

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 541.183, 544.576; 543.54

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-63-72>

Поступила в редакцию 24.01.2023

Received 24.01.2023

О. В. Лукша, Н. Х. Белоус, С. П. Родцевич, В. М. Чернецкая*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь***ГИДРОФОБИЗАЦИЯ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ
ОТРАБОТАННЫМИ ФИЛЬТРУЮЩИМИ И ОТБЕЛЬНЫМИ ПОРОШКАМИ**

Аннотация. Представлены результаты изучения химического и фазового состава отходов масложирового производства – отработанных фильтрующих и отбельных порошков. Установлено, что кристаллическая фаза порошков представлена преимущественно диоксидом кремния, а также оксидами алюминия, железа и титана, алюмосиликатами натрия и калия. Органическая часть отработанных фильтрующих порошков состоит из восков, а в фазе отбельного порошка присутствуют жиры и свободные жирные кислоты с непредельными связями. Концентрация водорастворимых органических соединений в фильтрующих порошках не превышает 30 мг/дм³, а в отработанном отбельном порошке достигает 700–900 мг/дм³, что объясняет снижение поверхностного натяжения на границе раствор–воздух в его присутствии и способствует повышению эффективности его гидрофобизирующего действия в портландцементных системах. Анализ результатов исследования процесса твердения, прочностных, гидрофизических и коррозионных свойств мелкозернистых портландцементных бетонов подтвердил максимальный эффект увеличения осадки конуса и подвижности, обусловленный воздухововлечением портландцементных растворов и их насыщением микропузырьками воздуха при введении отбельного порошка. При этом в присутствии отработанных фильтрующих порошков дополнительного воздухововлечения, а следовательно, и пластификации не отмечается. В результате формирования защитного слоя в портландцементных бетонах наблюдается затруднение доступа молекул воды к твердой фазе, что приводит к существенному улучшению гидрофизических свойств. Наблюдается снижение водопоглощения на 45–54 %, солепоглощения – в среднем на 55 %, как следствие, фиксируется рост коэффициента солестойкости материалов. Максимальный эффект снижения солевой коррозии и повышения коэффициента солестойкости материалов обусловлен особенностями капиллярно-пористой структуры бетонов в присутствии отбельного порошка, кинетикой диффузии в них солевых растворов, снижением капиллярного всасывания и кристаллизационного давления солей в порах материала.

Ключевые слова: мелкозернистые портландцементные бетоны, масложировые отходы, отбельные и фильтрующие порошки, гидрофобизирующие добавки, прочность при сжатии, водопоглощение, коэффициент размягчения, солепоглощение, коэффициент солестойкости

Для цитирования. Гидрофобизация мелкозернистых портландцементных бетонов отработанными фильтрующими и отбельными порошками / О. В. Лукша [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2024. – Т. 60, № 1. – С. 63–72. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-63-72>

O. V. Luksha, N. Ch. Belous, S. P. Rodtsevich, V. M. Chernetskaya*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus», Minsk, Belarus***HYDROPHOBIZATION OF FINE-GRAINED PORTLAND CEMENT
CONCRETE WITH SPENT FILTERING AND BLEACHING POWDERS**

Abstract. The results of studying the chemical and phase composition of oil and fat production wastes - used filtering and bleaching powders are presented. It has been established that the crystalline phase of the powders is represented mainly by silicon dioxide, as well as aluminum, iron and titanium oxides, sodium and potassium aluminosilicates. The organic part of the spent filtering powders consists of waxes, while the bleaching powder phase contains fats and free fatty acids with unsaturated bonds. The concentration of water-soluble organic compounds in filtering powders does not exceed 30 mg/dm³, and in spent bleaching powder reaches 700–900 mg/dm³, which explains the decrease in surface tension at the solution-air interface in its presence and contributes to an increase in the effectiveness of its hydrophobic action in Portland cement systems. Analysis of the results of the study of the hardening process, strength, hydrophysical and corrosion properties of fine-grained Portland cement concretes confirmed the maximum effect of increasing the draft of the cone and mobility, due to the air entrainment of Portland cement mortars and their saturation with air microbubbles when bleaching powder is introduced. At the same time, in the presence of spent filtering powders, additional air entrainment, and, consequently, plasticization, is not observed. As a result of the formation of a protective layer in Portland cement concrete, there is difficulty in the access of water molecules to the solid phase, which leads to a significant improvement in hydrophysical properties. There is a decrease in water absorption by 45–54 %, salt absorption – by an average of 55 %, as a result, an increase in the coefficient of salt resistance of materials is recorded. The maximum effect of reducing salt corrosion and increasing the salt resistance coefficient of materials is due to the peculiarities of the capillary-porous structure of concrete in the presence of bleaching powder, the kinetics of diffusion of salt solutions in them, and the decrease in capillary suction and crystallization pressure of salts in the pores of the material.

Key words: Portland cement fine-grained concrete, fat-and-oil waste, bleaching and filtering powders, hydrophobic additives, compressive strength, water absorption, softening coefficient, salt absorption, salt resistance coefficient

For citation. Luksha O. V., Belous N. Ch., Rodtsevich S. P., Chernetskaya V. M. Hydro-phobization of fine-grained portland cement concrete with spent filtering and bleaching powders. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2024, vol. 60, no. 1, pp. 63–72 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-63-72>

Введение. Мелкозернистые портландцементные бетоны (МПЦБ) являются капиллярно-пористыми гидрофильными материалами, способными к абсорбции большого количества воды. В условиях циклического попеременного замораживания и оттаивания это приводит к нарушению структурных связей, увеличению пористости и, как следствие, снижению долговечности материала. Регулирование межфазных процессов на границе раздела минеральный материал–вода (материал–водносолевой раствор) и формирование портландцементных структур пониженной водопроницаемости и повышенной коррозионной стойкости [1, 2] осуществляют путем их модификации гидрофобизирующими добавками, применяя поверхностный либо объемный способ гидрофобизации. В результате поверхностной обработки блокируется проникновение влаги внутрь МПЦБ, при этом их пористая структура почти не модифицируется вследствие невысокой степени проникновения. В процессе объемного модифицирования добавки вводят непосредственно в растворные смеси, что в значительной степени повышает эффект гидрофобизации и представляет особый интерес для сооружений, эксплуатирующихся в жестких условиях: в морской воде или агрессивных солевых средах [1–3]. Недостатком применения объемной гидрофобизации является существенный рост расхода реагентов-гидрофобизаторов и удорожание материала в целом. В связи с вышеизложенным актуальным и перспективным направлением можно назвать поиск доступных и дешевых гидрофобизаторов для портландцементных бетонов.

