

УДК 693.547

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА ЭМУЛЬСИОННЫХ СМАЗОК ДЛЯ ОПАЛУБКИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СБОРНОГО И МОНОЛИТНОГО ЖЕЛЕЗОБЕТОНА

*Е.С. МАКСИМОВИЧ, д-р техн. наук, доц. В.Н. САКЕВИЧ
(Витебский государственный технологический университет)*

Представлены результаты исследований влияния ультразвукового воздействия на структуру эмульсионных смазок для опалубки при производстве сборного и монолитного железобетона, а также на коэффициент поверхностного натяжения и показатель преломления технологических жидкостей, входящих в состав эмульсола и их смесей. Установлены закономерности модификации ультразвуковым воздействием свойств технологических жидкостей, входящих в состав эмульсола. Ультразвуковое воздействие позволяет получить микроэмульсию даже на основе нефтяного экстракта, что невозможно без применения ультразвуковой модификации. Проведена ценовая оптимизация состава эмульсола с учетом закономерностей модификации свойств эмульсола ультразвуковым воздействием. Применение целенаправленной модификации ультразвуковым воздействием технологических жидкостей при производстве эмульсола позволяет снизить стоимость конечного продукта.

Введение. При производстве железобетонных изделий в формах, а также при монолитном строительстве одной из операций является смазка форм для разборной опалубки. Готовая смазка должна отвечать целому комплексу требований:

- повышенная адгезия к металлу (для удержания на вертикальных поверхностях форм) и пониженная адгезия к бетону (для облегчения распалубки изделий без их повреждения);
- исключение возможности появления пятен и воздушных пор на поверхности изделий, прилегающих к форме, и снижения прочности и плотности бетона в поверхностных слоях;
- возможность механизации и автоматизации приготовления и нанесения смазки на поверхность форм;
- отсутствие необходимости в очистке поверхности форм от остатков бетона;
- смазка должна не только не вызывать коррозии металла форм, но и обладать антикоррозионными защитными свойствами, не содержать летучих вредных для здоровья веществ, быть безопасной в пожарном отношении. Наконец, в составе смазки не должно быть дорогостоящих и дефицитных материалов.

Цель настоящей работы – создание эмульсионной смазки и способа её получения, позволяющих снизить стоимость конечного продукта как за счет использования более дешевого сырья, так и за счет менее трудоемкой и энергоёмкой технологии, повышение производительности процесса, а также расширить сырьевую базу производства.

Основная часть. Обзор сырьевой базы показал, что наиболее дешевым источником для производства смазки могут служить продукты переработки нефти. В результате анализа установлено, что в производстве масел и присадок именуются продукты, которые могли бы стать основой для производства антиадгезионных смазок – это парафин, петролатум, масла и присадки различных типов. С другой стороны, выбор в качестве сырьевого источника продукта переработки нефти усложняет задачу тем, что состав нефтепродуктов сложен с химической точки зрения, так как нефть различается по составу в зависимости от месторождений, а продукты ее переработки еще и от применяемой технологии. Кроме того, как известно, минеральные масла и парафины эмульсифицируются с трудом и эмульсии их не всегда устойчивы. При применении таких продуктов качество эмульсии будет зависеть от выбора эмульгатора и разработки метода получения эмульсии. Нужно отметить, что получение именно эмульсии преследует цель достичь противопожарной безопасности продукта.

В первую очередь были определены эмульгаторы, которые будут использоваться при приготовлении эмульсий, обладающие наилучшими свойствами. С учетом доступности и цены были использованы:

- оксиэтилированный алкилбензол неонол АФ9-12;
- полиэтиленгликолевый эфир жирных спиртов ОС-20;
- сульфонол отбеленный (алкилбензолсульфонат натрия);
- натриевая соль жирных кислот (мыло хозяйственное);
- синтанол ДС-Na;
- триэтаноламин.

