

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКТОВ УТИЛИЗАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОТХОДОВ В КАЧЕСТВЕ ГИДРОФОБИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК

Т.П. Косулина, О.С. Цокур, В.Ф. Черных

Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар

Наиболее рациональным направлением утилизации промышленных отходов является их использование при получении продукции строительного назначения, например бетонов. Для целенаправленного регулирования структуры и свойств цементных растворов и бетонов широко используют специальные высокоэффективные добавки-модификаторы к бетону для повышения прочности и стойкости. В работе предложено использовать в качестве гидрофобизирующих добавок продукт утилизации тяжелых нефтяных остатков – композиционный материал в виде мелкодисперсного порошка. Продукты утилизации, содержащие в своем составе гидрофобные восковые вещества и кремнеземсодержащие сорбенты, придают прочность и водостойкость цементному камню благодаря проявлению приобретенного свойства объемной гидрофобизации. При выдерживании образцов в растворе Na_2SO_4 подтверждены гидрофобизирующие свойства продуктов утилизации. Наилучшими показателями обладает бетон с добавкой продукта утилизации, полученного на основе обезвреживающей композиции CaO :ОФДП:отработанный силикагель.

Ключевые слова: тяжелые нефтяные остатки, утилизация, восковые вещества, гидрофобизирующие добавки, бетон

The Use of Products Disposal of Bottoms Residues as a Hydrophobic Additive

T.P. Kosulina, O.S. Tsokur, V.F. Chernykh

Kuban State Technological University, 350072 Krasnodar, Russia

The most rational direction of disposal of industrial waste is their use in obtaining products for construction purposes, such as concrete. For the purposeful regulation of the structure and properties of cement mortars and concretes, special highly effective additives-modifiers to concrete are widely used to increase strength and durability. In this paper, it was proposed to use the product disposal of bottoms residues as a hydrophobic additive – a composite material in the form of a fine powder. Disposal products, containing in their composition hydrophobic wax substances and silica-containing sorbents, give strength and water resistance to cement brick due to the manifestation of the acquired property of bulk hydrophobization. By keeping the samples in a solution of Na_2SO_4 , the hydrophobic properties of the disposal products were confirmed. Concrete with the addition of a disposal product, obtained on the basis of the decontamination composition CaO :SFDP:spent silica gel, has the best performance.

Keywords: bottoms residues, disposal, wax substances, hydrophobic additives, concrete

DOI: 10.18412/1816-0395-2019-04-36-40

Важнейший резерв ресурсосбережения в строительстве — это широкое использование вторичных материальных ресурсов, которыми являются отходы производства. Использование промышленных отходов обеспечивает производство богатым источником дешевого и часто уже подготовленного сырья, что приводит к экономии капитальных вложений, высвобож-

дению значительных площадей сельхозугодий и снижению степени загрязнений окружающей среды [1].

В современном строительстве бетон является одним из основных конструкционных материалов, объем производства которого постоянно возрастает. В настоящее время существует широкий выбор технологических приемов, позволяющих целенаправлен-

но регулировать структуру и свойства цементных растворов и бетонов. Перспективным в этом деле является широкое использование различных органических и неорганических соединений в качестве специальных высокоэффективных добавок-модификаторов для повышения прочности и стойкости бетона. Наилучшим способом повышения срока эксплуатации бетонных

конструкций является поверхностная гидрофобизация, при которой химический реагент сравнительно глубоко (на несколько миллиметров) проникает внутрь строительного материала. Наибольший эффект достигается при объемной гидрофобизации по сравнению с поверхностной. Однако при этом расход сравнительно дорогого гидрофобизатора возрастает практически на два порядка по сравнению с поверхностной гидрофобизацией. Поэтому объемную гидрофобизацию проводят для конструкций, которые эксплуатируются в агрессивных условиях [2].

