

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ИНСТИТУТ ВОДНОГО ТРАНСПОРТА

---

С. П. ЗУБРИЛОВ

# УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ОБРАБОТКА ВОДЫ И ВОДНЫХ СИСТЕМ

*Под редакцией проф. Н. К. Лопырева*



ИЗДАТЕЛЬСТВО „ТРАНСПОРТ“  
ЛЕНИНГРАД · 1973

24  
19640

Гос. публ. библиот.  
научно-технической  
библиотека СССР  
СИСТЕМА  
ЧИТАЛЬНИЦ

74-3822

3  $\frac{31}{04}$

(ЛИВТ), 1973 г.

## О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр.
Предисловие . . . . .	5
Глава I. Нереагентные (физические) методы обработки воды и водных систем . . . . .	6
§ 1. Вода . . . . .	—
Современные представления о строении воды . . . . .	—
Химический и изотопный состав воды . . . . .	8
Примеси в воде . . . . .	9
Методы физико-химического и структурного анализа воды . . . . .	—
§ 2. Общая классификация нереагентных методов . . . . .	11
Магнитная обработка . . . . .	13
Ультразвуковая обработка . . . . .	16
Электрические методы . . . . .	17
Радиационное облучение . . . . .	20
Замораживание и оттаивание воды (талая вода) . . . . .	21
Прочие методы . . . . .	22
Глава II. Ультразвук как средство возбуждения в воде интенсивной кавитации . . . . .	22
§ 3. Элементы физики ультразвуковых волн . . . . .	—
§ 4. Распространение и поглощение ультразвука в воде и водных растворах . . . . .	24
§ 5. Источники ультразвука . . . . .	29
§ 6. Ультразвуковая кавитация . . . . .	34
§ 7. Методы оценки ультразвуковой кавитации и пути повышения ее интенсивности . . . . .	37
Глава III. Экспериментальные исследования ультразвуковой обработки воды и водных растворов . . . . .	44
§ 8. Обработка ультразвуком водно-цементных растворов . . . . .	—
Материалы и аппаратура для проведения опытов . . . . .	—
Методика экспериментов . . . . .	47
Продолжительность ультразвуковой обработки . . . . .	49
Водоцементное отношение . . . . .	50
Мощность ультразвуковых колебаний . . . . .	—
Температура воды и цементной пасты . . . . .	51
Срок твердения бетона . . . . .	52
Процентное содержание и продолжительность ультразвуковой обработки активированной добавки цементной пасты . . . . .	53
Проверка полученных зависимостей . . . . .	54
Определение влияния ультразвуковой обработки цементной пасты на морозостойкость бетона . . . . .	55
§ 9. Изменение физико-химических свойств воды под действием ультразвука . . . . .	57
Водородный показатель, электрическое сопротивление воды, показатель светопреломления . . . . .	57

	Стр.
Газосодержание воды . . . . .	59
Возможные структурные изменения в воде . . . . .	62
Теплота растворения окиси кальция и кинетика структурообразования цементной пасты . . . . .	63
§ 10. Использование обработанной ультразвуком воды в качестве воды затворения бетонов и растворов . . . . .	66
Продолжительность ультразвуковой обработки воды . . . . .	68
Водоцементное отношение . . . . .	68
Сохранение «упрочняющих» свойств обработанной ультразвуком воды во времени . . . . .	—
Газосодержание воды затворения . . . . .	69
<b>Глава IV. Основы процесса ультразвуковой обработки воды и водных растворов . . . . .</b>	<b>70</b>
§ 11. Сущность метода ультразвуковой активизации водно-цементных композиций . . . . .	—
§ 12. Теоретические предпосылки физико-химического воздействия ультразвуковой обработки воды . . . . .	74
Кавитационно-тепловая теория . . . . .	—
Кавитационно-электрохимическая теория . . . . .	75
Кавитационно-химическая теория . . . . .	76
Структурная теория . . . . .	78
Смешанная теория . . . . .	—
§ 13. К вопросу о взаимодействии обработанной ультразвуком воды с цементом . . . . .	79
§ 14. Сущность метода ультразвуковой обработки воды . . . . .	81
<b>Глава V. Рекомендации по промышленному внедрению метода ультразвуковой обработки воды и водных растворов . . . . .</b>	<b>82</b>
§ 15. Общие положения . . . . .	—
§ 16. Основные принципы проектирования и определение основных параметров промышленных установок для ультразвуковой обработки цементных паст . . . . .	—
§ 17. Предлагаемые варианты промышленных установок для получения упрочненных бетонов при частичной активизации цементной пасты . . . . .	85
§ 18. Опытно-промышленные установки для получения упрочненных бетонов при частичной ультразвуковой активизации цементной пасты . . . . .	86
§ 19. Экономическая эффективность ультразвукового метода активизации цементной пасты . . . . .	93
<b>Заключение . . . . .</b>	<b>94</b>
<b>Список литературы . . . . .</b>	<b>95</b>

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Характерной особенностью современной науки и техники является резкое возрастание удельного веса переходных процессов, скоростей, давлений. В этой связи повысился интерес к кавитации как нестационарному процессу из-за многочисленных затруднений, вызываемых эксплуатацией судов, турбин, различной запорной арматуры и т. д.

Наряду с этим кавитационный процесс широко используется в прикладных технологических целях (очистка материалов и деталей, гидрометаллургия, эмульгирование, диспергирование и пр.).

Настоящая работа посвящена одному из новых направлений в технике — кавитационной обработке воды и водных систем в гидротехническом строительстве и на транспорте вообще.

В последние годы в отечественной и зарубежной литературе уделяется много внимания методам обработки воды и водных систем (магнитный, ультразвуковой, радиационный и т. д.). В настоящей работе дан сравнительный анализ существующих нерезагентных методов, что является своевременным и актуальным, приведены результаты исследования ультразвукового метода, которые выполнены в ЛИВТе гидротехнической лабораторией им. В. Е. Тимонова, а также обобщен опыт промышленного использования ультразвуковой обработки водно-цементных паст и намечены перспективы его использования на водном транспорте.

Книга рассчитана на широкий круг инженеров-проектировщиков, специалистов, работающих непосредственно на линии, судах, промышленных предприятиях, и на лиц, связанных с эксплуатацией гидротехнических транспортных объектов. Книга может быть также использована как учебное пособие при чтении курса гидравлики в институтах водного транспорта.

## ГЛАВА I

# НЕРЕАГЕНТНЫЕ (ФИЗИЧЕСКИЕ) МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ВОДЫ И ВОДНЫХ СИСТЕМ

### § 1. ВОДА

#### Современные представления о строении воды

Вода принадлежит к особому классу химических соединений и, несмотря на простоту формулы  $H_2O$ , является сложной физико-химической системой. Для большинства публикаций, связанных с нереагентными методами обработки воды, характерна прежде всего вольная трактовка понятия «вода», хотя известно, что даже приблизительно однородные жидкости могут быть получены в лабораторных условиях только в результате тщательно продуманной методики. В большинстве же экспериментов по нереагентной обработке воды предосторожности, необходимые для получения однородной жидкости, просто не соблюдаются. Положение осложняется еще и тем, что общепризнанной теории жидкого состояния еще не создано, а обнаруженные аномалии заставляют относиться с еще большей осторожностью к простому, на первый взгляд, соединению — воде.

Рентгеноструктурный анализ обнаруживает наличие ближнего порядка в структуре воды в локальных объемах, т. е. частицы жидкости находятся в упорядоченном состоянии, имеющем сходство с кристаллической структурой [1, 2]. Этот существенный факт позволил сделать вывод о наличии почти одинаковых в обоих случаях межатомных расстояний и примерно равных сил межатомного взаимодействия.

Структурные особенности жидкости проявляются при рассмотрении характера ее теплового движения. Известно, что жидкости по характеру теплового движения частиц занимают промежуточное положение между газами и кристаллами. В жидкости, как и в твердых телах, тепловые колебания частиц совершаются вокруг некоторых положений равновесия, причем колеблющиеся частицы жидкости скачкообразно перемещаются из одного положения равновесия в другое со временем «оседлой жизни» [3]

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E}{KT}}, \quad (1)$$

где  $\tau$  — период колебания частицы;  $E$  — энергия, необходимая для перемещения частицы из одного положения равновесия в другое;  $K$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура жидкости.

Для воды  $\tau_0 = 1,4 \cdot 10^{12}$  и  $\tau = 1,7 \cdot 10^{-9}$ , т. е. каждая молекула воды совершает в каждом положении равновесия около 1000 колебаний. Это дало основание [3] сделать вывод, что частицы в жидкости ведут в основном «оседлый образ жизни».

Температурная зависимость коэффициента самодиффузии хорошо подтверждается опытом

$$D \sim \frac{\bar{r}^2}{6\tau_0} e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (2)$$

где  $\bar{r}$  — среднее расстояние между частицами жидкости.

В настоящее время возможно лишь модельное описание структуры воды [4—8]. Одной из таких моделей, впервые разработанной Холлом [8, 9] специально для интерпретации опытов по поглощению звука в водных системах, является двухструктурная модель. Эта модель позволяет качественно объяснить широкий круг свойств различной природы: диэлектрическая релаксация [10], ИК-спектр, рамановский спектр [11], термодинамические свойства и др.; она не противоречит имеющейся рентгенографической информации о расположении и взаимной упорядоченности молекул в воде. Такая структура воды обусловлена строением ее молекулы.

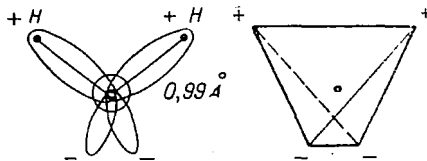


Рис. 1. Модель молекулы воды

На рис. 1 изображена модель молекулы воды, предложенная Бьеррумом. Считается, что электрические заряды молекулы воды сосредоточены в вершинах тетраэдра, имеющего общий центр с молекулой  $H_2O$ , и находятся на расстоянии  $0,99 \text{ \AA}$  от ядра кислорода. Молекула имеет две общие электронные пары, из которых могут образоваться четыре водородные связи.

Согласно современным представлениям [2—4; 12—15] структуру жидкой воды (без примесей) можно описать следующим образом. При плавлении льда часть молекул переходит в междуузлия решетки, что обуславливает уменьшение объема. Молекулы, не перешедшие в междуузлия, образуют льдоподобную решетку, которая находится в термодинамическом равновесии с молекулами, движущимися в междуузлиях. Согласно расчетам и косвенным экспериментам в настоящее время считается, что 66% воды находится в льдоподобном состоянии и 33% в плотноупакованном (в междуузлиях). Льдоподобная структура воды экспериментально доказывается рентгенографическими исследованиями Моргана, Уоррена, Катцева, которые позволили определить распределение

молекул в воде и их взаимное расстояние при различных температурах в интервале от 1,5 до 83° С.

При этом изменении температуры координационное число изменяется незначительно (от 4,4 до 4,9), что свидетельствует о большой устойчивости четвертной координации в воде.

Важным шагом в определении структуры воды была идея Самойлова [4] о заполнении пустот. Это позволило объяснить такие аномалии свойств воды, как увеличение плотности и теплоемкости при нагревании ее в интервале температур от 0 до 4° С. Оказалось, что тепловое движение благоприятствует заполнению пустот в структуре молекулами воды, которые становятся гидрофобными [16] из-за уменьшения возможности образования направленных связей. Слабая связь позволяет молекулам перемещаться в пустотах, по которым главным образом и происходит трансляционное движение молекул воды.

Отметим, что существуют (главным образом за рубежом) теории строения воды, которые объединяют одно основное положение — отсутствие в воде упорядоченности, хотя, по мнению Вукса [12], представления о воде, как о «плавающих айсбергах» или как об ассоциированных комплексах (300 молекул), не выдерживают никакой критики.

### Химический и изотопный состав воды

Как известно, вода состоит из 11,19 вес. % водорода и 88,81 вес. % кислорода и получена при сжигании химически чистого водорода в химически чистом кислороде. Выделение большого количества тепла при синтезе воды (68,3174 ккал/моль) свидетельствует о высокой химической прочности ее молекул.

Таблица 1

Изотопные разновидности	Мольный процент концентрации
$H_2^{16}O$	99,73
$H_2^{18}O$	0,03
$D_2O$	$2,3 \cdot 10^{-6}$
$H_2^{17}O$	0,04
$H_2^{16}O^{17}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
$D_2O^{17}$	$0,9 \cdot 10^{-9}$
$H_2O^{18}$	0,2
$H_2^{16}O^{18}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$
$D_2O^{18}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$

Образующие воду водород и кислород встречаются в природе в виде различных изотопов. Изотопы водорода: обычный — протий  $H^1$  с массой 1,07822, второй (тяжелый) — дейтерий  $D(^2H)$  с массой 2,0141 и тритий  $T(^3H)$  с массой 3,01700. Кислород встречается в виде шести изотопов: обычный кислород  $O^{16}$  и пять изотопов  $O^{14}$ ,  $O^{15}$ ,  $O^{17}$ ,  $O^{18}$ ,  $O^{19}$ .

При образовании воды изотопы кислорода и водорода вступают в химическую реакцию и могут создавать 36 изотопных разновидностей. Изотопные разновидности воды, образованные стабильными изотопами водорода и кислорода, приведены в табл. 1.



Строго говоря, вода является раствором, в котором содержится 0,27 мольных % примесей изотопных разновидностей (не говоря о примесях присутствующих в воде газов и поверхностно-активных веществ), влияние которых до сих пор никак не учитывалось и не рассматривалось.

Таким образом, чистая вода представляет собой сложную физико-химическую систему. Еще более сложными системами являются природные воды, так как они всегда содержат различные растворенные вещества.

### Примеси в воде

Рассмотрим примеси в 1 л дистиллированной воды при температуре 20°С и атмосферном давлении 760 мм рт. ст.

На рис. 2 схематично дан состав этих примесей. Как видно, кроме радикалов  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$  и изотопных разновидностей, в воде присутствует растворенный газ и газ в виде пузырьков воздуха.

Ниже, в главе III, при рассмотрении влияния газосодержания воды при ее ультразвуковой обработке будет дана оценка газовой фазы в дистиллированной воде в зависимости от времени ее хранения и от времени ультразвуковой обработки. Здесь надо только отметить, что газосодержание воды никогда не бывает постоянным — вода или насыщается газом или идет выделение газа из воды в зависимости от парциального давления над раствором и атмосферного давления, и, наконец, в дистиллированной воде всегда присутствуют неорганические и органические вещества типа  $\text{H}_2\text{SiO}_2 \times \text{Fe}(\text{OH})_3$ , характер которых определяется способом хранения воды, конструкцией дистиллятора и т. п. Наличие поверхностно-активных веществ обнаружено даже в воде высокой чистоты [17]. Содержание их в обычной дистиллированной воде составляет  $10^{-7}$  моль-л, в водопроводной —  $2,5 \cdot 10^{-6}$ .

### Методы физико-химического и структурного анализа воды

Рассмотрим наиболее важные методы физико-химического и структурного анализа дистиллированной воды. Общий анализ воды (жесткость, содержание уголекислоты, сероводорода, физические свойства) доста-

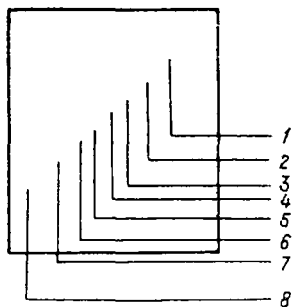


Рис. 2. Состав основных примесей в дистиллированной воде:

1 — вода в льдолодном состоянии (~66%); 2 — вода в плотноупакованном состоянии (~33%); 3 — свободные радикалы  $\text{H}_3\text{O}^+$  + ( $10^{-7}$  г/л); 4 — свободные радикалы  $\text{OH}^-$  ( $10^{-6}$  г/л); 5 — изотопные разновидности воды:  $\text{H}_2\text{O}^1$ ,  $\text{H}_2\text{O}^{18}$ ,  $\text{HDO}$ ,  $\text{D}_2\text{O}^{14}$ ; 6 — растворенные газы: азот  $\text{N}_2$  ( $1,43 \cdot 10^{-3}$  г/л); кислород  $\text{O}_2$  ( $1,0 \cdot 10^{-3}$  г/л); уголекислый газ  $\text{CO}_2$  ( $7,8 \cdot 10^{-4}$  г/л); 7 — свободный газ: азот ( $0,7 \times 10^{-4}$  г/л); кислород ( $0,55 \times 10^{-4}$  г/л); инертные газы ( $1 \cdot 10^{-7}$  г/л); уголекислый газ ( $1 \cdot 10^{-8}$  г/л); 8 — примеси неорганических и органических соединений

точно подробно изложен в ряде работ, например [18], и здесь не рассматривается.

Одной из наиболее важных характеристик является реакция воды рН, определяемая обычно электрометрическим способом на стандартных рН-метрах. При температуре 22°С  $pH < 7 < pOH$  — реакция кислая,  $pH = 7 = pOH$  — реакция нейтральная,  $pH > 7 > pOH$  — реакция щелочная.

В табл. 2 приведены значения ионного произведения нейтральной среды в зависимости от температуры.

Таблица 2

Температура воды, °С	Ионное произведение	pH при нейтральной среде
0	$1,139 \cdot 10^{-15}$	7,970
18	$5707 \cdot 10^{-15}$	7,117
25	$1,008 \cdot 10^{-14}$	6,999
50	$5,474 \cdot 10^{-14}$	6,631
100	$5,9 \cdot 10^{-13}$	6,120

Приготовление стандартных буферных растворов, ход определения рН воды регламентируются инструкциями по эксплуатации рН-метров, а также описаны в работах [18, 19].

Вторым существенным свойством дистиллированной воды, которое достаточно точно может быть изучено существующими приборами, является электрическая проводимость. Так как электрическая проводимость определяется наличием в воде ионов, она может быть мерой степени чистоты воды. Теоретически абсолютно чистая, так называемая «кальраушева» вода, имеет проводимость  $10^{-8} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , которая определяется только радикалами  $H_3O^+$  и  $OH^-$  для нейтральной среды. Как правило, все исследования проводятся на дистиллированной воде с электропроводностью  $10^{-5} \div 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Основной частью приборов по определению электрического сопротивления являются термостатированные кварцевые ячейки с впаянными черненными платиновыми электродами. Сопротивление, оказываемое электрическому току водой, помещенной между этими электродами, определяется на различных приборах (например, Р-568, кондуктоскопы и т. д.). Наиболее существенным при определении электрического сопротивления чистой воды является соблюдение всех требований, обеспечивающих отсутствие контакта рабочего объема с атмосферой, чистоту рабочих поверхностей ячейки и т. д.

Одним из наиболее точных параметров, характеризующих чистоту воды, является показатель преломления света. Изменение концентрации растворенных веществ и плотности растворителя

может быть измерено с точностью  $\pm 25 \cdot 10^{-7}$  при температуре  $18,2^\circ \text{C}$ . Показатель преломления измеряется на интерферометрах типа ИТР-2 при длине кюветы 80 мм.

Как отмечалось выше, основными примесями в дистиллированной воде являются газы. Общее газосодержание воды определяется приборами Ван-Слайка [17] путем многократной дегазации воды при вакууме. В наших исследованиях использовался прибор АГК-2.

Возможные структурные изменения в воде определяются рентгенографическими исследованиями. На рис. 3 приведены полученные Морганом и Уорреном кривые распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей. Из рис. 3 видно, что положение первого максимума меняется с изменением температуры незначительно, т. е. структура воды в смысле ближней упорядоченности несколько сходна со структурой льда, «размытой» тепловым движением молекул.

О структурных изменениях в воде (разрыв водородных связей и т. д.) можно судить по исследованиям поглощения водой лучей инфракрасного спектра, которые можно проводить на спектрометрах типа ИКС-14.

Широко применяется и ряд других методов исследования структуры воды: метод ядерного магнитного резонанса по определению коэффициента самодиффузии протонов, метод ЭПР, рамановский спектр, диэлектрическая релаксация.

## § 2. ОБЩАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ НЕРЕАГЕНТНЫХ МЕТОДОВ

Нереагентными (физическими) методами обработки воды и водных систем в технологических целях называются такие методы, которые осуществляются внешними силовыми полями (ультразвуковыми, электромагнитными, различного рода облучениями и т. д.) без внесения в рабочий объем химических веществ (реагентов).

Одной из первых работ, в которой изложены физические методы водоподготовки, является работа Н. К. Лопырева [20]. С момента издания этой работы методы физической обработки воды

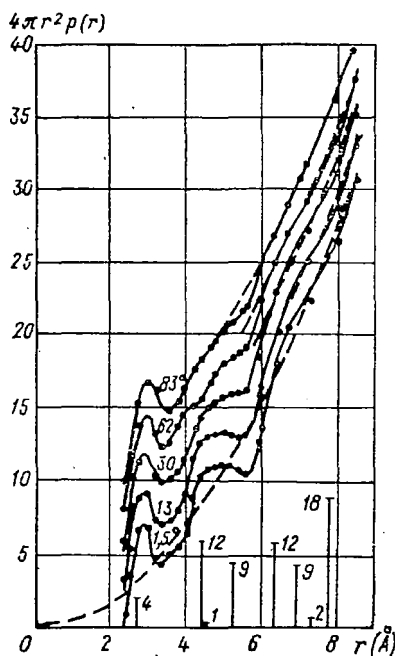


Рис. 3. Кривые рассеяния рентгеновских лучей объемами воды

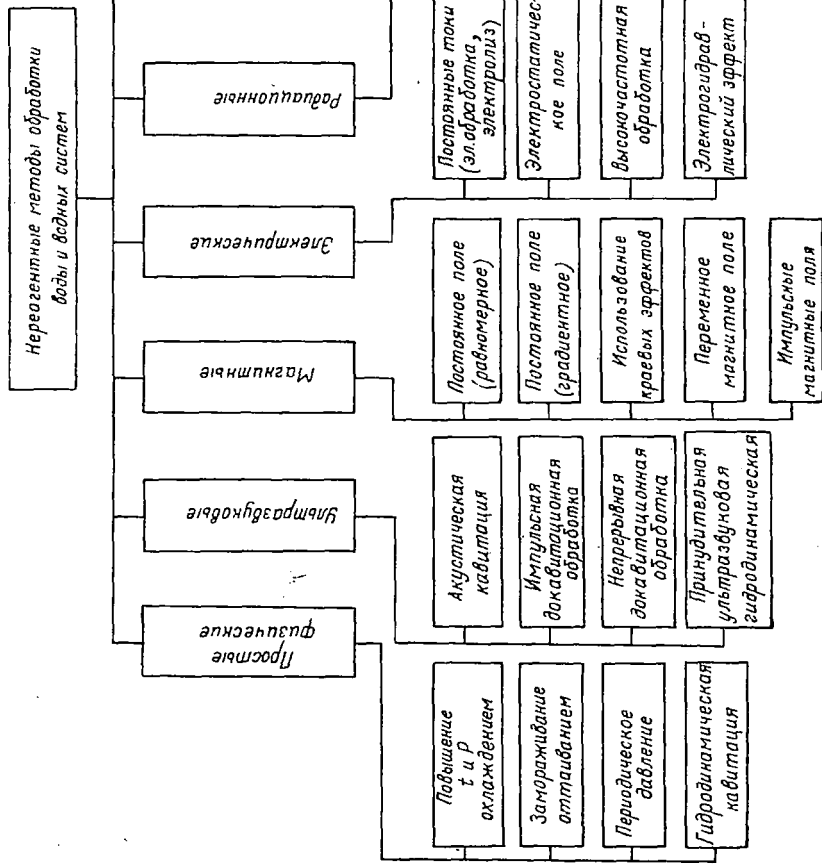


Рис. 4. Предварительная классификация нереагентных методов обработки воды

значительно усовершенствованы [21—24]. В связи с этим анализ различных методов, их сравнение и оценка эффективности приобретают огромное значение. В настоящей работе сделана первая попытка решения этой задачи.

Все известные нереагентные методы обработки воды и водных систем можно классифицировать (рис. 4). Следует отметить, что подобная классификация приводится впервые и не может претендовать на полноту и завершенность.

В то же время отсутствие единых критериев оценки эффективности различных методов, а также систематизированного экспериментального материала по различным методам вносит значительные затруднения в решение поставленной задачи. Особенно это относится к новым методам, которые разрабатываются в настоящее время (радиационный, светогидравлический и т. п.).

К наиболее распространенным относятся электростатический (высокочастотный), ультразвуковой и магнитный методы обработки воды и водных систем, теоретический и экспериментальный материал по которым позволяет сделать качественные сравнения этих методов. Однако недостаточная теоретическая проработка существа методов ограничивает их применение в промышленности, транспортной и технологической энергетике.

### **Магнитная обработка**

Увлечение жидкости вращающимся магнитным полем, действие которого сводится, в частности, к ориентации ее молекул, было впервые отмечено В. И. Цветковым. Исследования по магнитной обработке воды затвердения при приготовлении бетонов, а также бетонных смесей при их перемешивании получили широкое распространение только в последние пять лет.

Впервые магнитная обработка воды для предотвращения накипеобразования в котельных установках была предложена Веймайреном (Бельгия, 1945 г.). Первые промышленные установки «Крустекс» были выпущены в Швейцарии в 1950 г. фирмой «Хильфiker и К<sup>о</sup>» по предложению Лоусли [23].

Магнитная обработка в СССР впервые начала применяться на Алма-Атинском заводе тяжелого машиностроения в 1960—1961 гг. [24]. Однако широкого распространения в промышленности метод магнитной обработки воды не получил.

Изменение природы технологических вод различного характера приводит [25] к чрезвычайно неустойчивым, а часто противоречивым результатам как при магнитной обработке воды с помощью магнитных аппаратов различной конструкции, так и в менее распространенных исследованиях по упрочнению бетона. Точный прогноз результатов невозможен ввиду отсутствия необходимых сведений о существе явлений, а определение оптимальных технических характеристик аппаратов в каждом конкретном случае потребовало бы проведения чрезвычайно трудоемких исследований.

Более того, относительно магнитной обработки воды в технологических целях существуют две противоположные точки зрения. Первая — магнитная обработка чистой воды ведет к изменению ее некоторых свойств [26]. Вторая — в связи с ничтожной магнитной восприимчивостью воды нет никаких оснований считать реальным эффект магнитной обработки самой воды. Магнитное поле влияет только на примеси в воде [27].

Действительно, магнитная восприимчивость воды

$$\chi = \frac{kT}{v} \cdot \frac{1}{H} \frac{\partial \ln z}{\partial H}, \quad (3)$$

где  $H$  — напряженность магнитного поля;  $v$  — скорость течения;  $z$  — функция состояния.

Расчет показывает, что для напряженности магнитных полей, которые создают магнитные установки (до несколько десятков тысяч гаусс), изменение магнитной восприимчивости незначительно, поэтому ничтожные изменения свойств воды должны сразу исчезнуть после снятия поля (время релаксации  $10^{-8} \div 10^{-12}$  сек). Из общей теории следует, что полная работа электромагнитного поля над движущимися электрическими зарядами равна нулю, так как работа пондеромоторных сил равна по величине и противоположна по знаку работе электродвижущих сил, индуцированных в среде при движении зарядов. Из электродинамики сплошных сред имеем

$$p \frac{dE}{dt} = -\operatorname{div} \vec{g} + D - p \operatorname{div} \vec{v} + \Phi; \quad (4)$$

$$D = E j - p l \vec{v} \vec{E} - \frac{1}{c} (\vec{j} \times \vec{h}) \vec{v} - \vec{E} j, \quad (5)$$

где  $D$  — мощность воздействия пондеромоторных сил (сила Лоренца).

Сила Лоренца перпендикулярна скорости и магнитному полю; она приводит к дрейфу заряженных частиц. Так как внешнее электрическое поле равно нулю, то при отсутствии градиентов температуры, перепадов давления и диссоциации (что всегда соблюдается при омагничивании)

$$p \frac{dE}{dt} = D = -\frac{1}{c} (\vec{j} \times \vec{h}), \quad (6)$$

т. е. полная энергия равна константе и не зависит от времени. Следовательно, трудно ожидать каких-либо остаточных явлений.

Тем не менее, отсюда не следует, что магнитное поле ничего не изменяет. Во-первых, под действием магнитного поля происходит изменение формы коллоидных частиц из-за наличия стрикционных сил, во-вторых, под действием магнитного поля возникает

анизотропия диффузии и вязкости, что доказано в работе [28]. Оба эти явления имеют релаксационную природу и в принципе могут быть связаны с процессом образования цементного камня. Однако, время релаксации незначительно, что показано И. Ф. Ефремовым [29].

Изучение оптических свойств золей  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  под действием магнитного поля напряженностью 5000 э показало, что после включения поля ориентировавшиеся упорядоченные агрегаты золя приходят в исходное состояние за 5—6 сек.

Убедительным подтверждением второй точки зрения является работа [25], в которой трижды перегнанная в специальных условиях, предварительно обессоленная на ионном фильтре вода, подвергнутая магнитной обработке при напряженности поля до 10 000 э, после обработки сохранила свои физические свойства без изменений, в то время как при обработке воды с применением карбонатных солей получено ускорение в обработанной воде процессов кристаллизации и выпадения солей из раствора при мелкой кристаллической структуре выпавших солей.

Не останавливаясь на всех работах, отметим некоторые из них в защиту первой точки зрения, в которых выполнен контроль качества воды и сделана статическая обработка наблюдений.