С учетом критической концентрации мицеллообразования для этих веществ были проведены эксперименты по приготовлению эмульсии на основе минерального масла И-40, которые показали, что наилучшей устойчивостью обладают эмульсии, приготовленные с применением в качестве эмульгатора неонола АФ9-12 с добавками жирных кислот. Устойчивость их составляла до 2 суток, с образованием слоя

сливок и небольшой коалесценцией. Эмульсии готовились в лабораторных условиях с применением лабораторного оборудования. Изменялись концентрации эмульгатора, масла, порядок смешения компонентов, температура приготовления. Изучались устойчивость и размеры диспергируемой фазы.

С учетом полученных при этом результатов были испытаны эмульсии, приготовленные из продуктов производства Новополоцкого нефтеперерабатывающего завода: присадок С-150 и НКГ, представляющих собой кальциевую соль нафтеновых сульфокислот которые используют в качестве моющей и диспергирующей присадки к моторным маслам и в качестве добавки к мазуту.

Проведены опыты по приготовлению эмульсий с применением всех вышеперечисленных эмульгаторов. После приготовления эмульсии практически сразу коалесцировали. Это подтверждает то, что С-150 хорошо растворяется в масле и образует при этом в нем обратные эмульсии с водой. Поэтому приготовить из нее прямую эмульсию, естественно, не получилось. Но с учетом содержания в присадке кальция была сделана попытка заменить содержащийся кальций эквивалентным количеством натрия обменной реакцией с кальцинированной содой. При этом была получена устойчивая обратная эмульсия с водой, светло-коричневого цвета и немного большей вязкости, чем исходная присадка. Присадка НКГ обладает более сильным неприятным запахом и большим содержанием отходов производства присадок. По этой причине после нескольких опытов с получением нежелательных результатов работы с ней решено было не продолжать.

Были проведены также исследования на предмет получения эмульсий с использованием базового и нейтрального масел, сукцинимидной и алкилфенольных присадок. Исследования, показали, что наилучшей устойчивостью обладают эмульсии, приготовленные с применением в качестве эмульгатора неона АФ9-12 с добавками жирных кислот.

Проведенные работы по получению эмульсий подтверждают встречающееся в специальной литературе утверждение, что минеральные масла плохо поддаются эмульсифицированию даже при использовании самых лучших эмульсификаторов.

Полученные эмульсии на основе неона и минерального базового масла ВД-3 не обладали высокой седиментационной устойчивостью, т.е. через непродолжительное время, от получаса до суток, происходило расслаивание эмульсии на две части: верхнюю, так называемые сливки, и нижнюю, менее концентрированную эмульсию.

В литературе приводятся составы, которые содержат помимо минеральной составляющей жирные кислоты, природные или синтетические. Исследования показали, что эмульсии, приготовленные из смеси минерального масла и жирной кислоты, обладают высокой седиментационной устойчивостью. Эмульсия, приготовленная на основе масла ВД-3, неона и жирной кислоты, устойчива в течение более месяца, на поверхности не образуется после отстоя слоя масла, а слой сливок, если и образуется, то небольшой.

В качестве источника жирной кислоты использовались образцы жирных кислот для промышленной переработки ТУ РБ 190239501.035 производства ОАО «Гомельский жировой комбинат» с различной глубиной содержания олеиновой кислоты и влаги (№ 1 – 92,75 %; № 2 – 87,98 %; № 3 – 85,54 %). Жирные кислоты на комбинате получают из soap-стоков и используют для производства хозяйственного мыла. Учитывая небольшую стоимость их как вторичного продукта, получаемого из отходов основного производства комбината, использование этих жирных кислот в качестве компонента антиадгезионных смазок было бы весьма целесообразно.

На первом этапе для достижения поставленной цели проводилась работа по получению устойчивой эмульсии на основе минерального масла ВД-3, неона АФ9-12 и полученных образцов жирных кислот производства ОАО «Гомельский жировой комбинат». Установлено, что при смешении указанных компонентов в пропорции 4:1:2 образуется эмульсол, при растворении которого в воде при 10 % концентрации образуются устойчивые прямые эмульсии (типа «масло в воде»).

На рисунке 1 приведены фотоснимки различных эмульсий после выдержки в течение 1 месяца.