Для повышения стойкости бетона используют специальные гидрофобизирующие добавки, содержащие, например, высшие жирные кислоты и их сложные эфиры с высокомолекулярными и многоатомными спиртами (жиры и воски), нафтеновые кислоты, высшие углеводороды. Наибольшее распространение получили кремнийорганические соединения (КОС) [2]. Применяемые добавки отличаются друг от друга происхождением и составом, но для всех них характерно наличие молекул с резко выраженным асимметрично-полярным строением. Такие молекулы представляют собой соединения дифильного характера, имеющие гидрофильную "головку" из одной или нескольких полярных групп типа $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{COOMe}$ и гидрофобный "хвост" из алифатической цепи, иногда включающей ароматическую группу. Гидрофобизирующие добавки повышают удобоукладываемость бетонных смесей, увеличивают их связность и нераслаиваемость. Кроме того, объемная гидрофобизация бетона добавками способствует снижению его водопоглощения в 1,5–2 раза по сравнению с бетоном без добавок.

В настоящей работе в качестве гидрофобизирующих добавок используются про-

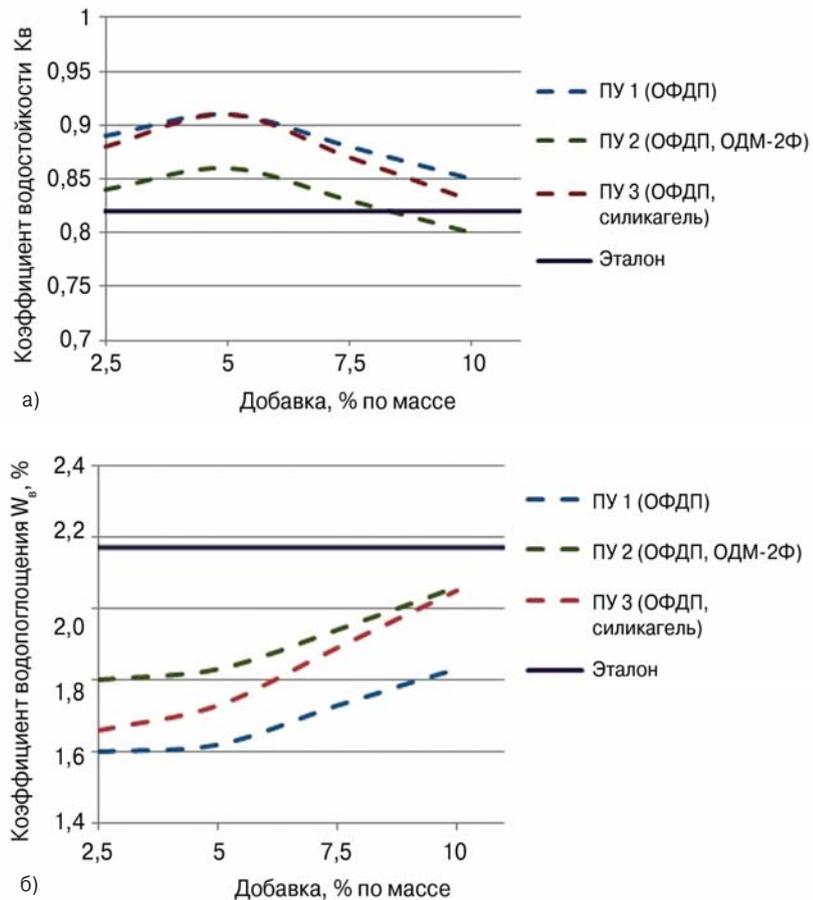


Рис. 1. Зависимость коэффициентов водостойкости (а) и водопоглощения (б) от содержания добавки в образцах бетона

Fig. 1. Dependence of water resistance (a) and water absorption coefficients (b) on the content of the additive in concrete samples

дукты утилизации нефтешлама (ПУ 1–ПУ 3) — композиционные материалы, представляющие собой мелкодисперсные порошки [1].

Добавки получены в результате совместной утилизации кремнеземсодержащих сорбентов отходов нефтегазовой отрасли: отработанных силикагелей при осушке природного газа, ОДМ-2Ф (опоки дробленные модифицированные) при очистке нефтесодержащих сточных вод и масложировой промышленности в процессе рафинирования растительного масла при смешении с оксидом кальция в процессе гашения с образованием композиционных материалов следующих составов:

- нефтешлам (НШ), обезжиренный и обогащенный восками отработанный фильтровальный диатомитовый порошок (ОФДП), силикаты и карбонаты кальция (ПУ 1);

- НШ, ОФДП, отработанный сорбент ОДМ-2Ф и силикаты и карбонаты кальция (ПУ 2);

- НШ, ОФДП, отработанный силикагель и силикаты и карбонаты кальция (ПУ 3).