Рафинация и винтеризация растительных масел сопровождается образованием многотоннажных отходов – отработанных отбельных глин и фильтровальных порошков. Спецификой их применения в портландцементных системах может являться присутствие активных гидрофобизирующих компонентов (молекул ассиметрично-полярного строения – соединений с гидрофильными полярными группами и гидрофобной углеводородной алифатической цепью) в водорастворимом состоянии, что позволит исключить необходимость их эмульгирования перед введением в воду затворения.

Цель работы – оценка эффективности гидрофобизирующего действия отработанных фильтрующих и отбельных порошков для мелкозернистых портландцементных бетонов, оптимизация компонентного состава цементного теста и технологических режимов введения порошков.

Объекты и методы исследования. В качестве гидрофобизирующих добавок использовали отработанный отбельный порошок после адсорбционной очистки масла (образец 1), отработанные фильтрующие порошки: кизельгур (образец 2) и фильтроперлит после винтеризации масла (образец 3), предоставленные ОАО «Минский маргариновый завод».

Суммарное содержание органической фазы в отходах определяли гравиметрическим методом после экстракционного отделения с использованием хлороформа, соотношение масложировой отход / экстрагент составляло 1 : 10.

Поверхностное натяжение водных экстрактов отработанных материалов определено полу-статическим методом отрыва кольца (метод Дю Нуи). Измерения проводили с использованием прибора «Процессор-тензиометр К100 МК2» фирмы Krüss (Германия) в автоматическом режиме с точностью $\pm 0,3$ мН/м. Расчет осуществлялся с использованием программного обеспечения LabDesk™ (Krüss, Германия). В качестве инструмента измерения применяли стандартное платиновое кольцо. Суть метода заключалась в определении максимальной силы F_{max} при отрыве кольца от поверхности смачивающей его жидкости. Величина поверхностного натяжения рассчитывалась по формуле:

$$\sigma = \sigma^* K = \frac{F_{max}}{2\pi(R+r)} K,$$

где σ – величина поверхностного натяжения жидкости, мН/м; σ^* – измеренная величина поверхностного натяжения жидкости, мН/м; F_{max} – максимальная сила, мН; R – радиус кольца, м; r – радиус сечения проволоки, м; K – коэффициент коррекции Харкинса – Джордана. При расчетах использовали программное обеспечение LabDesk™ (Krüss, Германия).

ИК-спектры образцов получены на спектрометре с Фурье-преобразованием TENZOR 27 фирмы Bruker в диапазоне частот $350\text{--}4\,000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} . Образцы запрессовывали в таблетку с KBr.

Потерю массы образцов после прогрева определяли методом дифференциального термogrавиметрического анализа (ДТГ) с использованием синхронного термического анализа NETZSCH STA 409 PC/PG. Нагрев осуществляли до температуры 500 °C со скоростью $2,5\text{ град/мин}$.

Методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker (Германия) и базы данных рентгенографических порошковых стандартов JCPDS PDF2 установлено, что неорганическая составляющая порошков представлена преимущественно диоксидом кремния ($92\text{--}94\%$) в виде кварца (образец 1) и кристобалита (образцы 2 и 3). Идентифицированы также кристаллические фазы оксида алюминия ($2,7\text{--}3,2\%$), алюмосиликатов натрия ($1,1\text{--}1,2\%$) и калия ($0,8\text{--}1,2\%$), оксидов железа (III) ($1,0\text{--}1,4\%$) и титана (до $1,4\%$) (рис. 1).

Образцы МПЦБ получены смешением портландцемента М 400 Д0 (ОАО «Красносельскстройматериалы», г. Красносельск, Республика Беларусь; начало схватывания – 120 мин, конец схватывания – 225 мин, нормальная плотность цементного теста – $25,5\%$, плотность зерен – $3\,200\text{ кг/м}^3$, удельная поверхность – $300\text{ м}^2/\text{кг}$) и песка 1-го класса фракции $0,16\text{--}3\text{ мм}$, высушенного до постоянной массы (карьер «Крапужино», Логойский район, Минская область; модуль крупности – $2,2$, средняя плотность – $2\,650\text{ кг/м}^3$, плотность в виброуплотненном состоянии – $1\,746\text{ кг/м}^3$, удельная поверхность – $8,9\text{ м}^2/\text{кг}$, водопоглощение – $0,66\%$). Массовое соотношение компонентов составляло $1 : 1,5$, водоцементное отношение (В/Ц) варьировали от $0,38$ до $0,6$, время перемешивания – от 5 до 15 мин. Цементно-песчаные смеси (ЦПС) затворяли водой, в которую вводили отработанные порошки. Допустимая дозировка порошков в ЦПС предварительно определена по признакам отсутствия водоотделения. Параллельно были получены ЦПС контрольного состава

