© О.С. Мисников, 2005

УДК 666.96.15

О.С. Мисников

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТОРФЯНЫХ ДОБАВОК ДЛЯ ГИДРОФОБИЗАЦИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Семинар № 12

Многообразие свойств торфяного сырья предопределяет различные направления его использования. В первую очередь, это относится к традиционным областям его применения (энергетика, сельское хозяйство, решение экологических проблем и т. п.). Причем в большинстве случаев не требуется проводить глубокую конверсию материала, а достаточно использовать природные качества и некоторые операции по механической переработке торфа (дробление, грохочение, фор-мование, внесение добавок). В настоящее время основное внимание торфоперерабатывающих предприятий уделяется именно таким технологиям, так как на их осуществление не требуется больших капитальных вложений и дополнительных научно-исследовательс-ких работ. Вместе с тем, результаты исследований, проводимых в 30-60 гг. прошлого века, отраженные в работах *В.Е. Раковского* [1, 2] и других исследователей [3, 4] являются хорошей научной базой для разработки технологий получения новых видов продукции с использованием глубокой химической переработки торфяного сырья.

В Тверском государственном техническом университете, совместно со специалистами ООО «Стройстрим» (г. Москва) ведутся работы по применению органических соединений, выделяемых из торфяного сырья, для гидрофобизации сухих строительных смесей. Актуальность этого перспективного направления обусловлена тем, что при длительном хранении и транспортировке материалов, содержащих минеральные вяжущие компоненты, происходит их слеживание, комкование и, как следствие, потеря активности. Особенно остро эта проблема ощущается в районах с высокой относительной влажностью воздуха. Другой важной предпосылкой использования гидрофобизованных смесей является то, что после приготовления на их основе бетонных и цементных растворов, последние обладают пониженными водопроницаемостью и водопоглощением, повышенной морозостойкостью и т. п.

На природу процессов, вызывающих проявление гидрофобных свойств в торфе (в естественном состоянии торф обладает чрезвычайно высокой влагоемкостью) и их эффективность, влияют множество факторов. Прежде всего, это природные характеристики торфяного сырья – тип, вид, степень разложения (R, %), зольность (A^c, %) и т. п. – которые определяют групповой химический состав этого природного биоресурса. Незначительная гидрофобность торфа начинает проявляется уже при его сушке, однако это свойство не может использоваться в строительном производстве из-за низкой эффективности. Гидрофобность приобретаемая при сушке торфа обусловлена в первую очередь сорбцией воздуха на его структурных элементах [4, 5]. Поэтому при новом контакте с водой происходит вытеснение воздуха и, соответственно, увлажнение материала.

Особое внимание исследователи, занимавшиеся проблемой гидрофобизации строительных материалов [6-8], обращали на использование именно гидрофобизую-

щих, а не гидрофобных добавок. Разница между ними заключается в следующем – первые придают гидрофобные свойства системе за счет взаимодействия вносимого компонента с минеральными зернами вяжущего, а вторые сами по себе являются гидрофобными. Типичный пример использования добавок второго типа – изготовление «битуминированного цемента». Такой способ применялся *Вальтер-Дикергоффом* в Германии. Суть его заключалась в том, что на цемент наносился методом распыления сжатым воздухом расплавленный битум (типичный представитель гидрофобных добавок). Он осаждался на частицах цемента в виде тонкой пленки [7]. Однако такой цемент не получил распространения из-за больших трудностей, связанных со смешиванием с водой и, что особенно важно, затруднением процесса гидратации, приводящего к значительным потерям прочности растворов и бетонов на его основе. В некоторых источниках описаны более простые способы гидрофобизации минеральных вяжущих, в которых использовались природные свойства самого материала. Например, известен способ [9], в котором для этих целей предлагается смешивать цемент с высушенной тонкоизмельченной угольной пылью. Однако без дополнительных технологических приемов эффективность такого метода очень низка. Кроме того, по нашему мнению, применение в качестве гидрофобного компонента торфяной пыли вместо угольной, еще более ухудшит качество получаемых бетонных и растворных смесей. Связано это с тем, что в состав органического вещества торфа входят различные группы химических соединений [1-4].

Во первых – это вещества, растворимые в органических растворителях (битумы торфа), состоящие в основном из жиров, восков, парафинов и смол (таблица). Содержание в торфяном сырье бензольных экстрактов колеблется в пределах 1,4–15,9 % от органической массы в зависимости от типа и вида торфа, его степени разложения и минерализации A^c [3]. Битумы относятся к самым насыщенным водородом соеди-нениям, входящим в органическое вещество торфа.