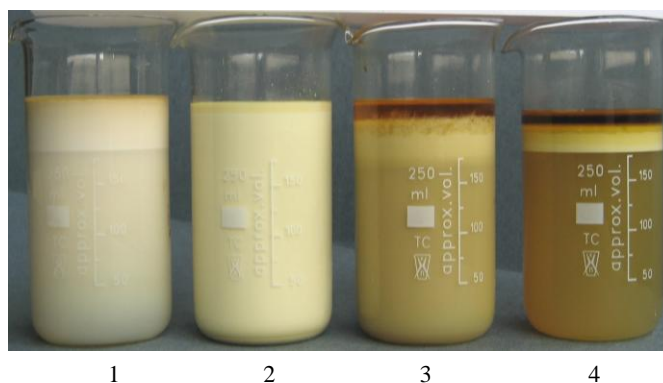


Рис. 1. Полученные эмульсии после выдержки в течение одного месяца

На рисунке 1 под № 1 представлена 10 % эмульсия на основе эмульсола ВЛВ-15 (Челябинск, Россия), № 2 – 10 % эмульсия на основе масла ВД-3 и жирных кислот, № 3 – 10 % эмульсия рапсового масла в воде с триэтаноламином в качестве эмульгатора, № 4 – 10 % эмульсия рапсового масла в воде с неололом АФ9-12 в качестве эмульгатора. Отметим, что в эмульсии на основе эмульсола ВЛВ-15 образуется значительный слой сливок, в то время как в образце эмульсии под № 2 этот слой незначителен. Эмульсии под № 3 и 4 неустойчивы, седиментируют и коалесцируют.

Образцы эмульсий на основе рапсового масла были получены с целью поиска замены минеральному маслу ВД-3.

Известно, что минеральные масла вызывают множественные проблемы в экологическом плане. Кроме того, в Республике Беларусь есть несколько заводов, производящих рапсовое масло. Замена их на биоразлагаемые продукты была бы желательна, но для эмульсола, используемого для смазки форм при производстве ЖБИ, нет отходов – эмульсия вступает в реакцию с поверхностью бетона. Следовательно, вопрос, какое масло применяется в экологическом плане, не актуален. Также следует отметить, что на данный момент рапсовое масло дороже минерального и имеет место его определенный дефицит.

Однако отметим, что полученные отрицательные результаты в отношении эмульсий на основе рапсового масла не означают бесперспективность получения устойчивых эмульсий на его основе, а лишь только то, что для этого требуется разработка другого состава и применение других эмульгаторов.

Проведенное испытание 10 % эмульсии на основе масла ВД-3, жирной кислоты и неолола в качестве антиадгезионной смазки при производстве бетонных изделий показало, что приготовление ее из эмульсола растворением в воде имеет отрицательную сторону по сравнению с ВЛВ-15, так как этот эмульсол хуже растворяется в воде. При недостаточно хорошем перемешивании или при низкой температуре воды образуются хлопья, в результате чего на поверхности изделия образуются жирные пятна. На рисунке 2, а показана структура эмульсии на основе масла ВД-3, жирной кислоты и неолола.

Известно, что ультразвуковые колебания способны изменять свойства эмульгатора, в частности жирной кислоты [1]. Были проведены дополнительные исследования по влиянию ультразвуковых колебаний на структуру эмульсии на основе масла ВД-3, жирной кислоты и неолола и на качество приготовленной эмульсии. На рисунке 2, б показана структура эмульсии на основе масла ВД-3, жирной кислоты и неолола после воздействия ультразвуковыми колебаниями на концентрат.