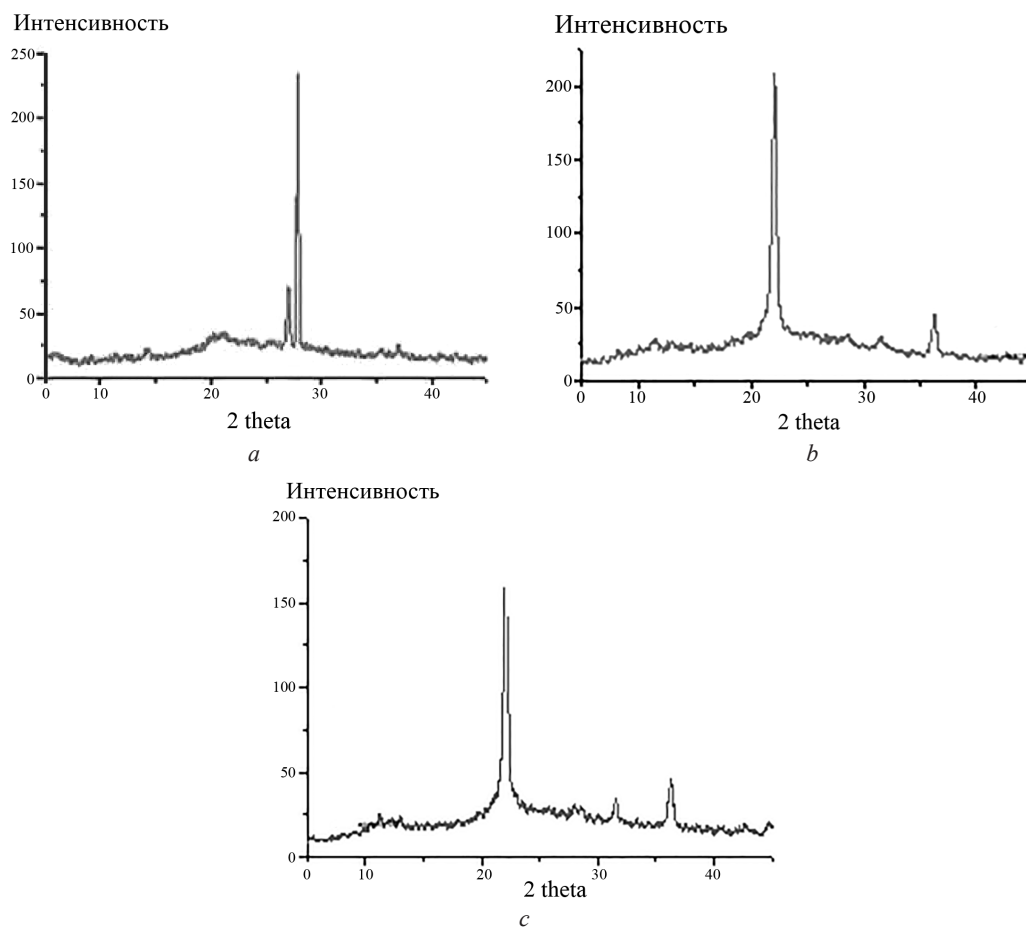


Рис. 1. Дифрактограммы образцов 1 (a), 2 (b), 3 (c)

Fig.1. Diffractograms of samples 1 (a), 2 (b), 3 (c)

(без добавок). Образцы МПЦБ размером $2 \times 2 \times 2$ см отверждены при нормальных температурно-влажностных условиях ($T = 20 \pm 2$ °С, относительная влажность воздуха – 80–90 %).

Подвижность по осадке (ОК) и расплыву (Р) мини-конуса с диаметрами $d = 5,5$ см, $D = 7,5$ см и высотой $H = 11$ см определяли по СТБ 1545-2005 (СТБ 1545-2005. Смеси бетонные. Методы испытаний) сразу после затворения и перемешивания ЦПС, погрешность определения составляла $\pm 2,5$ %.

Плотность (ρ) ЦПС и степень воздухововлечения (В) вычисляли по сопоставлению их массы и объема, а также расчетной и фактической объемной массы с учетом удельной массы составляющих [4].

Кинетику набора прочности при сжатии бетонов ($\sigma_{сж}$) по ГОСТ 10180-2012 (ГОСТ 10180-2012 Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам) изучали в процессе их твердения в течение 3, 7, 28, 180 суток. Плотность (D) МПЦБ определена по ГОСТ 12730.1-78 (ГОСТ 12730.1-78 Бетоны. Методы определения плотности).

Исследования гидрофизических и коррозионных свойств проводили по оценке водопоглощения по массе (V_m , %) МПЦБ по ГОСТ 12730.3 (ГОСТ 12730.3-78. Бетоны. Методы определения водопоглощения), солепоглощения (C_m , %), водо- и солестойкости по коэффициентам размягчения (K_p) и солестойкости (K_c) [5].

Показатель V_m рассчитывали по формуле:

$$V_m = \frac{G_1 - G}{G},$$

где G – масса высушенных при (105 ± 5) °С образцов, г, G_1 – масса образцов после водонасыщения до постоянной массы, г (погрешность определения $\pm 2,5$ %).

Определение солепоглощения (C_m , %) проводили по методике [6].

Коэффициент размягчения (K_p) МПЦБ высчитывали по формуле:

$$K_p = \frac{\sigma_{сж.в}}{\sigma_{сж}},$$

где $\sigma_{сж.в}$, МПа – прочность при сжатии водонасыщенного образца в течение 3, 7, 28 суток, $\sigma_{сж}$, МПа – прочность при сжатии сухого образца.

Коэффициент солестойкости (K_c) рассчитывали по формуле:

$$K_c = \frac{\sigma_{сж.с}}{\sigma_{сж.в}},$$

где $\sigma_{сж.с}$, МПа – прочность при сжатии соленасыщенного образца (в 10%-м растворе сульфата натрия); $\sigma_{сж.в}$, МПа – прочность при сжатии водонасыщенного образца (погрешность определения коэффициентов размягчения и солестойкости составляла $\pm 3,5$ %) [7].