Состав битумов торфа, %

Компоненты битумов	**Верховой**	**Низинный**
Воска	16,63–55,66	42,39–80,94
Смолы	16,55–44,39	7,44–37,21
Парафины	4,40–11,40	2,41–5,99
Масла	16,57–27,3	7,00–16,70

Во-вторых – ввещества, извлекаемые из торфа холодной и горячей водой, а также соединения, растворяющиеся в воде после гидролиза в присутствии минеральных кислот (водорастворимые и легкогидролизуемые вещества торфа, целлюлоза). Содержание водорастворимых и легкогидролизуемых компонентов в торфе меняется от 9,2 до 59,0 % в зависимости от типа и степени разложения, целлюлозы от 0,2 до 9,8 %.

В-третьих – негидролизуемые вещества (лигнин). Содержание лигнина в торфе колеблется от 1,8 до 22 %. Наблюдается общая закономерность увеличения содержания лигнина от верхового к низинному и от мохового к древесному торфу.

В-четвертых – гуминовые вещества, извлекаемые из торфа раствором щелочи. На долю гуминовых веществ приходится от 20 до 70 % органической части торфа. При компонентном анализе торфа гуминовые вещества разделяются на гуминовые и фульвовые кислоты. К первым относят соединения, выпадающие в осадок из щелочной вытяжки при подкислении соляной кислотой, ко вторым – остающиеся в кислом растворе. Содержание собственно гуминовых кислот торфа меняется от 3,8 до 51,8 %, фульвокислот – от 13,3 до 22,6 %.

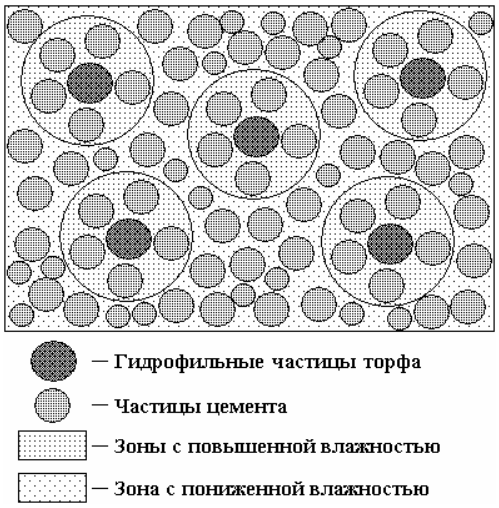

Рис. 1. Модель распределения влаги при затворении водой цементосодержащей смеси с торфяной добавкой (зерен заполнителя и гидрофобных частиц на рисунке не показано)

Из всех приведенных выше групп химических соединений, входящих в состав торфяного сырья изначально гидрофобными являются только битумы. Поэтому если вносить в цемент гидрофобную добавку, представляющую высушенный и раздробленный до пылевидного состояния торф, то наиболее вероятен будет следующий процесс взаимодействия воды с растворной (бетонной) смесью. При проникновении воды к частицам цемента и гидрофильным соединениям торфа (на их долю приходится примерно 90–98 % органического вещества[1]), последние (благодаря более высокому потенциалу влаги [5]) будут «оттягивать» молекулы H_2O на себя (рис. 1), причем чем ближе расположены молекулы воды к гидрофильной частице, тем выше ее энергия связи. Гидрофобные соединения (2–10 %) наоборот будут отталкивать молекулы жидкости.

В этом случае в микрообъемах материала, граничащих с гидрофильными соединениями, будет создаваться избыток влаги, в то время как периферийные зоны и зоны, расположенные недалеко от гидрофобных участков, будут ощущать ее дефицит для осуществления полноценного процесса гидратации. Это дестабилизирует структуру цементного камня в процессе твердения, создавая ней зоны с высокой и сравнительно низкой прочностью. Разница между прочностными показателями таких участков будет тем больше, чем выше концентрация добавки. Например, при использовании в качестве вяжущего органоминеральной смеси, состоящей из портландцемента (90 %) и низинного торфа (10 %), прочность экспериментальных образцов была в 2–2,5 раза ниже по сравнению с контрольными. Более того, были отмечены незначительные гидрофобные свойства сухой смеси и строительных материалов на ее основе.

В связи с тем, что в настоящее время не существует достаточно простых способов разделения органического вещества торфа на составляющие его компоненты, наиболее перспективным является научное направление по разработке методов, которые позволяют придавать гидрофобные свойства изначально гидрофильным соединениям. В основе одного из них лежит использование химической деструкции торфа, в результате которой, его органическая масса претерпевает сложные превращения с образованием твердых, жидких и газообразных продуктов.