В работе [30] установлено влияние магнитной обработки дистиллята на растворимость некоторых солей при напряженности поля 5000 э, скорости пересечения магнитного поля дистиллятом  $v=1$  м/сек и  $T=22^\circ\text{C}$ ; в работе [31] считается, что диэлектрическая проницаемость воды меняется под действием магнитного поля. Выполненные петрографические исследования [32] показали, что цементный камень, затворенный на омагниченной воде, имеет более плотную мелкокристаллическую структуру (частицы в 4 раза меньше и вытянуты в эллипсы).

В работах, выполненных под руководством О. П. Мчедлова-Петросяна, установлено увеличение плотности омагниченного бидистиллята ( $0,9978$  г/м<sup>3</sup>) по сравнению с контрольным ( $0,977$  г/см<sup>3</sup>), уменьшение  $\tau_1$  спинрешеточного времени релаксации (25%) и увеличение  $\tau_2$  спинспинового (40%), определенных методом ЯМР, по сравнению с необработанным дистиллятом. В. И. Классеном [26] установлено смещение на 15% вправо ИК-спектра дистиллята, обработанного магнитным полем, по сравнению с контрольным.

Таким образом, в вопросе физики воздействия магнитного поля на воду нет единого мнения и, как отмечалось акад. П. А. Ребиндером на специальном совещании, созванном Госкомитетом по науке и технике в 1966 г., исследования по магнитной обработке проводились на воде с различными примесями, в связи с чем невозможно определить, что подвергается обработке в магнитном поле: вода или примеси, которые в ней присутствуют. Поэтому нестабильность и несопоставимость результатов различных авторов является следствием различного химического состава воды (табл. 3).

Питьевая вода по различным районам	pH	Щелочность, мг-экв/л	Плотный остаток	Fe, мг/л	Общая жесткость, мг-экв/л	Ca, мг-экв/л	Mg, мг-экв/л	SO <sub>4</sub> <sup>''</sup> , мг/л	Cl, мг/л	Окисляемость по кислороду, мг-экв/л
Ленинград	6,63	0,28	62,7	0,228	0,59	0,43	0,05	29,8	8,68	7,83
Москва	—	—	161,3	—	2,5	1,8	0,7	40,4	7,5	6,1
Новочеркасск	7,12	2,7	689,6	1,2	6,70	90,18	26,75	205,3	3,94	—

Если учесть, что химически чистая вода является раствором, содержащим 0,27 мольных % примесей изотопных разновидностей и 2—3% растворенных газов, которые до настоящего времени не учитывались, то магнитная обработка воды представляет проблему, решение которой потребует серьезных теоретических исследований и экспериментов. При этом необходимо учитывать не только напряженность магнитного поля и скорость протекания воды через него, но и ее газосодержание.

С другой стороны, можно предположить, что аппараты омагничивания могут быть слабыми источниками звуковых колебаний. Именно звуковое поле может воздействовать на состоящие системы, тогда как магнитное поле производит только малое возмущение ее (изменяется форма частиц, возникает анизотропия вязкости и диффузия). Последние исследования Б. В. Дерягина, В. И. Класена, Л. Н. Ефанова экспериментально доказывают, что вода достаточно долго может находиться в неравновесном состоянии, поэтому возможно изменение под действием магнитного поля и структуры самой воды.

Поэтому для того, чтобы малое изменение структуры оказалось эффективным и могло воздействовать на процесс (в частности, твердение цементного камня), необходимо привести систему в неравновесное состояние, так чтобы переход ее в равновесное состояние исчислялся хотя бы минутами (для перехода от намагниченного состояния к ненамагниченному требуется всего  $10^{-9}$ — $10^{-12}$  сек).

### Ультразвуковая обработка

Ультразвуковые методы обработки водно-цементных растворов в технологии бетона начали разрабатываться в нашей стране с 1961 г. и основаны на использовании акустической кавитации [21]. Импульсная докавитационная ультразвуковая обработка воды для предотвращения накипи в котлах проводилась в промышленных условиях с помощью ультразвуковых приборов ИГ-9 ЛИИВТ. В работе Н. К. Лопырева [33] приводится принципиальная схема прибора ИГ-9 ЛИИВТ с указанием основных элементов.



Приборы ИГ-9 испытывались на паровозных и на пароходных (огнетрубных и водотрубных) котлах и подтвердили эффективность ультразвукового метода водоподготовки.

В связи с тем, что с помощью ультразвуковой кавитации можно достигнуть неравновесности в воде, которая будет сохраняться длительное время, весьма перспективным является использование обработанной таким образом воды для затворения бетонов в целях их упрочнения. Основные достоинства ультразвуковой обработки: возможность получения акустической энергии различными технологическими приемами, несложность эксплуатации промышленных установок, возможность автоматизации и механизации.

### Электрические методы

Одним из наиболее распространенных является метод высокочастотной обработки. На рис. 5 показан прибор «Суперстат» (Англия, 1950), с помощью которого производится высокочастотная обработка воды. Корпус водопропускателя 1 изготовлен из медной трубки и одновременно является внешним электродом.

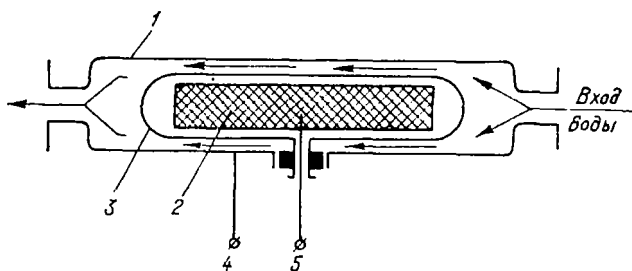


Рис. 5. Электростатический высокочастотный аппарат для обработки воды «Суперстат»

Внутренний электрод 2 помещается в изолированном патроне корпуса 3. Обрабатываемая вода через фланец попадает в зазор между корпусом и внутренним патроном. При подведении к электродам 4 и 5 напряжения водопропускатель становится электрическим конденсатором, обкладками которого являются корпус 1 и внутренний электрод 2, а диэлектриком служит корпус патрона 3. Принципиальная электрическая схема высокочастотного генератора показана на рис. 6. По данным, приведенным в работе [1], сравнение обработанной и необработанной воды при испытании электростатических высокочастотных водопропускателей показало, что в первом случае вес навески воды равен 10,0068 г, во втором — 10,0091 г, поверхностное натяжение увеличилось примерно на 3,5%, количество окислов железа уменьшилось приблизительно на 30%. Уменьшилась проводимость воды на 4,5%.

Приведем некоторые результаты опытов по высокочастотной обработке воды, идущей на приготовление цементного камня. Схема установки представлена на рис. 7.

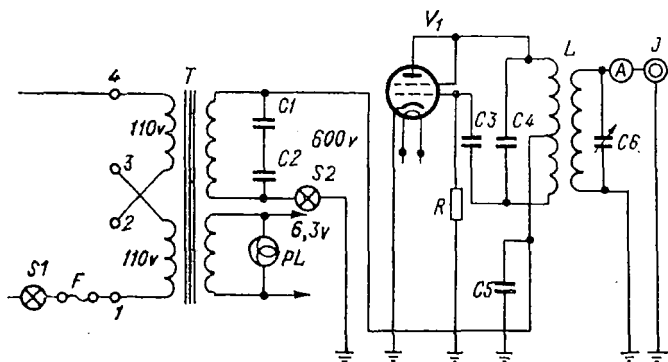


Рис. 6. Принципиальная электрическая схема высокочастотного генератора

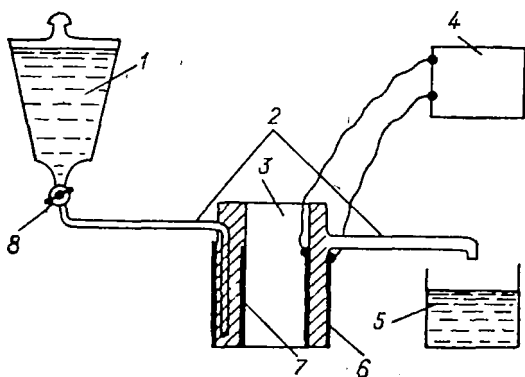


Рис. 7. Схема установки по высокочастотной обработке воды для приготовления бетона

Высокочастотное электрическое поле оказывает на молекулу воды сложное воздействие. На данном этапе можно предположить, что высокочастотное поле сообщает момент знакопеременной силы, который может разделить крупные ассоциации молекул воды, содействуя изменению ее структуры. Обработка воды проводилась импульсным и непрерывным высокочастотными полями.

Характеристика импульсного высокочастотного поля: частота импульсов 200 кгц; частота СВЧ 1—20 мгц; напряженность 2600 в/м:

Характеристика непрерывного высокочастотного поля: синусоидальное с частотой 5 мгц; напряженность 300 в/м.

Существо обработки заключалось в следующем. При открытии крана 8 (рис. 7) вода по полиэтиленовым трубкам 2 поступает в кварцевый стакан 3 (заштрихованная область) и движется снизу вверх между наружной и внутренней обкладками конденсаторов 6 и 7; подключенных к генератору высокочастотных колебаний 4.

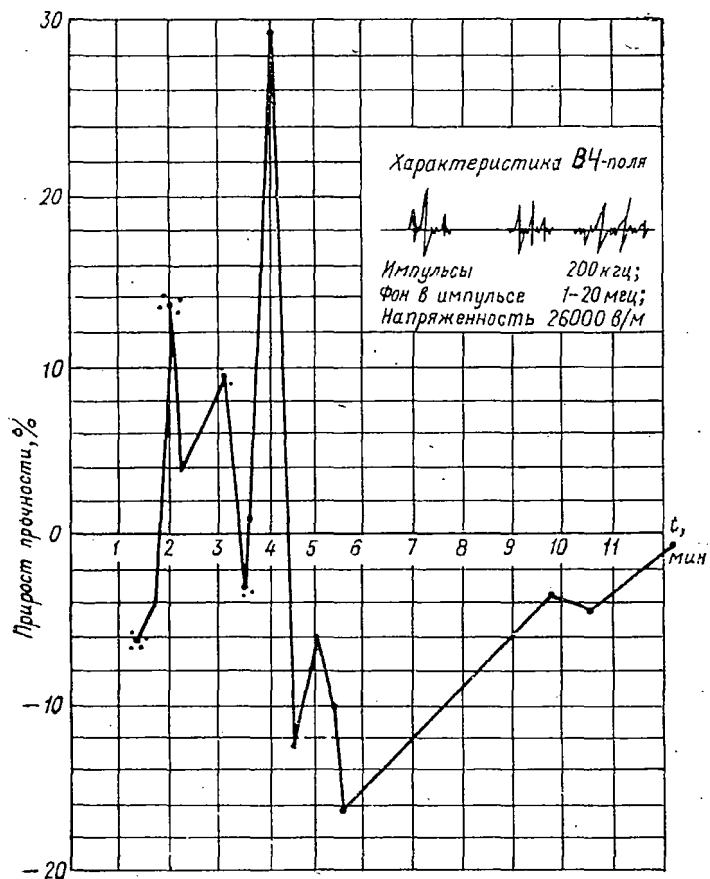


Рис. 8. Относительная прочность цементного камня в зависимости от продолжительности импульсной высокочастотной обработки

В процессе движения вода подвергается высокочастотной обработке и собирается в мерный сосуд 5 для последующего приготовления цементного теста и образцов, которые пропаривались и испытывались по обычной методике.

Зависимость прочности цементного камня от продолжительности обработки дистиллированной воды затворения показана на

рис. 8 и 9. Как видно из графиков, наибольший прирост прочности: 29,5% получен при импульсной высокочастотной обработке продолжительностью 4 мин, что соответствует скорости протекания воды между обкладками конденсаторов 0,0038 см/сек.

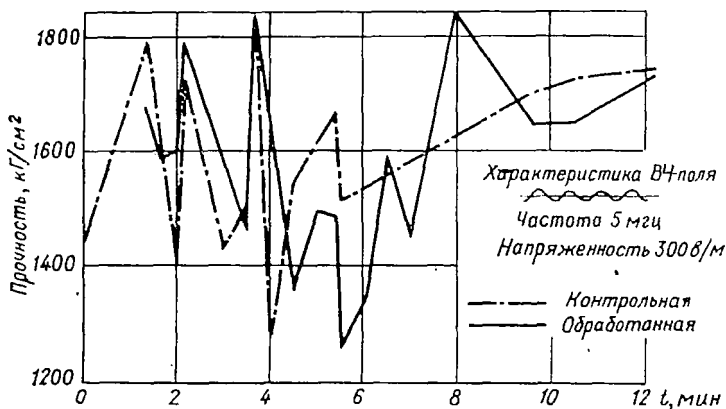


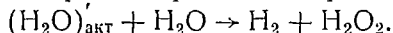
Рис. 9. Относительная прочность цементного камня в зависимости от продолжительности непрерывной высокочастотной обработки

Ввиду того, что при импульсных колебаниях напряженность поля составляет 2800 в/м, а в случае непрерывного высокочастотного поля — 300 в/м, необходимо создание мощной высокочастотной аппаратуры с широким диапазоном напряженности.

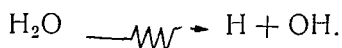
### Радиационное облучение

С открытием радиоактивности начались исследования процессов, происходящих при действии радиоактивных излучений на воду. Согласно гипотезы Г. Фрикке [34] под действием рентгеновских лучей в активированной воде образуются два типа молекул.

Молекулы активированной воды первого типа  $(\text{H}_2\text{O})'_{\text{акт}}$  при разложении образуют водород и перекись водорода



Молекулы активированной воды второго типа  $(\text{H}_2\text{O})''_{\text{акт}}$  обладают окислительными свойствами. В 1944 г. Дж. Вейс [35] выдвинул радикальную теорию радиолитиза воды, которая в настоящее время является общепризнанной. Согласно этой теории при действии ионизирующего излучения на воду происходит образование атомов Н и радикалов ОН:



В зависимости от характера комбинации образующихся при радиоллизе продуктов  $H$ ,  $OH$ ,  $HO_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O_2$  вода может получить восстановительные или окислительные свойства.

По радиационной химии воды и водных растворов имеется обширная литература, которая систематизирована в работе [36], поэтому не будем останавливаться на теоретических аспектах этого метода. Имеющийся в настоящее время экспериментальный материал еще явно недостаточен для того, чтобы принять ту или иную гипотезу о радиометрических превращениях в водных растворах.

В настоящее время исследование по радиолизу воды ведутся в ядерной энергетике в связи с тем, что вода применяется в ядерных реакторах в качестве замедлителя или теплоносителя, осуществляя многие процессы, связанные с производством атомного горючего и выделением продуктов ядерных реакций.

### Замораживание и оттаивание воды (талая вода)

В последнее время в технической литературе появился ряд статей по исследованию физико-химических свойств талой воды. Не останавливаясь на теории этого вопроса, отметим, что в настоящее время имеется несколько гипотез, объясняющих изменение ряда свойств талой воды по сравнению с водой до замораживания; нами был проведен ряд опытов по определению влияния предварительного замораживания воды затворения на прочность цементного камня, приготовленного и испытанного по обычной методике после естественного хранения образцов.

Температура как контрольной, так и талой воды затворения, принималась одинаковой  $+18^\circ C$ . На рис. 10 представлена зависимость упрочнения цементного камня от срока выдерживания талой воды перед приготовлением цементных образцов (среднее значение из 5 серий опытов по 18 образцов в серии).

Как видно из графика, стабильный наибольший прирост прочности наблюдается при выдержке воды в течение 2,5 суток после размораживания и составляет в среднем 16%. Объяснение причин такого стабильного упрочнения потребует проведения широких теоретических исследований и обстоятельных экспериментов. Бес-

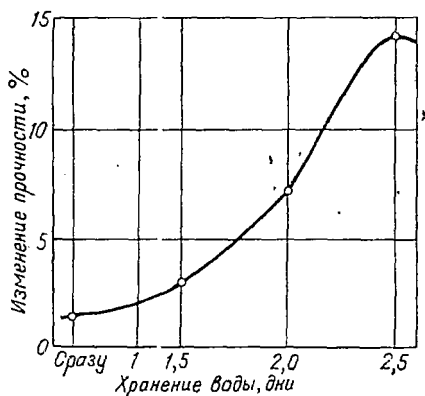


Рис. 10. Относительная прочность цементного камня в зависимости от срока хранения талой воды, идущей на затворение

спорным является то, что некоторые физико-химические свойства талой воды (как, например, общее газосодержание и т. д.) по сравнению с исходной меняются.

### Прочие методы

В последние 2—3 года в технической литературе появились сведения о лабораторных исследованиях новых физических методов обработки воды. В частности, открыт светогидравлический эффект, сущность которого заключается в воздействии рубинового лазерного луча на воду. Известны опыты по автоклавной обработке воды при температурах 200—500°С и повышенных давлениях; по обработке воды в «пульсарах» — аппаратах, создающих в воде знакопеременные давления. В результате этих воздействий повышается растворяющая способность воды и ее кислотность. Есть сведения о комбинированных методах обработки воды, например, ультразвук плюс статическое давление, ультразвук плюс магнитное поле и т. д.

Однако все эти методы являются поисковыми и дальнейшие исследования покажут их техническую возможность и экономическую целесообразность.

## ГЛАВА II

### УЛЬТРАЗВУК КАК СРЕДСТВО ВОЗБУЖДЕНИЯ В ВОДЕ ИНТЕНСИВНОЙ КАВИТАЦИИ

#### § 3. ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИКИ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН

Ультразвуковыми колебаниями в акустике принято считать такие механические колебания, частота которых лежит за верхним пределом слышимости человеческого уха.

Ввиду отсутствия четкой границы этого предела за нижний предел ультразвука условно принята частота 15 кгц. Верхний предел практически изученных ультразвуковых колебаний доходит до тысяч мегагерц.

Для случая плоской волны распространение ультразвуковых колебаний описывается формулой

$$y = A \sin \left( \omega \left( t - \frac{x}{c} \right) \right), \quad (7)$$

где  $y$  — смещение частиц среды относительно точки покоя, м;  $A$  — амплитуда смещения, м;  $\omega = 2\pi f$  — угловая частота, рад/сек;  $f$  — частота, гц;  $t$  — время, сек;  $x$  — координата рассматриваемой точки, м;  $c$  — скорость распространения ультразвуковых колебаний, м/сек.

Принимая волновое число

$$k = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda_1},$$

где  $\lambda$  — длина волны, имеем

$$y = A \sin(\omega t - kx). \quad (8)$$

Дифференцируя уравнение (8) по  $x$  и  $t$ , получим

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{k^2}{\omega^2} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}. \quad (9)$$

Дифференцируя уравнение (8) по времени, получим значение колебательной скорости

$$v = \frac{\partial y}{\partial t} = \omega A \cos \omega \left( t - \frac{x}{c} \right) = \omega A \cos(\omega t - kx). \quad (10)$$

Скорость распространения продольных ультразвуковых волн в большинстве твердых тел находится в пределах 2000—6000 м/сек, причем в конструкционных материалах она составляет 4000—6000 м/сек, в пластмассах — 2000—3000 м/сек.

В большинстве жидкостей скорость ультразвука 800—2000 м/сек; в дистиллированной воде она равна 1555,47 м/сек при  $t=74^\circ\text{C}$  и нормальном атмосферном давлении (по измерениям Гринспана и Чигга).

Амплитуда переменного давления звуковой волны связана с амплитудой смещения частиц среды  $A$  следующим соотношением

$$P = 0,1\rho c\omega A \text{ н/м}^2. \quad (11)$$

Плотность энергии звуковой волны определяется по выражению

$$E = \frac{1}{2}\rho\omega^2 A^2 = 2\pi^2\rho f^2 A^2 \text{ Дж/м}^3. \quad (12)$$

Интенсивностью называется энергия, проходящая в 1 сек через площадку  $1 \text{ м}^2$ , перпендикулярную к направлению звуковой волны

$$I = Ec = 2\pi^2\rho c f^2 A^2. \quad (13)$$

Учитывая, что

$$P = 0,1\rho c\omega A = 2\pi f c A\rho,$$

получим

$$I = \frac{P^2}{200\rho c} \text{ Вт/см}^2, \quad (14)$$

т. е. интенсивность прямо пропорциональна квадрату амплитуды звукового давления.

Серийно выпускаемая ультразвуковая аппаратура позволяет получить значительную величину интенсивности. Так, интенсивность магнитострикционного преобразователя ПМ-1,5Д составляет в центре излучателя 5—7 вт/см<sup>2</sup>. Наибольшая интенсивность ультразвука достигнута в фокусирующих системах и достигает 500 вт/см<sup>2</sup>.

Вычисление интенсивности по формуле (14) справедливо лишь при чисто волновом сопротивлении среды  $\rho c$ .

При возникновении в жидкости явления кавитации аналитическая оценка интенсивности затруднительна. В инженерной практике можно судить об интенсивности по величине амплитуды смещения излучателя. Для качественной оценки интенсивности используют пьезоэлектрические приемники ультразвука и волноводные пьезощупы. Оценку интенсивности ультразвука можно осуществлять косвенными методами.

#### § 4. РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ПОГЛОЩЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА В ВОДЕ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

При распространении звуковой волны в среде всегда происходят необратимые потери энергии на внутреннее трение, теплопроводность и излучение; интенсивность звука при этом падает, колебания становятся затухающими.

Исходная интенсивность  $I_0$  связана с интенсивностью в данной точке  $I$ , находящейся от излучателя на расстоянии  $l$  в воде, зависимостью

$$I_0 = I e^{2\alpha l}, \quad (15)$$

где  $\alpha$  — коэффициент поглощения ультразвука в воде ( $39 \cdot 10^{-7}$  1/м).

Рассмотрим поглощение ультразвука в водно-цементном растворе. Предопределяют применение ультразвукового метода:

1) значение минимальной интенсивности (кавитационный порог), при которой возникает кавитация в цементной пасте с различным В/Ц;

2) коэффициент поглощения ультразвука в цементной пасте;

3) необходимая исходная интенсивность излучателей для создания достаточной по размерам кавитационной зоны при обработке цементной пасты промышленных объемов.

Кавитационный порог для воды, по данным И. Г. Михайлова, [37] составляет 0,16—2,5 вт/см<sup>2</sup> при частоте 15 кГц; 5—10 вт/см<sup>2</sup> при частоте 175 кГц; 33—270 вт/см<sup>2</sup> при 300 кГц и 100—400 вт/см<sup>2</sup> при 500 кГц.

По данным Л. Д. Розенберга [38], все процессы, требующие для своего развития наличия кавитации, проходят при интенсивности не менее 5—7 вт/см<sup>2</sup>. Н. Н. Терпиловский проводил обработку глинистых растворов в кавитационном режиме при интенсивности 6 вт/см<sup>2</sup>. По данным В. И. Суркова, кавитация возникает при интенсивности 3—4 вт/см<sup>2</sup>.



Из сказанного видно, что по данным различных авторов кавитационный порог для частоты 20 кгц колеблется в больших пределах от 3 до 7 вт/см<sup>2</sup>; это объясняется, в первую очередь, несовершенством и различием приборов и способов определения интенсивности ультразвука в кавитационной зоне обрабатываемых жидкостей, а также другими факторами (температурой и наличием примесей в жидкости, резонансной частотой и т. д.).

Кавитационный порог для воды  $I_v$  и для цементной пасты  $I_{ц.п.}$  можно определить из уравнения

$$P = \frac{1}{981} \sqrt{20 I \rho c}, \quad (16)$$

где  $\rho = 0,998$  г/см<sup>3</sup>;  $c_v = 1430$  м/сек — скорость распространения ультразвука в воде.

По данным Н. Н. Долгополова [39] для возникновения кавитации в воде и водных растворах достаточно, чтобы колебания давления, вызываемые ультразвуком, превышали  $P = 0,3$  ат.

Принимаем для расчета  $P = 0,32$  ат, тогда кавитационный порог для воды

$$\begin{aligned} I_v &= \frac{981^2 \cdot P^2}{20 \rho_v c_v} = \\ &= \frac{962\ 361 \cdot 0,32^2}{20 \cdot 0,998 \cdot 1430} = 3,4 \text{ вт/см}^2. \end{aligned}$$

Кавитационный порог для цементной пасты

$$I_{ц.п.} = \frac{981^2 P^2}{20 \rho_{ц.п.} \cdot c_{ц.п.}} = 4800 \frac{1}{\rho_{ц.п.} \cdot c_{ц.п.}}, \quad (17)$$

где  $\rho_{ц.п.}$  — плотность цементной пасты;

$$\rho_{ц.п.} = \rho_v \eta + \rho_{ц.} (1 - \eta); \quad (18)$$

$\rho_v$  — плотность воды;  $\eta$  — доля воды в цементной пасте;  $\rho_{ц.}$  — плотность цемента, определяемая из графика (рис. 11), построенного по экспериментальным данным И. Н. Ахвердова [40];  $c_{ц.п.}$  — скорость распространения ультразвука в цементной пасте;

$$c_{ц.п.} = \sqrt{\frac{1}{k_{ц.п.} \rho_{ц.п.}}}; \quad (19)$$

$k_{ц.п.}$  — коэффициент сжимаемости цементной пасты.

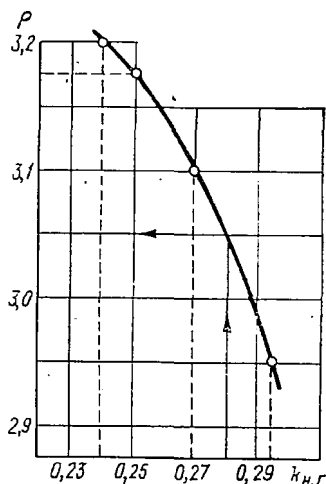


Рис. 11. Зависимость плотности цемента  $\rho_{ц.}$  от нормальной плотности  $k_{н.г}$  (по экспериментальным данным И. Н. Ахвердова)

Сжимаемость цементной пасты еще мало изучена. Считаем, что она складывается из сжимаемости воды и цементных зерен. Коэффициент сжимаемости воды  $k_B = 4,7 \cdot 10^{-11}$ . Для определения коэффициента сжимаемости цементных зерен  $k_{ц}$  воспользуемся уравнением изменения объема

$$\frac{\Sigma V_1 - \Sigma V_2}{\Sigma V_1} = \varepsilon (1 - 2\mu), \quad (20)$$

где  $\Sigma V_1$  — первоначальный объем цементных зерен;  $\Sigma V_2$  — объем цементных зерен после приложения давления;  $\varepsilon$  — относительная продольная деформация;  $\varepsilon = \frac{\sigma}{E}$ ;  $\mu$  — коэффициент Пуассона;  $\mu = 0,18$ ;  $E$  — модуль упругости для цементных зерен, условно принятый равным модулю упругости бетона;  $E = 0,20 \cdot 10^6$  кгс/см<sup>2</sup>.

Например, определим сжимаемость цементных зерен, воспользовавшись уравнением (20), принимая  $\sigma = 1$  кгс/см<sup>2</sup>.

Коэффициент сжимаемости равен относительному изменению объема при изменении давления на 1 кгс/см<sup>2</sup>:

$$k_{ц} = \frac{1}{0,20 \cdot 10^6} (1 - 2 \cdot 0,181) = \frac{0,64}{0,20 \cdot 10^6} = 3,2 \cdot 10^{-6}.$$

Общую сжимаемость цементной пасты  $k_{ц.п}$  определяем из уравнения

$$k_{ц.п} = k_B \eta + k_{ц} (1 - \eta). \quad (21)$$

Подставив в уравнения (18) и (21) выражение  $\eta = \frac{B/\Omega}{1 + B/\Omega}$ , получаем

$$\rho_{ц.п} = \rho_B \frac{B/\Omega}{1 + B/\Omega} + \rho_{ц} \frac{1}{1 + B/\Omega}; \quad (22)$$

$$k_{ц.п} = k_B \frac{B/\Omega}{1 + B/\Omega} + k_{ц} \frac{1}{1 + B/\Omega}. \quad (23)$$

Подставив в уравнение (19) значения  $\rho_{ц.п}$  из уравнения (22) и  $k_{ц.п}$  из уравнения (23), получим после преобразования теоретическое уравнение для скорости распространения ультразвука в цементной пасте в зависимости от  $B/\Omega$ :

$$c_{ц.п} = (1 + B/\Omega) \cdot 10^3 \sqrt{\frac{10}{(32 + 4,7B/\Omega) (\rho_{ц} + \rho_B B/\Omega)}}. \quad (24)$$

Подставив в свою очередь уравнение (24) в уравнение (19), после упрощения получим выражение для кавитационного порога в цементной пасте при различных значениях  $B/\Omega$  цементной пасты

$$I_{ц.п} = 1,5 \sqrt{\frac{32 + 4,7B/\Omega}{\rho_{ц} + \rho_B B/\Omega}}. \quad (25)$$

Решая уравнение (25) для  $V/C=1000$  (практически для воды), получим

$$I_v = 1,5 \sqrt{\frac{32 + 4700}{3,05 + 1000}} = 3,3 \text{ вт/см}^2,$$

что близко сходится с экспериментальными данными Н. Н. Долгополова [39].

Согласно релаксационной теории поглощения ультразвуковых волн, разработанной академиками Л. И. Мандельштамом и М. А. Леонтовичем [41], коэффициент поглощения ультразвука в растворах и смесях

$$\alpha = \frac{2\pi^2 f^2}{\rho c^3} \left( \frac{\eta}{1 + \omega^2 \tau_\eta^2} + \frac{\frac{4}{3} \mu}{1 + \omega^2 \tau_\mu^2} \right), \quad (26)$$

где  $f$  — частота ультразвуковых колебаний;  $\rho$  — плотность смеси;  $c$  — скорость распространения ультразвука в смеси;  $\mu$  — сдвиговая (структурная) вязкость;  $\eta$  — объемная вязкость;  $\tau_\mu$  — время релаксации сдвиговой вязкости;  $\tau_\eta$  — время релаксации объемной вязкости.