Результаты и их обсуждение. Проведен химический анализ водорастворимой и экстрагированной хлороформом органической составляющей исследуемых масложировых отходов (табл. 1).

Таблица 1. Физико-химические свойства образцов масложировых отходов

Table 1. Physicochemical properties of original oil

Наименование показателя	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Суммарное содержание органической фазы, %	30,9	47,4	57,3
Содержание водорастворимых соединений, %	15,81	2,94	–
Поверхностное натяжение водного экстракта, мН/м	27,82	45,95	45,46
Содержание в водном экстракте натриевой соли олеиновой кислоты, мг/дм ³	700–950	20–30	20–30

Установлено, что отработанная отбельная земля после адсорбционной очистки масла (образец 1) характеризуется наименьшим содержанием органической фазы (30,9 %), при этом она содержит до 15,81 % водорастворимых соединений. Отработанный кизельгур после винтериза-

ции масла (образец 2) занимает промежуточное положение по содержанию органической фазы, а количество водорастворимых соединений в нем составляет лишь 2,94 %. Максимальное количество органической фазы (57,3 %) содержится в отработанном фильтроперлите после винтеризации масла (образец 3), при этом водорастворимые соединения в нем отсутствуют. Наличие водорастворимых соединений в составе органической фазы образца 1 в значительной степени может облегчить процесс его введения в МПЦБ на стадии затворения ЦПС.

По способности снижать поверхностное натяжение на границе раздела водный экстракт–воздух исследуемые образцы располагаются в ряду: образец 1 (27,8 мН/м) > образец 3 (45,46 мН/м) > образец 2 (45,95 мН/м). Высокая поверхностная активность водного экстракта образца 1 обусловлена присутствием натриевых солей карбоновых кислот, которые, являясь поверхностно-активными веществами, концентрируются на поверхности раздела термодинамических фаз, тем самым снижая поверхностное натяжение. Принимая во внимание, что основным компонентом растительного масла является олеиновая кислота [8, 9], для определения содержания ее солей в водных экстрактах была использована изотерма поверхностного натяжения водного раствора натриевой соли олеиновой кислоты. Сопоставление значений поверхностного натяжения водных экстрактов образцов 1–3 с экспериментальной кривой $\sigma = f(C)$ (рис. 2) позволило установить, что содержание натриевых солей олеиновой кислоты в образце 1 достигает 700–900 мг/дм³, а в образцах 2 и 3 не превышает 30 мг/дм³.

Поверхностная активность водных экстрактов и реакционная способность молекул натриевых солей при хемосорбции позволяет обеспечивать пластификацию бетонных смесей, облегчая равномерность распределения водорастворимого компонента на клинкерных минералах МПЦБ и продуктах их гидратации.

Полученные данные согласуются с результатами ИК-спектроскопических исследований водорастворимой составляющей образца 1. В области 1 590–1 510 см⁻¹ наблюдается пик антисимметричных колебаний карбоксильной группы (1 561,97 см⁻¹) (рис. 3).

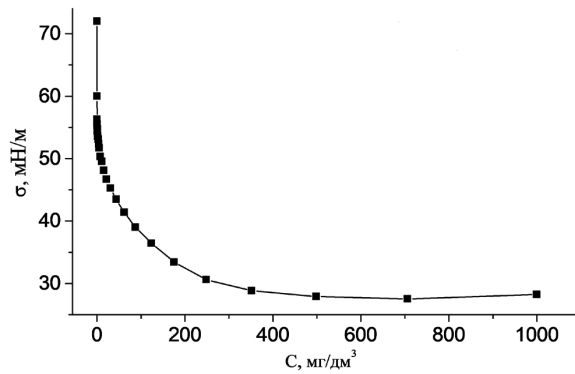


Рис. 2. Изотерма поверхностного натяжения водного раствора натриевой соли олеиновой кислоты

Fig. 2. Surface tension isotherm of an aqueous solution of the sodium salt of oleic acid

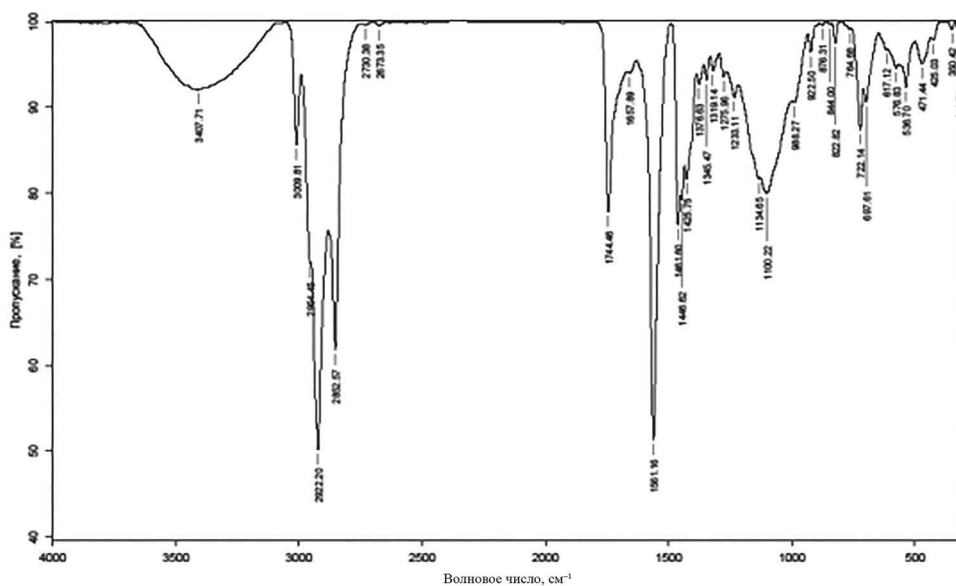


Рис. 3. ИК-спектр поглощения водного экстракта образца 1

Fig. 3. IR-spectrum of aqueous extract of sample 1

С использованием метода ДТГ проведен анализ тепловых эффектов, сопровождающих поведение органической части масложировых отходов при нагреве.