В связи со сложностью группового химического состава торфа различных типов и видов, для гидрофобизации цемента и сухих сыпучих смесей на его основе использовали органические добавки, которые выделялись из сырья со строго определенными физико-химическими характеристиками. Добавки вносились в цемент (сухую строительную смесь) в количестве 0,5–10 %. Соотношение компонентов зависело от вида добавки, не-

[1]В зависимости от качества перемешивания они будут распределены с бо́льшей или меньшей степенью упорядоченности в объеме твердеющего материала

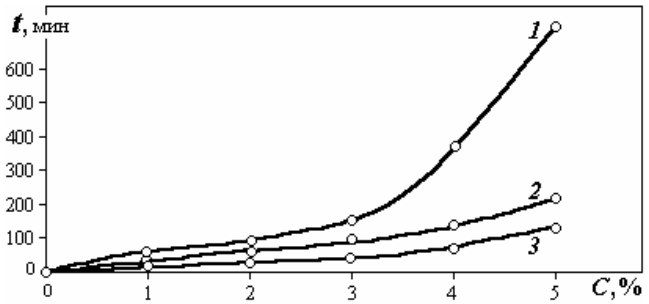

Рис. 2. Зависимость времени смачивания t водой поверхности портландцемента от концентрации гидрофобных добавок С, изготовленных на основе:
1 – верхового (R = 45 %), *2* – низинного (R = 55 %) и *3* – верхового (R = 5…10 %) торфа

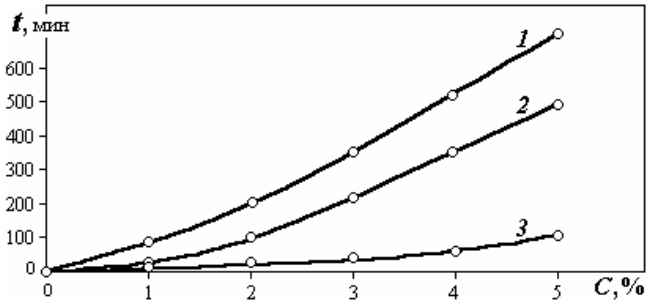

Рис. 3. Зависимость времени смачивания t водой поверхности глиноземистого цемента от концентрации гидрофобных добавок С, изготовленных на основе:
1 – низинного (R = 55 %), *2* – верхового (R = 45 %) и *3* – верхового (R = 5…10 %) торфа

обходимого гидрофобного эффекта и других качественных характеристик конечного продукта. Существенным отличием от предшествующих технологий гидрофобизации [6-9] является то, что для придания дисперсному материалу максимального гидрофобного эффекта проводится специальная операция – активация органоминеральной смеси. При ее осуществлении, на внешней поверхности минерального вяжущего образуется защитная водоотталкивающая пленка [10, 11].

Для оценки водоотталкивающих свойств были проведены эксперименты по смачиванию различных видов гидрофобизированных по разработанному способу цементов. Практически во всех случаях характер процесса впитывания (или точнее сказать невпитывания) капли воды, находящейся на поверхности гидрофобизированного цемента, одинаков. Однако качественные показатели эффективности применения тех или иных материалов для гидрофобизации будут зависеть не только от вида гидрофобизатора, но и от самого минерального дисперсного материала. Гидрофобный эффект в модифицированных цементах возрастает при повышении степени разложения исходного торфяного сырья, применяемого для получения добавок. Сравнение группового химического состава органического вещества торфа, применяемого для изготовления добавок показывает, что наибольшей гидрофобностью обладают те цементы (сухие смеси), в которые вносились модификаторы с преимущественным содержанием битумов, а также гуминовых и фульвовых кислот. Но вместе с тем химическая деструкция позволяет получать гидрофобные добавки и из сырья с малым исходным содержанием последних. В качестве примера можно привести верховой торф с $R = 10$ %, содержание в котором битумов составляло примерно 0,6 %, а гуминовых веществ примерно 10 %. Правда в этом случае эффективность гидрофобизации будет небольшой[2] (сравнить кривую 3 с кривыми 1 и 2, рис. 2, 3).