Для определения коэффициента поглощения ультразвука в растворах пользуются формулой Стокса [42], которая является частным выражением формулы (16), если пренебречь влиянием объемной вязкости и явлением релаксации.

Из исследований И. Г. Михайлова по распространению ультразвука в различных смесях и растворах [37, 42] формула (17) дает более близкие значения коэффициента поглощения к натурным данным для вязких растворов, чем формула (16). Поэтому при дальнейших теоретических расчетах для цементной пасты будем исходить из следующей формулы

$$\alpha = \frac{8\pi^2 f^2 \mu}{3\rho_{ц.п} c_{ц.п}^3} = 26,3 \frac{f^2 \mu}{\rho_{ц.п} c_{ц.п}^3}. \quad (27)$$

Плотность цементной пасты  $\rho_{ц.п}$  определяется по формуле (18).

Структурная вязкость цементной пасты зависит от водоцементного отношения, тонкости помола цемента и амплитуды колебаний вибратора в цементной пасте.

На основании данных, полученных А. Е. Десовым [43], можно построить (с некоторым приближением) график зависимости структурной вязкости от  $V/C$  при различных амплитудах вибрирования для цемента средней тонкости помола (рис. 12).

Принимая в качестве исходных ультразвуковые установки типа УЗМ или УЗГ с комплектом магнестрикционных преобразователей типа ПМ-1,5Д с концентраторами, видим, что амплитуда колебаний при частоте, создаваемой этими установками (18—25 кгц), равна 0,02 мм.

Однако вязкость зависит не только от водоцементного отношения и амплитуды колебаний. Она также зависит от частоты колебаний, температуры теста и наличия в нем поверхностно-активных добавок. Влияние этих параметров на цементную пасту до сих пор не изучено. Можно только в общих чертах отметить, что фактически получаемая вязкость для цементной пасты, обрабатываемой ультразвуком, будет ниже, чем по графику. Во-первых, при

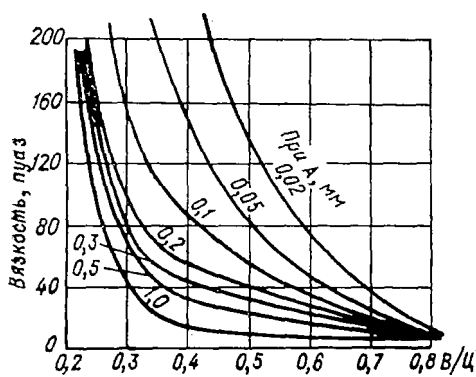


Рис. 12. Зависимость структурной вязкости от В/Ц при различных амплитудах вибрирования

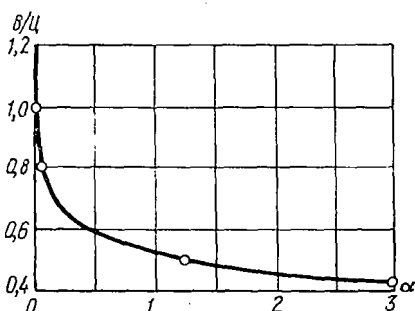


Рис. 13. Зависимость коэффициента поглощения ультразвука от водоцементного отношения

ультразвуковой обработке температура пасты повышается, а вязкость уменьшается (по аналогии с другими вязкими жидкостями), во-вторых, при наличии пластификаторов и добавок пластичность бетонов и растворов увеличивается, а вязкость уменьшается; в-третьих (по данным А. С. Ермилова), с увеличением частоты вязкость незначительно увеличивается. Подставив в формулу (27) выражения (8) и (14), получим уравнение для коэффициента поглощения в зависимости от водоцементного отношения и вязкости при практически постоянной частоте магнитострикционных излучателей, равной примерно 25 000 гц:

$$\alpha = 5,2 \cdot 10^{-7} \mu \frac{(32 + 4,7В/Ц)^{3/2} (\rho_{ц} + \rho_{в}В/Ц)^{1/2}}{(1 + В/Ц)^2} \quad (28)$$

На рис. 13 представлена зависимость коэффициента поглощения ультразвука в цементном тесте при различных В/Ц для  $k_{н.г} = 0,27 \div 0,28$ . Исходная интенсивность ультразвука при обработке цементной пасты с различными водоцементными отношениями и толщиной обрабатываемого слоя определяется по зависимости

$$I_{исх} = I_{ц.п} e^{2\alpha l} \quad (29)$$

Решая уравнение (29), получаем зависимость исходной интенсивности от толщины обрабатываемого слоя цементной пасты  $l_{с.л}$  и от водоцементного отношения (рис. 14 и 15). Из графиков видно, что исходная интенсивность сильно возрастает при обработке цементной пасты с В/Ц ниже 0,5 и распределяется по поверхности излучателя неравномерно [44]. Последнее также следует учитывать при проектировании ультразвуковой установки, так как при

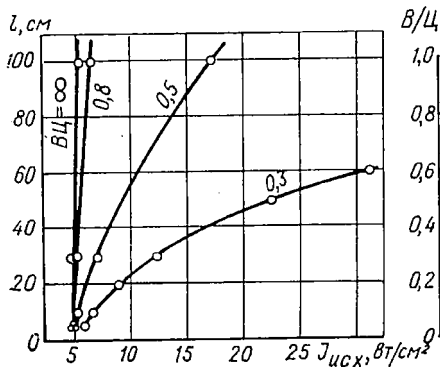


Рис. 14. Зависимость исходной интенсивности излучателя от толщины обрабатываемого слоя цементной пасты при различных В/Ц

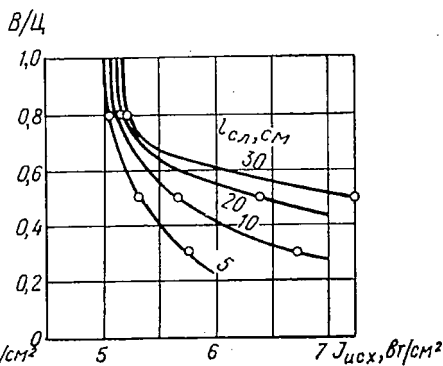


Рис. 15. Зависимость необходимой исходной интенсивности излучателя ультразвука от В/Ц при различной толщине обрабатываемого слоя

средней интенсивности излучателя (например,  $3 \text{ Вт/см}^2$ ) исходная интенсивность в центре излучателя составляет  $7 \text{ Вт/см}^2$ , а у края практически равна нулю. На основании приведенных расчетов толщина кавитационного слоя в центре излучателя равна 10 см.

## § 5. ИСТОЧНИКИ УЛЬТРАЗВУКА

Ультразвуки можно получить механическими и электромеханическими способами. При механическом способе для получения ультразвуковых колебаний применяют механические излучатели: свистки, генераторы, сирены. Ультразвуковые генераторы (жидкостные свистки) применяются для получения ультразвука в жидкостях. Струя жидкости, выходя из сопла с большой скоростью, разбивается об острый край пластинки, по обе стороны которой возникают завихрения, вызывающие изменения давления с большой частотой.

Сирена имеет два диска, помещенных в камеру. На каждом диске большое количество отверстий. Если внутренний диск (ротор) вращать, то его отверстия в определенные моменты совпадают с отверстиями наружного диска (статора), и тогда через них выходит воздух, поступающий под большим давлением в камеру.

Происходит пульсация воздуха. Чем больше скорость вращения ротора и чем больше отверстий, тем чаще пульсация.

Электромеханические излучатели основаны на преобразовании электрического тока в механические колебания определенной частоты. Чтобы получить механические колебания ультразвуковой частоты, нужно подвести к излучателю переменный ток такой же частоты. С помощью электромеханических излучателей получают высокочастотные ультразвуковые колебания. По принципу действия электромеханические излучатели делятся на электродинамические, пьезоэлектрические и магнитострикционные.

Электродинамический излучатель основан на возникновении колебаний проводника, несущего переменный ток в магнитном поле. Если к проводнику жестко прикрепить мембрану, то она будет колебаться с частотой изменения магнитного поля. Электродинамические излучатели работают в пределах до 30 кгц. В них широко используется свойство механического резонанса. Размеры мембраны, а также ее вес и упругость выбираются такими, чтобы собственные колебания системы совпадали или почти совпадали с заданной частотой излучения. Использование резонанса позволяет увеличить амплитуду колебаний при определенной частоте, т. е. получить резонансную частоту данной системы.

В настоящее время более широко применяют пьезоэлектрические и магнитострикционные излучатели, в которых используется пьезоэлектрический и магнитострикционный эффект. Пьезоэлектрический эффект был обнаружен у кристаллов кварца, сегнетовой соли, турмалина, хлорита натрия, цинковой обманки и у других кристаллов. Пьезоэлектричество — это электричество, возникшее от давления (по-гречески «пъезо» — давить).

В 1880 г. французские ученые Поль Жан и Пьер Кюри заметили, что при деформации пластинки кварца на ее гранях появляются электрические заряды, противоположные по знаку. Если к пластинке кварца с двух сторон прикрепить электроды, соединив их проводниками с чувствительным прибором, то при сжатии пластинки возникает электрический заряд, а при растяжении появляется заряд той же величины, но противоположный по знаку. Возникновение электрических зарядов на гранях пластинки кварца при ее деформации получило название прямого пьезоэлектрического эффекта. Пьезоэлектрический эффект обратим. Если к электродам кварцевой пластинки подвести электрический заряд, то ее размеры будут увеличиваться или уменьшаться в зависимости от полярности подводимого заряда. Чем больше заряд, тем больше деформация пластинки. При изменении знака напряжения кварцевая пластинка то сжимается, то разжимается. Если приложение напряжения осуществлять с частотой ультразвука, то пластинка будет колебаться с такой же частотой.

В промышленных установках применяются излучатели не из кварца, а из титаната бария, которые просты в изготовлении и имеют хорошие пьезоэлектрические свойства.

Кроме пьезоэлектрического эффекта для изготовления ультразвуковых преобразователей используют магнитострикционный эффект. Еще в 1847 г. ученые заметили, что ферромагнитные материалы, помещенные в магнитное поле, изменяют свои размеры. Это явление называется магнитострикцией или магнитострикционным эффектом. Так же как и пьезоэлектрический эффект, явление магнитострикции обратимо. Если стержень из ферромагнитного материала, предварительно намагниченный или находящийся во внешнем магнитном поле, сжимать или растягивать, то его магнитные свойства будут одинаково изменяться. Если же на стержень наложить обмотку, то при его деформации в ней возникнет переменный ток.

Для изготовления магнитострикционных излучателей применяют никель, нержавеющей сталь и некоторые сплавы (пермаллой, пермендюр и др.). Так как в сплошных образцах имеются потери на вихревые токи и гистерезис, то чаще всего магнитострикционные излучатели делают из тонких (0,1—0,3 мм), склеенных между собой листов. На собранный из них сердечник накладывается обмотка. При прохождении переменного тока по обмотке излучателя его стержень деформируется с удвоенной частотой, потому что магнитное поле возникает как при положительном, так и при отрицательном токе. Чтобы частота колебаний излучателя была равна частоте возбуждающего тока, в обмотку излучателя подводят постоянный ток поляризации.

Пьезоэлектрические и магнитострикционные преобразователи, несмотря на различие в принципе действия и в конструкции, взаимно дополняют друг друга: пьезоэлектрические преобразователи применяют в тех случаях, когда необходимо получить и принять ультразвуки больших частот (более 100 кгц), а для работы при сравнительно небольших частотах служат магнитострикционные преобразователи.

Мы рассмотрели устройство ультразвуковых излучателей, но для получения ультразвука к ним необходимо подвести переменное напряжение ультразвуковой частоты. Для этой цели применяют ультразвуковые генераторы. Они преобразуют электрическую энергию источника питания в напряжение высокой частоты, которое подается на излучатель. Генератор может быть выполнен по однокаскадной или многокаскадной схеме. В многокаскадном генераторе первый каскад является задающим генератором, второй — промежуточным, или разделительным, третий — выходным, или оконечным. Задающий генератор вырабатывает колебания определенной частоты малой мощности, промежуточный каскад предварительно усиливает колебания задающего генератора, а выходной каскад усиливает ультразвуковые колебания до мощности, необходимой для работы излучателя.

В СССР серийно выпускают ультразвуковые генераторы различного назначения (табл. 4).

Характеристика генераторов	Типы генераторов			
	УЗГ-10	УЗГ-3,5	УЗГ-1	УЗГ-0,5
Мощность потребляемая, квт	15	5,5	2,8	1,2
Мощность выходная, квт	8	2,8	1,25	0,5
Частота, кгц	18—25	18—25	18—25	18—25
Тип генераторной лампы	ГУ-10А	ГУ-5А	ГУ-27А	ГК-71
Охлаждение		Водяное		Воздушное
Расход воды, л/мин	25	8	5	—
Напряжение, в	220/380	220/380	220	220
Типы применяемых преобразователей	ПМС-1; ПМС-4; ПМС-8; ПМС-9			ПМС-10 ПМС-11
Количество одновременно работающих преобразователей	4	1	1	1
Габариты, см				
длина	750	655	600	480
ширина	600	480	400	300
высота	620	1300	1095	500

Широкое распространение получили цилиндрические кольцевые магнитоотрицательные излучатели (рис. 16).

Они предназначены для интенсификации химических процессов, протекающих в системах «жидкость — жидкость» и «жидкость — твердое» и для диспергирования ряда суспензий, красителей, пигментов и других материалов, а также для очистки мелких деталей и труб; выпускаются серийно двух типов ЦМС-8 и ЦМС-18.

#### Техническая характеристика

	ЦМС-8	ЦМС-18
Резонансная частота колебания, кгц	8	18
Внутренний диаметр стакана, мм . . . . .	147	62
Высота стакана, мм . . . . .	370	260
Напряжение питания, в . . . . .	350—400	350—400
Ток подмагничивания, а . . . . .	30	20
Номинальная потребляемая мощность, квт . . . . .	4	2,5
Интенсивность, вт/см <sup>2</sup> . . . . .	0,75	0,9
Наружный диаметр, мм . . . . .	225	143
Источник питания . . . . .	Машинный генератор ВПЧ	Ламповый ультразвуковой генератор УЗГ-10У или УЗГ-10-22
Вес, кг . . . . .	33	6,5

На базе этих излучателей Таллинским машиностроительным заводом освоены ультразвуковые колонные проходные аппараты УПХА-Р18 и УПХА-Р8.



### Техническая характеристика

	УПХА-Р18	УПХА-Р8
Резонансная частота излучателей, кгц . . . . .	18	8
Внутренний диаметр колонны, мм . . . . .	62	147
Мощность, потребляемая аппаратом, квт . . . . .	9	15
Напряжение питания, в . . . . .	350—400	350—400
Ток подмагничивания, а . . . . .	20	30
Расход воды для охлаждения излучателей, л/мин . . . . .	3—5	5—7
Рабочая температура, °С . . . . .	70	70
Производительность аппарата при работе на проток, м <sup>3</sup> /ч . . . . .	1	2
Габариты, мм:		
длина . . . . .	1183	—
ширина . . . . .	646	—
высота . . . . .	1735	2090
диаметр . . . . .	—	850
Вес, кг . . . . .	390	322
Источник питания . . . . .	Ламповый генератор	Электро-машинный преобразователь

В настоящее время применяются магнитострикционные излучатели большой мощности с излучающими пластинами площадью до 0,5 м<sup>2</sup>, разработанные ВНИИТВЧ им. Вологодина. На базе этих излучателей изготовлена и испытывается установка по ультразвуковой активизации цементной пасты на Обуховском домостроительном комбинате № 2 в Ленинграде. На рис. 17 показана ванна с излучающей пластиной размером 0,3 × 0,6 м.

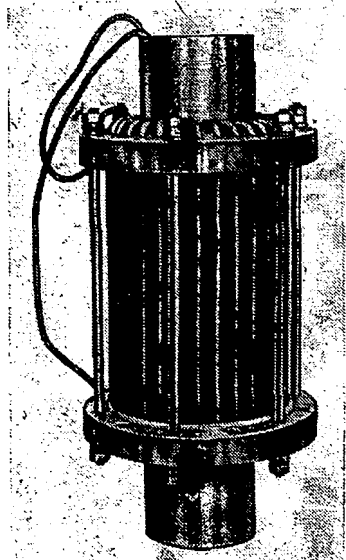


Рис. 16. Цилиндрический магнитострикционный излучатель ЦМС-8

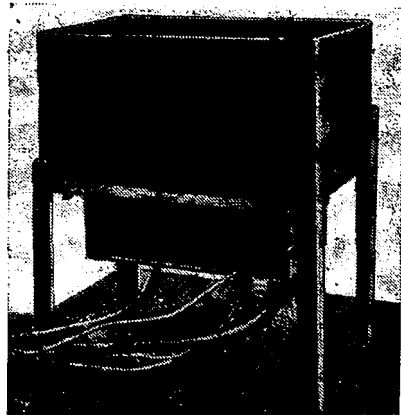


Рис. 17. Излучатель ультразвука конструкции ВНИИТВЧ

## § 6. УЛЬТРАЗВУКОВАЯ КАВИТАЦИЯ

Благодаря многочисленным исследованиям в СССР и за рубежом, накопился обширный теоретический и экспериментальный материал по ультразвуковой кавитации [45—47].

Не останавливаясь на так называемых «ядрах кавитации», причины существования которых продолжают оставаться предметом обстоятельных исследований [48], следует отметить, что наличие в воде мельчайших газовых пузырьков независимо от времени ее хранения неоднократно экспериментально проверено. Под действием переменных давлений, возникающих в звуковой волне в местах неоднородностей (газовые пузырьки, взвешенные твердые частицы), жидкость в полупериод разрежения разрывается с образованием кавитационных каверн, а затем в полупериод сжатия эти

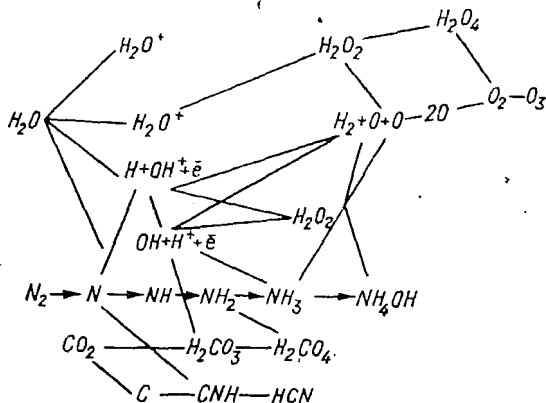


Рис. 18. Схема химических сдвигов в воде под действием кавитации

полости или захлопываются, или начинают пульсировать. Процесс захлопывания полости происходит за несколько микросекунд и сопровождается распространением ударной волны и возникновением ряда явлений (люминесценция, химсдвиги в воде, излучение звука).

Кавитация является эффективным механизмом концентрации энергии в звуковом поле, которая трансформируется в высокую плотность энергии внутри и вблизи захлопывающейся кавитационной полости. Химические изменения, люминесценцию в воде можно объяснять различно. На рис. 18 показана в общем виде схема химических сдвигов в дистиллированной воде под действием кавитации. Как видно, химические реакции в кавитационной полости протекают в несколько стадий, причем с учетом растворенного и свободного (в виде мелких пузырьков) воздуха в результате вторичных процессов могут образовываться самые различные химические соединения. Взаимодействие первичных продуктов (радикалов и ионов), возникающих в результате электрохими-

ческих и фотохимических процессов, имеющих место в кавитационной полости как в первоначальной стадии ее развития, так и в стадии захлопывания, дает несколько десятков различных соединений: при тройных взаимодействиях — более тысячи и при четверных несколько десятков тысяч.

Таким образом, под действием кавитации могут происходить сложные физико-химические процессы в воде и в водных растворах наряду с механическим измельчением и диспергированием твердых тел, находящихся в кавитирующей жидкости.

Одним из интересных и наименее изученных аспектов кавитации является захлопывание кавитационного пузырька. Изучение этой стадии поведения кавитационной полости затруднительно из-за ее кратковременности (по данным работы [49] всего за 8 мксек пузырек достигает минимального размера). Считается, что в конце захлопывания пузырек не исчезает, а, достигнув минимального размера (например,  $5,8 \times 10^{-5} - 0,9 \cdot 10^{-6}$  см [50]), снова начинает расти и, достигнув максимума ( $2,9 \times 10^{-3} - 2,3 \cdot 10^{-3}$  см), захлопывается и т. д.

На рис. 19 показан процесс роста и захлопывания кавитационной полости для начального радиуса  $R_0 = 10^{-3}$  см и частоты 20 кгц, соответствующей частоте серийной ультразвуковой аппаратуры при температуре воды  $20^\circ \text{C}$ . Максимальная скорость движения стенки полости составляет 250 м/сек. При захлопывании полости пар не успевает полностью сконденсироваться и парогазовая смесь достигает высоких температур и сжимается до высоких давлений, после чего стремительно расширяется. При совпадении вторичного расширения полости с полупериодом разрежения в жидкости, вызванном звуковой волной, достигается максимальная эффективность технологического процесса в жидкостях под действием ультразвуковой кавитации (диспергирование, очистка, разрушение поверхностных пленок).

Такая схема поведения кавитационной полости не объясняет того факта, что количество кавитационных пузырьков превышает количество ядер кавитации по крайней мере в  $10^5$  раз. Известно, что поведение одиночного сферического кавитационного пузырька в акустическом поле описывается уравнениями Нолтинга — Непайроса, Херинга — Флина, Кирквуда — Бете, развивающих представления Рэллея о захлопывании одиночной кавитационной полости в идеальной несжимаемой жидкости.

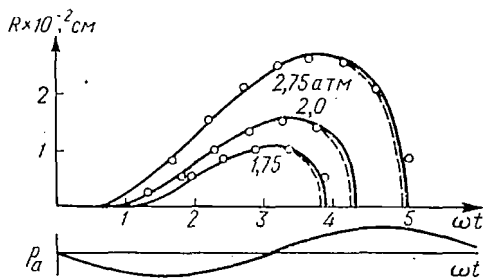


Рис. 19. Процесс роста и захлопывания кавитационной полости ( $p_a$  — давление ультразвукового поля)

Экспериментальная проверка поведения кавитационной полости в условиях акустической кавитации подтверждает правомерность теоретических расчетов по этим уравнениям.

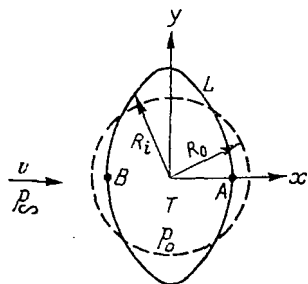
С другой стороны, имеются экспериментальные данные, по которым кавитационная полость не сохраняет сферичности на стадии захлопывания, а дробится так называемыми кумулятивными струями [51, 52].

Имеется ряд решений устойчивости сферической поверхности раздела двух жидкостей в линейной постановке (Рябушинский, Биркгоф, Плессет — Митчелл), согласно которым сферическая форма поверхности пузырька на стадии захлопывания становится неустойчивой, когда давление внутри него при малых размерах больше окружающего.

Однако неустойчивость формы имеет второстепенное значение [53]. Это подтверждается экспериментально, когда давление внутри полости остается постоянным, а полость распадается при увеличении скорости набегающего потока.

Так как при акустической кавитации кавитационные полости подвержены воздействию потока (акустического), представляется целесообразным связать скорость потока  $v$  с радиусом полости, устойчивой при данной скорости  $R_{кр}$ .

Рис. 20. Схема деформации полости в набегающем потоке (плоская задача) при условии, что жидкость несжимаемая и  $R = \text{const}$



Для случая всплытия пузыря имеется известное уравнение Левича

$$R_{кр} = \sqrt[3]{\frac{3}{Rf}} \cdot \frac{\sigma}{v^2 \sqrt[3]{\rho_1 \rho_2}} \quad (30)$$

при

$$\sqrt[3]{\frac{3}{Rf \rho_1 \rho_2}} = k.$$

Тогда

$$R_{кр} = \frac{k\sigma}{v^2},$$

где  $\sigma$  — поверхность натяжения.

Значение  $k$  может быть получено при решении следующих уравнений:

в плоскости  $T$  (рис. 20)

$$\Delta\varphi = 0; \quad (31)$$

$$\frac{\Delta\varphi}{\partial v} = 0; \quad (32)$$

на контуре  $L$

$$\frac{1}{2} (\Delta\varphi)^2 = \frac{1}{k} (x - P^*); \quad (33)$$

$$P^* = \frac{k \left( P_0 - P_\infty - \frac{1}{2} \rho v^2 \right)}{\rho v^2}, \quad (34)$$

где  $P^*$  — кривизна в критических точках  $A$  и  $B$ ;

$$x = \frac{R_0}{R_i}.$$

В результате решения  $k=0,3$ ; по данным работы [54]  $k=0,368$ . Критический радиус связывается со скоростью набегающего потока выражением

$$R_{кр} = \frac{k\sigma}{v^2}.$$

При работе магнестрикционных ультразвуковых преобразователей скорости акустических течений составляют 5—7 см/сек. Это позволяет высказать предположение, что кавитационные полости размером более 5—7 мм при акустической кавитации не будут сохранять однофазности.

Анализ экспериментальных данных показывает, что деление пузырьков, вызванное течениями, происходит при диаметрах более 5 мм [51] и 16 мм [52].

## § 7. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ КАВИТАЦИИ И ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЕЕ ИНТЕНСИВНОСТИ

Ультразвуковая кавитация (см. § 6) определяется как физическое явление, при котором порожденные звуковым полем пузырьки вызывают характерные физические эффекты. Если можно изучить наблюдаемый эффект экспериментально, то он может стать мерой активности происходящих процессов. Эти эффекты используются как методы оценки ультразвуковой кавитации.

Характерные физические эффекты:

1) излучение и рассеяние света; 2) излучение и рассеяние звука; 3) эрозия поверхности твердого тела; 4) химические реакции.

В качестве меры кавитации могут служить: а) поток излученного света; б) оптические изображения; в) излученный звук; г) эрозия; д) химические реакции.

Одни меры кавитации характеризуют кавитационное поле в обширной области, другие — в ограниченной области.

В зависимости от целого ряда временных факторов (особенностей экспериментальной установки и предела чувствительности

системы обнаружения, времени нахождения жидкости перед изменением времени кавитации и т. д.) могут наблюдаться те или иные явления. Так, последовательно увеличивая интенсивность ультразвука на излучателе, можно наблюдать вызываемые эффекты в следующей последовательности: 1) дегазация; 2) химические эффекты первого вида; 3) излученный звук (ударные волны); 4) излученный свет; 5) химические эффекты второго вида [55].

Таким образом, достаточно полно ультразвуковую кавитацию могут характеризовать эрозия для оценки диспергирующего эффекта кавитации и люминесценция для оценки химических сдвигов в самой воде под действием кавитации.

Для оценки механического действия кавитации по диспергированию цементных частиц были поставлены опыты по определению зоны действия кавитации в воде и цементной пасте при обработке ее ультразвуком. Для этих целей был применен метод «кавитационной эрозии фольги».

В ультразвуковую ванну с цементной пастой опускали специальную рамку размером  $26 \times 7,5$  см с закрепленной на ней с трех сторон алюминиевой фольгой толщиной 0,12 мм (рис. 21).

Для замера зоны кавитации по высоте ванны от поверхности излучателя рамку ставили в центр перпендикулярно к излучателю, а для замера по площади ванны опускали ее параллельно излучателю на расстоянии 10 мм от него, т. е. против центра излучателя.

Затем, пропуская ультразвук в течение 3 мин при максимальной мощности ультразвуковых колебаний (9 квт), вынимали рамку, смывали пасту и наклеивали фольгу на миллиметровую бумагу. Оценку кавитационного эффекта делали по величине эрозии (разрушению) фольги, определяя площадь разрушения, а также среднюю и максимальную высоты разрушения (или средний диаметр у замкнутого контура). Точность измерений 2—5%.

Зону действия ультразвуковой кавитации в цементной пасте определяли в зависимости от консистенции. Для выявления этой зависимости опыты проводили сначала в чистой воде ( $B/C = \infty$ ), а затем с цементной пастой ( $B/C = 0,5; 0,6; 1; 5$ ). Результаты опытов сведены в табл. 5.

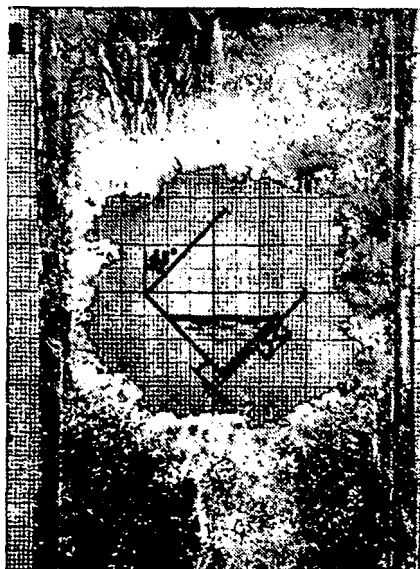


Рис. 21. Эрозирующее воздействие ультразвука на алюминиевую фольгу в цементной пасте

В/Ц	Площадь эрозии фольги, мм <sup>2</sup>	Средняя высота эрозии фольги, мм	Максимальная высота эрозии фольги, мм	$\frac{F}{F_0} \cdot 100\%$
∞	2620	35	47	100
5	1590	21,1	26	61
1	915	12,2	18	35
0,6	620	8,3	13	24
0,5	365	4,9	7	14

Примечания. 1)  $F$  — площадь эрозии фольги в цементной пасте; 2)  $F_0$  — площадь эрозии фольги в воде.