Установлено, что первый экзотермический максимум разложения органической составляющей образца 1 регистрировался при температуре 169,8 °С (рис. 4, *a*), в то время как эффекты разложения образцов 2 и 3 смещены в область более высоких температур – 229,1 и 323,2 °С соответственно (рис. 4, *b*, *c*). Этот факт свидетельствует о присутствии в образцах 2 и 3 устойчивых к термоокислительной деструкции органических соединений, преимущественно восков, а в фазе образца 1 – жиров и свободных жирных кислот с непередельными связями, характеризующихся невысокой стабильностью к термоокислительной деструкции [10].

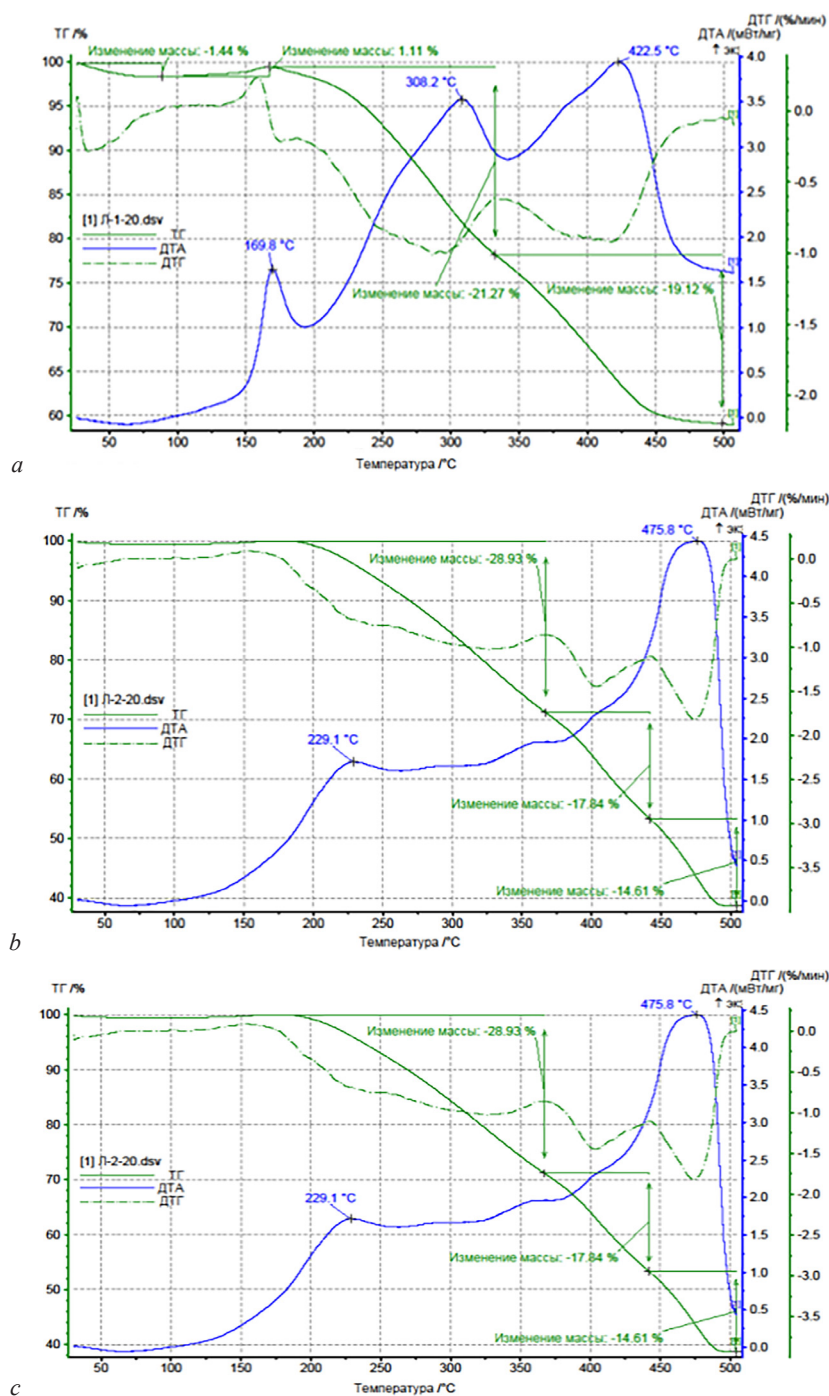


Рис. 4. Кривые ТГ, ДТА и ДТГ образцов 1 (*a*), 2 (*b*), 3 (*c*)
 Fig. 4. TG, DTA and DTG curves of samples 1 (*a*), 2 (*b*), 3 (*c*)

Принимая во внимание способность водорастворимых натриевых солей непредельных жирных кислот формировать в пересыщенных гидроксидом кальция портландцементных системах гидрофобные защитные оболочки с водоотталкивающими свойствами [1, 2], можно предположить, что наиболее перспективным гидрофобизатором МПЦБ может являться образец 1.

На основании проведенных ранее исследований [11] было установлено, что последствием применения гидрофобизаторов в цементно-песчаных системах является дополнительное воздухововлечение в процессе их приготовления и, как следствие, возможное образование дефектных пористых структур с низкими прочностными показателями. В связи с этим при анализе эффективности гидрофобизирующего действия фильтрующих и отбельных порошков основной акцент в работе сделан на оценку воздухововлечения систем и их свойств. В табл. 2 приведены результаты исследования свойств образцов МПЦБ, модифицированных фильтрующими и отбельными порошками, и немодифицированных, бездобавочных (К).