При оптимальном соотношении исходных компонентов в сухой строительной смеси система приобретает высокие водоотталкивающие свойства (рис. 4). Например, в экспериментах с портланд- и глиноземистым цементами, практически во всех случаях наблюдается значительное превышение времени смачивания, по сравнению с ГОСТ 10178-85 [8], в 2–144 раза (в

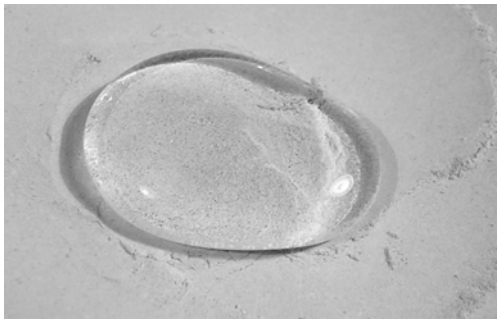

Рис. 4. Фотография капли воды (объем примерно равен 5 мл), находящейся на поверхности гидрофобизованного цемента

зависимости от концентрации компонентов). Но, несмотря на это, после интенсивного механического перемешивания происходит нормальное схватывание и твердение раствора на основе гидрофобно-модифицированных минеральных вяжущих.

Применение гидрофобизованных смесей позволяет существенно снижать влагопроводность и влагоемкость отвердевших растворов, бетонов и других строительных материалов за счет придания гидрофобных свойств их структурным элементам.

Процесс водопоглощения при полном погружении образца в воду разделяется на три основные фазы, которые обладают своими закономерностями. В первой фазе (приблизительный временной интервал от 0 до 3 часов) происходит капиллярно-сорбционное впитывание жидкости. На этом этапе гидрофобизированная поверхность и межструктурное пространство «сопротивляется» капиллярному подсосу жидкости. Однако заметный эффект будет хорошо проявляться только при ограниченном количестве влаги. Если же образец полностью погружен в воду, то с течением времени происходит смачивание элементов структуры и порового пространства между ними. Эта стадия характеризуется наибольшим удельным весом впитываемой воды. Емкость водопоглощения в конце первой фазы (отметка 3 часа) в гидрофобизованном образце меньше, по сравнению с контрольным примерно на 25 %.

После заполнения ячеек порового пространства скорость впитывания воды заметно снижается. В этой переходной фазе (она длится примерно от 3 до 24 часов), вода проникает в микропоры и другие менее доступные участки микроструктур цементного камня. В третьей фазе (от 24 часов и более) впитывание происходит очень медленно и, соответственно, количество впитываемой влаги увеличивается незначительно.

При использовании гидрофобизованных органо-цементных композиций для приготовления составов с высокой водостойкостью необходимо стремиться к пролонгированию первой фазы. Но вместе с тем нужно добиваться и снижения максимальной емкости поглощения, которая во многом будет определяться пористостью материала. Гидрофобные пленки, которые находились на поверхности цементных частиц, при перемешивании раствора распределяются по всему объему материала, создавая тем самым «защитный барьер» от проникновения влаги внутрь образца. Причем эффективность этого «барьера» зависит от того, насколько равномерно и упорядочено они распределяются в растворе. При виброуплотнении смеси возможна передислокация основной части добавок вверх образца, что положительно сказывается на гидрофобности его поверхности. Однако при наличии очень тонких капилляров в открытых частях образца (не контактировавших с опалубкой), возникающее в них капиллярное давление может превышать гидрофобную составляющую структуры, и в таком случае вода будет проникать вглубь. В этом случае во-

[2]Но большей, чем при использовании традиционно применяемых гидрофобизаторов: мылонафта, асидола, окисленного петролатума и т. п. [6, 7].

доотталкивающие характеристики крупнопористой поверхности намного лучше. Вода на ней может находиться длительное время, не проникая в цементный камень. То же самое наблюдается и при попытках смачивания центральных зон образцов, после их разрушения.

Таким образом, нанесение гидрофобно-модифицированного материала на различные поверхности позволит защитить их от проникновения влаги. В том числе это касается крупнопористых строительных растворов, а также растворов с дефектами структуры, образующимися в процессе нанесения и твердения.