Таким образом, зона действия кавитации в цементной пасте распространяется незначительно по сравнению с кавитацией в чистой воде.

Для увеличения кавитационной зоны была сделана попытка подобрать различные добавки. В качестве таких добавок были использованы хлористый кальций, поташ, серный эфир.

Хлористый кальций и поташ добавляли в количествах 2,5; 5 и 7,5% от веса цемента, а серный эфир — 5; 10 и 30 см<sup>3</sup> на весь объем пасты при В/Ц=1.

Кроме того, было проведено три контрольных опыта без всяких добавок.

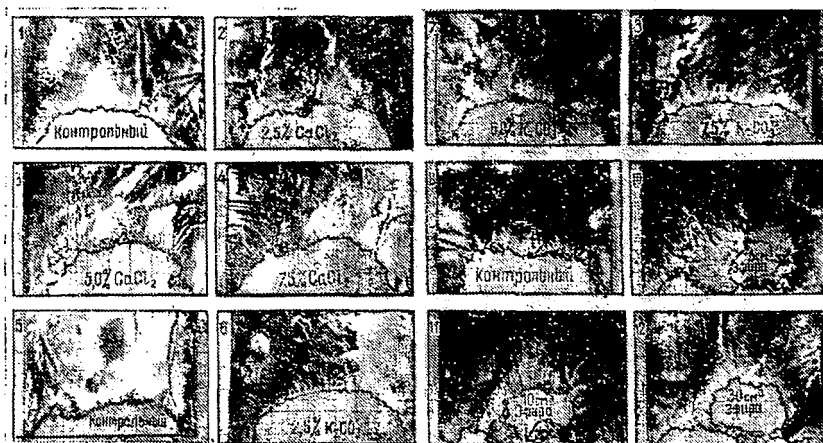


Рис. 22. Эрозирующее воздействие ультразвуковой кавитации на алюминиевую фольгу в цементной пасте с различными активизирующими добавками

Результаты опытов сведены в табл. 6. На рис. 22 изображена разрушенная эрозией фольга, по которой и определяется кавитационный эффект путем подсчета высоты и площадей эрозии.

Таблица 6

№ опыта	Наименование добавки	Добавка, %	Площадь эрозии флэги, мм <sup>2</sup>	Средняя высота эрозии, мм	Максимальная высота эрозии, мм	$\frac{F}{F} \cdot 100\%$
1	Хлористый кальций, %	0	905	12,4	18	100
		2,5	1080	14,8	21	119
		5,0	1100	15,7	24	122
		7,5	1295	17,3	26	143
2	Поташ, %	0	915	12,2	18	100
		2,5	1415	18,8	25	155
		5,0	1135	15,2	21	124
		7,5	1150	15,4	20	125
3	Серный эфир, см <sup>3</sup>	0	850	—	—	100
		5	385	—	—	40
		10	540	—	—	57
		30	925	—	—	98

Примечание. Глубина пасты в ванне 110 мм.

Вторым эффективным методом оценки ультразвуковой кавитации является люминесценция. Связав вспышку люминесценции с захлопыванием неустойчивой полости, можно найти связь между кавитационным событием и какой-то физической величиной. Отдельные потоки света, обусловленные кавитационными событиями, дают суммарный световой поток от исследуемого объема жидкости. Этот суммарный поток можно измерить с помощью фотоумножителей. В наших опытах свечение жидкости в ванне регистрировалось фотоэлектронным умножителем ФЭУ-18, питающимся от стабилизированного выпрямителя ВС-32. Напряжение питания 360 в. Сигнал с фотоэлектронного умножителя поступал на милливольтметр постоянного тока В2-3. Ультразвуковая ванна и фотоэлектронный умножитель во время исследований помещали в светонепроницаемый шкаф. Было исследовано влияние на люминесценцию времени отстаивания воды, барботаж воды воздухом и кислородом, влияние различных химических добавок и статического давления.

Известно, что после заполнения сосуда водой из последней начинает удаляться газ в виде пузырьков, которые были захвачены водой при наполнении сосуда. После некоторого времени отстаивания



вания в жидкости остаются газовые пузырьки определенных размеров. Исследованиями установлено, что интегральная интенсивность свечения жидкости под действием акустической кавитации зависит от времени отстаивания воды в ультразвуковой ванне. Результаты экспериментов (средние значения из 8 измерений) представлены в табл. 7.

Таблица 7

Время отстаивания воды, мин	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	20
Интегральная интенсивность свечения воды, мв	65	68	80	86	94	102	92	92	97	99	97	96

Температура воды при проведении опытов составляла  $13,2^{\circ}\text{C}$ . Из табл. 7 видно, что увеличение времени отстаивания воды в ванне ведет к увеличению интенсивности свечения воды под действием ультразвуковой кавитации. Наибольшая интенсивность свечения воды зарегистрирована при времени отстаивания, равном 5 мин. При большем времени отстаивания интенсивность свечения несколько снижается и остается примерно на одном и том же уровне 92—99 мв.

Предполагается, что через 5 мин все газовые пузырьки больших размеров всплывают к поверхности и частично растворяются в жидкости. Остаются лишь те газовые пузырьки, которые находятся в равновесии с водой, а количество их тоже остается постоянным. Таким образом, путем отстаивания обрабатываемой жидкости в ванне перед озвучиванием можно увеличить кавитационную активность.

Одним из приемов изменения интенсивности свечения воды является насыщение ее различными газами. Ниже приведены лишь опыты с использованием барботажа воды воздухом и кислородом. Для насыщения воздухом и кислородом использовали дистиллированную воду с температурой  $13,2^{\circ}\text{C}$ . Время насыщения воды воздухом и кислородом составляло 30 мин. Сразу после насыщения измеряли интенсивность свечения воды под действием кавитации. Для сравнения измерялась интенсивность свечения контрольной воды сразу после заполнения ванны.

Результаты экспериментов (средние значения из 5 измерений) приведены в табл. 8.

Как следует из табл. 8, интенсивность свечения воды сразу после насыщения ее воздухом приблизительно такая же, как и у контрольной воды без отстаивания. Насыщенная воздухом путем барботирования вода и контрольная вода после отстаивания в течение 5 мин имеют одинаковую интенсивность свечения, равную

Вид воды	Интенсивность свечения воды, мв
Контрольная	70
Барботированная воздухом	78
Барботированная воздухом после 5 мин отстаивания	111
Барботированная кислородом	114
Барботированная кислородом после 5 мин отстаивания	145

100—102 мв. Насыщение воды кислородом приводит к значительному увеличению (50%) интенсивности свечения (сонолюминесценции) как сразу после барботажа, так и после отстаивания в течение 5 мин. Следовательно, путем насыщения дистиллированной воды кислородом можно значительно повысить свечение воды под действием кавитации.

На яркость свечения дистиллированной воды влияют растворенные в ней соли, кислоты, щелочи и другие химические соединения. Так как возникновение кавитации зависит от содержания газа в озвучиваемой жидкости, то рост и последующее захлопывание кавитационных пузырьков связано с парообразованием исследуемой жидкости. Свечение жидкости зависит от количества веществ, находящихся в пузырьке в парообразном состоянии. Известно, что яркость ультразвуковой люминесценции прямо пропорциональна квадрату поверхностного натяжения жидкости и обратно пропорциональна давлению паров растворителя. В растворах давление паров растворителя ниже, чем для чистых растворителей, поэтому следует ожидать увеличения интенсивности свечения раствора по сравнению с чистым растворителем. Нами было исследовано влияние различных химических добавок на интенсивность свечения дистиллированной воды. Результаты исследований представлены в табл. 9.

Из табл. 9 видно, что соли и щелочи усиливают свечение дистиллированной воды. Растворы солей натрия показывают меньшую степень свечения, чем растворы калиевых солей. Соединения, которые имеют большое давление насыщенных паров, при добавлении в воду гасят люминесценцию последней (эфир, ацетон). Напротив, даже незначительное присутствие четыреххлористого углерода очень сильно увеличивает свечение воды. Добиться увеличения интенсивности свечения кавитирующей воды можно путем химических добавок.

Нолтингом и Непайрасом было показано, что при определенном значении амплитуды звукового давления и частоты имеется оптимальное значение статического давления, при котором дав-

Таблица 9

Вид химической добавки	Интенсивность свечения, м	Вид химической добавки	Интенсивность свечения, м
Контрольная вода	70	1 н. $\text{Na}_2\text{CO}_3$	68
2 н. $\text{NaCl}$	115	Следы $\text{Br}_2$	71
1 н. $\text{KCl}$	120	1 н. раствор ацетона	36
0,5 н. $\text{CaCl}_2$	110	Добавка 1 мл эфира	6
1 н. $\text{NH}_4\text{Cl}$	96	100%-ный раствор глицирина	105
1 н. $\text{KCNS}$	105	Добавка 1 мл $\text{CCl}_4$	820
1 н. $\text{K}_2\text{CO}_3$	120	Добавка $\text{H}_2\text{O}_2$	80
1 н. $\text{KOH}$	98		

ление захлопывания будет экстремальным. Из тепловой теории следует, что при максимальном давлении в пузырьке будет и максимальное свечение жидкости.

Нами произведено исследование влияния статического давления на интенсивность свечения воды. Для создания статического давления в ванне использовали баллоны с кислородом. На ванну навинчивали крышку со стеклянным отверстием для регистрации свечения и штуцером для подсоединения ванны к баллону.

Результаты экспериментов представлены в табл. 10.

Таблица 10

Статическое давление, атм	0	1,0	1,5	2,0	3,0	3,5	4,0	4,5
Интенсивность свечения воды, мв	70	78	90	115	200	250	330	360

Создать давление больше 4,5 ати не представилось возможным из-за утечки газа через неплотности в крышке. Как видно из табл. 10, увеличение статического давления ведет к усилению свечения воды. Путем наложения статического давления на обрабатываемую жидкость можно в широких пределах изменять кавитационную активность в жидкости.

Из рассмотренного выше следует, что отстаивание воды перед обработкой, насыщение ее воздухом или кислородом, добавление солей, кислот и оснований оказывает меньшее влияние на интенсивность свечения (или кавитационную активность) жидкости, чем наложение статического давления. Следовательно, наложение статического давления на озвучиваемую жидкость может явиться эффективным средством для увеличения кавитационной активности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ ВОДЫ И ВОДНЫХ  
РАСТВОРОВ

§ 8. ОБРАБОТКА УЛЬТРАЗВУКОМ ВОДНО-ЦЕМЕНТНЫХ  
РАСТВОРОВ

Материалы и аппаратура для проведения опытов

Материалы. Для проведения исследований были использованы следующие материалы:

портландцемент активностью М400 и удельным весом  $3,03 \text{ г/см}^3$  с нормальной густотой цементного теста  $k_{н.г.} = 0,28$ , которая определялась по прибору Вика в соответствии с ГОСТ 310—60. и удельной поверхностью цемента  $3380 \text{ см}^2/\text{г}$ ;

песок средней крупности с  $M_{кр} = 2,79$ , объемным весом  $1,53 \text{ кг/л}$ ; щебень наибольшей крупности 20 мм, объемным весом  $1,40 \text{ кг/л}$  и модулем крупности 5,45;

вода — обычная из водопроводной сети.

Песок и щебень имеют гранулометрический состав в соответствии с ГОСТами.

Испытания материалов проводились в лаборатории механики грунтов и оснований сооружений ЛИВТа.

Модуль крупности песка

$$M_{кр} = \frac{14,6 + 25,4 + 49 + 91,8 + 98,4}{100} = 2,79.$$

Модуль крупности щебня

$$M_{кр} = \frac{1,53 + 58,54 + 86,16 + 99,46 + 99,56 + 100 + 100}{100} = 5,45.$$

В табл. 11 приведен гранулометрический состав песка (навеска 1 кг) и щебня (навеска 10 кг).

Подбор состава бетонной смеси проводился по методу абсолютных объемов из расчета на  $1 \text{ м}^3$  бетонной смеси 300 кг цемента, 850 кг песка, 1080 кг щебня, 150 кг воды.

Аппаратура и приспособления. Ультразвуковая обработка цементной пасты проводилась в ЛИВТе на установке, состоящей из генератора УЗГ-10 и специально изготовленной ультразвуковой ванны.

Выходная мощность генератора 10 квт, частота электрического тока регулируется в пределах 18—24 кгц. Генератор питается трехфазным током (напряжение 220 в и частота 50 гц) и имеет воздушное охлаждение.

Размер сита, мм	Частные остатки на ситах		Полные остатки на ситах, % по весу	Размер сита, мм	Частные остатки на ситах		Полные остатки на ситах, % по весу
	г	%			г	%	
5,00	0	0	0	20,0	153	1,53	1,53
2,50	146	14,6	14,6	10,0	5701	57,01	58,54
1,20	108	10,8	25,4	5,0	2762	27,62	86,16
0,60	236	23,6	49,0	2,5	1330	13,30	99,46
0,30	428	42,8	91,8	1,2	10	0,10	99,56
0,15	66	6,6	98,4	0,3	44	0,44	100,0
0,15	16	1,6	—	0,15	—	—	100,0

Ультразвуковая ванна высотой 40 см и размером 34×36 см сделана из металла. Две ее противоположные стенки выполнены из плексигласа. В дно ванны вмонтирована пластина 30×30 см (излучатель), которая является рабочей частью магнитострикционного преобразователя. Магнитострикционный преобразователь типа ПМ-1,5Д входит в комплект генератора УЗГ-10. Он состоит из пакета, который заключен в кожух, куда подается вода для его охлаждения во время работы.

Пакет преобразователя набран из пластин толщиной 0,2 мм из пермендюра марки К50Ф2. Обмотка пакета подключается к генератору. По обмотке протекает ток, создающий переменное электромагнитное поле. Материал пакета под действием электромагнитного поля изменяет свои линейные размеры, что вызывает колебания пакета. Это явление называется магнитострикцией. Частота тока, питающего преобразователь, должна совпадать с собственной механической частотой преобразователя, при этом его колебания будут максимальными. Частота колебаний пакета ПМ-1,5Д равна 20 кгц.

На рис. 23 изображена ультразвуковая ванна в разрезе, на рис. 24 — схема установки для ультразвуковой обработки цемента и изготовления бетонных образцов; а на рис. 25 — генератор и ванна.

Машины для испытания образцов. Прочность бетонных образцов определяли испытанием их на сжатие до разрушения. Испытания производили в лаборатории сопротивления материалов ЛИВТа.

Бетонные кубики 100×100×100 мм испытывали на 100-т гидравлическом универсальном прессе «Шоппер», имеющем устройство для измерения усилия, снабженное записывающим аппаратом и лентой диаграммной бумаги.

Сжимающая сила во время испытания направлена параллельно слоям укладки бетонной смеси в формы. Нагрузка возрастает непрерывно и равномерно со скоростью 2—3 кгс/см<sup>2</sup> · сек до разрушения образцов.

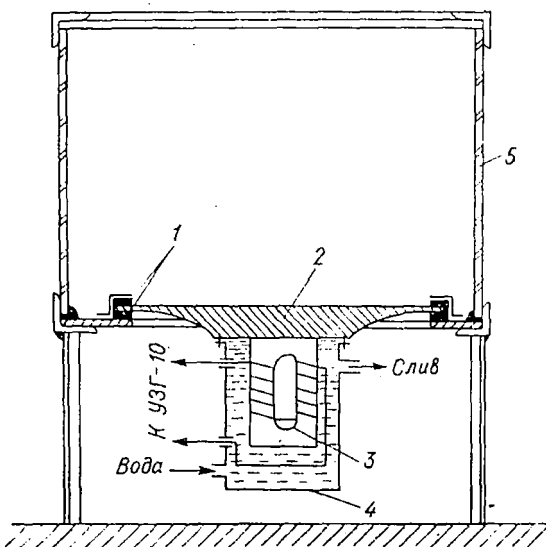


Рис. 23. Ультразвуковая ванна:

1 — резиновые прокладки; 2 — излучатель; 3 — пакет; 4 — кожух; 5 — плексиглас

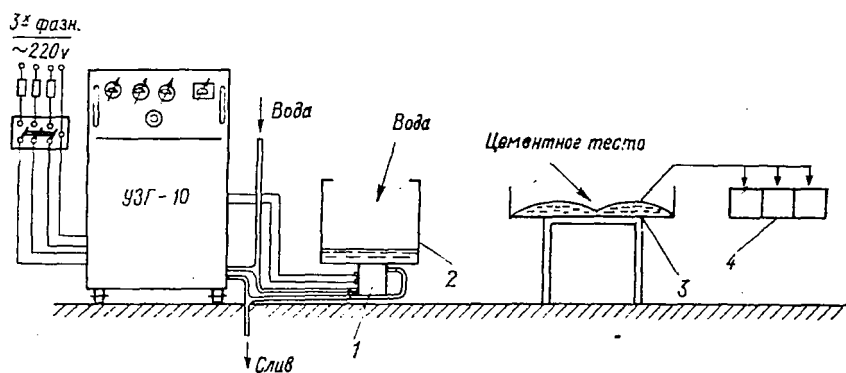


Рис. 24. Схема установки для ультразвуковой обработки цементной пасты и изготовления бетонных образцов:

1 — преобразователь; 2 — ванна; 3 — противень; 4 — форма 100 × 100 × 100 мм

Кубики из цементного камня размером  $20 \times 20 \times 20$  мм испытывали на 10-т универсальном прессе «Шоппер». Нагрузку измеряли маятниковым динамометром, пристроенным к верхней подушке

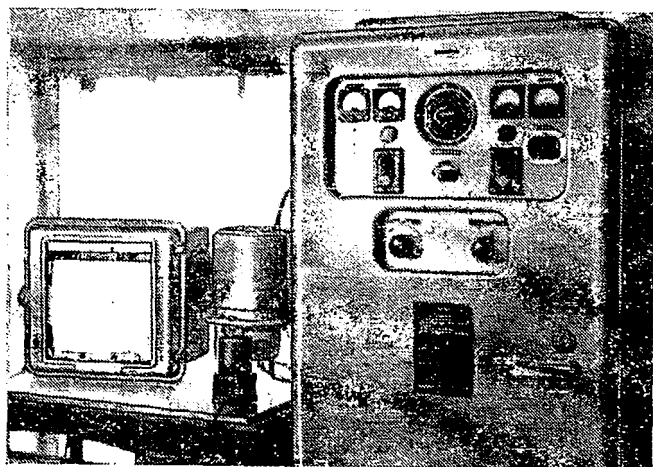


Рис. 25. Общий вид генератора УЗГ-10 и ванны

машины. Ход маятника передавался на измерительное устройство. Величину отклонения маятника, показывающую величину сжимающего усилия, определяли по круговой шкале.

### Методика экспериментов

Приведем последовательность изготовления бетонных кубиков из обработанной ультразвуком цементной пасты.

1. Взвешивают исходные составляющие — песок и щебень, высыпают их в противень и перемешивают до получения однородной массы.

2. Взвешивают цемент и отмеряют воду в требуемом количестве в зависимости от заданного В/Ц (точность взвешивания — 1 г), после чего затворяют в ультразвуковой ванне цементную пасту.

Затем кнопкой «пуск» включают ультразвуковой генератор. При этом пасту непрерывно перемешивают, иначе через 1—2 мин после работы генератора на дне ванны оседает твердый осадок цемента, особенно при В/Ц, меньшем 0,5.

3. Обработанную ультразвуком в течение заданного времени (по секундомеру) цементную пасту извлекают из ванны и перемешивают с песчано-щебеночной смесью в течение 8 мин. Это время было принято для всех опытов одинаковым, так как оно достаточно для получения однородного состава бетона.

4. Приготовленный таким способом бетон укладывают в форму двумя слоями и уплотняют в соответствии с ГОСТ 4800—59. По верху форм бетон срезают, а поверхность образцов заглаживают. Стенки формы перед укладкой смазывают минеральным маслом.

5. Через двое суток образцы освобождают от формы, маркируют, указывая номер опыта и номер образца, и хранят во влажной среде при температуре 17—25° С до их испытания на прочность при заданном сроке твердения.

Контрольные образцы изготавливали аналогично, но цементную пасту не подвергали ультразвуковой обработке. Из одинакового состава бетонной смеси изготавливали по три образца.

Испытание на сжатие проводили в соответствии с ГОСТ 4800—59. Перед началом испытания кубики взвешивали и обмеряли все три грани с точностью до 1 мм. Размер грани вычисляли как среднее арифметическое из размеров двух параллельных друг другу ребер в плоскости одной грани посередине образца.

Предел прочности бетона на сжатие  $R$  определяли делением величины разрушающей нагрузки на площадь сечения кубика как среднее арифметическое двух наибольших значений из трех образцов. Полученный предел прочности приводили к пределу прочности образца (кубика с ребром 200 мм) умножением на коэффициент 0,85.

Плотность образцов определяли как среднее арифметическое делением их веса на объем трех образцов. Вычисления производили соответственно с точностью до 1 кгс/см<sup>2</sup> и 0,01 г/см<sup>3</sup>.

В процессе проведения работы стало ясно, что подвергать ультразвуковой обработке целесообразно не весь объем цементной пасты, а только ее часть. Это определило вторую методику проведения опытов, которая заключается в следующем.

1. Отвешенную порцию цемента высыпают в ультразвуковую ванну, туда же наливают требуемое количество воды в зависимости от заданного  $V/U_{нач}$  и перемешивают их в течение 2 мин. Затем включают генератор, и цементная паста подвергается ультразвуковой обработке в течение заданного времени.

2. Отвешенную часть обработанной ультразвуком цементной пасты смешивают с обычной необработанной цементной пастой, выдерживая заданное для каждого опыта конечное водоцементное отношение  $V/U_{кон}$  и процентное содержание активизированной добавки (т. е. обработанной ультразвуком цементной пасты).

Для всех опытов было принято  $V/U_{кон}=0,28$  (нормальная густота для данного цемента). Необходимый для одного замеса объем обработанного и не обработанного ультразвуком цемента принимали во всех опытах одинаковым. Приведем в качестве примера расход материалов для замеса пасты в ультразвуковой ванне ( $V/U_{нач}=0,6$ ): цемент 350 г, вода 210 г (см. табл. 12).

3. Готовую цементную пасту укладывают в форму, уплотняют с небольшим избытком в форме; излишки пасты срезают и поверхность образцов заглаживают.



Наименование материалов	Добавка обработанной ультразвуком цементной пасты, %						
	4,2	8,4	14	28	40	70	100
Обработанная ультразвуком цементная паста, г	12	24	40	80	114,3	160	60
В том числе:							
цемент	7,5	15	25	50	71,5	125	30
вода	4,5	9	15	30	42,8	35	30
Обычный цемент	171	163,5	153,5	128,5	107	53,5	—
Остальная вода	45,5	41	35	20	7,2	15	2

Через сутки образцы освобождают от формы, маркируют и хранят во влажной среде до заданного срока твердения, после чего испытывают их на сжатие до разрушения.

### Продолжительность ультразвуковой обработки

Как показали опыты, продолжительность ультразвуковой обработки цементной пасты весьма существенно влияет на прочность и плотность бетона. В зависимости от водоцементного отношения пасты, мощности ультразвуковых колебаний и времени твердения образцов, продолжительность обработки изменялась в пределах от 0,5 до 10 мин.

На рис. 26 показаны средние значения пределов прочности обработанных ультразвуком образцов и относительное упрочнение бетона по сравнению с контрольными образцами.

Эти данные свидетельствуют о следующем:

1) с увеличением продолжительности ультразвуковой обработки цементной пасты до 3 мин прочность и плотность бетона

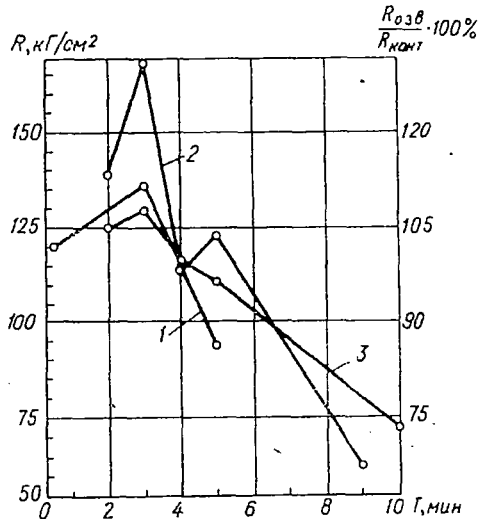


Рис. 26. Средние пределы прочности и относительное упрочнение бетона в зависимости от продолжительности ультразвуковой обработки цементной пасты: 1 — в возрасте 28 дней при  $W/C = 0,75$ , напряжение на аноде  $U_a = 6$  кв; 2 — в возрасте 7 дней при  $W/C = 0,5$ ,  $U_a = 8$  кв; 3 — в возрасте 7 дней  $W/C = 0,5$ ,  $U_a = 6$  кв

возрастают независимо от водоцементного отношения и других факторов и уже при минимальном времени обработки (0,5 мин) прочность выше, чем у контрольных образцов;

2) при дальнейшей обработке ультразвуком (более 3 мин) прочность и плотность бетона понижаются, и уже при 4 мин они становятся ниже, чем у контрольных образцов;

3) при обработке пасты в течение 3 мин прочность кубиков в отдельных опытах увеличивается по сравнению с контрольными образцами на 9—34%; максимальный предел прочности 169 кгс/см<sup>2</sup> получился при В/Ц = 0,5 и максимальном напряжении на аноде 8 кв (возраст кубиков 7 дней).

Таким образом, наибольшее упрочнение бетона по сравнению с контрольными образцами получается при ультразвуковой обработке цементной пасты в течение 3 мин. Отклонение пределов прочности отдельных образцов от средних значений в проведенных опытах не превышает 10%.

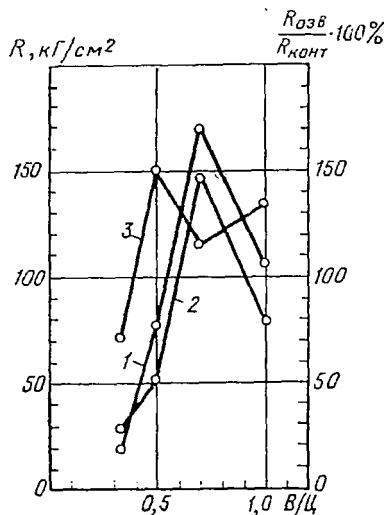


Рис. 27. Средние пределы прочности бетона при ультразвуковой обработке цементной пасты в течение 3 мин при  $U_a = 6$  кв в зависимости от В/Ц: 1 — образцы, обработанные ультразвуком; 2 — контрольные образцы; 3 — относительная прочность

### Водоцементное отношение

Для определения зависимости прочности и плотности бетона от водоцементного отношения были проведены опыты по изготовлению бетонных образцов на цементной пасте с различными водоцементными отношениями в пределах от 0,33 до 1,0.

Результаты опытов приведены на рис. 27, откуда видно, что с увеличением В/Ц до 0,7 прочность и плотность образцов, обработанных ультразвуком, и контрольных возрастают, а при дальнейшем увеличении В/Ц падают.

Относительное же увеличение прочности обработанных ультразвуком образцов по сравнению с контрольными достигает максимального значения — 150% при В/Ц = 0,5, т. е. обработанные образцы в 1,5 раза прочнее контрольных.

### Мощность ультразвуковых колебаний

Для определения влияния мощности ультразвуковых колебаний на прочность и плотность бетона были изготовлены образцы на цементной пасте с В/Ц = 0,5, обработанной ультразвуком в тече-

ние 3 мин при мощности ультразвуковых колебаний 4,7 квт в первом опыте, 6,7 квт — во втором и 9 квт — в третьем.

Были также изготовлены контрольные кубики. Результаты опытов представлены на рис. 28. Из рисунка видно, что зависимость прочности бетона от мощности ультразвуковых колебаний носит прямолинейный характер: с увеличением мощности прочность и плотность бетона увеличиваются.

При увеличении мощности на 30% прочность возрастает на 20%.

Но обработка ультразвуком цементной пасты при мощности колебаний менее 6, 7 квт (или напряжении анода 7 кв) эффекта не дает — прочность обработанных образцов ниже контрольных. Мощность определяли как произведение напряжения анода, тока анода и к. п. д. генератора (к. п. д. равен 0,8).

Отклонение пределов прочности отдельных образцов от средних значений находится в пределах 10%.

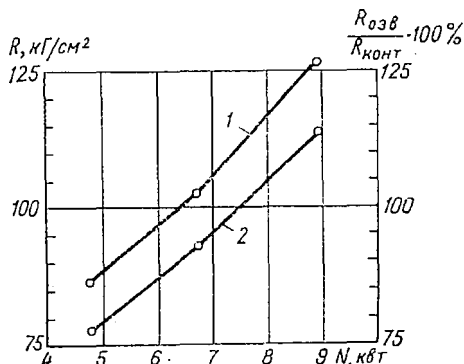


Рис. 28. Средние пределы прочности бетона при ультразвуковой обработке цементной пасты в зависимости от мощности ультразвуковых колебаний:

1 — образцы, обработанные ультразвуком; 2 — относительное увеличение прочности

### Температура воды и цементной пасты

Для определения влияния на прочность и плотность бетона температуры воды, взятой для затворения пасты, и температуры самой пасты после ее приготовления был проведен ряд опытов.

В первом опыте температура воды и пасты была 18° С; во втором — температура воды 47° С, а пасты после ее приготовления в ванне 30° С; в третьем опыте температура воды 70°, а пасты 50° С. Обработка пасты ультразвуком во всех трех опытах продолжалась 3 мин при напряжении 6 кв и  $V/C = 0,5$ .