Показано, что по своим характеристикам составы, не содержащие фильтрующие и отбельные порошки, полученные при В/Ц 0,38–0,39, являются почти идентичными, а их свойства почти не зависят от времени перемешивания. Так, ОК при 5 и 15 мин перемешивания составляет 0,4 и 0,5 см, Р – 8,7 и 8,6 см, В – 7,2 и 7,0 % соответственно. ρ растворов составляет 2,2 г/см³, D отвержденного материала – 2,1 г/см³. Для МПЦБ основной рост значения $\sigma_{сж.}$ при твердении фиксируется до 28 суток и незначительно изменяется через 180 суток ($\sigma_{сж.} = 12,6–15,3$ МПа). Показатели V_m и C_m составляют 7,4–8,8 и 8,7–11 % соответственно, а K_p и K_c образцов не превышают 0,9–1,1.

Введение фильтрующих и отбельных порошков на стадии затворения приводит к росту подвижности ЦПС, представленной величинами ОК и Р, причем максимальный эффект наблюдается при введении отбельной земли (образец 1) в количестве 6,7 %. Об этом свидетельствует увеличение ОК с 0,5 до 5,5 см и Р – с 8,7 до 15 см, что является последствием повышения воздухововлечения ЦПС до 8,5–10 % и насыщения раствора микропузырьками воздуха, образующими смазочный слой воздушной эмульсии и раздвигающими контакты между зернами заполнителя. Однако важно отметить, что негативных последствий получения составов в виде расслоения и водоотделения в растворных смесях при этом не наблюдалось. При введении в строительные растворы отработанных фильтрующих порошков дополнительного воздухововлечения и пластификации не отмечено.

Повышенная удельная поверхность отбельного порошка (50–75 м²/г) является причиной существенного увеличения В/Ц составов до 0,5–0,6, в то время как фильтрующие порошки, характеризующиеся в 2 раза меньшей удельной поверхностью по сравнению с отбельным порошком, даже при содержании 6,7 % не требуют повышения В/Ц выше 0,42–0,44. Это является одной из причин снижения ρ и D в МПЦБ с образцом 1 до 1,7–1,8 г/см³, в то время как в МПЦБ с образцами 2 и 3 ρ не опускается ниже 1,97 г/см³, а D – 1,90–1,95 г/см³. Следует заметить, что для гидрофобизированных систем менее применима жесткая зависимость их плотности и прочности от содержания воды затворения, при этом гидрофобизаторы чаще проявляют большую эффективность в ЦПС высокой степени укладываемости [8].

Установлено, что варьирование продолжительности перемешивания систем, модифицированных 6,7 % отбельного порошка, оказывает влияние на конечные свойства МПЦБ: при уменьшении времени перемешивания растворов до 5 мин и их высоком В/Ц (0,5–0,6) происходит снижение воздухововлечения на ~10 %, что сопровождается уменьшением ОК и Р на ~27 % и повышением плотности на 3–5 %. Интересно, что применение более длительного перемешивания смесей при содержании 3,4 % добавки и низком В/Ц (0,41–0,42) приводит к формированию более однородной структуры и выравниванию размеров пор, что находит отражение в большей плотности и более высоких прочностных характеристиках отвержденных МПЦБ.

Согласно результатам ИК-спектроскопических исследований водорастворимой составляющей образца 1 (см. рис. 3) идентифицированы натриевые соли олеиновой кислоты, которые, являясь поверхностно-активными веществами, способны адсорбироваться на гидратных новообразованиях, повышая термодинамическую устойчивость пузырьков воздуха на частицах гидратированного цемента и уменьшая их тенденцию к слипанию. Изменение удельной поверхности твердой фазы вследствие модифицирования масложировыми отходами, в особенности содержащими поверхностно-активные компоненты, вносит дополнительный вклад в снижение плотности растворных смесей и МПЦБ.

Таблица 2. Свойства МПЦБ, модифицированных фильтрующими и отбеливающими порошками

Table 2. Properties of MPCB modified with filtering and bleaching powders

Состав	Время перемешивания ЦПС, мин	Содержание масложирового отхода, %	В/Ц	ОК, см	Р, см	В, %	ρ, г/см ³	D ₅₀ , г/см ³	σ _{сж} , МПа, сут			В _{нр} , %			σ _{сж,нр} , МПа/К _р , сут			С _{нр} , %		σ _{сж,с} (МПа)/К _с , сут		
									3	7	28	180	3	7	28	3	7	28	3	7	28	3
К	15	–	0,39	0,5	8,7	7,2	2,2	2,1	12,6	12,8	14,5	15,3	7,4	8,0	8,7	12,3/0,98	12,9/1,00	15/1,00	9,1	10	12,3/1,00	15/1,00
К	5	–	0,38	0,4	8,6	7,0	2,2	2,1	14,5	14,8	15,0	15,2	7,5	7,8	8,8	12,4/0,9	14,7/1,00	15,0/1,00	8,7	11	13,6/1,1	16,6/1,1
МПЦБ с образцом 1	15	6,7	0,5	5,5	15	10,0	1,8	1,7	8,0	10	11,0	11,0	6,0	6,5	6,9	7,5/0,9	9/0,9	11/1,00	6,5	7,2	9,8/1,3	14/1,3
	5	6,7	0,6	4,0	11	8,5	1,85	1,8	8,5	11,6	12,0	13,2	5,0	5,4	5,9	7,8/0,9	10,4/0,9	12,6/1,05	5,7	6,7	10/1,3	16,4/1,3
	15	3,4	0,41	3,0	10,5	7,6	2,05	1,95	11,2	14,0	17,2	17,5	3,4	4,2	4,6	11,4/1,00	15,2/1,10	18,2/1,1	6,1	6,2	12,5/1,2	19/1,3
МПЦБ с образцом 2	5	3,4	0,42	1,0	9,5	7,4	1,9	1,86	10,0	14,0	15,3	16,4	4,0	4,6	5,2	9,0/0,9	12,7/0,9	13,8/0,9	4,8	6,3	11/1,2	17,9/1,3
	15	6,7	0,44	0,7	8,0	7,3	2,0	1,90	10,5	12,0	14,5	15,0	5,6	6,0	6,5	10,5/1,00	12,4/1,03	15,3/1,1	6,8	8,1	11,6/1,1	16,8/1,1
	5	3,4	0,41	1,0	7,5	7,6	1,97	1,94	9,5	12,0	13,0	14,7	5,2	5,5	5,7	8,6/0,9	12/1,00	12/0,9	5,6	6,5	11/1,3	15,0/1,3
МПЦБ с образцом 3	15	6,7	0,42	1,0	7,8	7,3	2,0	1,95	10,1	10,5	13,0	14,3	5,6	5,9	6,3	10,3/1,00	10,3/0,98	12,9/0,99	5,7	6,6	11,1/1,1	12,5/1,0
	5	3,4	0,41	1,0	7,8	7,2	2,05	1,97	9,1	11,0	13,5	14,0	6,3	6,5	6,9	10,3/1,1	11,5/1,00	13,7/1,00	6,7	7,4	11,3/1,1	14,5/1,1

