П. Горленко** и др. - Открытой публикации не подлежит.
38. А.С. 1104815. Вяжущее / Ю.С. Саркисов, Н.С., Чиковани, **Н.П. Горленко**, Д.И. Чемоданов, Н.Н. Круглицкий. - Открытой публикации не подлежит.
39. А.С. 1104814, МКИ С01F 17/00. Вяжущее / **Н.П. Горленко**, Ю.С. Саркисов, А.С. Артиш, Н.С. Чиковани, Б. М. Левашов Б.М. - Открытой публикации не подлежит.
40. А.С. 885177, МКИ С04В 9/00. Вяжущее / Ю.С. Саркисов, А.С. Артиш, Б.В. Саламатин, Д.И. Чемоданов, Л.Е. Тарасова, **Н.П. Горленко**, Н.С. Чиковани. Оpubл. в БИ № 44 от 30.11.81.
41. А.С. 882164. Способ получения вяжущего / Б.В. Саламатин, Ю.С. Саркисов, Д.И. Чемоданов, **Н.П. Горленко**, Н.С. Чиковани. - Открытой публикации не подлежит.