При изготовлении контрольных образцов температура воды составляла 18, 47, 70° С, а температура бетонной смеси после ее приготовления в противне — соответственно 18, 25 и 30° С.

Результаты опытов приведены на рис. 29, из которых видно:

1) увеличение температуры воды, взятой для приготовления цементной пасты, отрицательно влияет на прочность бетона, изготовленного на обработанном ультразвуком цементе; 2) при увеличении температуры воды на 30° С или пасты на 20° С прочность

бетона снижается на 20%; 3) для контрольных образцов, наоборот, с увеличением температуры воды прочность бетонных образцов повышается.

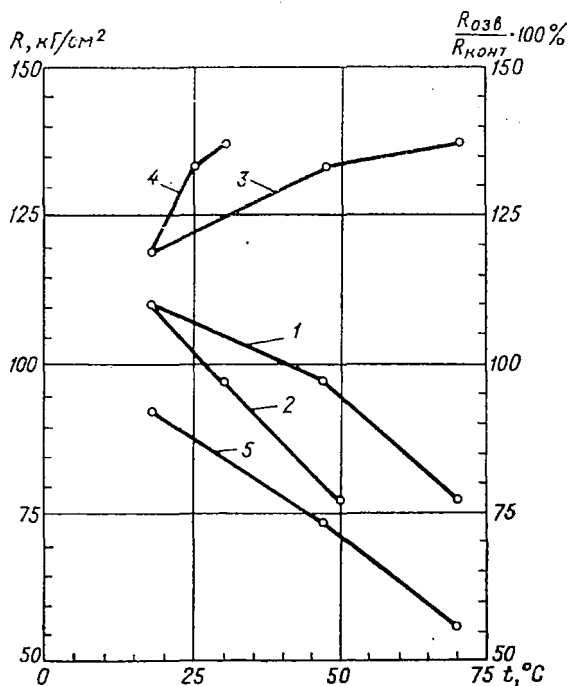


Рис. 29. Средние пределы прочности бетона в возрасте 7 дней, В/Ц = 0,5:

1 — образцы, обработанные ультразвуком; 2 — то же, в зависимости от температуры цементной пасты; 3 — контрольные образцы в зависимости от температуры воды затворения; 4 — то же, в зависимости от температуры цементной пасты; 5 — относительная прочность в зависимости от температуры воды затворения

С увеличением температуры воды с 20 до 30°С прочность обработанного бетона по сравнению с контрольными образцами уменьшилась на 7% (см. рис. 29, кривая 5).

### Срок твердения бетона

Для определения влияния ультразвуковой обработки цементной пасты на увеличение прочности бетона в зависимости от срока твердения были испытаны на сжатие бетонные образцы, изготовленные на обработанной в течение 4 мин при  $U_a = 8$  кв цементной пасте с В/Ц = 0,5 в возрасте 2, 3, 7 и 28 суток. Контрольные образцы испытывали в эти же сроки.

Как показали испытания (рис. 30), прочность обработанного ультразвуком бетона нарастает в первые сутки твердения значительно быстрее, чем в последующие, и быстрее, чем у контрольных образцов. Так, на вторые сутки обработанный ультразвуком бетон прочнее обычного на 70%, на третьи сутки — на 90%, на седьмые сутки — на 50%, на 28 сутки — на 30%. На шестой день бетон приобретает прочность, равную 28-дневной прочности обычного бетона. В дальнейшем, после 7 суток нарастание прочности у обработанных ультразвуком образцов замедляется.

Отклонение пределов прочности отдельных образцов от средних значений находится в пределах 10%. В процессе исследования выявилась целесообразность в частичной активизации, т. е. в ультразвуковой обработке цементной пасты не в полном ее объеме, а только некоторой части.

### Процентное содержание и продолжительность ультразвуковой обработки активизированной добавки цементной пасты

Для определения этой зависимости цементную пасту подвергали ультразвуковой обработке в течение 2, 3, 6 и 10 мин при  $U_a = 8$  кв и добавляли ее в количестве 4,2; 8,4; 14; 28; 40; 70 и 100% от веса сухого цемента к обычной цементной пасте. Водоцементное отношение обработанной ультразвуком пасты  $В/Ц_{нач} = 1,0$  для добавки от 4 до 28% включительно (исходя из предельного содержания связанной воды в цементной пасте), а для остальных процентов добавки  $В/Ц_{нач} = 0,28$ . Кроме того, было сделано четыре контрольных опыта при времени обработки 2, 3, 6 и 10 мин с изготовлением кубиков из обычной цементной пасты без обработанной ультразвуком добавки.

Пределы прочности при сжатии определяли для образцов в возрасте 7 суток.

Из проведенных опытов (рис. 31) можно сделать следующие выводы:

1) с увеличением процентного содержания обработанной ультразвуком добавки прочность цементного камня возрастает при любой продолжительности обработки пасты (кроме 2 мин), и даже при небольшой добавке она выше, чем у контрольных образцов;

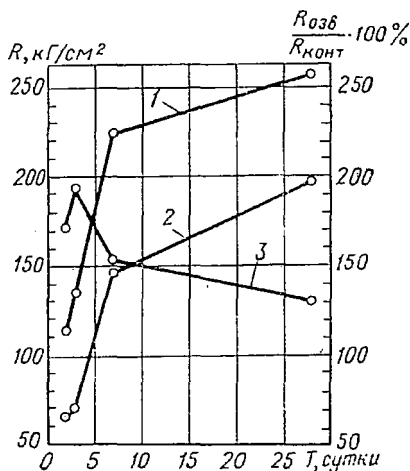


Рис. 30. Средние пределы прочности бетона при ультразвуковой обработке цементной пасты в зависимости от срока твердения:

1 — образцы, обработанные ультразвуком; 2 — контрольные образцы; 3 — относительная прочность

2) нарастание прочности неравномерно — оно быстрее при небольших количествах добавки (до 30%);

3) при добавлении обработанной ультразвуком пасты к обычной в количестве 28% прочность образцов, по сравнению с кон-

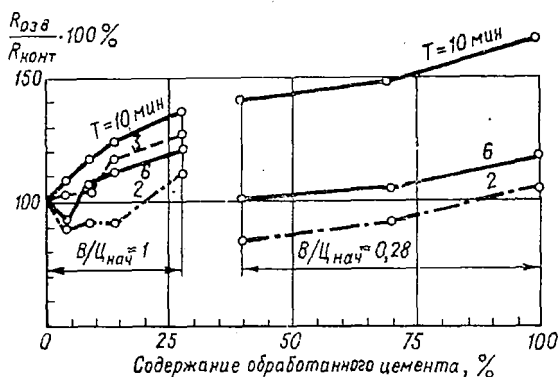


Рис. 31. Относительная прочность цементного камня в зависимости от содержания обработанной ультразвуком цементной пасты

трольными, увеличивалась на 20—35% в зависимости от времени обработки;

4) оптимальным процентом обработанной ультразвуком добавки следует считать 25%, а время активизации 3 мин.

### Проверка полученных зависимостей

Предыдущие опыты с цементным камнем подтвердили целесообразность обработки ультразвуком только части цементной пасты.

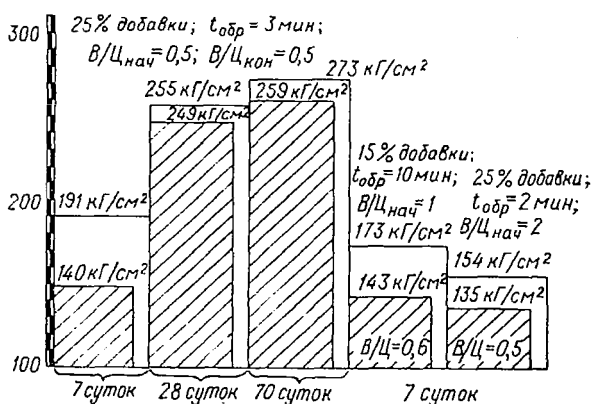


Рис. 32. Сравнение средних пределов прочности контрольных образцов (заштриховано) с активизированными образцами

Необходимо проверить, как ультразвуковая обработка влияет на бетон. С этой целью бетонные образцы размером  $100 \times 100 \times 100$  мм с различным количеством активизированной добавки (15 и 25%), с различным временем активизации добавки (30, 10 и 20 мин) и с различным водоцементным отношением испытывались на прочность через 7, 28 и 70 суток.

Лучшие результаты получались при добавке в количестве 25%,  $V/C=0,5$ , продолжительность обработки 3 мин (рис. 32). При этих условиях предел прочности на сжатие в 7-дневном возрасте получился на 28% больше, чем у контрольных образцов, т. е. и здесь, как при обработке всего количества цементной пасты, оказались оптимальными продолжительность ультразвуковой обработки 3 мин и  $V/C=0,5$ .

### Определение влияния ультразвуковой обработки цементной пасты на морозостойкость бетона

Испытанию на морозостойкость подвергались образцы размером  $100 \times 100 \times 100$  мм. Состав образцов приведен в табл. 13. Ультразвуковой обработке в течение 3 мин ( $V/C=0,6$ ;  $U_a=8$  квт) подвергалась только добавка, т. е. 25% цементной пасты.

Таблица 13

Цемент, г		Вода, мл		Песок, г	Щебень, г
обычный	из обработанной ультразвуком пасты	обычная	из обработанной ультразвуком пасты		
1800	—	1080	—	5100	6480
1350	450	630	450	5100	6480

Образцы в течение двух суток выдерживали в воде при температуре  $19-20^\circ\text{C}$ . Через 28 дней обычного хранения три обработанных ультразвуком и три контрольных образца испытывались на сжатие в насыщенном водой состоянии. Остальные шесть образцов испытывались в холодильной камере на морозостойкость. Число циклов попеременного замораживания и оттаивания соответствовало марке бетона на морозостойкость и составляло 50. Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 4800-59. После проведения 50 циклов попеременного замораживания и оттаивания образцы в возрасте 69 суток были испытаны на сжатие (табл. 14).

Возраст образца в сутках	Процент добавки цемента, обработанного ультразвуком	№ образца	Площадь сечения, см <sup>2</sup>	Разрушающая нагрузка, кгс	Предел прочности, кгс/см <sup>2</sup>			Отношение пределов прочности бетона, %	
					по опытам	средний	приведенный	обработанного ультразвуком к контрольным образцам	образцов в возрасте 69 дней к образцам в возрасте 28 дней
28		1	97	23 300	240				
	25	2	99	23 300	235		202	91	100
		3	99	21 000	212				
		1	98	13 680	140				
69		2	99	15 950	161				
	25	3	98	13 850	141	151	128	123	64
		1	98	23 900	244				
28		2	97	26 300	272				
	0	3	98	25 000	255	263	223	100	100
		1	97	12 250	126				
69		2	97	11 500	118				
	0	3	97	11 300	116	122	104	100	47



## § 9. ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

Под действием ультразвуковой кавитации в воде происходят сложные физико-химические сдвиги. Так при обработке водно-цементных паст наряду с диспергированием цемента (его активацией) происходит и обработка воды затвердения. Обработка водопроводной и дистиллированной воды осуществлялась по схеме, показанной на рис. 24. Интенсивность кавитационного процесса оценивалась методами эрозии и люминесценции.

### Водородный показатель, электрическое сопротивление воды, показатель светопреломления

Как уже отмечалось, водородный показатель рН и электрическое сопротивление воды могут быть наиболее чувствительными индикаторами химических сдвигов под действием ультразвука.

Изменение рН предопределяется тем, что при захлопывании кавитационной полости в воде разрушаются водородные связи, а также возникают свободные радикалы  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$ , рекомбинация которых ведет к появлению в воде перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ . На изменение рН может влиять также углекислый газ ( $\text{CO}_2$ ), свободный кислород и водород. В зависимости от параметра ультразвука рН изменяется в кислотную и щелочную сторону.

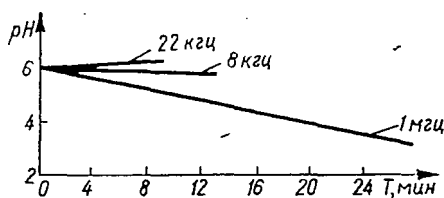


Рис. 33. Зависимость рН от продолжительности ультразвуковой обработки

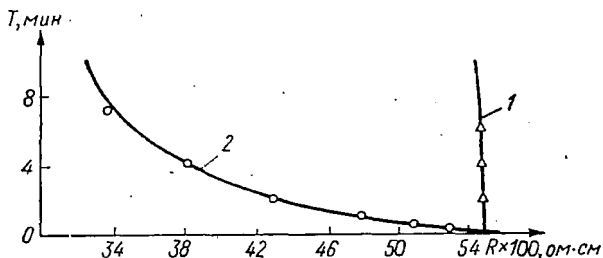


Рис. 34. Зависимость электрического сопротивления воды от продолжительности ультразвуковой обработки:  
1 — без обработки; 2 — с обработкой на частоте 22 кгц

Это предположение подтверждается экспериментом. Из рис. 33 видно, что при средних частотах (22 кгц) дистиллированная вода восстанавливается, а при высоких (1 мгц) и низких (8 кгц) — окисляется.

Особое внимание было уделено методике эксперимента. Время обработки, отбора проб и измерения строго фиксировалось, в результате чего расхождение в результатах не превышало 2—2,5%.

Электрическое сопротивление воды измерялось кондуктоскопом с ячейкой  $1 \times 1 \times 1$  см. Электроды ячейки — платиновые нечерненные. Объем воды для измерения сопротивления постоянный 50 мл. Средняя погрешность прибора  $\pm 0,6\%$ .

Исследования показали, что электрическое сопротивление дистиллированной воды, подвергнутой обработке, резко снижается со временем (рис. 34), а сопротивление необработанной воды изменяется со временем незначительно. Из рис. 35 видно, что электрическое сопротивление воды зависит от температуры, причем прямая и обратная ветви зависимости не совпадают.

Изменения электрического сопротивления и водородного показателя воды через некоторое время после об-

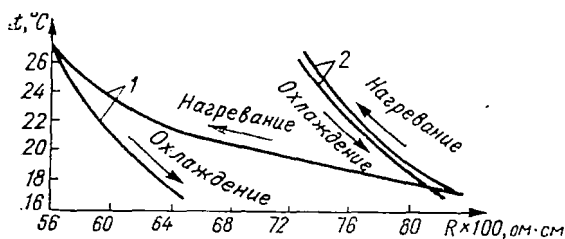


Рис. 35. Зависимость электрического сопротивления воды, обработанной ультразвуком (1), и контрольной воды (2) от температуры

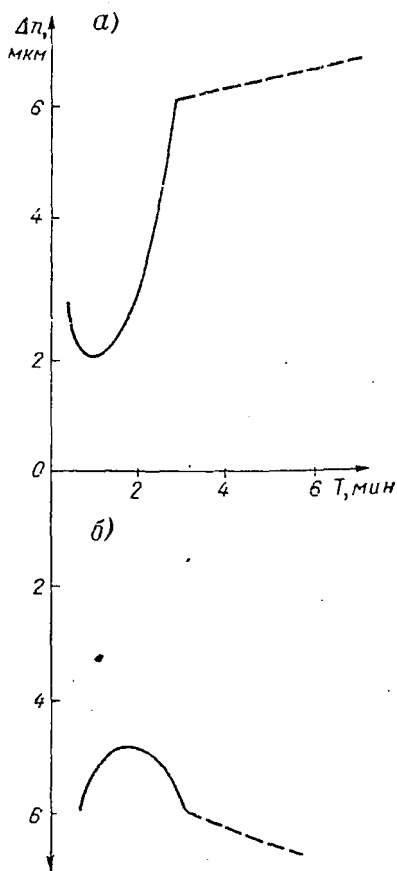


Рис. 36. Изменение показателя светопреломления воды в зависимости от продолжительности ультразвуковой обработки:

а — нормальное положение кюветы;  
б — при повороте кюветы на  $180^\circ$

работки (1—2—5—10—18 суток) необратимы, что подтверждает устойчивость химических сдвигов в воде после ее ультразвуковой обработки.

Для исследования влияния материала сосуда обработка воды ультразвуком проводилась в сосудах из кварцевого, обычного стекла и полиэтилена. Полученные результаты позволяют высказать предположение, что, несмотря на загрязнение воды продуктами разрушения стенок сосуда, характер изменения водород-

ного показателя электрического сопротивления сохраняется и является, в первую очередь, следствием кавитационного ультразвукового воздействия, а также других факторов, которые еще недостаточно исследованы.

Одним из наиболее точных методов определения химических сдвигов является показатель светопреломления. На рис. 36 показаны изменения показателя светопреломления, измеренного интерферометром ИТР-2 с длиной кюветы 80 мм, при обработке воды ультразвуком частотой 1 мгц.

### Газосодержание воды

Основными растворенными веществами в дистиллированной воде являются газы, содержание которых в зависимости от температуры приведено в табл. 15.

Таблица 15

Температура воды, ° С	Содержание газов в воде, мг/л		
	кислород	азот	углекислота
0	48,9	—	1713
5	42,9	—	1432
10	38,5	19,5	1195
15	34,2	17,4	1005
20	30,8	16,0	870
25	28,2	14,8	757
30	26,3	13,8	665

Абсолютное воздухосодержание в воде

$$\alpha = \alpha_s + \alpha_n, \quad (35)$$

где  $\alpha_s$  — растворенный газ;  $\alpha_n$  — свободный газ в виде пузырьков разнообразных размеров. По закону Генри — Дальтона

$$\alpha_s = \alpha_{s0} \cdot \frac{p_1}{p_2}, \quad (36)$$

где  $\alpha_{s0}$  — насыщающее воздухосодержание при атмосферном давлении;  $p_1$  — парциальное давление газа;  $p_2$  — атмосферное давление.

При  $\alpha > \alpha_s$  газ выделяется из воды; при  $\alpha < \alpha_s$  вода насыщается газом.

Если содержание растворимых газов в воде  $\alpha_s \approx 2 \div 2,5\%$ , то свободный газ ( $\alpha_n$ ) составляет всего  $10^{-12} \div 10^{-4}$  единиц газа в единице объема воды [56]. Хотя относительно длительного существования газовых пузырьков до сих пор не существует единого мнения, наличие их бесспорно и многократно экспериментально проверено. В воде, отстаившейся длительное время,

объемная концентрация свободного газа  $\alpha_n$  составляет  $10^{-11} \div \div 10^{-10}$  единиц на единицу объема воды. Так как кавитационная активность в первую очередь зависит от  $\alpha_n$ , необходимо рассмотреть этот вопрос более подробно.

Известно, что уменьшение содержания свободного газа путем гидростатического давления увеличивает кавитационную эрозию [57]. Прочность дистиллированной воды на растяжение, так называемая кавитационная прочность, практически не отличающаяся от прочности обычной воды, резко возрастает только при дегазации. Газосодержание воды, обрабатываемой в условиях кавитации (например, ультразвуковой), меняется двояко: с одной стороны, происходит дегазация воды [58], с другой возникающие турбулентные течения ведут к повышению газосодержания. Поэтому только непосредственное измерение газосодержания до и после кавитации в каждом конкретном эксперименте может быть истинным. Выполним ориентировочную оценку содержания газа в дистиллированной воде по ее химическому составу при нормальном атмосферном давлении и температуре воды  $15^\circ\text{C}$  для случая:

а) неотстоявшейся воды  $\alpha_n = 10^{-4}$ ;

б) отстоявшейся воды  $\alpha_n = 10^{-10}$ .

Допустим, что газ в пузырьках состоит из азота — 75%, кислорода — 23%, аргона — 1,3%, углекислого газа — 0,5%, инертных газов — 0,2%:

$$\alpha = \alpha_s + \alpha_n \approx \alpha_s(\text{CO}_2) + \alpha_s(\text{O}_2) + \alpha_s(\text{N}_2) + \alpha_n(\text{N}_2) + \alpha_n(\text{O}_2) + \alpha_n(\text{Ar}) + \alpha_n(\text{CO}_2) + \alpha_n(\text{инертн. газы}) \quad (37)$$

Пренебрегая инертными газами и воспользовавшись данными табл. 15 для  $t = 15^\circ\text{C}$ , получим следующее количество основных газов на 1 л воды<sup>1</sup> (табл. 16).

Таблица 16

Наименование газа	Содержание газов в 1 л воды, г/л	
	неотстоявшейся $\alpha_n = 10^{-4}$	отстоявшейся $\alpha_n = 10^{-10}$
Углекислый газ $\text{CO}_2$	1,0055	1,0050
Азот $\text{N}_2$	0,0924	0,0174
Кислород $\text{O}_2$	0,0570	0,0340

Из табл. 16 видно, что выдержка воды перед обработкой влияет на общий баланс газов и может привести к различным химическим сдвигам при кавитационной (ультразвуковой) и других нереагентных методах обработки.

<sup>1</sup> Растворенный  $\text{CO}_2$  в воде в основном существует в виде  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

Все вышеизложенное потребовало проведения экспериментов по определению газосодержания дистиллированной воды до и после ее кавитационной обработки.

Определение газосодержания проводилось в ЦКТИ им. Ползунова в лаборатории кавитационных явлений<sup>1</sup>, а также в ЛИВТе на приборе АГК-2 (рис. 37).

На специально сконструированном приборе по методу Ван-Слайка [59] проводилась многократная дегазация воды при вакууме. За одну операцию процеживания выделялось до 25% растворенного газа.

Результаты по определению газосодержания (средние из 9 измерений) в воде до и после кавитационной обработки приведены в табл. 17, из которой видно, что в процессе ультразвуковой обработки в режиме кавитации происходит дегазация воды.

Влияние газосодержания на водородный показатель и электрическую проводимость было обнаружено при ультразвуковой обработке с частотой 1 мГц дистиллированной воды с начальным газосодержанием  $\alpha = 1,82\%$ , а также при обработке предварительно обезгаженной дистиллированной воды с  $\alpha = 0,2\%$ .

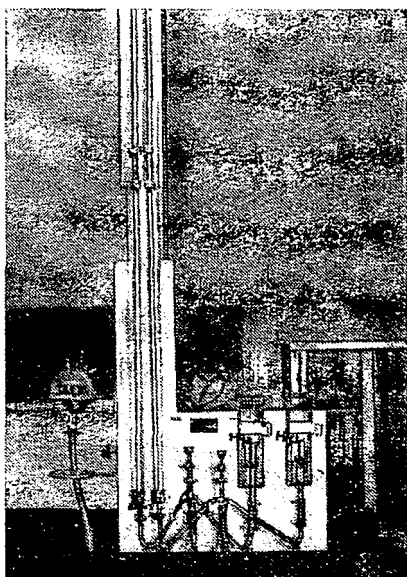


Рис. 37. Общий вид прибора АГК-2 для определения газосодержания воды

Таблица 17

Вид и продолжительность обработки воды	Содержание газа, %		
	опыт № 1	опыт № 2	опыт № 3
Контрольная (необработанная) дистиллированная вода	1,82	2,16	1,96
Кавитационная (ультразвуковая) обработка при продолжительности:			
30 сек	1,82	2,18	2,12
210 сек	1,08	1,89	1,85
12 мин	1,34	1,97	1,85

<sup>1</sup> Автор выражает благодарность канд. техн. наук К. Т. Шлемензону за методическую помощь при проведении измерений.

Вид и продолжительность обработки воды	$R$ , ом · см	рН	Относительное изменение	
			$\frac{R_{\text{озв}}}{R_{\text{конт}}} \cdot 100\%$	$\frac{\text{pH}_{\text{озв}}}{\text{pH}_{\text{конт}}} \cdot 100\%$
Контрольная дистиллированная	33 550	5,1	100	100
Обычная дистиллированная ( $\alpha = 1,82\%$ ) $T = 300$ сек	15 307	3,5	-46,3	-68,6
Обезгаженная дистиллированная ( $\alpha = 0,2\%$ ) $T = 300$ сек	32 677	5,7	-97,3	+111,7

Из табл. 18 видно, что при предварительном обезгаживании в воде, подвергнутой обработке, электрическое сопротивление и рН практически не меняются, в то время как в обычной воде эти изменения существенны, что явно подтверждает влияние газов на химические сдвиги, возникающие в воде, обработанной ультразвуком.

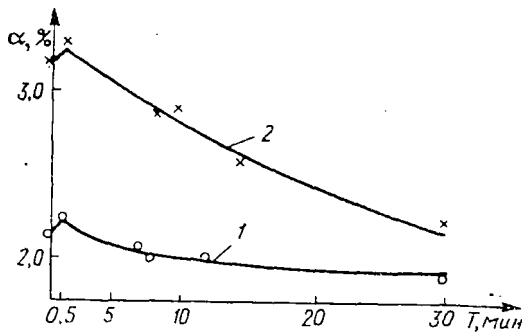


Рис. 38. Зависимость газосодержания воды от продолжительности ультразвуковой обработки:

1 — дистиллированная вода; 2 — водопроводная вода

На рис. 38 показана зависимость  $\alpha$  от продолжительности ультразвуковой обработки. Как видно из графика, вода дегазируется, за исключением первых 30 сек, когда воздухосодержание несколько увеличивается по сравнению с исходным.

### Возможные структурные изменения в воде

Исследования структурных изменений в воде затруднительны потому, что до сих пор нет удовлетворительной теории жидкого состояния вещества и тем более воды, которая обладает целым рядом уникальных специфических особенностей [60, 61].

Структурный подход к описанию свойств водных систем находит применение и при решении прикладных задач. В частности, в работе [62] рассмотрено возможное влияние структурных изменений в воде под действием ультразвуковых колебаний на процессы наклеообразования.

В настоящее время затруднительно точно описать характер структурных изменений в воде под действием кавитации, можно высказать только некоторые предположения [63]. Исследование структуры воды во время действия кавитации или в первые секунды после ее прекращения выполнить не представляется возможным. Можно говорить лишь о длительно сохранившихся изменениях (стабилизация, разрыхление) структуры воды под действием новых химических соединений.

### Теплота растворения окиси кальция и кинетика структурообразования цементной пасты

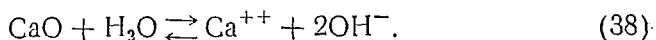
Изменение свойств воды после ультразвуковой обработки определяется по изменению тепловыделения при гидратации окиси кальция. Использовалась окись кальция марки ЧДА. Соотношение воды и СаО по весу 3:1. Для гидратации применяли дистиллированную воду, обработанную ультразвуком с частотой 22 кгц и интенсивностью 3—5 вт/см<sup>2</sup> в течение 210 сек, и контрольную воду (тот же дистиллят, необработанный ультразвуком). Температуру измеряли термисторами одновременно для обоих случаев с записью на диаграммную ленту потенциометра ЭПП-09М2. Результаты (средние из 6 измерений) одного из многократно повторенных опытов приведены в табл. 19.

Таблица 19

Время от начала гидратации, мин	Температура тепловыделения, °С		Время от начала гидратации, мин	Температура тепловыделения, °С	
	контрольная вода	вода, обработанная ультразвуком в течение 210 сек		контрольная вода	вода, обработанная ультразвуком в течение 210 сек
1,5	25,4	24,5	7,5	41,9	41,4
2,5	27,1	26,5	8,5	50,4	48,5
3,5	28,6	27,9	9,0	52,8	51,7
4,5	30,3	29,5	9,5	54,2	53,5
5,5	32,7	32,0	10,0	54,8	54,6
6,5	36,8	35,8	10,5	54,3	54,6

Из таблицы видно, что температура тепловыделения при взаимодействии СаО с контрольной водой выше, чем при взаимодействии с обработанной ультразвуком водой. Это говорит о том, что процесс взаимодействия СаО с водой в условиях кавитации является менее экзотермичным. Как видно из табл. 19, по истечении

некоторого промежутка времени (10 мин) сдвиг структурного равновесия в обработанной ультразвуком воде не влияет на гидратацию СаО. Следует иметь также в виду, что обработка ультразвуком воды приводит к чисто химическим изменениям (например, сдвигу рН), которые могут сопровождаться тепловым эффектом и смещать равновесие в левую сторону

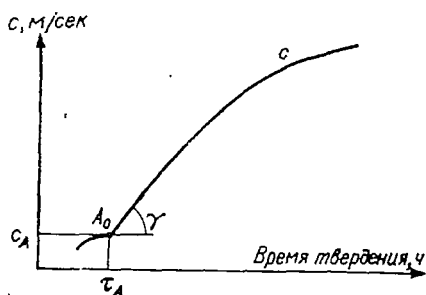


Для исследования структурообразования цементной пасты, полученной на обработанной ультразвуком воде, был использован акустический метод, который не вносит изменения в процессе структурообразования.

При проведении исследования ставилась цель проследить за изменением скорости прохождения акустического сигнала  $c$  при структурообразовании цементной пасты, приготовленной как на воде, прошедшей обработку в ультразвуковом кавитационном поле, так и на необработанной воде.

Как показано в работе [64], изменение  $c$  за время структуро-

Рис. 39. Изменение скорости ультразвука при схватывании цементной пасты



образования цементного камня проходит в соответствии с изображенной на рис. 39 закономерностью. Непосредственно после замешивания воды с цементом скорость распространения акустического сигнала в цементной пасте равна 100—200 м/сек. За точкой  $A_0$  скорость сигнала начинает расти, причем во времени достаточно долго сохраняется прямолинейная зависимость  $\text{tg } \gamma = \frac{dc}{dt} \approx \text{const}$ . Значение  $t_A$  практически совпадает с началом схватывания по прибору Вика и поэтому  $A_0$  принимают за начало структурообразования (схватывания).