Можно предположить, что добавка продукта утилизации НШ, в состав которого главным образом входят оксиды кремния, кальция и продукты их превращения, гидроксид кальция, закапсулированные углеводороды из нефтешлама и растительные восковые вещества, повысит срок эксплуатации бетонов. На основе гидрофобизаторов — отработанного фильтровального диатомитового порошка, обогащенного растительными восковыми веществами, можно получить бетонополимер с внутренней объемной пропиткой с меньшими затратами по сравнению с традиционно применяемыми материалами для этой цели.

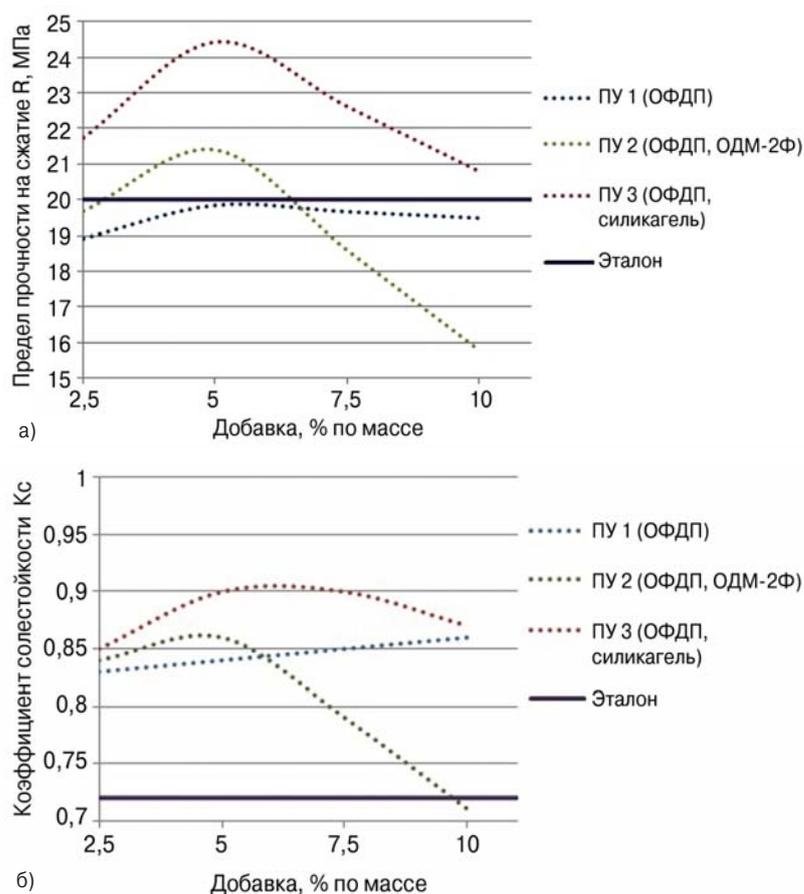


Рис. 2. Показатели образцов бетона в агрессивных средах:
 а – предел прочности на сжатие; б – коэффициент солестойкости
Fig. 2. Indicators of samples of concrete in corrosive environments:
 a – ultimate compressive strength; b – coefficient of salt resistance

Таблица 1. Рецептуры для получения бетона*
Table 1. Formulations for concrete *

Образцы бетонов	Масса компонентов, г	
	песок	цемент
1 (эталон)	1050	350
2,5 % (8,75 г)		
2	1041,25	350
3	1041,25	350
4	1041,25	350
5 % (17,5 г)		
5	1032,5	350
6	1032,5	350
7	1032,5	350
7,5 % (26,25 г)		
8	1023,75	350
9	1023,75	350
10	1023,75	350
10 % (35 г)		
11	1015	350
12	1015	350
13	1015	350

*Количество гидрофобизирующей добавки ПУ 1-ПУ 3 2,5 % (8,75 г); 5 % (17,5 г); 7,5 % (26,25 г) и 10 % (35 г).

Отработанный фильтровальный диатомитовый порошок образуется при многократных циклах регенерации фильтровального порошка на стадии рафинации при очистке растительного масла и представляют собой густую массу темно-бежевого цвета, состоящую из органической и минеральной части в соотношении 48:52. Восковые вещества в составе ОФДП составляют 38 %, что соответствует их количеству в интервале 15–45 %, опубликованному разработчиками [3].