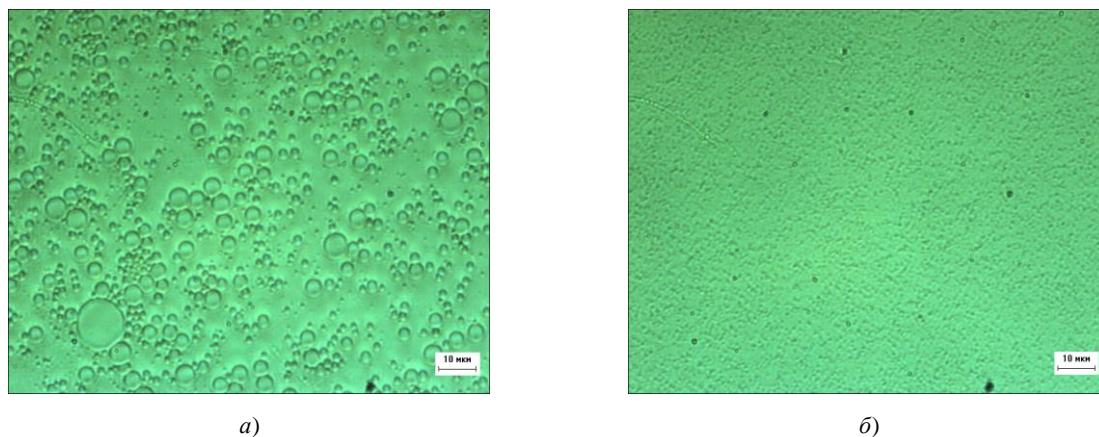


Рис. 2. Фазовый состав эмульсола:
 а – 10 % эмульсия на основе масла ВД-3, жирной кислоты и неолола;
 б – 10 % эмульсия на основе масла ВД-3, жирной кислоты
 и неолола (концентрат эмульсола подвергнут ультразвуковой обработке по разработанной методике)

Как видно из рисунка 2, б, оптическая микроскопия не позволяет определить размеры частиц после ультразвуковой обработки, поэтому определение размера частиц эмульсола проводилось методами турбидиметрии на приборе КФК-3 [2].

Турбидиметрия основана на измерении интенсивности света, проходящего через кювету с исследуемым дисперсным веществом. Следует отметить, что этот метод применим только для «белых» золей, т.е. неокрашенных дисперсных систем (метод базируется только на светорассеянии). Калибровочная кривая Геллера, которая может быть использована для графического определения радиуса r частиц, приведена на рисунке 3, б. Для радиуса частиц от 50 до 100 нм калибровочная зависимость имеет линейный вид и может быть описана уравнением: $\chi = 3,1 - 2,16 \cdot 10^{-2}(r - 50)$. Это уравнение справедливо для $\chi = 2,0 - 3,1$.

Алгоритм определения размеров частиц дисперсных систем заключается в следующем:

1) по экспериментальным данным строится прямая в координатах $\lg D - (-\lg \lambda)$ (рис. 3, а), где $D = \lg I_0 / I_{\Pi}$ – оптическая плотность (I_0 – интенсивность падающего света; I_{Π} – интенсивность света, прошедшего через систему); λ – длина волны падающего света (450,2 ÷ 690,4 нм). Тангенс угла наклона прямой равен коэффициенту χ , в нашем случае $\chi = 2,676$ (см. рис. 3, а);

2) по значению χ находим r (рис. 3, б), в нашем случае $r = 50 + (3,1 - \chi) \cdot 10^2 / 2,16 \approx 70$ нм, или средний диаметр частиц равен 140 нм.

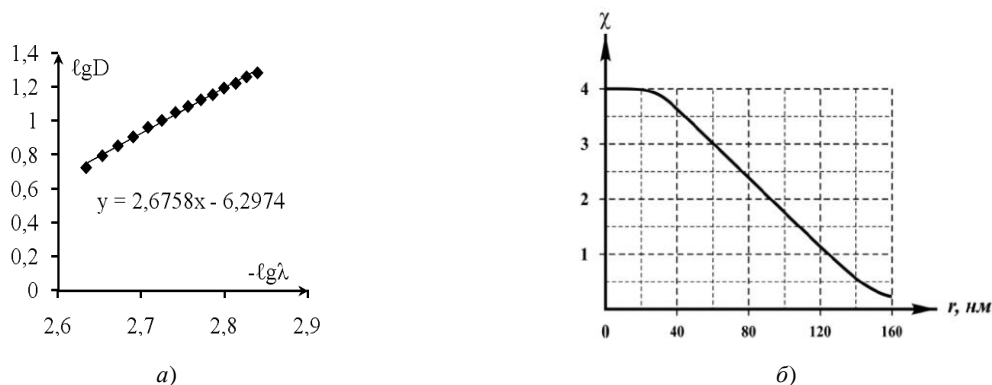


Рис. 3. Обработка экспериментальных данных для определения средней величины размера частиц r : а – зависимость $\lg D = f(-\lg \lambda)$; б – калибровочная кривая Геллера