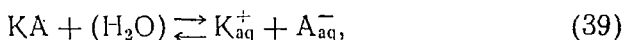
В наших опытах был использован ультразвуковой прибор УЗП-62М. Исследуемая цементная паста помещалась в форму размером 12×12×12 см, в двух противоположных стенках которой устанавливались пьезокварцевые излучатель и приемник ультразвуковых сигналов. Для создания надежного акустического контакта излучающая и принимающая пластины были покрыты тонким слоем трансформаторного масла и поджимались к цементной пасте пружинами с усилием 30 г/см<sup>2</sup>. Точность в определении скорости распространения сигнала составляла 1,5%.

Полученные экспериментальные данные об изменении скорости прохождения ультразвукового сигнала через цементную пасту, затворенную на обработанной и необработанной воде,



в зависимости от времени твердения в воздушных условиях показаны на рис. 40, из которого видно, что для пасты, затворенной на обработанной воде (кривая 2), характерна большая скорость прохождения ультразвукового сигнала после точек  $A_0$  и  $A_{01}$ .

Вспользуемся выражением:



где  $K_{aq}^+$ ,  $A_{aq}^-$  — гидратированные катион и анион.

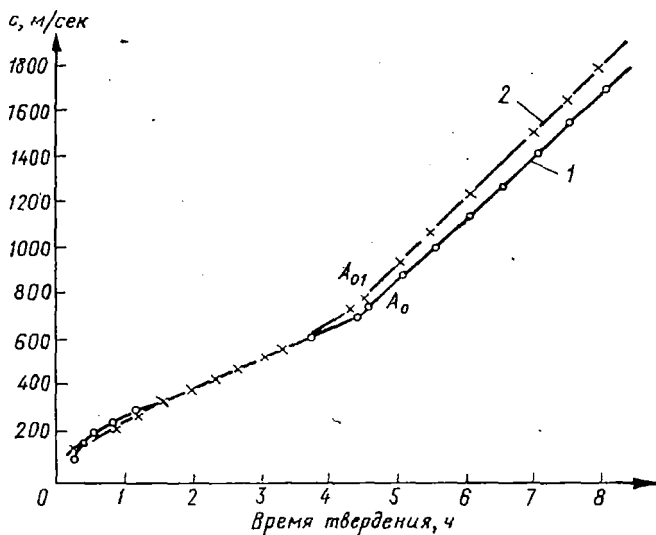


Рис. 40. Зависимость скорости распространения ультразвука при схватывании контрольной цементной пасты (1) и пасты, затворенной на воде, обработанной ультразвуком в условиях кавитации (2)

Изменение свойств воды, обработанной ультразвуком, смещает равновесие при растворении цементных частиц тоже влево, замедляет процесс образования пересыщенного раствора. В процессе же твердения происходит более быстрое уплотнение коагуляционно-кристаллизационной структуры цементной пасты за счет смещения равновесия в сторону ассоциированных коагуляционных частиц вследствие уменьшения воды сольватных оболочек и облегчения коагуляционного структурообразования.

Наличие ионов в обработанной воде приводит к дополнительному уплотнению коагуляционно-кристаллизационной структуры.

Относительное уменьшение щелочной реакции раствора, вызванное сдвигом равновесия [см. формулу (39)] после ультразвуковой обработки воды, приводит к некоторому снижению электрокинетического потенциала [65] суспензий по сравнению

с раствором на контрольной воде. Это, в свою очередь, снижает силовой барьер [66], препятствующий коагуляции частиц, облегчая тем самым коагуляционное структурообразование [67].

## § 10. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОБРАБОТАННОЙ УЛЬТРАЗВУКОМ ВОДЫ В КАЧЕСТВЕ ВОДЫ ЗАТВЕРЖДЕНИЯ БЕТОНОВ И РАСТВОРОВ

Как установлено, в дистиллированной и водопроводной воде, обработанной ультразвуком в условиях кавитации, происходит сложный комплекс физико-химических изменений (дегазация, химсдвиги, возможные структурные изменения, меняется теплота гидратации некоторых материалов, кинетика структурообразования цементных паст). Приведем некоторые результаты лабораторных исследований влияния различных факторов и определения оптимальных параметров ультразвуковой обработки воды с последующим использованием ее в качестве воды затверждения для повышения прочности растворов и бетонов.

### Продолжительность ультразвуковой обработки воды

Как показали опыты, продолжительность ультразвуковой обработки воды весьма существенно влияет на прочность цементного камня и бетона. Результаты экспериментов охватывают серию испытаний пропаренных цементных кубиков (размером  $2 \times 2 \times 2$  см с  $V/C = 0,25$ ) при продолжительности обработки дистиллированной воды: 10, 20, 30, 40, 60, 120, 150, 200, 210, 220, 230 сек, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 мин. Пропарка осуществлялась по режиму: нагрев в течение 1 ч 40 мин от  $15-18^\circ\text{C}$  до  $100^\circ\text{C}$ ; 2 ч выдержка при температуре  $100^\circ\text{C}$ ; 1 ч 20 мин охлаждение до  $45^\circ\text{C}$ . Для каждого времени обработки изготавливали по 12 кубиков на обработанной воде и 12 контрольных. Результаты опытов показаны на рис. 41.

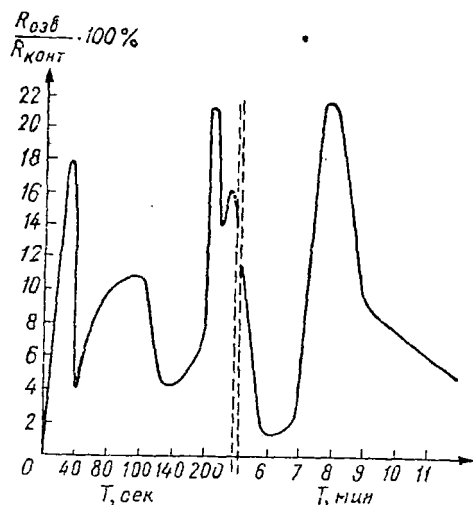


Рис. 41. Зависимость упрочнения цементного камня от времени ультразвуковой обработки воды затверждения (пропаривание)

лению влияния продолжительности ультразвуковой обработки воды затверждения на прочность цементного камня естественного твердения.

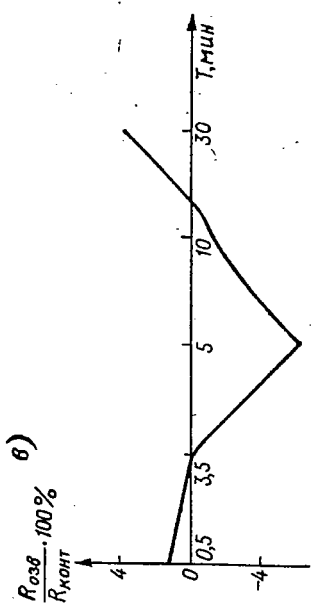
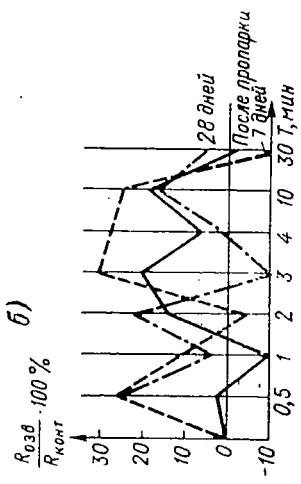
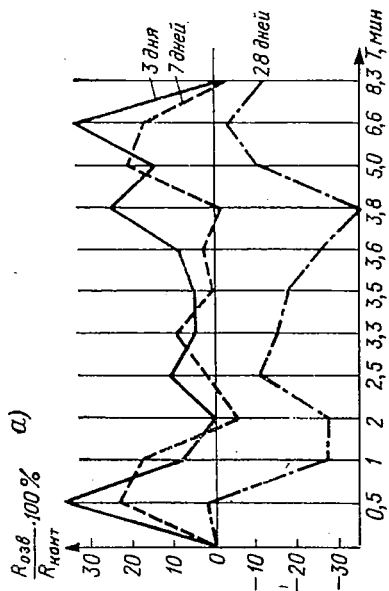


Рис. 42. Относительная прочность цементного камня естественного твердения при различной продолжительности ультразвуковой обработки воды затворения на частоте:  
 а) — 22 кГц; б) — 1 мГц; в) — 8 кГц

Приведенные результаты свидетельствуют о следующем:

1. Упрочнение (или снижение прочности) носит сложный волновой характер.

2. При продолжительности обработки 0,5, 3,5 и 8 мин частотой ультразвука 22 кгц прочность пропаренного цементного камня повышается на 20%.

3. При продолжительности обработки 30 сек для частоты 22 кгц, 8 кгц и 1 мгц прочность цементного камня естественного твердения (3, 7, 28 суток) повышается на 5—20%.

4. Обработка воды затворения более 10 мин приводит к снижению прочности как пропаренных образцов, так и образцов естественного хранения.

5. Ультразвуковая обработка воды затворения ускоряет твердение цементного камня в первые сроки твердения (3, 7 суток). Наилучшие результаты получены при продолжительности обработки 30 сек и 6,6 мин частотой 22 кгц.

### Водоцементное отношение

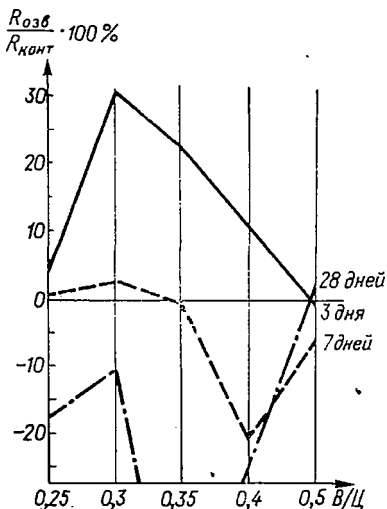
Для определения зависимости прочности цементного камня от водоцементного отношения были проведены опыты по изготовлению цементных образцов на обработанной ультразвуком воде и контрольной с различными водоцементными отношениями в пределах 0,25—

0,5. Продолжительность обработки составляла 210 сек.

Результаты опытов приведены на рис. 43, откуда видно, что с увеличением водоцементного отношения более 0,3 прочность цементного камня понижается. Оптимальными значениями следует считать  $V/C = 0,25 \div 0,3$  для естественного твердения и  $V/C = 0,4$  для пропаренных образцов.

### Сохранение «упрочняющих» свойств обработанной ультразвуком воды во времени

Рис. 43. Относительная прочность цементного камня естественного твердения при различных водоцементных отношениях



Во всех предыдущих опытах для изготовления образцов использовали воду затворения сразу после ее ультразвуковой обработки (время после конца обработки до начала приготовления цементной пасты до 5 мин). Представляло интерес выяснить, как долго после обработки вода сохраняет свои упрочняющие свойства. Для этого была проведена серия опытов, в кото-

рой образцы изготовляли на обработанной ультразвуком воде после 30; 60; 90; 120; 150; 180; 240 мин, 3 и 4 суток ее хранения в случае естественного твердения образцов (3, 7, 28 суток) и после 4; 30; 60; 90; 120; 150; 180 мин, 1 и 2 суток хранения в случае пропаренных образцов. Время ультразвуковой обработки во всех опытах 210 сек,  $B/C=0,25$ .

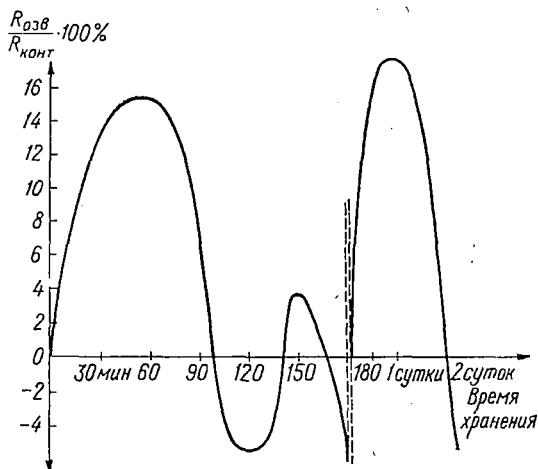


Рис. 44. Сохранение „упрочняющих“ свойств обработанной ультразвуком воды затворения во времени (для пропаренных образцов)

Как видно из рис. 44, относительная прочность цементного камня, приготовленного на воде, обработанной ультразвуком, после различного срока ее хранения носит сложный волновой характер. Для случая пропаренных образцов воду можно хранить в течение одного часа.

Таким образом, при хранении обработанной ультразвуком воды процессы, связанные с физико-химическими изменениями, видимо, продолжаются (вода насыщается воздухом и т. д.). Поэтому при проведении исследований необходимо постоянство во времени хранения обработанной воды перед ее употреблением для приготовления растворов.

### Газосодержание воды затворения

Представляет интерес выяснить влияние дегазации воды на прочность цементного камня. В табл. 20 приведены результаты (средние из 12 опытов) по определению прочности цементного камня, приготовленного на дегазированной воде.

Вода затворения цементной пасты	$R$ , кг/см <sup>2</sup>	$\frac{R_{об}}{R_{конт}} \cdot 100\%$
Контрольная $\alpha = 2,12\%$	561	100
Дегазированная $\alpha = 0,2\%$	538	95,8
Дегазированная и обработанная ультразвуком в течение:		
30 сек	467	83,2
120 сек	505	90,0
12 мин	532	94,8

Из табл. 20 видно, что уменьшение газосодержания в воде несколько снижает прочность цементного камня.

#### ГЛАВА IV

### ОСНОВЫ ПРОЦЕССА УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

#### § 11. СУЩНОСТЬ МЕТОДА УЛЬТРАЗВУКОВОЙ АКТИВИЗАЦИИ ВОДНО-ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИИ

Явления ультразвуковой активизации цементной пасты еще недостаточно изучены. В работе проф. Ахвердова [40] сказано, что в диспергировании цемента главная роль принадлежит кавитации. Н. Н. Долгополов [39], анализируя исследования по ультразвуковому воздействию на смеси и суспензии, отмечает, что это воздействие в большинстве случаев объясняется кавитационными явлениями. Таким образом, если объяснить активизацию цемента в цементной пасте кавитацией, то при обработке в ней возникают так называемые кавитационные зародыши — полости разрыва жидкости — кавитационные пузырьки. Это происходит, когда зародыш попадает в фазу отрицательного давления. При набегании последующей полуволны сжатия может произойти захлопывание пузырька с местным давлением в несколько тысяч атмосфер (широко известно разрушение лопаток гидравлических турбин кавитацией). Возникновение кавитационных пузырьков в кавитационной зоне носит массовый характер, поэтому частицы цемента подвергаются бомбардировке десятков тысяч местных давлений, которые дробят, измельчают цементные зерна, резко повышая активность цемента. Однако изложенная выше схема ультразвукового метода

активизации цемента не отражает ряд других физико-химических факторов, связанных с ультразвуковой обработкой суспензий и смесей.

Последующими исследованиями обнаружен ряд явлений.

1. По мнению Нолтинга и Неппираса, при сжатии кавитационного пузырька возникают значительные температуры (согласно расчетам авторов,  $2000^{\circ}\text{K}$ ). Такие высокие температуры, надо полагать, активизируют химические реакции, связанные с гидратацией портландцемента.

2. По гипотезе Я. И. Френкеля, в первоначальной стадии образования кавитационной полости появляются движущиеся электрические заряды, которые в дальнейшем приводят к пробою ее электронами. В связи с тем, что кавитационные пузырьки в цементной пасте возникают в одной среде, расщепление молекул воды под действием ионизирующей радиации сопровождается появлением в растворе валентно-насыщенных атомов и радикалов, обладающих большой реакционной способностью. Установленное И. Е. Эльпиным [68] расщепление ионизированных частиц воды непосредственно в кавитационном пузырьке позволило понять появление молекулярного кислорода и молекул водорода в обрабатываемой ультразвуком воде, свободных  $\text{OH}$  — радикалов, перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , надперекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_4$ .

3. При распространении интенсивных звуковых колебаний в цементной пасте происходит быстрый ее нагрев в связи с поглощением части энергии колебаний.

На основании приведенных в этой работе исследований выяснено, что повышение температуры цементной пасты отрицательно сказывается на прочности бетона. Это согласуется с выводом С. Ч. Сриваставы, который относит звукохимические реакции к реакциям нулевого порядка, поскольку скорость их больше при более низких температурах.

4. Н. Н. Долгополовым установлено, что скорость растворения кристаллов увеличивается под воздействием ультразвука. Например, скорость растворения кристаллов железосинеродистого калия увеличилась при ультразвуковом воздействии в 4 раза по сравнению с перемешиванием его в мешалке при скорости вращения лопастей 300 об/мин.

Можно предположить, что скорость растворения кристаллов силикатов и алюминатов портландцемента при ультразвуковом воздействии на цементное тесто тоже увеличивается, повышая активность цемента.

5. Скорость диффузии различных растворов в массу геля при ультразвуковой обработке увеличивается в 3 раза по сравнению с перемешиванием этого раствора в мешалках.

Учитывая, что скорость диффузии при гидратации цементной пасты играет значительную роль, можно предположить, по аналогии с приведенными исследованиями, увеличение скорости диффузии в пограничной зоне: цементное зерно — вода.

Причем, как установлено М. Е. Архангельским [69], увеличение скорости диффузии не связано с кавитацией от переменного звукового давления, а также от местного повышения температуры. Звуковое давление в один из полупериодов способствует проникновению жидкости в поры геля и изменяет сами поры. Жидкость, проникающая в гель, связывается гелем адсорбционными или другими силами, поэтому не выносятся из него за второй полупериод.

6. Спутное (акустическое) течение жидкости под действием ультразвуковых волн установлено очень давно. Последними исследованиями, приведенными Н. Н. Долгополовым [39], установлено значительное (в несколько раз) увеличение теплопередачи и массообмена. Причем обнаружено, что оптимальные режимы колебаний лежат в области больших амплитуд и малых частот (около 20 гц) и не связаны с кавитацией. Равномерность распределения пленок воды на частицах цемента можно считать в настоящее время одним из основных вопросов обеспечения равнопрочности бетона. Поэтому интенсификация массообмена в микрообъемах цементной пасты при ультразвуковой обработке тоже имеет место.

7. Согласно существующим представлениям о гидратации и твердении портландцемента, основанным на теории академика А. А. Байкова [70], процесс твердения цементов объясняется образованием из перенасыщенных растворов кристаллов, постепенно срастающихся и придающих всей системе механические свойства, присущие твердым телам.

В связи с этим заслуживает внимания факт, что ультразвук оказывает сильное воздействие на скорость кристаллизации.

Это установлено А. П. Капустиним, который доказал, что ультразвуковая обработка вызывает резкое ускорение образования центров кристаллизации и роста исключительно однородных кристаллов. Механизм этого явления окончательно не установлен. Имеется только определенная связь с ультразвуковой кавитацией.

8. Одно из интересных явлений, связанных с ультразвуковой обработкой цементной пасты, — радиационное давление. Несмотря на неясность механизма образования очагов уплотнения, И. Н. Ахвердовым установлено, что крупные частицы цементной пасты под влиянием радиационного давления перемещаются в пучность стоячей волны, а мелкие отжимаются к узлу стоячей волны. На основании этого сделан вывод, что радиационное давление играет определенную роль при обработке цементной пасты.

Таким образом, на основании сказанного можно сделать вывод, что активизация цементной пасты зависит не только от ультразвуковой кавитации, вызывающей диспергирование, что отмечено в работе [71], но и от приведенных выше физико-химических факторов ультразвукового воздействия, а также ряда других, еще не исследованных.

Однако, несмотря на недостаточную изученность всех явлений, связанную с тем, что возникновение кавитационного пузырька и его захлопывание происходит в тысячные доли секунды, можно



считать основными в ультразвуковой активизации два фактора — кавитационное диспергирование и ультразвуковую диффузию. Физическая картина первого явления была изложена выше. Что касается диффузионных процессов, то, на наш взгляд, им принадлежит также большая роль в формировании прочного цементного камня и поэтому их изучение имеет большое значение.

Растворимость алюминатных минералов в связи с их повышенной гидрофильностью очень велика. Работами П. А. Ребиндера и Н. В. Михайлова установлено, что зерно цемента размером менее 10 мкм с первых же моментов взаимодействия с водой растворяется на частицы коллоидных размеров (от 0,1 до 0,01 мкм), образующих коллоидный цементный клей. Действующая удельная поверхность увеличивается в десятки и сотни раз (например, от удельной поверхности 3000 см<sup>2</sup>/г в порошке до 3000 000 см<sup>2</sup>/г в пасте).

Поэтому влияние ультразвука на растворимость такого полиминерала, как цемент, нельзя причислить к основным факторам. Основными становятся процессы диффузии, особенно в таком материале, как гидратирующая и твердеющая цементная паста.

Для уточнения этого положения необходимо дать дополнительные пояснения. Даже тонко диспергированная цементная паста представляет собой очень плохо перемешанный раствор, в отдельных объемах которого оказывается избыток воды, в других — недостаток. В связи с этим неизбежны неравномерная концентрация и термодинамическая неустойчивость при возникновении диффузионных процессов. А так как мы имеем дело с цементной пастой, в которой с момента ее затворения начинаются необратимые процессы уплотнения гелей, образование кристаллических зародышей и связей, диффузионные процессы с момента затворения все время замедляются и практически термодинамическая неустойчивость цементной пасты «замораживается» из-за прекращения диффузионных процессов. Это означает, что мы имеем цементный камень с внутренними напряжениями в связи с термодинамической неустойчивостью и дефектами структуры — теми «бумажными звеньями в металлической цепи» (по выражению П. А. Ребиндера), которые и определяют прочность реальных тел. Причем возникает парадоксальное явление. Чем выше тонкость помола, тем активнее проявляются процессы схватывания и структурообразования, быстрее происходит закупорка цементных зерен и создание барьеров для диффузионных процессов и тем быстрее прекращаются эти процессы (этим отчасти объясняется и снижение прочности дисперсного цементного камня).

В связи с этим можно сделать вывод, что при активизации цементной пасты ультразвуком ускорение процессов диффузии и массообмена играет не менее важную роль, чем диспергирование цементных зерен и пептизация флокул за счет кавитации.

Таким образом, сущность метода ультразвуковой активизации цементной пасты можно в первом приближении объяснить диспергированием цементных зерен ультразвуковой кавитацией и повы-

шенной скоростью диффузионных процессов и массообмена в цементной пасте.

Кроме того, есть еще ряд других физико-химических факторов, которые пока не исследованы.

## § 12. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ ВОДЫ

Безошибочный выбор оптимальных параметров колебаний ультразвука и условий осуществления ультразвуковой активизации воды для улучшения свойств гидротехнических бетонов возможен в том случае, если известны:

- 1) теория физико-химического воздействия ультразвуковых колебаний на воду затворения;
- 2) изменение в процессе структурообразования цементного камня и бетона, затворенных на «озвученной» воде;
- 3) сущность ультразвукового метода активизации воды для получения упрочненных бетонов. Метод должен включать в себя, по крайней мере, достоверные сведения о механизме воздействия «озвученной» воды на цемент и комплекс сведений о факторах, определяющих результаты указанного воздействия.

Вопросам теории уделяется большое внимание во всех опубликованных работах, посвященных ультразвуковой обработке воды для технологических целей. В первую очередь это касается ультразвукового метода борьбы с накипеобразованием. Не останавливаясь на работах, которые объясняют предотвращение накипеобразования непосредственным влиянием ультразвуковых колебаний на слой накипи, стенки котла и т. д., рассмотрим только те, в которых затронут вопрос воздействия ультразвука на воду. Все работы группируются вокруг пяти основных гипотез, объясняющих ускорение химических реакций и процессов при обработке воды:

- 1) кавитационно-тепловая;
- 2) кавитационно-химическая;
- 3) кавитационно-электрохимическая;
- 4) структурная;
- 5) смешанная.

В наиболее ранних работах [72, 73] сообщается, что воздействие ультразвука на воду приводит к выпадению солей жесткости в виде шлама в корпусе котла.

### Кавитационно-тепловая теория

Шплитгербер [74] полагает, что предотвращение образования накипи в котлах связано с тепловыми явлениями в воде, возникающими под действием ультразвукового поля. Локальные выделения тепла, сопровождающиеся повышением температуры воды и повторяющиеся с частотой ультразвуковых колебаний, являются причиной выделения мельчайших кристаллов солей карбонатной

жесткости. Подобные представления были развиты Гриффингом [75] для ультразвукового поля в воде с пульсирующими резонансными кавитационными пузырьками, в которых предполагается (при их адиабатическом сжатии) локальное повышение температуры до нескольких сотен градусов<sup>1</sup>. При условиях резонанса температура в пузырьках может достигнуть 2000° К и выше. К аналогичным выводам приводят также теоретические расчеты Неппираса и Нолтинга [76]. По представлениям авторов, захлопывание пузырька происходит со все возрастающей скоростью. При этом температура газа, находящегося в пузырьке, все время повышается по закону:

$$T_0 \cdot r_0^3 (\gamma - 1) = T \cdot r^3 (\gamma - 1), \quad (40)$$

где  $r_0$  — максимальный радиус пузырька;  $r$  — радиус пузырька в данной стадии сжатия;  $T_0$  — температура газа в начале сжатия;  $T$  — температура газа в данный момент сжатия;  $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ .

Развитие теоретического представления о тепловом инициировании химических реакций в воде, обработанной ультразвуком, подтверждается экспериментальными работами [77, 78] по озучиванию водного раствора йодистого калия с выделением йода.

Тепловой теории ускорения химических реакций и процессов в воде, обработанной ультразвуком в условиях кавитации, отдаст предпочтение Флинн [79]. В последнее время Гордеевым [80] опубликованы экспериментальные данные в подтверждение тепловой теории. Однако, по мнению Эльпинера [68], допущение о возможном локальном точечном повышении температуры до нескольких тысяч градусов встречает определенные возражения из-за несоответствия результатов опытов и теории при сопоставлении скорости химических реакций с теплопроводностью растворенных в воде газов.

Предположение об адиабатическом сжатии кавитационных пузырьков, по мнению Роя [81], является «сильной идеализацией».

### Кавитационно-электрохимическая теория

В работе Френкеля [82] впервые дана сходная с баллоэлектрическим эффектом (эффектом Ленарда) теория электронного пробоя кавитационной полости, по которой напряженность электрического поля

$$E = \frac{4l}{r} \sqrt{Nd}, \quad (41)$$

<sup>1</sup> При прохождении звуковой волны интенсивностью 5—10 вт/см<sup>2</sup> через жидкость разность температур между колеблющимися слоями жидкости, обусловленная адиабатическим сжатием, составляет всего несколько сотых долей градуса.

где  $l$  — заряд одновалентного поля;  $r$  — радиус кавитационной полости;  $N$  — число диссоциированных молекул в единице объема;  $d$  — расстояние между разорвавшимися слоями жидкости. Если считать  $N=10^{18}$ , а  $d=5 \cdot 10^{-8}$  см;  $r=10^{-4}$  см, то  $E$  окажется равным 600 в/см, что при определенных условиях достаточно, чтобы между стенками полости произошел электронный пробой. Последний должен сопровождаться свечением «озвучиваемой» воды, что в действительности и наблюдается.

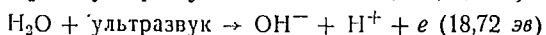
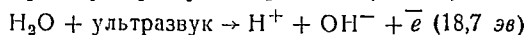
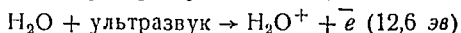
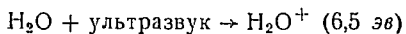
Уравнение (41) применимо для однородной, обезгаженной жидкости и не объясняет возникновения люминесценции при изменении интенсивности ультразвука. Экспериментальные исследования над ультразвуком Левшина и Ржевкина [83], Бреслера [84], хотя и косвенным путем, подтверждают эту гипотезу. Однако, [82] непосредственным экспериментом не удалось установить электрические разряды в жидкости под влиянием ультразвука, а некоторые опыты [80] вообще опровергают теорию электронного пробоа. Все же теория эта способствовала выяснению вопроса о возникновении в условиях электрического разряда в кавитационной полости ионизованных и возбужденных молекул, ионов, свободных радикалов и т. д. Косвенное подтверждение разложения свободной от кислорода воды под действием ультразвуковой кавитации получено Прюдом и Грабарем [85], которые установили, что в воде появляется молекулярный кислород и молекулы водорода.

### Кавитационно-химическая теория

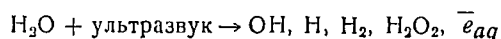
Эффект инициирования ультразвуковыми волнами химических реакций открыт давно [86]. Первыми работами у нас в СССР, посвященными химическому действию кавитации, являются работы Полоцкого и Уразовского [87, 88].

По современным представлениям механизм химического действия ультразвуковой кавитации выглядит следующим образом: под действием интенсивных ультразвуковых колебаний молекула воды расщепляется с образованием свободного атома водорода и свободного радикала гидроксила  $\text{OH}\cdot$ . В случае кавитации продукты расщепления ионизованных частиц воды успевают продифундировать в окружающую жидкость (известно, что время жизни образующихся радикалов равно  $10^{-3} \div 10^{-4}$  сек, а продолжительность существования кавитационного пузырька меньше половины периода используемой частоты ультразвука —  $0,5 \cdot 10^{-6}$  сек при частоте 1 мгц). Поэтому велика вероятность взаимодействия между отдельными атомами и свободными радикалами, вследствие чего могут быть образованы другие химические соединения. Возможны следующие реакции (хотя природа энергии, передаваемой присутствующими в кавитационной полости молекулами, неизвестна):

## Первичные процессы

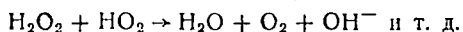
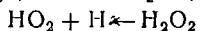
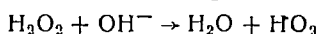
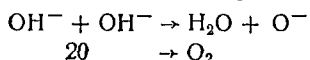
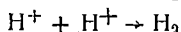
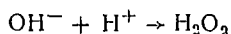


### Суммарный процесс



где  $\bar{e}_{aq}$  — медленный гидратированный электрон

## Вторичные процессы



Вероятность подобных реакций подтверждается, в частности, появлением молекулярного кислорода  $\text{O}_2$ , молекул водорода  $\text{H}_2$  [85] и перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  [87, 88].