Продукты утилизации ПУ 1–ПУ 3 вводили в мелкозернистый бетон в количестве 2,5; 5; 7,5 и 10 % массы цемента, т.е. 8,75; 17,5; 26,25 и 35 г (табл. 1).

Эталонный состав состоял из 350 г цемента, 1050 г песка и воды. В качестве примера использован мелкозернистый бетон при отношении В/Ц, равном 0,74. Введение крупного заполнителя не повлияет на срок эксплуатации и качество бетона, поскольку основное влияние различных внешних воздействий проявляется на цементном камне. В пересчете от массы цемента количество восковых веществ составляет 0,1–0,4 %. Изготовление опытных образцов проведено последовательным смешением компонентов: цемент, песок, добавка и вода. Для получения однородной массы 1/3 общей массы песка перемешивали в течение 1 мин с продуктом утилизации НШ. Далее добавляли остальной песок и перемешивали для равномерного распределения ПУ по всему объему песка. Затем добавляли цемент и перемешивали полученную сухую смесь. После внесения воды в цементную смесь раствор проверяли на подвижность. Если глубина погружения конуса "СтройЦНИ-Ла" меньше 3 см, то добавляли небольшое количество воды для достижения необходимой подвижности раствора [4]. Приготовленный раствор нормальной консистенции укладывали в формы для получения

образца-балочки, затем раствор бетона уплотняли на вибростолу в течение 3 мин. На следующий день образцы расформовывали и хранили 27 дней для последующих испытаний. Выдерживали образцы-балочки в ванне с водяным затвором для исключения испарения влаги. Для определения гидрофобизирующих свойств полученных образцов-балочек бетона их погружали в воду. Образцы взвешивали через каждые 24 ч до тех пор, пока результаты двух последовательных взвешиваний отличаются не более чем на 0,1 %. Физико-химические свойства определены по следующим показателям: пределу прочности на сжатие (R , МПа), коэффициенту водопоглощения (W_b), коэффициенту водостойкости (K_b , %) и средней плотности (ρ_s). Результаты испытаний представлены на рис. 1.

Анализ данных, представленных на рис. 1, позволяет сделать вывод, что при введении добавки ПУ увеличивается водостойкость бетонов по сравнению с эталоном при хранении образцов в воде. Коэффициент водопоглощения полученных образцов значительно меньше ($\Delta W_b = 0,1 \pm 0,6$ %), чем у эталона, что обусловлено содержанием восковых веществ. При увеличении количества добавки коэффициент водопоглощения увеличивается до 2 %, а водостойкости уменьшается до 0,8, поэтому оптимальным является введение добавки в количестве 5–7,5 % массы цемента.

С увеличением содержания добавок плотность образцов бетона снижается, так как количество песка уменьшается в связи с заменой на более легкие продукты утилизации с плотностью 550–690 кг/м³, содержащие органические вещества в НШ и растительные восковые вещества в ОФДП.

Срок службы бетонных изделий сильно зависит от той среды, в которой они находятся. Особенно опасна природная и техногенная вода, содер-