При анализе значений $\sigma_{сж}$ (см. табл. 2) установлено, что общей тенденцией при введении фильтрующих и отбельных порошков является замедление процесса твердения песчано-цементных систем по сравнению с контрольными образцами. Рост интенсивности набора прочности для всех модифицированных добавками МПЦБ фиксируется после 28 суток твердения в воздушно-влажных условиях. Так, для образцов 1 и 3 максимальное увеличение $\Delta\sigma_{сж}$ бетонов, содержащих 3,4 % порошков, достигает 53 и 38 % соответственно, для образца 2 оно не зависит от концентрации кизельгура и составляет $\sim 37\%$. Уменьшение величины $\Delta\sigma_{сж}$ при повышении концентрации образцов 1 и 3 до 6,7 %, по всей видимости, может быть обусловлено адсорбционным насыщением, ростом толщины и степени покрытия поверхности цемента и новообразований защитными гидрофобными пленками «сетчатого строения» с очагами гидрофильного характера [1, 2]. По способности повышать показатель $\sigma_{сж}$ в течение 180 суток твердения образцы могут быть расположены в следующий ряд: образец 1 (3,4 %) ($\Delta\sigma_{сж} = 64,71\%$) > образец 1 (6,7 %) ($\Delta\sigma_{сж} = 55,29\%$) > образец 2 (3,4 %) ($\Delta\sigma_{сж} = 54,73\%$) > образец 3 (3,4 %) ($\Delta\sigma_{сж} = 53,85\%$) > образец 2 (6,7 %) ($\Delta\sigma_{сж} = 42,85\%$) > образец 3 (6,7 %) ($\Delta\sigma_{сж} = 41,58\%$).

В модифицированных бетонах с формируемым защитным слоем затруднен доступ молекул воды к твердой фазе, для них характерно существенное улучшение гидрофизических свойств. Для таких материалов в результате снижения объема открытой пористости наблюдается уменьшение V_m на 45–54 %, S_m – в среднем на 55 %, как следствие, фиксируется значительный рост K_c , который равен 1,3. Как для бездобавочных, так и для гидрофобизированных составов при экспозиции в воде наблюдается продолжение гидратационного процесса, а после хранения последних в растворах солей к нему добавляется эффект коагуляции крупных капиллярных пор кристаллами соли, способствующий росту прочности бетонов. Особенности капиллярно-пористой структуры модифицированных бетонов, кинетика диффузии в них солевых растворов, а также снижение капиллярного всасывания обеспечивают уменьшение интенсивности их солевой коррозии. Максимальный эффект повышения устойчивости к солевой коррозии наблюдается для бетона, содержащего образец 1. Существенную роль в повышении его устойчивости к солям выполняет небольшое кристаллизационное давление солей в его порах, в то время как при отсутствии гидрофобизаторов давление ведет к быстрому разрушению МПЦБ [8, 12]. МПЦБ с фильтрующими порошками по технологическим свойствам незначительно отличаются от контрольных, в них также наблюдается продолжение гидратационного процесса в воде и эффект коагуляционного упрочнения пористой структуры после хранения в солевом растворе.

Заключение. Исследованы химический и фазовый составы отработанных фильтрующих и отбельных порошков (отбельная земля, кизельгур, фильтроперлит). Тензиометрическим методом, который подтвержден ИК-спектроскопией, установлено, что водные экстракты отбельного порошка характеризуются более высоким, чем вытяжки кизельгура и фильтроперлита, содержанием натриевых солей олеиновой кислоты, обеспечивающих снижение поверхностного натяжения на границе воздух–жидкость и их эффективное использование в качестве гидрофобной добавки в бетоны.

Изучено влияние дозировки порошков, водоцементного соотношения и времени перемешивания ЦПС на процесс твердения и некоторые технологические свойства МПЦБ. Показано, что введение 3,4–6,7 % отбельного порошка повышает их подвижность, осадку и распыл конуса, снижает водо- и солепоглощение отвержденных бетонов. Особенности капиллярно-пористой структуры бетонов, гидрофобизированных отбельным порошком – отходом адсорбционной рафинации масел, кинетика диффузии в них солевых растворов, снижение капиллярного всасывания и кристаллизационного давления солей в порах материала уменьшают их солевую коррозию и способствуют повышению коэффициента солестойкости материалов.