Вода под действием ультразвука приобретает окисляющую способность, которая сохраняется и после облучения [39], а при взаимодействии продуктов расщепления молекул воды с растворенным в ней воздухом образуется азотная и азотистая кислота. Однако вода одиночной дистилляции под действием ультразвука может не только окисляться, но и восстанавливаться в зависимости от параметров ультразвуковой обработки.

Таким образом, кавитационно-химическая теория находит подтверждение в ряде экспериментальных исследований, которые выполняются как в СССР [89, 90], так и за рубежом. В работе [90] приводится классификация химических реакций, инициирующихся ультразвуковой кавитацией, которая отличается от гипотезы Эльпинера [68]. Реакции разделены условно на четыре класса:

1. Окислительно-восстановительные реакции, которые идут в воде между растворенными веществами и продуктами ультразвукового расщепления воды, возникающими в кавитационных пузырьках и переходящими в раствор после их захлопывания.

2. Реакции между растворенными газами внутри кавитационных полостей.

3. Цепные реакции в растворе, которые инициируются не радикальными продуктами расщепления воды, а каким-либо другим веществом, присутствующим в системе и расщепляющимся в кавитационной полости.

4. Деструкция макромолекул и инициированная ею полимеризация.

Следует заметить, что энергетический выход ультразвуковых химических реакций незначителен. Если для оценки эффективности ультразвукового поля воспользоваться понятием химико-акустического к. п. д., введенного Розенбергом, то по расчетам Мальцева [92], к. п. д. при обработке воды приблизительно равен 0,001.

### Структурная теория

Впервые в 1958 г. Н. К. Лопыревым [62] было высказано предположение о том, что под воздействием ультразвукового поля, вызывающего определенную ориентацию молекул воды, происходит разделение крупных молекулярных ассоциаций на более мелкие включая устойчивые нейтральные пары молекул. С увеличением содержания нейтральных парных молекул растворимость в воде солей, в том числе и накипеобразующих, уменьшается, что ведет к выпадению накипеобразующих солей непосредственно из котловой воды. Причем математическими расчетами [93] установлено, что разрыв связей возможен даже при полном отсутствии кавитации.

Подобной точки зрения придерживаются и другие исследователи [94], считающие, что в озвучиваемой воде механически разрушается жидкостная сетка и разрываются химические связи молекулярных структур, участвующих в образовании этой сетки. С выводами данной теории корреспондируются экспериментальные данные Новожилова [95], показывающие ускорение процесса выпадения солей жесткости при ультразвуковой обработке воды. Отмечено также незначительное (1—2%) увеличение вязкости и поверхностного натяжения воды под воздействием ультразвукового поля. На основании обнаруженных явлений Новожилов делает вывод, что ультразвуковая обработка приводит к изменению структуры воды. Однако Шевалдышев [96], анализируя работу ультразвуковых установок на 13 различных огнетрубных и водотрубных котлах, делает вывод о несостоятельности предположения, объясняющего снижение интенсивности или полное превращение накипеобразования под воздействием ультразвука с позиций структурной теории, и считает, что «противонакипный эффект не связан с распространением ультразвуковых колебаний по водяному пространству котла».

### Смешанная теория

Анализ изложенных выше явлений, различных видов воздействия ультразвука на воду позволяет высказать предположение о наличии комплексного ультразвукового воздействия в условиях акустической кавитации. Основанием для подобного предположения является тот факт, что явления, которые легли в основу предложенных выше трех гипотез, были экспериментально обнаружены и

исследованы (тепловой эффект — Гордеевым и др.; электронный пробой и свечение — Константиновым; химическое разложение воды — Грабарем, Полоцким, Маргулисом и др.) Что касается структурной теории, то по экспериментальным данным о тепловыделении при гидратации окиси кальция есть основание говорить о возможном упрочнении (стабилизации) структуры воды.

Предлагаемая схема ультразвукового воздействия на воду обуславливает первоначальное расщепление молекул воды и растворенных газов, осуществляемое в кавитационной полости, с последующей рекомбинацией радикалов и окислением или восстановлением воды. Все остальные эффекты — радиационные, тепловые, структурные — являются дополнительными, ускоряя или замедляя последующие химические реакции веществ с обработанной в режиме кавитации водой, в зависимости от их химического состава. Следует также иметь в виду дегазацию воды под действием ультразвука, которая, как показали наши исследования, отрицательно влияет на упрочнение цементного камня.

### § 13. К ВОПРОСУ О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ОБРАБОТАННОЙ УЛЬТРАЗВУКОМ ВОДЫ С ЦЕМЕНТОМ

Практика показала, что, несмотря на сложность явлений, лежащих в основе процессов твердения вяжущих веществ и отсутствие единой точки зрения на механизм твердения, применение современных методов исследования позволило добиться значительного прогресса и в этой области неорганической химии. Схватывание и твердение затворенного водой цемента с химической и физико-химической точки зрения характеризуются процессами растворения, гидролиза, полимеризации и кристаллизации. В результате меняются свойства цемента и воды. Продукты их взаимодействия, проходя через различные стадии дисперсного состояния, превращаются из молекул и ионов ( $< 10 \text{ \AA}$ ) в частицы коллоидных размеров ( $10 \div 10000 \text{ \AA}$ ) и хорошо оформленные кристаллические новообразования ( $> 1000 \text{ \AA}$ ).

Считается, что все клинкерные минералы в присутствии воды термодинамически неустойчивы [97], и переход их в гидратные соединения ведет к выигрышу энергии связи  $\text{Ca}—\text{O}$  (табл. 21).

Как видно из табл. 21, важнейшими продуктами двухкальциевого и трехкальциевого силиката при нормальной температуре являются тоберморитоподобные гидросиликаты кальция, которые, с повышением основности, переходят в гиллебрандитоподобные.

Являясь наиболее важными минералами клинкера, трехкальциевый и двухкальциевый силикаты составляют в сумме около трех четвертей состава цемента и от них, в первую очередь, зависят основные свойства цементного камня и бетона. Рассматривая взаимодействие трехкальциевого и двухкальциевого силикатов с водой, можно высказать некоторые соображения в связи с предварительной кавитационной обработкой воды затворения.

Безводные соединения	Продукты гидратации	Дополнительная энергия при переходе в гидратированное состояние, ккал/связь
CaO	Ca(OH) <sub>2</sub>	13,05
3CaO·SiO <sub>2</sub>	2CaO·SiO <sub>2</sub> ·1,17H <sub>2</sub> O	7,55
β·2CaO·SiO <sub>2</sub>	2CaO·SiO <sub>2</sub> ·1,17H <sub>2</sub> O	4,84
γ·2CaO·SiO <sub>2</sub>	2CaO·SiO <sub>2</sub> ·1,17H <sub>2</sub> O	4,6
α2CaO·SiO <sub>2</sub>	2CaO·SiO <sub>2</sub> ·1,17H <sub>2</sub> O	1,39
3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·19H <sub>2</sub> O	13,9
CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·19H <sub>2</sub> O	11,2
CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	10,2
CaSO <sub>4</sub> (ангидрит)	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	12,6
MgO	Mg(OH) <sub>2</sub>	9,86

Исследованиями [98] установлен характер изменения состава жидкой фазы в контакте с клинкерными минералами. Водородный показатель pH поровой жидкости увеличивается с 11,8 до 12,8 для трехкальцевого силиката через 25 суток, и с 11,4 до 12,0 для двухкальцевого силиката, причем высокая щелочность получена в первые сроки твердения, что означает, что в поровой жидкости много извести, и, следовательно, созданы все необходимые условия для образования и последующего сохранения гидратных форм.

Более высокое значение pH обработанной ультразвуком воды должно привести к ускорению сроков пересыщения и, как следствие, к более эффективному разложению минералов цемента; с другой стороны, определенному интервалу pH соответствует пик растворимости [99]. Предварительное повышение pH воды ускоряет достижение этих интервалов.

Рассматривая влияние химических изменений в составе воды под действием ультразвука, следует иметь в виду, что на основании результатов исследований (глава III) эти изменения носят необратимый характер. Так как при полной гидратации трехкальцевого силиката количество воды составляет 16% от веса вяжущего, а для двухкальцевого силиката соответственно 10% [100], то даже при  $V/I = 0,25$  в порах цементного камня будет постоянно находиться от 10—20% воды с химическими соединениями, возникшими вследствие ультразвукового воздействия. Такая реактивная среда безусловно будет влиять на последующую гидратацию. На-



ряду с объяснениями дополнительных взаимодействий озвученной воды с цементом, следует высказать предположение об определенном влиянии дегазации озвученной воды затворения на прочность цементного камня.

Давно известен факт интенсификации гидратации портландцемента, затворенного на подогретой воде. Разрушение ассоциированных комплексов молекул воды на устойчивые парные молекулы с повышением температуры считается возможным [101] если принять, что под действием ультразвука в воде происходит та же перестройка, что и при повышении температуры.

И, наконец, можно высказать два предположения, объясняющих эффект упрочнения цементного камня:

1) различный фракционный состав цемента и избирательное упрочнение «озвученной» водой микрообъемов цементного камня при взаимодействии с фракциями определенного размера;

2) влияние «озвученной» воды на определенные химические соединения портландцемента.

Таким образом, механизм дополнительного взаимодействия воды, обработанной в условиях ультразвуковой кавитации, с цементом является крайне многосторонним и может быть понят путем последовательного изучения каждого из предполагаемых факторов отдельно.

#### § 14. СУЩНОСТЬ МЕТОДА УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ ВОДЫ

Все вышеизложенное позволяет предположить правдоподобную модель, которая позволит сделать разумные предсказания и поможет объяснить явления, наблюдаемые в поле акустической кавитации.

Во-первых, активизация воды возможна и эффективна при наличии ультразвуковой кавитации, поэтому точнее этот метод следовало бы называть «кавитационная обработка воды». Под действием кавитации молекулы воды распадаются на радикалы, которые рекомбинируют, в результате чего в воде повышается содержание свободного кислорода, водорода и перекисных соединений и т. п., а растворенный в воде азот дает азотную и азотистую кислоты. Необратимые изменения водородного показателя и электрического сопротивления такой воды говорят об устойчивости этих соединений.

Наряду с химическими превращениями при кавитационном воздействии в воде параллельно протекает ряд физических явлений, а именно: дегазация воды и возможная стабилизация (упрочнение) структуры воды под действием ультразвука. Кроме этого, возможен ряд других факторов, которые в настоящее время не изучены. Все это меняет реактивную способность воды при взаимодействии с различными веществами и может быть, в частности, использовано для упрочнения цементного камня и бетона, снижения накипеобразования и в других технологических целях.

# РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРОМЫШЛЕННОМУ ВНЕДРЕНИЮ МЕТОДА УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

## § 15. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Промышленное внедрение ультразвуковой обработки воды и водных растворов, в частности, для упрочнения и улучшения свойств бетонов в первую очередь определяется технической возможностью серийно выпускаемой в настоящее время отечественной ультразвуковой аппаратуры и экономической целесообразностью, определяемой сроками окупаемости ультразвуковых установок в условиях заводов железобетонных изделий.

Кроме этих основных условий, необходимо иметь в виду технологичность, простоту, удобство в обслуживании установок, их надежность в работе, возможность быстрого ремонта в случае выхода из строя, безопасность, возможность автоматизации управления.

Как было изложено выше, ультразвуковая обработка воды затворения для упрочнения бетонов характеризуется сложным комплексом физико-химических изменений в воде под действием ультразвука, окончательный механизм которых пока не установлен. В частности, функция упрочнения растворов и бетонов в зависимости от продолжительности ультразвуковой обработки воды затворения носит волнообразный характер, требует строгого и точного контроля продолжительности обработки, что в условиях производства затруднительно.

Исследования по ультразвуковой обработке воды затворения бетонов начаты в ЛИВТе в 1969 г. и, естественно, в настоящее время каких-либо определенных рекомендаций по промышленному внедрению этого метода нет.

Необходимо обеспечить разработку таких параметров ультразвуковой обработки воды, которые позволили бы создать простые и надежные установки, удобные в работе в промышленных условиях.

Что касается исследований ультразвуковой обработки водно-цементных растворов, которые начаты в ЛИВТе в 1960 г. и в настоящее время продолжаются, накопленный материал позволяет дать определенные рекомендации по внедрению этого метода для упрочнения бетона в производстве.

## § 16. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ УСТАНОВОК ДЛЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ ЦЕМЕНТНЫХ ПАСТ

Ультразвуковая активизация цемента требует создания специальных емкостей для затворения цемента в воде и производить ее целесообразно непосредственно на бетонных заводах и растворных узлах до начала приготовления бетона.

В настоящее время типовой бетоносмесительный узел представляет собой многоэтажный производственный корпус (башню), в котором располагаются следующие этажи (сверху вниз): 4-й — бункерное отделение; 3-й — дозирочное отделение; 2-й — смесительное отделение; 1-й — отделение выдачи бетона.

Такая технологическая схема размещения элементов смесительного узла дает возможность использовать собственный вес материалов для их перемещения, вплоть до выдачи готовой смеси в кузов самосвала или бадью. Эта схема действует во всех средних и крупных бетонных заводах с емкостью смесительных барабанов от 500 до 4500 л.

Таким образом, наиболее целесообразно размещение ультразвуковой установки для активизации цемента между дозатором цемента и бетономешалкой, причем по вертикали между ними.

Ультразвуковую установку можно располагать несколько в стороне и соединять ее с мешалкой наклонным лотком. Угол наклона лотка должен быть больше угла, под которым затворенный водой, обработанный ультразвуком цемент сбрасывается из установки в мешалку.

Значительное удаление ультразвуковой установки в сторону от бетономешалки потребовало бы создания специальных транспортирующих устройств для перемещения цемента от дозатора (система шнеков) и транспортировки его после активизации от установки до бетономешалки.

На основании изложенных теоретических и лабораторных исследований можно сформулировать следующие основные положения для проектирования промышленных ультразвуковых установок.

1. Ультразвуковую установку целесообразно располагать между дозирочным и смесительным отделениями. (Генераторы УЗГ или УЗМ необходимо вынести отдельно или смонтировать рядом с установкой, приняв соответствующие меры обеспыливания генератора).

2. Ультразвуковую установку необходимо компоновать изолированно от всего основного оборудования, кроме ДВ и ДЦ (дозаторов воды и цемента), учитывая, что активизации будет подвергаться только часть цемента (порядка 25%), которая потом используется как активизированная добавка (затравка), повышающая прочность бетона.

3. Для ультразвуковой установки целесообразно воспользоваться аппаратурой, выпускаемой отечественной промышленностью и успешно применяемой в других отраслях народного хозяйства. Рекомендуются генераторы типа УЗГ-10 с выходной мощностью 8 квт с комплектом (четыре) магнитоотрицательных излучателей ультразвуковых колебаний, например типа ПМ-1, 5Д или генераторов ВПЧ-30-8000 с излучателями ЦМС.

4. Лабораторные исследования на ультразвуковой установке показали, что при горизонтальном расположении излучающих поверхностей происходит сильное осаждение цементных зерен, коагу-

ляция цемента на колеблющейся поверхности и интенсивное его уплотнение.

В промышленной установке это может вызвать необходимость чистки пластин вибраторов.

При наклонном и вертикальном расположении излучателей цемент на излучающие поверхности не выпадает. На основании опытов установлено, что наклон излучающей поверхности должен быть больше  $45^\circ$ .

Таким образом, одним из важных положений, которое следует учитывать при проектировании ультразвуковых установок, является то, что излучатели ультразвука следует устанавливать на боковые стенки смесителя, наклон которых должен быть не менее  $45^\circ$  к горизонту.

5. Геометрические размеры смесителей должны способствовать лучшему турбулентному перемешиванию и активизации. Застойные зоны должны отсутствовать.

6. При проектировании установки необходимо учитывать так называемое акустическое течение жидкости под действием ультразвука (при  $I_{исх} = 5$  вт/см<sup>2</sup> скорость жидкости равна 5 см/сек). Это явление необходимо использовать для турбулентного самоперемешивания в период ультразвуковой обработки, поэтому взаимное расположение излучателей и очертания смесителя должны способствовать возникновению замкнутых циркуляционных потоков пасты при активизации, ее ультразвуком, что будет обеспечивать равномерную обработку во всем объеме. Что касается самой емкости, в которой происходит непосредственно ультразвуковая обработка цементной пасты для ее активизации, то представляется возможным определить основные параметры (размеры, мощность, время перемешивания) в зависимости от различных факторов — количества цементной пасты, ее вязкости, частоты и интенсивности ультразвука.

Последовательность решения задачи:

1) уточняем исходные данные: емкость смесительного барабана бетономешалки; размеры излучающих поверхностей магнитострикционных излучателей и частоту ультразвука; наименьшее возможное водоцементное отношение В/Ц; принятый вариант смесителя ультразвуковой установки;

2) определяем коэффициент поглощения, исходную интенсивность и  $l$  — расстояние от излучателя до точки с интенсивностью  $I_{ц.п}$  для задаваемых В/Ц;

3) на основании полученной интенсивности  $I_{исх}$  подбираем излучатели ПМ;

4) зная  $l$  и размеры излучателей, определяем геометрические размеры установки для одновременной обработки всей добавки цементной пасты;

5) уточняем основные размеры смесителя ультразвуковой установки.

## § 17. ПРЕДЛАГАЕМЫЕ ВАРИАНТЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ УСТАНОВОК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УПРОЧНЕННЫХ БЕТОНОВ ПРИ ЧАСТИЧНОЙ АКТИВИЗАЦИИ ЦЕМЕНТНОЙ ПАСТЫ

Руководствуясь изложенными в § 16 основными принципами по проектированию установки, можно предложить схемы, изображенные на рис. 45.

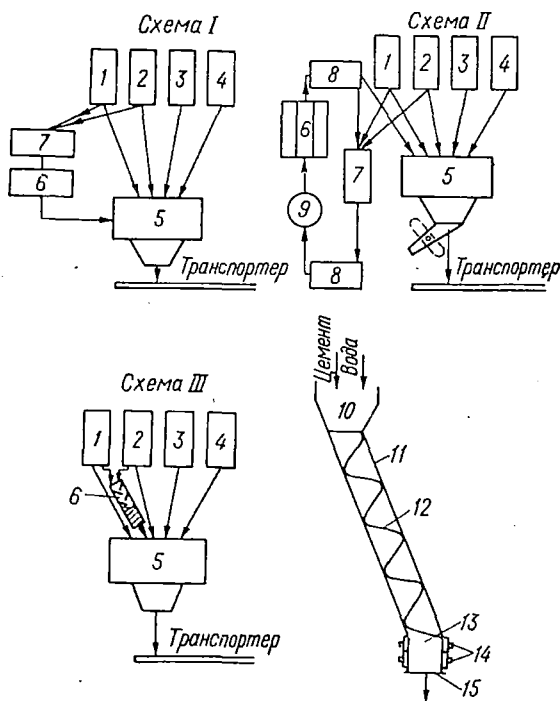


Рис. 45. Технологические схемы получения упрочненных бетонов при частичной ультразвуковой активизации цементной пасты:

1 — дозатор цемента; 2 — дозатор воды; 3 — дозатор песка; 4 — дозатор щебня; 5 — бетономешалка; 6 — ультразвуковая установка для активизации цемента; 7 — растворомешалка, перемешивающая цементную пасту перед активизацией; 8 — промежуточные емкости; 9 — растворонасос; 10 — приемный бункер; 11 — корпус шнека; 12 — шнек; 13 — зона обработки ультразвуком цементной пасты; 14 — излучатели ультразвука; 15 — затвор

Принципиальное отличие схемы I от схемы II заключается в следующем.

По схеме I циклично — через 3 мин — в бетономешалку подается активизированная добавка цементной пасты. Цементную добавку перед обработкой в установке 6 взвешивают на дозаторах, подают по отдельному рукаву в лопастную растворомешалку 7, где перемешиваются вода с цементом. Затем пасту подают в ультразвуковой активизатор на обработку.

По схеме II перемешивание добавки происходит в растворомешалке 7, из которой цементная паста сливается в специальную емкость 8. Обработка пасты осуществляется «на ходу» с помощью излучателей ультразвука 6, вмонтированных в трубу (схема работы 8 → 9 → 6 → 8 → 7 → 8). В емкость 8 по мере расхода пасты, идущей на приготовление бетона, подаются новые порции пасты, которые постоянно перекачиваются через зону активизации.

Наиболее компактной является схема III, в которой используется принцип самоперемешивания цементной пасты.

В этом случае отвешенная доза цемента и воды подается одновременно в трубу 6, в верхней части которой происходит смешивание цемента с водой, а в нижней — обработка цементной пасты с помощью излучателей, вмонтированных в стенки трубы. После обработки ультразвуком паста попадает в бетономешалку.

В случае применения цилиндрических излучателей ЦМС перемешивание пасты и ее обработка производятся одновременно.

#### § 18. ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УПРОЧНЕННЫХ БЕТОНОВ ПРИ ЧАСТИЧНОЙ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ АКТИВИЗАЦИИ ЦЕМЕНТНОЙ ПАСТЫ

В соответствии с результатами лабораторных исследований на ДСК-5 Главленинградстроя была спроектирована, изготовлена и смонтирована опытно-промышленная установка, предназначенная для активизации цементной пасты, идущей на один замес (рис. 46). Эта установка смонтирована в бетоносмесительном цехе комбината и обслуживает секцию бетоносмесительного отделения производительностью 2400 м<sup>3</sup> бетона в год (бетон марки 200—300 на мелком щебне фракции 5—20 мм). Перемещение материалов происходит за счет их собственного веса.

Установка состоит из следующих основных узлов:

- 1) цементоуловителя с пневмоприводом;
- 2) растворомешалки для цементной пасты с электроприводом;
- 3) активизатора с четырьмя излучателями колебаний типа ПМ-1,5Д и нижним затвором, имеющим пневматический привод для слива цементной пасты в бетономешалку; источником ультразвуковых колебаний является генератор УЗГ-10;
- 4) перекидного колена с воронкой для обслуживания ультразвуковой установкой обеих бетономешалок принудительного перемешивания с емкостью барабана 425 л;
- 5) системы дистанционного управления механизмами.

Цементоуловитель представляет собой треугольный металлический короб, укрепленный на наклонной стенке бункера на поворотной оси. У цементоуловителя два положения: рабочее и холостое. При рабочем положении цементоуловитель выдвинут в бункер и цемент из дозатора поступает в цементоуловитель, а затем

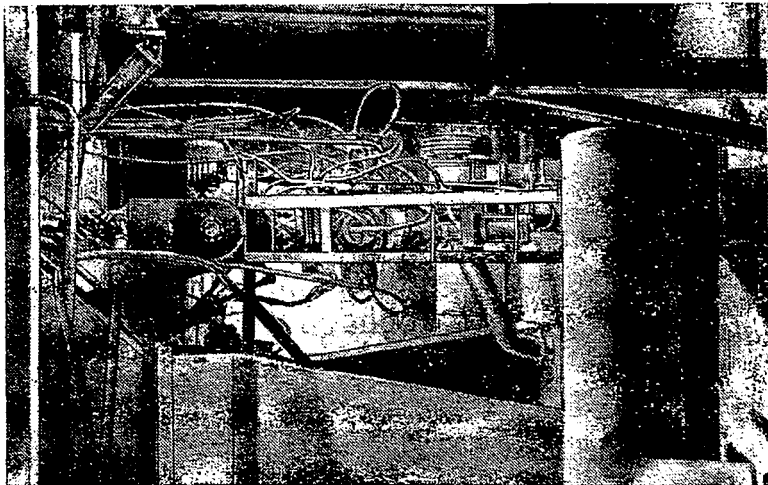


Рис. 46. Общий вид установки для ускорения бетона ускоренного твердения с использованием ультразвуковой активизации

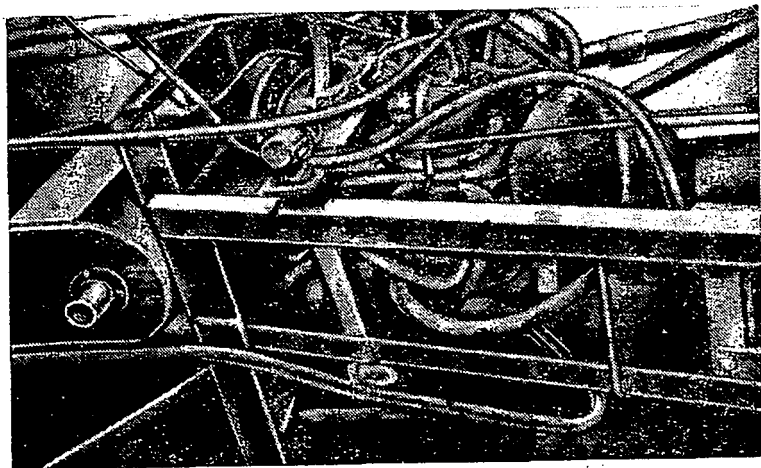


Рис. 47. Активизатор с четырьмя излучателями ПМ-1, 5Д

в растворомешалку и активизатор. При холостом положении передняя стенка цементоуловителя закрывает окно в бункере, и цемент из дозатора идет непосредственно в бетономешалку, минуя цементоуловитель. Управление цементоуловителя дистанционное пневмоприводом.

Растворомешалка предназначена для подготовки цементной пасты к последующей активизации. Растворомешалка лопастная, с горизонтальным валом, вращающимся со скоростью 60 об/мин. Лопасты приводятся в движение через редуктор от электродвигателя мощностью 1,0 квт. Вода из дозатора ДВ и цемент через цементоуловитель поступают в растворомешалку, где перемешиваются в течение 1—2 мин.

Ультразвуковой активизатор представляет собой металлическую емкость в виде усеченной пирамиды, расширяющейся кверху (рис. 47), в стенки которой на резиновых прокладках вставлены излучающие поверхности магнитострикционных преобразователей ПМ-1,5Д. Сверху активизатор имеет отверстие для приема цементной пасты из растворомешалки, снизу — круглое отверстие, через которое цементная паста после активизации сливается в бетономешалку по перекидному колену. Во время активизации цементной пасты выходное отверстие закрыто затвором, имеющим пневмопривод. В нижней части активизатора у выходного отверстия имеются перфорированные трубки, по которым подается воздух, перемешивающий цементную пасту в период ее активизации и предотвращающий расслоение и осаждение цемента. Ультразвуковая обработка цементной пасты в активизаторе продолжается 3 мин при оптимальных параметрах, подобранных лабораторными исследованиями для излучателей ПМ-1,5Д.

Перекидное колено с воронкой представляет собой сварную трубу диаметром 160 мм, в верхней части которой имеется расширяющаяся воронка для приемки активизированной цементной пасты, нижний конец трубы введен в бетономешалку. Перекидное колено можно поворачивать, что дает возможность сливать цементную пасту из активизатора как в первую, так и во вторую бетономешалку.

Такая компоновка ультразвуковой установки дает возможность в случае аварии или ремонта одной бетономешалки работать на другой.

Система дистанционного управления представляет собой комплекс устройств, предназначенных для управления механизмами ультразвуковой установки. Пульт управления ультразвуковой установки вмонтирован в пульт управления дозировочным отделением. Установка является дополнительным устройством дозировочного отделения. Пульт управления имеет воздушные электромагнитные клапаны, магнитные пускатели, реле сопротивления, переключатели и т. д.



Технологическая последовательность работы механизмов ультразвуковой установки в комплексе работы дозирочного и бетоносмесительного отделений следующая:

1) в дозирочном отделении взвешивается на всех дозаторах полное количество материала, идущего на замес (песок, щебень, цемент, вода);

2) технологический цикл работы всех узлов бетоносмесительного отделения — 3 мин (время перемешивания бетона в бетономешалке согласно инструкции): все отвешенные материалы поступают в бетономешалку (кроме 20—25% цемента и 15—36% воды), а затем в растворомешалку;

3) оставшаяся часть цемента и воды поступает в бетономешалку из активизатора в виде активизированной ультразвуком цементной пасты;

4) одновременно с приготовлением бетона в бетономешалке в активизаторе готовится следующая порция активизированной цементной пасты; в растворомешалке перемешивается цементная паста для активизатора, на дозаторах отвешивается материал для следующего замеса;

5) исполнительные механизмы ультразвуковой установки по ходу движения цемента срабатывают так:

а) шток пневмоцилиндра цементоуловителя отрабатывает «вперед», цементоуловитель занимает рабочее положение;

б) затвор дозатора цемента открывается, в цементоуловитель поступает положенная для активизации часть цемента, после чего затвор закрывается, а цементоуловитель возвращается в исходное положение, освобождая бункер для оставшейся части цемента, которая высыпается непосредственно в бетономешалку;

в) цемент из цементоуловителя поступает в растворомешалку, в которую предварительно из дозатора поступило положенное (подбранное в лаборатории) количество воды;

г) включается электродвигатель, лопасти растворомешалки приходят во вращение, цементная паста перемешивается;

д) шток пневмоцилиндра затвора растворомешалки отрабатывает «назад», затвор открывается, цементная паста сливается в активизатор, затвор закрывается;

е) включаются магнестрикционные излучатели ультразвуковых колебаний ПМ-1,5Д, цементная паста подвергается ультразвуковой обработке;

ж) шток пневмоцилиндра затвора активизатора отрабатывает «назад», затвор открывается, цементная паста через перекидное колено сливается в бетономешалку. Цикл работы механизмов ультразвуковой установки закончен, следующий цикл повторяет все операции сначала (при совмещении операций перемешивания цементной пасты в растворомешалке и активизации предыдущей порции пасты в активизаторе).