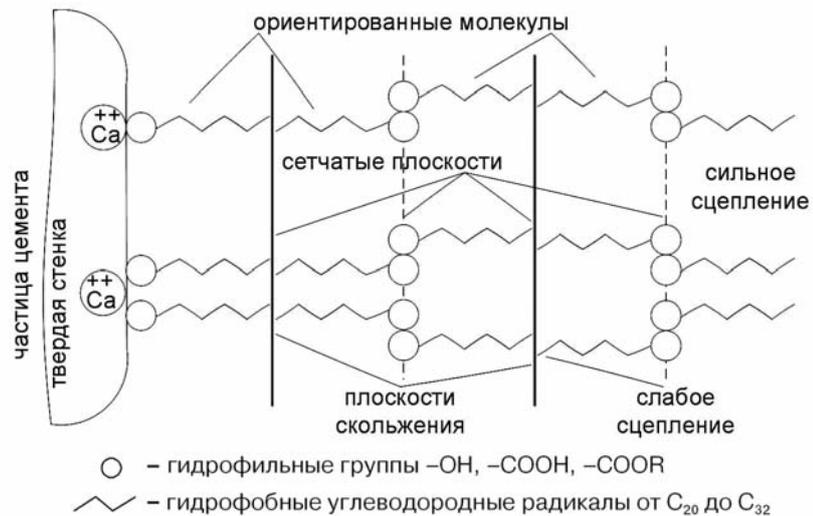


Рис. 3. "Слоистая" структура тонко ориентированных пленок

Fig. 3. "Layered" structure of thinly oriented films

жащая сульфаты. При взаимодействии сульфатов с минералами цементов образуется этрингит, который увеличивается в объеме и приводит к разрушению бетона [5].

Для проверки образцов бетона на стойкость в агрессивных средах их испытывали в 10 %-ном растворе Na₂SO₄ в воде. Испытания проводили на эталоне 1 и образцах 2–13 (табл. 2, рис. 2).

При выдерживании образцов в агрессивной среде подтверждаются гидрофобизирующие свойства ПУ в составе бетона. По значению предела прочно-

сти на сжатие образцы 6, 7, 10 с кремнеземсодержащими обработанными сорбентами с содержанием 5 % добавки становятся выше, чем эталон (см. табл. 2). В агрессивной среде для образцов 2–11, 13 значения коэффициента солестойкости (K_c) выше, а солепоглощения (W_c) ниже, чем для эталона. Таким образом, присутствие кремнезема наряду с диатомитом придает образцам бетона 2–11, 13 большую прочность и солестойкость при действии на них агрессивных факторов среды.

В основе механизма действия гидрофобизирующих доба-

Таблица 2. Свойства образцов, выдержанные в сульфате натрия
 Table 2. Properties of samples aged in sodium sulfate

Образцы бетонов	Масса образца, г		R, МПа			K _c	W _c , %	ρ, кг/м ³
	сухого	влажного	1	2	сред.			
1 (эталон)	500	520	20,4	19,6	20,0	0,72	4,00	2011,7
2	507	515	18,3	19,7	18,9	0,83	1,58	1982,4
3	495	505	19,5	19,9	19,7	0,84	2,02	2010,0
4	507	515	21,2	22,3	21,7	0,85	1,58	2023,5
5	489	500	20,5	19,2	19,8	0,84	2,25	1953,1
6	500	515	21,2	21,6	21,4	0,86	2,20	1972,7
7	501	510	24,5	24,4	24,4	0,90	1,80	2011,7
8	506	516	20,3	19,0	19,7	0,85	1,9	1953,1
9	509	517	18,8	18,0	18,6	0,79	2,1	1948,6
10	503	515	22,5	22,7	22,6	0,90	1,7	1958,6
11	491	500	20,2	18,9	19,5	0,86	1,83	1953,1
12	487	505	16,4	14,4	15,8	0,71	3,70	1924,5
13	490	500	20,5	21,1	20,8	0,87	2,04	1905,5

вок лежит возможность взаимодействия гидрофобизатора и других ингредиентов модификатора с неорганическими соединениями цемента при наличии в этих соединениях реакционноспособных групп [5]. Действие гидрофобизирующих веществ проявляется при наличии реакционноспособной группы и гидрофобного радикала — углеводов в составе нефтесодержащих отходов и растительных восковых веществ (рис. 3).

При этом возникает энергетически наиболее выгодное состояние системы: гидрофильные группы взаимодействуют с ионами, выделяющимися в процессе гидролиза минералов цемента, и хемосорбционно связываются с гидратированной поверхностью цемента, а гидрофобные углеводородные радикалы (цепи), обращенные к воде, вследствие взаимного отталкивания влияют на формирование цементного камня в бетоне. Молекулы поверхностно-активных веществ в тонкой поверхностной пленке располагаются между прямолинейными равностоящими плоскостями, образуя слоистую структуру (по данным М.И. Хигеровича). Ориентация чистых углеводов тем сильнее, чем длиннее углеводородная часть молекулы.