Торф по своей природе является хорошим органическим связующим, активность которого, при прочих равных условиях, повышается при увеличении степени механической переработки. Однако, в связи с тем, что торф принадлежит к коллоидным системам, твердеющим за счет коагуляционного структурообразования [12] при сушке, а для цемента характерны реакции гидратации и гидролитической диссоциации, взаимное влияние добавок из этих материалов на процессы твердения будет отражаться в основном только на большей или меньшей (в зависимости от концентрации) дефектности конечной структуры. То есть другими словами минеральное и торфяное связующее химически не реагируют друг с другом, а если и возникают какие-либо химические связи, то они не имеют преобладающего значения и не влияют на взаимодействие компонентов [12]. Исходя из этого положения возможно создание бетонных и цементных растворов на основе гидрофобизованных торфяными добавками вяжущих, которые по своим прочностным характеристикам не уступают образцам из немодифицированных материалов. В этом случае необходимо только определить концентрацию гидрофобно-модифицирующей добавки, которая с одной стороны обеспечивала бы достаточно высокую гидрофобность материала, а с другой – не снижала прочность изделия. Применение в качестве основного сырья для получения гидрофобных добавок высокоразложившегося торфа показывает, что при концентрации последних до 3–5 % от массы минерального вяжущего заметных снижений прочности образцов не наблюдается. Более того, влияние гидрофобно-модифицирующих добавок снижается при твердении растворов во влажных условиях. Это свидетельствует о том, что разработанные модификаторы не принимают активного участия в процессах гидратации, а только сопутствуют им, создавая «водозащитные барьеры» в цементном камне на межструктурном уровне.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что использование уникальных свойств соединений, извлекаемых при химической переработке органического вещества торфа, позволяют успешно их применять для гидрофобизации цементосодержащих строительных смесей, а также затвердевших растворов (бетонов) на их основе. Предварительные эксперименты показывают, что использование таких добавок позволяет увеличивать сроки хранения сыпучих строительных материалов без потери их потребительских свойств, в том числе и в неблагоприятных условиях (высокая относительная влажность воздуха, плохо оборудованные складские помещения и т. п.) более чем в пять раз. В этой связи, перспективным направлением является широкое использование гидрофобно-модифицированных материалов для выполнения ремонтных и отделочных работ, производства бетонов и других конструкционных материалов, а также строительства во влажных климатических зонах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Раковский В.Е.* Общая химическая технология торфа. - М.: Л., 1949. - 363 с.

2. *Раковский В.Е.*, *Каганович Ф.Л.*, *Новичкова Е.А.* Химия пирогенных процессов. Мн.: Изд-во АН БССР, 1959. – 208 с.

3. *Смольянинов С.И.*, *Маслов С.Г.* Термобрикетирование торфа. – Томск, 1975. – 108 с.

4. *Физика* и химия торфа / *И.И. Лиштван*, *Е.Т. Базин*, *Н.И. Гамаюнов*, *А.А. Терентьев*. - М.: Недра, 1989. - 304 с.

5. *Антонов В.Я*, *Малков Л.М.*, *Гамаюнов Н.И.* Технология полевой сушки торфа. М.: Недра. 239 с.

6. *Хигерович М.И.* Гидрофобный цемент и гидрофобно-пластифицирующие добавки. М.: Гос. изд-во литературы по строит. материалам, 1957. 208 с.

7. *Хигерович М.И.*, *Байер В.Е.* Гидрофобно-пластифицирующие добавки для цементов, растворов и бетонов. М.: Стройиздат, 1979. 125 с.

8. *Строительные* материалы / Под ред. *Г.И. Горчакова*. М.: Высшая школа, 1982. 352 с.

9. *Вяжущие* вещества, бетоны и изделия из них / Под ред. *Г.И. Горчакова*. М.: Высшая школа, 1976. 294 с.

10. *Мисников О.С.*, *Пухова О.В.*, *Белугин Д.Ю.*, *Ащеульников П.Ф.* Гидрофобизация сухих строительных смесей добавками из органических биогенных материалов // Строительные материалы, 2004. № 10. С. 2-4.

11. *Мисников О.С.*, *Белугин Д.Ю.*, *Ащеульников П.Ф.*, *Архипов Г.А.* Физико-химическое обоснование использования торфяных добавок для гидрофобизации сухих строительных смесей // Современные технологии сухих смесей в строительстве / Сборник докладов 6 Межд. науч. техн. конф. С.- Петербург: ЭЛБИ, 2004. С. 45-51.

12. *Круглицкий Н.Н.*, *Бойко Г.П.* Физико-химическая механика цементно-полимерных композиций. Киев: Наукова думка, 1981. 239 с.

Коротко об авторах

Мисников О.С. – кандидат технических наук, доцент, кафедра «Технология и комплексная механизация разработки торфяных месторождений», Тверской государственный технический университет.

Д И С С Е Р Т А Ц И И

ТЕКУЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ЗАЩИТАХ ДИССЕРТАЦИЙ ПО ГОРНОМУ ДЕЛУ И СМЕЖНЫМ ВОПРОСАМ

Автор	*Название работы*	*Специальность*	*Ученая степень*
ТУЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ			
ХРЕНОВ Сергей Игоревич	Разработка метода расчета обделок переменной толщины тоннелей мелкого заложения	25.00.20	к.т.н.