При эксплуатации первой опытно-промышленной установки на Колпинском ДСК-5 Главленинградстроя обнаружен ряд недостат-

ков. Основной из них — излишне растянутый цикл движения смеси от пункта взвешивания до бетономешалки. С учетом накопленного опыта была спроектирована и в 1968 г. пущена в эксплуатацию опытно-промышленная установка нового типа — цементный дозатор с ультразвуковой активизацией цементной пасты (рис. 48).

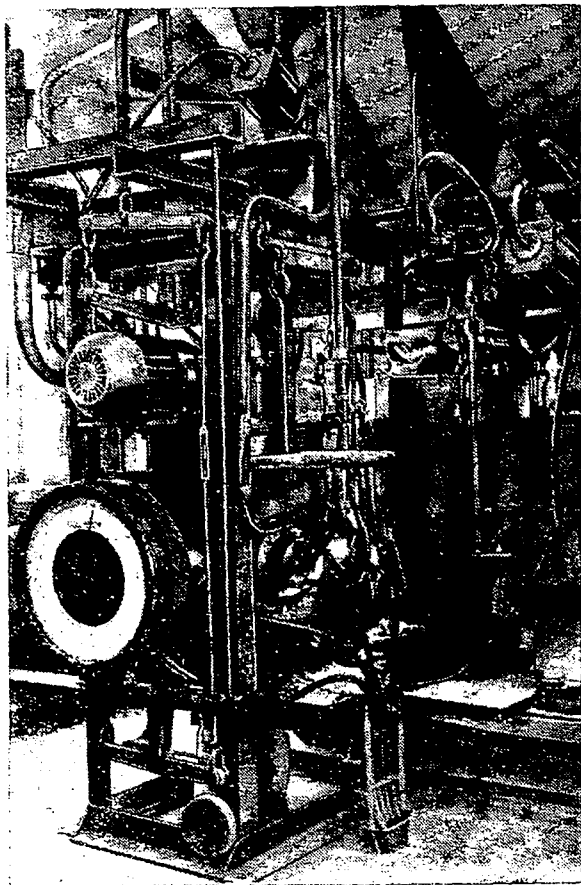


Рис. 48. Цементный дозатор с ультразвуковой активизацией цементной пасты к бетономешалке емкостью 1200 л

Дозатор предназначен для активизации цементной пасты и автоматического отвешивания доз активизированной цементной пасты на бетоносмесительных узлах. Предлагаемый дозатор может работать только в комплекте с генераторами низкой ультразвуковой частоты типа УЗГ-10.

Цементный дозатор с ультразвуковой активизацией цементной пасты имеет следующую техническую характеристику:

Мощность ультразвукового генератора УЗГ-10 на выходе . . . . .	9,5 квт
Водоцементное отношение пасты, идущей на активизацию (начальное) . . . . .	0,5
Количество цемента, предназначенного для активизации, в % от общего количества цемента, идущего на замес . . . . .	20—25
Продолжительность обработки пасты ультразвуком . . . . .	3 мин
Максимальная нагрузка . . . . .	200 кг
Цена наименьшего деления шкалы циферблатного указателя . . . . .	0,5 кг
Допустимая погрешность отвеса . . . . .	±2%
Максимальное полезное усилие на тягу циферблатного указателя . . . . .	10 кг
Тарное усилие на тягу . . . . .	4,3 кг
Ход тяги при максимальной нагрузке . . . . .	32 мм
Давление воздуха в сети . . . . .	6 ати
Цикл взвешивания . . . . .	45 сек
Передаточное отношение плеч рычагов . . . . .	1:30
Температура окружающей среды для нормальной работы циферблатного указательного прибора . . . . .	от — 10 до + 40° С
Напряжение питания . . . . .	220/380 в
Охлаждение ультразвукового генератора УЗГ-10 . . . . .	Воздушно-водяное
Диапазон частот . . . . .	18—25 кгц

Рабочая емкость дозатора (активизатор), выполненная в виде вертикальной пятигранной призмы 1 (рис. 49) с вмонтированными в ее стенки излучающими пластинками ультразвуковых преобразователей 2, расположена между расходным бункером цемента 10 и бетономешалкой 9 для сокращения пути транспортировки цементной пасты и обеспечения непрерывности технологического процесса. Пятигранная форма активизатора обусловлена тем, что интенсивность ультразвука по поверхности излучателя распределяется неравномерно, так как излучающая пластина претерпевает изгибные колебания.

Эпюры поля ультразвукового преобразователя, показанные на рис. 50, хорошо иллюстрируют неравномерность поля, создаваемого этим преобразователем.

Перемешивание пасты осуществляется мешалкой 4 (см. рис. 49). К раме дозатора, установленной на полу дозирочного отделения бетоносмесительного узла, подвешена рычажная система, связанная с циферблатным указательным прибором 6 от автоматического весового дозатора АДЦ-1200, серийно выпускаемого отечественной промышленностью. Циферблатный указательный прибор, установленный на подвесной раме, является двухквдратным силоизмерительным прибором на ленточных опорах с круглой, равномерно разделенной шкалой. К рычажной системе подвешивается

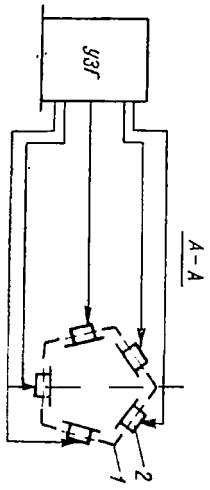
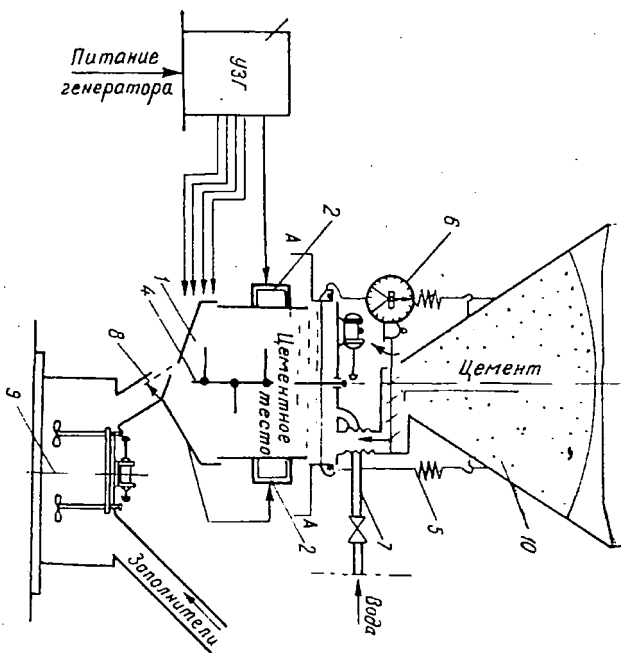


Рис. 49. Принципиальная схема работы цементного дозатора с ультразвуковой активизацией цементной пасты

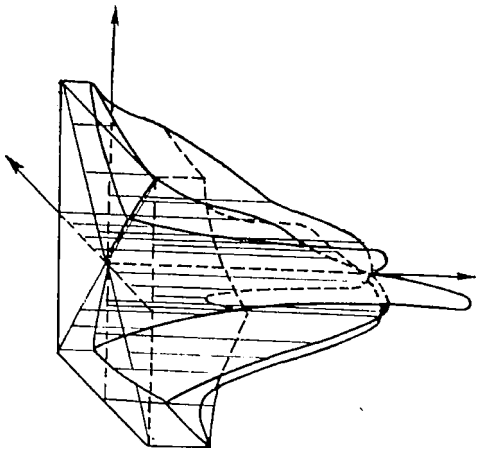


Рис. 50. Эпюра поля магнитострикционного преобразователя с пластинчатой перемычкой сечением 260 × 260 мм

активизатор, имеющий выпускной затвор 8, управляемый пневмоцилиндром.

Дозатор работает следующим образом. Цемент шнеком 5 подается в активизатор, подвешенный на коромыслах весов 6, где отвешивается необходимая порция цемента. По трубопроводу 7 в активизатор поступает вода в количестве, обеспечивающем  $V/C=0,5$ . После этого включается лопастная мешалка 4, излучатели ультразвука 2 и цемент перемешивается с водой с одновременной обработкой ультразвуком. После обработки активизированная цементная паста сливается в бетономешалку 9 для приготовления раствора или бетона.

### § 19. ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ УЛЬТРАЗВУКОВОГО МЕТОДА АКТИВИЗАЦИИ ЦЕМЕНТНОЙ ПАСТЫ

На основании лабораторных исследований для работы промышленной ультразвуковой установки были приняты следующие оптимальные параметры обработки:

- 1) продолжительность обработки 3 мин;
- 2) количество цемента для активизации 20—25% от общего количества цемента, идущего на замес;
- 3) водоцементное отношение пасты (начальное) для активизации — 0,5;
- 4) мощность ультразвукового генератора на выходе 8,8 квт.

Проведенными исследованиями установлено, что ультразвуковая активизация наиболее эффективна для получения заданной прочности в более короткие сроки и что цемент, подвергнутый ультразвуковой обработке, быстрее набирает прочность. Поэтому дальнейшая работа по повышению эффективности установки была направлена на подбор режима термообработки, который обеспечивал бы сокращение пропарки и интенсификацию производства за счет применения ультразвуковой активизации цементной пасты. Путем подбора сокращенных режимов в пределах 3—5 ч получен режим пропаривания 4,5 ч, который дает после пропаривания бетона на активизированной цементной пасте прочность, равную прочности контрольных неактивизированных образцов при пропаривании в течение 5 ч.

Экономическая эффективность ультразвукового метода активизации в условиях ДСК-5 складывается из экономии пара за счет сокращения пропаривания и экономии от уменьшения цеховых и общепроизводственных расходов в связи с интенсификацией производства. Экономический эффект по этим статьям составляет 66,3 тыс. руб.

Дополнительные эксплуатационные расходы в связи с внедрением промышленной ультразвуковой установки складываются из стоимости электроэнергии, потребляемой установкой и заработной платы на обслуживание.

Потребляемая мощность установки УЗГ-10 15 квт, потребляемая мощность двигателя для растворомешалки 1,0 квт (стоимость 1 квт-ч — 1,7 коп., количество смен — 3).

Таким образом, стоимость электроэнергии в год:

$$1,7(15+1,0) \times 305 \times 3 \times 7 = 1,8 \text{ тыс. руб.}$$

Фонд заработной платы на обслуживание установки электромонтером VII разряда в год составляет:

$$125 \times 12 \times 1,5 \text{ тыс. руб.}$$

Годовой эффект равен разности между суммой экономии и эксплуатационными расходами

$$66,3 - 3,3 = 63,0 \text{ тыс. руб.}$$

Так как единовременные затраты на создание установки складываются из стоимости генератора УЗГ-10 (3,2 тыс. руб.), четырех магнитострикционных излучателей ( $0,28 \times 4 = 1,12$  тыс. руб.), металлоконструкций, оборудования и монтажа (ориентировочно 2,0 тыс. руб.), то за счет полученной экономии, даже включая возможные непредвиденные расходы, промышленная установка окупается в течение одного года.

Таким образом, применение ультразвукового метода активизации цемента экономически эффективно, так как вложенные капитальные затраты окупаются в сравнительно короткий срок.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В настоящее время широкое распространение получил метод нереагентной обработки воды и водных систем, осуществляемой без внесения химических веществ. Наряду с широко известными магнитной и ультразвуковой обработкой в лабораторных условиях начаты исследования новых методов: светогидравлического, высокочастотного, радиационного и т. п.

Из разработанных в настоящее время нереагентных методов обработки (магнитной и ультразвуковой) ультразвуковая обработка отличается большей изученностью и стабильностью результатов. С помощью ультразвука в условиях акустической кавитации можно достигнуть неравновесности, которая будет сохраняться длительное время.

2. Лабораторными исследованиями по ультразвуковой обработке воды и водно-цементных паст, в частности для повышения прочности и улучшения свойств бетонов, установлено следующее:

— при оптимальной продолжительности обработки цементной пасты 3 мин и  $B/C=0,5$  упрочнение цементного камня и бетона по сравнению с контрольным увеличивается на третьи сутки — на 93%, на седьмые — на 53%;

— целесообразно и достаточно обрабатывать не всю цементную пасту, идущую на замес, а только ее часть (15—25%);

— обработка воды затворения, идущей на приготовление бетона, упрочняет бетон по сравнению с контрольными образцами на 10—20% в разные сроки естественного твердения, а также и в случае пропаривания;

— под действием ультразвука меняется химический состав воды;

— происходит дегазация воды, возможны структурные изменения в воде, меняется скорость гидратации некоторых материалов и кинетика структурообразования цементных паст, затворенных на воде, обработанной ультразвуком.

3. Сущностью метода ультразвуковой активизации водно-цементных паст и воды затворения можно считать диспергирование цементных частиц ультразвуковой кавитацией, пептизацию флокул цемента, повышение скорости диффузии на границе цемент — вода под действием ультразвука, изменение химического состава воды и присутствующих в ней примесей газов, а также возможные структурные изменения.

4. Установлены теоретические зависимости для коэффициента поглощения, исходной интенсивности кавитационного порога и скорости распространения ультразвука в цементной пасте.

Полученные зависимости позволяют сделать вывод о технической возможности промышленного применения ультразвуковой активизации водно-цементных паст с использованием существующей отечественной ультразвуковой аппаратуры.

5. Выполненный анализ существующих вариантов опытных ультразвуковых установок показывает целесообразность внедрения установок проточного типа на базе цилиндрических магнито-стрикционных излучателей, подключаемых к машинным генераторам, а также ламповых генераторов при обеспечении мер обеспыливания. Установку в этом случае целесообразно выполнить в виде дозатора, совмещающем ультразвуковую активизацию.

6. Внедрение ультразвуковых установок на заводах железобетонных изделий приносит реальный экономический эффект в размере 30—60 тыс. руб. в зависимости от производительности установки. Окупается установка в течение одного года.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дебай П. Квазикристаллическая структура жидкостей. «Успехи физических наук», т. 21, вып. 2. М., Изд. АН СССР, 1939.
2. Фишер З. Я. Статистическая теория жидкостей. М., Физматгиз, 1961.
3. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М., Изд. АН СССР, 1945.
4. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., Изд. АН СССР, 1957.
5. Frank H. S., Quist A. E. J. Chem. Phys., 34, 603, 1961.
6. Гурikov Ю. В. Строение льдоподобного каркаса в воде. ЖСХ, т. 9, № 4. М., «Наука», 1968.
7. Гуриков Ю. В. Строение льдоподобного каркаса в воде. Равномерно расширенный каркас. ЖСХ, т. 9, № 5. М., «Наука», 1968.
8. Hall L. Phys. Rev. 73, 775, 1948.

9. Zitovitz T. A., Carnevall E. K. J. Appl. Phys. 26, 816, 1955.
10. Чекалин Н. В., Шахпаронов М. И. К вопросу о механизме диэлектрической релаксации в воде. ЖСХ, т. 9, № 5. М., «Наука», 1968.
11. Сидорова А. И., Гуриков Ю. В., Моисеева Л. В. Инфракрасный спектр воды и водных растворов ацетонитрила в области либрационных колебаний молекулы воды. ДАН, т. 182, № 5, 1968.
12. Вукс М. Ф. Рассеяние света и структура воды. Сб. «Структура и роль воды в живом организме», № 2. Изд. ЛГУ, 1968.
13. Пиментел О., Кленлан Мак. Водородная связь. (Пер. с англ.). М., «Мир», 1964.
14. Структура и роль воды в живом организме. Сб. статей № 1 и № 2. Изд. ЛГУ, 1966, 1968.
15. Материалы Всесоюзного совещания по физике жидкости. Самарканд, «Мысль», 1966.
16. Гуриков Ю. В. О механизме самодиффузии в воде. ЖСХ, т. 5, № 2. М., «Наука», 1964.
17. Горшков А. С., Русецкий А. А. Кавитационные трубы. М., Судпромгиз, 1962.
18. Лаптев Ф. Ф. Анализ воды. М., Госгеотехиздат, 1955.
19. Коллеров Д. К. Метрологические проблемы физико-химических измерений. Труды ВНИИМ им. Менделеева, 68/123. М., Стандартгиз, 1963.
20. Лопырев Н. К. О физических (безреагентных) методах водоподготовки. ЛДНТП, 1959.
21. Зубрилов С. П., Пилицын С. А. Метод упрочнения бетонов путем ультразвуковой активизации цементной пасты. Л., Стройиздат, 1968.
22. Стукалов П. С., Васильев Е. В., Глебов Н. А. Магнитная обработка воды. Л., «Судостроение», 1969.
23. Лоусли Н. Брит. патент № 646882, 1950.
24. Джалгасов К. Конструкция аппаратов для магнитной обработки воды. «Энергетика и машиностроение Казахстана», 1961, № 3.
25. Мартынова О. И., Гусев Б. Г., Леонтьев Е. А. К вопросу о механизме влияния магнитного поля на водные растворы солей. «Успехи физических наук», т. 98, вып. 1. М., Изд. АН СССР, 1969.
26. Классен В. И. Современное состояние магнитной обработки воды и водных систем. Доклады II конференции по магнитной обработке. М., Изд. АН СССР, 1969.
27. Левич В. Г. Об одном сенсационном эффекте. «Успехи физических наук», т. 88, вып. 4. М., Изд. АН СССР, 1968.
28. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М., Физматгиз, 1959.
29. Библик Е. Е., Ефремов И. Ф., Лавров И. С. Поведение золь и суспензий в магнитном поле. Сб. «Исследования в области поверхностных сил». М., «Наука», 1964.
30. Стукалов П. С., Васильев Е. В. Влияние магнитной обработки дистиллята на растворимость некоторых солей. Изв. вузов, «Энергетика», 11, 1968.
31. Уманский Д. М. Влияние магнитного поля на диэлектрическую проницаемость технической воды. ЖТФ, т. 35, вып. 12, 1965.
32. Акустическая и магнитная обработка вещества (под редакцией В. Г. Скалозубова). Новочеркасский политехнический институт, 1966.
33. Лопырев Н. К. Применение ультразвука для предотвращения накипобразования. — «Промышленная энергетика», № 9, 1958.
34. Fricke H. Cold Spring Harbor on Quantitative Biology, 241, 1934.
35. Weiss J. Nature, 748, 153, 1944.
36. Верещинский И. В., Пихаев А. К. Введение в радиационную химию. М., Изд. АН СССР, 1963.
37. Михайлов И. Г. Ультразвук и его применение. М., Физматгиз, 1958.
38. Розенберг Л. Д. Рассказ о неслышимом звуке. М., Изд. АН СССР, 1961.
39. Долгополов Н. Н. Звукохимические методы в технологии строительных материалов. М., Госстройиздат, 1962.



40. Ахвердов И. Н. Высокопрочный бетон. М., Госстройиздат, 1961.
41. Мандельштам Л. И., Леонтович М. А. Замечание об адсорбции ультразвуковых волн в жидкости и некоторых связанных с ней оптических явлениях. Доклады АН СССР, т. 3 (12), № 3 (98), 1936.
42. Михайлов И. Г. Распространение ультразвуковых волн в жидкостях. М., Гостехиздат, 1949.
43. Десов А. Е. О структурной вязкости цементного теста, раствора и смеси. М., Госстройиздат, 1970.
44. Теслинг А. М., Бараш А. А. Ультразвук в процессах химической технологии. М., Госстройиздат, 1960.
45. Перник А. Д. Проблемы кавитации. Л., «Судостроение», 1966.
46. Флинн Г. Физика акустической кавитации в жидкостях. Сб. «Физическая акустика». М., «Мир», 1967.
47. Физика и техника мощного ультразвука (под ред. Л. Д. Розенберга). М., «Наука», 1968.
48. Сиротюк М. Г. Стабилизация газовых пузырьков в воде. Акустический журнал, т. XVI, вып. 2, 1970.
49. Агранат Б. А. [и др.]. Ультразвук в гидрометаллургии. М., «Металлургия», 1969.
50. Акуличев В. А. Физика и техника мощного ультразвука. М., «Наука», 1968.
51. Боболев В. К., Дубовик А. В. Кумулятивные струи при схлопывании ударом полостей в тонких слоях жидкостей. ПМТФ, 1970, № 2.
52. Козырев С. П. О захлопывании кавитационных камер, образованных электрическим разрядом. Доклады АН СССР, т. 183, № 3, 1968.
53. Войнов О. В., Петров А. Г. Движение сферы переменного объема в идеальной жидкости около плоской поверхности. МЖГ, 1971, № 5.
54. Петрова С. И. Форма равновесия плоскости, ограниченной упругой стенкой, в однородном потоке жидкости. МЖГ, 1971, № 1.
55. Ferruetti G. Pulsed Ultrasonic Cavitation. Acustica, 23 N 4, 1970.
56. Гаврилов Л. Р. Содержание свободного газа в жидкости и методы его измерения. Акустический журнал, т. 15, вып. 3, 1969.
57. Агранат Б. А. [и др.]. Способ повышения эффективности воздействия ультразвука на процессы, протекающие в жидкостях. «Ультразвуковая механика», т. 28, вып. 3, 1964.
58. Капустина О. А. О взаимосвязи дегазации и кавитации. Акустический журнал, т. 15, вып. 3, 1969.
59. Горшков А. С., Русецкий А. А. Кавитационные трубы. Л., Судпромгиз, 1962.
60. Дерягин Б. В. Истоки и перспективы исследований модифицированного состояния жидкостей и их граничных слоев. Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, т. 12, вып. 5, 1967.
61. Исследование в области поверхностных сил (под ред. Б. В. Дерягина). М., «Наука», 1964.
62. Лопырев Н. К. К вопросу о влиянии ультразвуковых колебаний на процессы накипобразования. Доклады XXIII конференции ЛИВТа, 1958.
63. Зубрилов С. П. [и др.]. О возможных структурных изменениях в воде под действием кавитации. Сб. трудов по агрофизической физике, вып. 32. Л., Гидрометеониздат, 1971.
64. Дзенис В. В. К вопросу исследования структурообразования цементного камня акустическим методом. Сб. «Исследования по бетону и железобетону», вып. 5. Рига, 1960.
65. Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. М., Изд. АН СССР, 1969.
66. Дерягин Б. В., Шухакидзе Н. Д. Зависимость флотированности антимонита от величины дзета-потенциала. Доклады АН СССР, т. 134, № 2, 1960.
67. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика — новая область науки. М., «Знание», 1958.
68. Эльпинер И. Е. Ультразвук. Физико-химическое и биологическое действие. М., Физматгиз, 1963.

69. Архангельский М. Е. О действии звука на процесс диффузии в жидкости в геле. Акустический журнал, т. 5, вып. 3, 1959.
70. Байков А. А. Портландцемент и теория твердения гидравлических цементов. Собр. трудов, т. V. М., Изд. АН СССР, 1948.
71. Зубрилов С. П. Теоретические предпосылки и технологические основы ультразвукового метода активизации цементов. Сб. трудов ЛИВТа, вып. 140. Л., «Транспорт», 1966.
72. Verhütung von Kesselstein durch Ultraschall, Schweizer Technik, 55, 1950.
73. Scale Prevention in Boilers Power and Works Engineering, 46, No. 546, 430, 1951.
74. Ultraschall — Anwendung zur Verhüt und von Kesselstein — bildung, Lebenshut Industrie., 3, № 6, 172, 1956.
75. Griffing V. The Chemical Effects of Ultrasonics., J. Chem. Phys., 20, 6, 939, 1952.
76. Neppiras E. A., Nolting K. B. Cavitation produced by Ultrasonics. Theoric al Conditions to rhe Outset of Cavitation. Proc. Phys. Soc., 64, 3, 385, 1032, 1951.
77. Lindström O. Physic — chemical Aspects of Chermical Active Ultrasonic Cavitation in Aqueous Solutions, J. Acoust. Soc. Am., 27, 654, 1955.
78. Houll R., Studt H., Rust H. Verwendung chemischer Reactionen zur akustisch — optischen Buldwandlung. Anger. Chem., 62, 8, 186, 1950.
79. Флинн Г. Физика акустической кавитации в жидкости. Сб. «Физическая акустика» под ред. Ю. Мэсона. М., «Мир», 1967.
80. Гордеев В. Е., Серьиннов А. И., Трошин Я. К. О тепловой природе кавитирующей жидкости. Акустический журнал, т. 14, вып. 2, 1968.
81. Рой Н. А. Возникновение и протекание ультразвуковой кавитации. Акустический журнал, т. 3, вып. 3, 1957.
82. Френкель Я. И. Об электрических явлениях, связанных с кавитацией, обусловленной ультразвуковыми колебаниями в жидкости. ЖФХ, т. 1, вып. 4, 1940.
83. Левшин В. Л., Ржевкин С. Н. К вопросу о механизме свечения жидкостей при воздействии ультразвука. Доклады АН СССР, т. 16, вып. 8, 1937.
84. Бреслер С. Е. Об адсорбции ацетилена на селективных адсорбентах. ЖФХ, т. 14, вып. 3, 1940.
85. Prudomme R. O., Grobar R. D'action Chimique des ultrasons sur certaines salutions aqueuses. J. Chim. Phys. et Phys. — Chim. Biol., 46, 323, 1949.
86. Richards W. T., Loomis A. H. The Chemical Effects of High Frequency Waves, J. A. Preliminary Survey., J. Am. Chem. Soc. 49, 3086—2100, 1927.
87. Полоцкий И. Г. Химическое действие кавитации. Журнал общей химии, т. 17, вып. 5, 1947.
88. Уразовский С. С., Полоцкий И. Г. Ультразвук и вызываемые им эффекты. Успехи химии, т. 9, вып. 8, 1940.
89. Моргулис М. А. Сонолюминесценция и ультразвуковые химические реакции. Акустический журнал, т. 15, вып. 2, 1969.
90. Моргулис М. А. Исследование некоторых окислительно-восстановительных реакций, возникающих под действием ультразвуковых волн. Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. МГУ, 1968.
91. Мощные ультразвуковые поля (под ред. Л. Д. Розенберга). М., «Наука», 1968.
92. Мальцев А. Н., Моргулис М. А. Об оценке энергетического выхода химических реакций, инициированных ультразвуковыми волнами. ЖФХ, т. 42, вып. 6, 1968.
93. Mostafa A. K. J. Polimer Science, 33, No. 126, 1958.
94. Marboe E. C., Weyl W. A. Mech — Chemistry of the Dispesions of Mercury in Liquids in an Ultrasonic Field. J. Appl. Phys., 21, 9, 937, 1950.
95. Новожилов Ю. Л. Влияние ультразвука на свойства водопроводной воды. ЖПХ, т. 37, вып. 3, 1964.
96. Шевалдышев Л. Г. Исследование влияния ультразвука на интенсивность накипеобразования в судовых паровых котлах и теплообменных аппаратах. Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. Л., 1965.

97. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. М., Госстройиздат, 1965.

98. Мчедлов-Петросян О. Н., Бабушкин В. И., Мокрицкая Л. П. О влиянии процессов твердения цемента на возникновение условий для коррозии бетона в растворах солей. Доклады Всесоюзной конференции по солевой коррозии. Минск, 1965.

99. Старик И. Е. Основы радиохимии. М., «Высшая школа», 1966.

100. Мирнов С. А., Малнина Л. А. Ускорение твердения бетона. М., Госстройиздат, 1966.

101. Возная Н. Ф. Химия воды и микробиология. М., «Высшая школа», 1967.



*Ленинградский институт водного транспорта*

**С. П. Зубрилов**

**Ультразвуковая обработка воды и водных систем**

Редактор издательства *Н. П. Кузнецова*

Техн. редактор *Л. А. Любимова*

Корректор *И. Б. Михайлова*

---

М-19271

Сдано в набор 11/VII 1973 г.  
Формат бумаги 60 × 90/16

Подписано к печати 13/XII 1973 г.  
Печ. л. 6,25

Уч.-изд. л. 6,5

Бумага типографская № 3

Изд. № 3<sup>X</sup><sub>M</sub>-3-1/16-2531

Тираж 2000 экз.

Цена 33 коп.

Заказ 1296

---

Ленинградское отделение издательства „Транспорт“  
Ленинград, 190121, ул. Декабристов, 33

---

Ленинградская типография № 12 им. М. И. Лоханкова  
Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР  
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.  
Ленинград, ул. Правды, 15



*Ленинградский институт водного транспорта*

**С. П. Зубрилов**

**Ультразвуковая обработка воды и водных систем**

Редактор издательства *Н. П. Кузнецова*

Техн. редактор *Л. А. Любимова*

Корректор *И. Б. Михайлова*

---

М-19271

Сдано в набор 11/VII 1973 г.  
Формат бумаги 60 × 90/16

Подписано к печати 13/XII 1973 г.  
Печ. л. 6,25

Уч.-изд. л. 6,5

Бумага типографская № 3

Изд. № 3<sup>X</sup><sub>M</sub>-3-1/16-2531

Тираж 2000 экз.

Цена 33 коп.

Заказ 1296

---

Ленинградское отделение издательства «Транспорт»  
Ленинград, 190121, ул. Декабристов, 33

---

Ленинградская типография № 12 им. М. И. Лоханкова  
Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР  
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.  
Ленинград, ул. Правды, 15

33 коп.

7522

14

17640