

Высокоэффективная гидрофобная порошкообразная добавка «ПРИМ-1» для композиционных материалов на основе продуктов реакции мазута и негашеной извести

*К.т.н., доцент М.Н. Мороз,
д.т.н., профессор В.И. Калашников*,
д.т.н., профессор О.В. Тараканов,*

ГОУ Пензенский государственный университет архитектуры и строительства

Повышение долговечности бетонов и других композиционных строительных материалов является актуальной задачей современного строительства. Капиллярно-пористая структура материалов гидратационного твердения часто является причиной их разрушения в условиях средовых воздействий, к которым относятся: попеременное увлажнение-высушивание, замораживание-оттаивание, воздействие агрессивных жидкостей и газов в различных условиях эксплуатации.

Если исключить капиллярное водопоглощение композиционных материалов, можно ликвидировать развитие напряжений от сопутствующих усадочных деформаций и напряжений в структуре бетона, диффузионное перемещение агрессивных растворов в тело бетона и его коррозию, растягивающие напряжения от кристаллизации льда в порах бетона. Создание таких, с одной стороны, пористых материалов, капиллярная структура и сродство к воде которых определены генетической природой гидратационных процессов, а с другой – не поглощающих воду и солевые растворы, т.е. являющихся сильно гидрофобными, можно считать актуальнейшей задачей будущего.

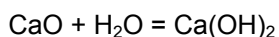
Значительная гидрофобизирующая способность стеаратов металлов в сильнощелочной среде минеральношлаковых композиционных материалов, как нами было показано, [1-6] при их высокой стоимости поставила перед нами проблему поиска более доступных и дешевых гидрофобизаторов.

На многих предприятиях, перешедших 5-10 лет назад с жидкого топлива на газообразное, складские участки для хранения мазута сохранились до настоящего времени. Такие участки, расположенные на загрязненных территориях с пролитыми лужами мазута, породили неблагоприятную экологическую обстановку на предприятиях. К сожалению, в практике отсутствуют надежные методы консервации загрязненных территорий, исключающих миграцию мазута в почву.

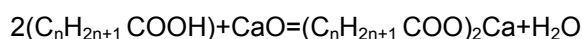
Превращение мазута в твердообразное состояние возможно путем смешивания его со специфическими порошкообразными или зернистыми материалами, имеющими высокую внешнюю или внутреннюю поверхностную энергию, или в результате реакционного процесса.

В связи с этим нами была разработана порошкообразная гидрофобная добавка – продукт реакции взаимодействия извести с мазутом, названная нами ПРИМ-1.

В результате смешивания извести с мазутом протекают две реакции. Первая – это реакция гашения извести водой, содержащейся в мазуте. Реакционный процесс сопровождается экзотермической реакцией с выделением 1160 кДж тепла на 1 кг оксида кальция.



Экспериментально нами доказано, что реакция протекает с полностью обезвоженным мазутом. Наибольшее количество высококипящих кислот содержится в мазутах из парафинистых нефтей. Для насыщенных кислот парафинового ряда реакционный процесс идет по схеме:



Образующаяся вода идет на параллельную реакцию гашения оксида кальция. В результате реакции образуются гидрофобные кальциевые соли жирных и нафтеновых кислот.

Разработанные нами схемы реакционных процессов извести с обезвоженным и содержащим воду мазутом изображены на рис. 1 и 2.

Из первой схемы видно: 1-я реакция – это взаимодействие CaO с нафтеновой кислотой мазута с выделением воды. Затем реакционный процесс сдвигается в сторону взаимодействия извести с образовавшейся водой, как более термодинамически предпочтительный. Образующаяся Ca(OH)₂ может реагировать с нафтеновой кислотой, но реакция I цикла предпочтительна. Однако в связи с микронеоднородностью реакционной системы возможна и реакция рецикла. Вторая схема аналогична первой,

но она начинается со связыванием воды известью. В целом реакционные процессы отличаются конкурентностью.

Если в качестве реакционно активных ингредиентов использовать смесь негашеной извести и соды, то протекают следующие химические реакции: реакция гидратации CaO с водой и реакция каустификации соды известью:

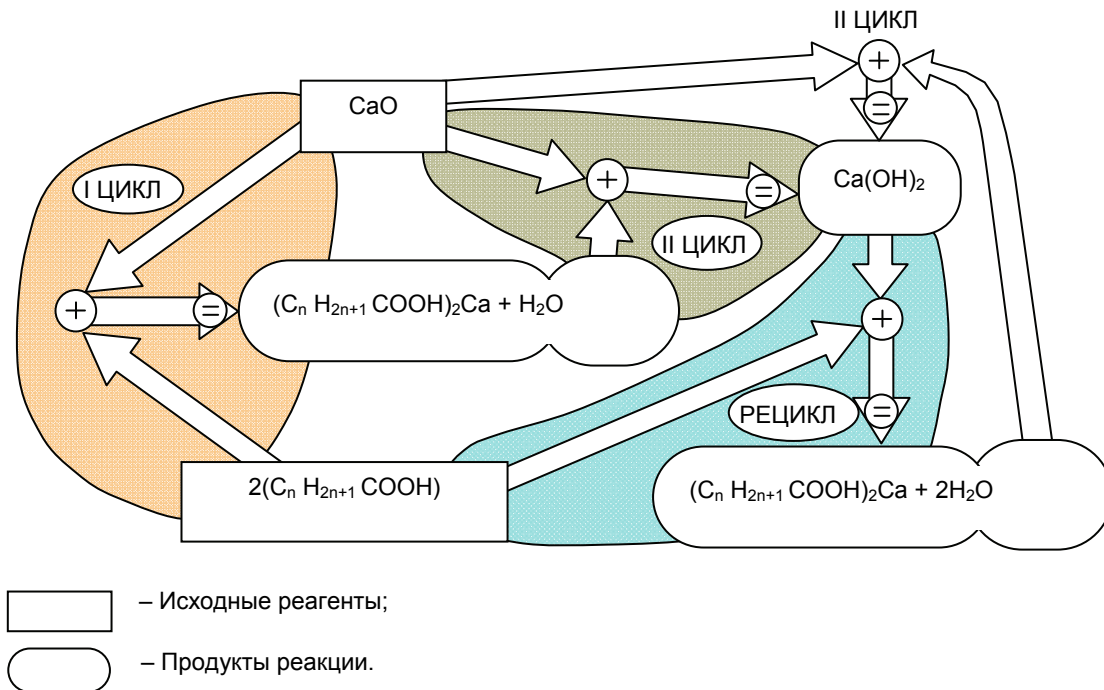
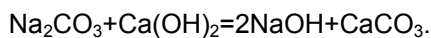


Рисунок 1. Схема реакционного процесса взаимодействия нафтеновой кислоты в обезвоженном мазуте с Ca(OH)₂

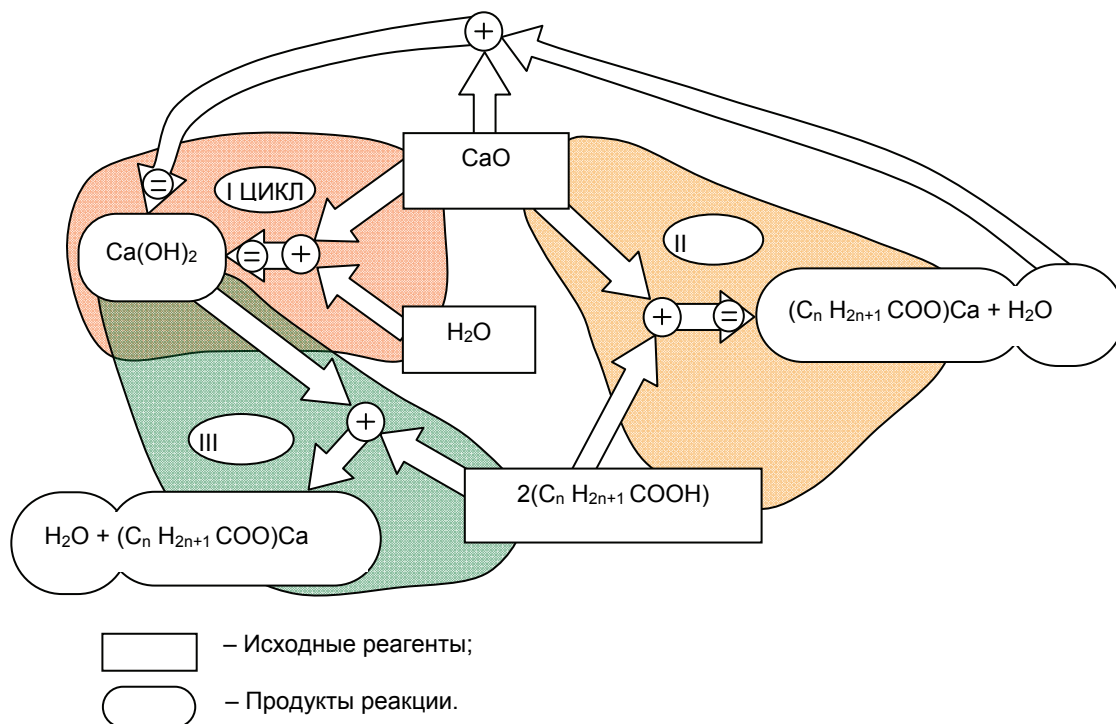
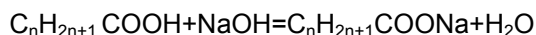
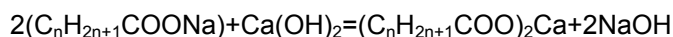


Рисунок 2. Схема реакционного процесса взаимодействия нафтеновой кислоты в мазуте при ограниченном содержании воды в нем

Реакция омыления жирных и нафтеновых кислот щелочью:



При избытке извести возможно протекание катионно-обменных реакций:



Вторичная щелочь может омылять другие органические составляющие мазута.