Ориентация полярных групп ограничивается одним только слоем, каждый последующий слой ориентируется под влиянием предыдущего. Возникает так называемая серия "листочков", образованных по толщине двумя молекулами, повернутыми друг к другу своими полярными концами. "Листочки" из ориентированных таким образом молекул способны легко скользить друг по другу, сопротивляясь деформациям во всех прочих направлениях. В таких условиях пластифицирующая способность и тиксотропные свойства гидрофобизированного цементного теста проявляются тем сильнее, чем более тощей и жесткой является данная система и чем причудливее развита поверхность заполнителей [5]. Такие вязкопластичные свойства цементной массы препятствуют процессам седиментации в бетонных смесях, что важно при транспортировании бетонных изделий.

Таким образом, для защиты бетонов от разрушения конструкций вследствие действия агрессивных сред и с целью ресурсосбережения при утилизации отходов нефтегазовой отрасли и масложиворой промышленности предложено применение продуктов утилизации НШ в ка-

честве гидрофобизирующей добавки в составе бетона. В ходе исследований отмечено, что ПУ, содержащие гидрофобные восковые вещества и кремнеземсодержащие сорбенты, придают прочность и водостойкость цементному камню за счет объемной гидрофобизации.

Определено, что при введении в бетоны (ПУ 1—ПУ 3) с обогащенными растительными восковыми веществами отработанного фильтровального диатомитового порошка гидрофобные свойства проявляются в большей степени в водной и агрессивной средах по сравнению с эталоном.

Установлена возможность экологически безопасного использования (ПУ 1—ПУ 3) в качестве добавок, что позволит улучшить качество бетонных конструкций гидротехнического назначения, а также утилизировать нефтесодержащие отходы и тем самым обеспечить рациональное использование природных ресурсов. Поскольку стоимость продуктов утилизации несравненно ниже стоимости кремнийорганических соединений, появляется возможность объемной гидрофобизации бетонных изделий, которая имеет явные преимущества по сравнению с поверхностной защитой.

Литература

1. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности. Ростов нД, Феникс, 2007. 369 с.
2. Шилова М.В. Кремнийорганические гидрофобизаторы — эффективная защита строительных материалов и конструкций. Строительные материалы. 2003. № 12. С. 40—41.
3. Токарев В.Д., Токарев П.В. Способ очистки растительных масел от восков. Пат. 2261896 РФ. №2004119377/13; опубл. 10.10.2005, заявл. 28.06.2004. Бюл. №28 4 с.
4. Попов К.Н., Каддо М.Б. Строительные материалы и изделия: Учеб. М., Высш. школа, 2001. 367 с.
5. Соловьев В.И. Бетоны с гидрофобизирующими добавками. Алма-Ата, Наука, 1990. 112 с.

References

1. Dvorkin L.I., Dvorkin O.L. Stroitel'nye materialy iz otkhodov promyshlennosti. Rostov nD, Feniks, 2007. 369 s.
2. Shilova M.V. Kremniorganicheskie gidrofobizatory — effektivnaya zashchita stroitel'nykh materialov i konstruktсии. Stroitel'nye materialy. 2003. № 12. S. 40—41.
3. Tokarev V.D., Tokarev P.V. Sposob ochistki rastitel'nykh masel ot voskov. Pat. 2261896 RF. №2004119377/13; opubl. 10.10.2005, zayavl. 28.06.2004. Bul. №28 4 s.
4. Popov K.N., Kaddo M.B. Stroitel'nye materialy i izdeliya: Ucheb. M., Vyssh. shkola, 2001. 367 s.
5. Solov'ev V.I. Betony s gidrofobiziruyushchimi dobavkami. Alma-Ata, Nauka, 1990. 112 s.

Т.П. Косулина – д-р хим. наук, профессор, Кубанский государственный технологический университет, 350072 Россия, г. Краснодар, ул. Московская 2, e-mail: kosulina@rambler.ru • О.С. Цокур – канд. техн. наук, e-mail: landych_14@mail.ru • В.Ф. Черных – канд. техн. наук, зав. кафедрой, e-mail: chernyh37@mail.ru
 T.P. Kosulina – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Kuban State Technological University, 350072 Russia, Krasnodar, Moskovskaya Str. 2, e-mail: kosulina@rambler.ru • O.S. Tsokur – Cand. Sci. (Sci.), e-mail: landych_14@mail.ru • V.F. Chernykh – Cand. Sci. (Eng.), Head of Department, e-mail: chernyh37@mail.ru