Список использованной литературы

1. Хигерович, М. И. Гидрофобно-пластифицирующие добавки для цементов, растворов и бетонов / М. И. Хигерович, В. Е. Байер. – М.: Стройиздат, 1979. – 125 с.
2. Соловьев, В. И. Бетоны с гидрофобизирующими добавками / В. И. Соловьев. – Алма-Ата: Наука, 1990. – 112 с.
3. Батраков, В. Г. Модифицированные бетоны / В. Г. Батраков. – М.: Стройиздат, 1998. – 748 с.
4. Блэнкс, Р. Технология цемента и бетона / Р. Блэнкс, Г. Кеннеди. – М.: Стройиздат, 1982. – 201 с.

5. Корчагина, О. А. Определение гидрофизических свойств бетона / О. А. Корчагина, А. А. Мамонтов, С. А. Мамонтов. – Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2013. – 20 с.
6. Влияние комплексных парафиносодержащих добавок на свойства портландцементных мелкозернистых бетонов / Н. Х. Белоус [и др.] // Вестн. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2014. – № 4. – С. 99–104.
7. Батыновский, Э. И. Морозо- и солестойкость бетона, подверженного механическим нагрузкам / Э. И. Батыновский, А. И. Бондарович // Вестн. БНТУ. – 2008. – № 4. – С. 5–16.
8. Ткач, Е. В. Модификаторы в строительной технологии / Е. В. Ткач. – Караганда: Изд-во КарГТУ, 2006. – 156 с.
9. Почерников, В. И. К вопросу использования отработанных жиросодержащих адсорбентов и фильтровальных порошков в производстве твердого мыла / В. И. Почерников // Вестн. ВНИИЖ. – 2005. – № 2. – С. 9–13.
10. Бурункова, Ю. Э. Растительные масла: свойства, технологии получения и хранения, окислительная стабильность / Ю. Э. Бурункова, М. В. Успенская, Е. О. Самуйлова. – СПб.: Ун-т ИТМО, 2020. – 82 с.
11. Белоус, Н. Х. Комплексные пластифицирующие добавки для цементных растворов / Н. Х. Белоус, В. Д. Кошевар, Т. Е. Креер // Журн. прикладной химии. – 2007. – Т. 80, № 11. – С. 1779–1783.
12. Калашников, В. И. Исследование эффективности в портландцементных растворах гидрофобизаторов на основе солей олеиновой и стеариновой кислот / В. И. Калашников, М. О. Коровкин // Актуальные проблемы строительного и дорожного комплексов: материалы Междунар. науч.-практ. конф., 18–21 мая 2004 г.: в 2 ч. – Йошкар-Ола, 2004. – Ч. 1. – С. 250–254.

References

1. Higerovich M. I., Baier V. E. *Hydrophobic-plasticizing additives for cements, mortars and concretes*. Moscow, Stroizdat Publ., 1979. 125 p. (in Russian).
2. Solov'ev V. I. *Concrete with water-repellent additives*. Alma-Ata, Nauka Publ., 1990. 112 p. (in Russian).
3. Batrakov V. G. *Modified concrete*. Moscow, Stroizdat Publ., 1998. 748 p. (in Russian).
4. Blenks R., Kennedy G. *Technology of cement and concret*. Moscow, Stroizdat Publ., 1982. 201 p. (in Russian).
5. Korchagina O. A., Mamontov A. A., Mamontov S. A. *Determination of hydrophysical properties of concrete*. Tambov, TSTU Publishing House, 2013. 20 p. (in Russian).
6. Belous N. H., Rodsevich S. P., Opanasenko O. N., Krut'ko N. P., Luksha O. V., Zhigalova O. L. Influence of complex paraffin-containing additives on the properties of Portland-cement fine-grained concrete. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2014, no. 4, pp. 99–104 (in Russian).
7. Batyanskii E. I., Bondarovich A. I. Frost and salt resistance of concrete subjected to mechanical loads. *Vestnik BNTU = Science & Technique*, 2008, no. 4, pp. 5–16 (in Russian).
8. Tkach E. V. *Modifiers in building technology*. Karaganda, Publishing house of Kar GTU, 2006. 156 p. (in Russian).
9. Pochernikov V. I. On the issue of using waste fat-containing adsorbents and filter powders in the production of solid soap. *Vestnik VNIIZH = The Russian Railway Science Journal*, 2005, no. 2, pp. 9–13 (in Russian).
10. Burunkova U. E., Uspenskaya M. V., Samuilova E. O. *Vegetable oils: properties, production and storage technologies, oxidative stability*. St. Petersburg, ITMO University, 2020. 82 p. (in Russian).
11. Belous N. H., Koshevar V. D., Kreer T. E. Complex plasticizing additives for cement mortars. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2007, vol. 80, pp. 1804–1808. <https://doi.org/10.1134/s1070427207110043>
12. Kalashnikov V. I., Mahambetova K. N., Korovkin M. O. Study of the effectiveness of water repellents based on salts of oleic and stearic acids in Portland cement mortars. *Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya "Aktual'nye problemy stroitel'nogo i dorozhnogo kompleksov" [Proceedings International scientific-practical conference "Actual problems of building and road complexes"]*. Yoshkar-Ola, 2004, Part 1, pp. 250–254 (in Russian).

Информация об авторах

Лукша Ольга Валерьевна – кандидат химических наук, заведующий лабораторией. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: olga.l-75@mail.ru

Белоус Наталия Хасеньевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: belous2788247@yandex.ru

Родцевич София Павловна – научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: rodtsevich@igic.bas-net.by

Чернецкая Виктория Мечеславовна – научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: maverick119@tut.by

Information about the authors

Luksha Olga V. – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: olga.l-75@mail.ru

Belous Natalia Ch. – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: belous2788247@yandex.ru

Rodtsevich Sofia P. – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rodtsevich@igic.bas-net.by

Chernetskaya Viktoria M. – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: maverick119@tut.by