Продукты реакции содо-известково-мазутной смеси мы рекомендуем использовать в шлакощелочных и минеральношлаковых бетонах.

Для исследования влияния порошкообразного продукта взаимодействия негашеной извести с мазутом – ПРИМ-1 на водостойкость карбонатношлакового вяжущего (КШВ) была отформована серия образцов-цилиндров Ø2,5 см методом прессования при давлении 25 МПа из Нижнетагильского шлака и доломитизированного иссинского известняка в соотношении компонентов «шлак:известняк» 1:1,7. Продукта реакции извести с мазутом (ПРИМ-1) брали в количестве 3,1% от массы смеси. Следующий состав содержал комплекс из ПРИМ и стеарата цинка 6:1, т.е. от массы вяжущего бралось 3% ПРИМ и 0,5% стеарата цинка. Смесь затворяли раствором щелочи в количестве 3% от массы смеси при В/Т=0,14. После твердения в течение 28 суток в нормально-влажностных условиях образцы высушивались в сушильном шкафу при температуре 100±5°C и определяли водопоглощение по массе.

На рис. 3 и рис. 4 показаны значения прочности на осевое сжатие гидрофобизированного состава при нормально-влажностном твердении в течение 28 суток и кинетика водопоглощения по массе в течение 80 суток насыщения в воде.

На основе исследований гидрофобизированных составов, можно сделать вывод о влиянии применения порошкообразного ПРИМ-1 на прочность на осевое сжатие и на понижение длительного водопоглощения по массе.

На рис. 3 показана кинетика водопоглощения гидрофобизированного карбонатношлакового вяжущего порошкообразным продуктом взаимодействия негашеной извести с мазутом и комплексом «ПРИМ-1+стеарат цинка».

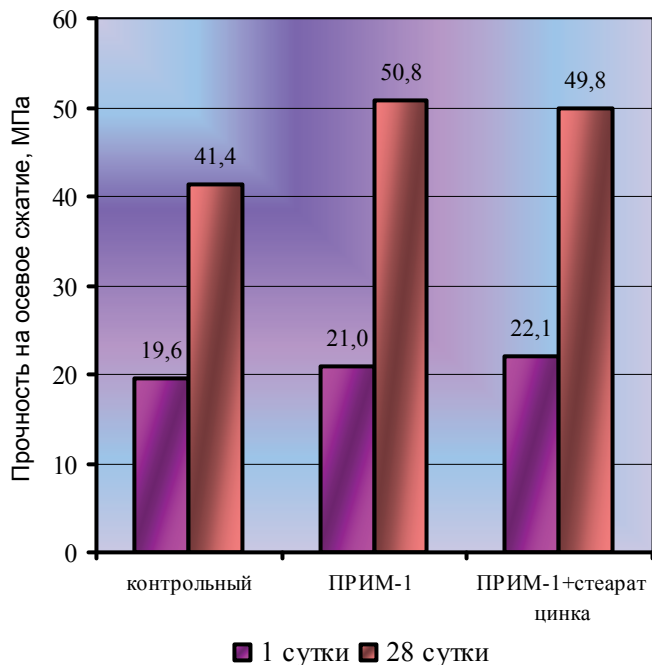


Рисунок 3. Прочность на осевое сжатие КШВ с порошкообразным ПРИМ-1 и комплексом «ПРИМ-1+стеарат цинка»

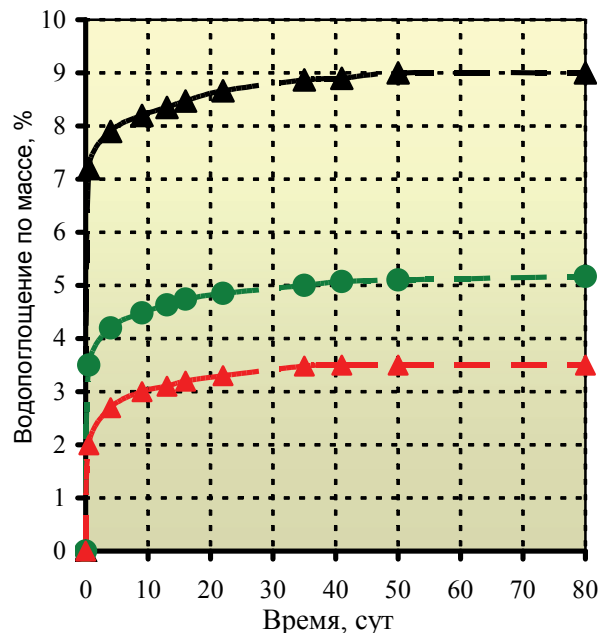


Рисунок 4. Кинетика водопоглощения по массе КШВ с порошкообразным ПРИМ-1 и комплексом «ПРИМ-1+стеарат цинка»: 1 – контрольный; 2 – гидрофобизированный ПРИМ-1; 3 – гидрофобизированный комплексом «ПРИМ-1+стеарат цинка»

Водопоглощение по массе КШВ, гидрофобизированного ПРИМ-1 в первые часы водонасыщения, в 2 раза ниже значения контрольного состава.

При более длительном нахождении в воде эффективность гидрофобизирующего действия сохраняется, гидрофобизированный состав за 80 суток экспонирования в воде насытил 5,2% воды, что ниже негидрофобизированного состава в 1,73 раза, а с комплексом – 3,5%, что ниже контрольного в 2,6 раза.

Позитивным фактором является то, что прочность на сжатие гидрофобизированных КШ составов как в начальные, так и в нормативные сроки испытания образцов выше значений контрольного состава. В отличие от стеаратов металлов, добавка не снижает прочности вяжущего даже при 5 %-ном содержании.

Полученные нами данные по гидрофобизации КШВ позволяют рекомендовать использование порошковых ПРИМ-1 и комплекса «ПРИМ-1+стеарат цинка» в эффективных добавках-гидрофобизаторах с длительным устойчивым эффектом гидрофобизации.

С экономической и экологической точки зрения этот гидрофобизатор выгоден тем, что путем решения проблемы консервирования жидкого топлива получен новый и эффективный гидрофобизатор щелочных бетонов, который по стоимости будет значительно ниже, чем стеараты металлов. Как показывают наши эксперименты по физико-техническим и гигрометрическим показателям, такие высокогидрофобные КШВ мало уступают по гидрофобности вяжущим, модифицированным готовыми торговыми стеаратами [2, 3, 4, 5]. Стоимость ПРИМ-1 при организации технологии его производства может быть в несколько раз меньше, чем товарных стеаратов металлов.

Научно-исследовательская работа по разработке эффективной гидрофобной добавки «ПРИМ-1» ведется при поддержке «Учреждение Научно-исследовательский институт строительной физики Российской Академии архитектуры и строительных наук» (Грант РААСН для молодых ученых и специалистов. Протокол №14 от 26 ноября 2009 года заседания Ученого совета Отделения строительных наук).

Литература

1. Калашников В.И., Нестеров В.Ю., Тростянский В.М. Отделочные стеновые глиношлаковые материалы. Композиционные строительные материалы. Теория и практика: Сборник научных трудов Международной научно-технической конференции. Пенза: ПДЗ, 2001. С. 128-130.
2. Калашников В.И., Мороз М.Н., Хвастунов В.Л., Нестеров В.Ю., Василик П.Г. Органические гидрофобизаторы в минеральношлаковых композиционных материалах из горных пород // Строительные материалы, № 4. М., 2005. С. 26-29.
3. Мороз М.Н., Калашников С.В. Повышение водостойкости глино- и карбонатношлаковых материалов металлоорганическими гидрофобизаторами. Градостроительство, реконструкция и инженерное обеспечение устойчивого развития городов Поволжья: сборник докладов всероссийской научно-практической конференции. Тольятти: ТГУ, 2004. С. 172-175.
4. Калашников В.И., Мороз М.Н., Нестеров В.Ю., Хвастунов В.Л., Василик П.Г. Минеральношлаковые вяжущие повышенной гидрофобности // Строительные материалы, № 4. М., 2005. С. 26-29.
5. Мороз М.Н. Влияние дозировки металлоорганического гидрофобизатора на водостойкость и прочность минеральношлаковых вяжущих. Новые энерго- и ресурсосберегающие наукоемкие технологии в производстве строительных материалов: сб. науч. трудов междунар. научно-технической конференции. Пенза: Приволжский Дом знаний, 2006. С. 185-189.
6. Калашников В.И., Мороз М.Н., Нестеров В.Ю., Хвастунов В.Л., Кузнецов Ю.С., Кудашов В.Я. Высокогидрофобный гравелитошлакопесчаный бетон. Известия ТулГУ. Серия «Строительные материалы, конструкции и сооружения». Тула: ТулГУ, 2006. Вып. 9. С. 108-115.

** Владимир Иванович Калашников, г. Пенза
Тел. раб.: +7(8412)92-95-05; эл. почта: mn.moroz80@gmail.com*