В процессе исследований установлено, что ультразвуковое воздействие активизирует олеиновую кислоту, что позволяет получить микроэмульсию даже на основе нефтяного экстракта, что невозможно без применения ультразвуковой активации. Следует отметить, что жирные кислоты, полученные из соап-стоков и используемые для производства хозяйственного мыла, более эффективны при ультразвуковой активации, чем химически чистые [1]. Учитывая небольшую стоимость их как вторичного продукта, получаемого из отходов основного производства комбината, использование этих жирных кислот в качестве компонента антиадгезионных смазок весьма целесообразно.

В процессе подготовки к практическому использованию выполнен комплекс исследований по ценовой оптимизации состава разрабатываемой эмульсии.

В таблице 1 приведена стоимость компонентов, взятых за основу для производства антиадгезионных смазок по результатам предварительных исследований [3; 4].

Таблица 1

Стоимость технологических компонентов, пригодных для приготовления эмульсола

Название компонента	Цена за 1 т, \$
Масло ВД-2	436
Масло И-40	775
Нефтяной экстракт (НЭ)	416
Жирные кислоты растительных масел (ЖКРМ)	533
Оксиэтилированный алкилбензол неонол АФ9-12	2667
Олеиновая кислота (техническая)	1333

Исходя из стоимости компонентов (см. табл. 1) проведены исследования по получению эмульсола на основе экстракта нефтяного и жирных кислот растительных масел как самых дешевых компонентов и изучению устойчивости полученных эмульсий к расслоению. Следует отметить, что ультразвуковому воздействию подвергалась смесь технологических компонентов эмульсола, а при получении эмульсии размешивание эмульсола проводилось чисто механически, лопаткой в холодной водопроводной воде. Получить устойчивую эмульсию без неонла АФ9-12 на основе экстракта нефтяного и жирных кислот растительных масел даже под действием ультразвука не удалось.

Экспериментально была установлена минимальная концентрация неонла АФ9-12 как самого дорогого компонента для получения устойчивой эмульсии.

Для ответа на вопрос, что происходит со смесью при ультразвуковом воздействии, был проведен рефрактометрический анализ [5] технологических жидкостей и их смесей в различной комбинации для оптимального состава.

Рефрактометрический анализ основан на измерении показателя преломления (рефракции) n вещества образцов. Показатель преломления вещества n зависит от его природы, а также от длины волны света и от температуры. Для монохроматического света при постоянной температуре коэффициент рефракции n среды зависит от химического состава и структуры вещества. Результаты рефрактометрических измерений показателя преломления (рефракции) n вещества приведены в таблице 2 и проводились на рефрактометре ИРФ-22 методом, основанным на явлении полного внутреннего отражения света (точность порядка $2 \cdot 10^{-4}$).

Таблица 2

Рефрактометрические измерения показателя преломления

Состав	Показатели преломления		
	без ультразвука, n_0	с обработкой ультразвуком, n_3	$\Delta = n_3 - n_0$
Нефтяной экстракт	1,5505	1,5512	$7 \cdot 10^{-4}$
Жирные кислоты растительных масел	1,4722	1,4714	$-8 \cdot 10^{-4}$
Неонол	1,4852	1,4844	$-8 \cdot 10^{-4}$
Смесь нефтяной экстракт + жирные кислоты растительных масел (2:1)	1,5260	1,5236	$-24 \cdot 10^{-4}$
Смесь нефтяной экстракт + неонол (8:3)	1,5425	1,5390	$-35 \cdot 10^{-4}$
Смесь жирные кислоты растительных масел + неонол (4:3)	1,4771	1,4768	$-3 \cdot 10^{-4}$
Смесь нефтяной экстракт + жирные кислоты растительных масел + неонол (8:4:3)	1,5172	1,5150	$-22 \cdot 10^{-4}$

Анализ таблицы 2 показывает, что существенное влияние ультразвук оказывает на структуру смеси нефтяного экстракта с эмульгаторами – неонолом и жирными кислотами растительных масел. Дополнительно исследовали изменение коэффициента поверхностного натяжения технологических жидкостей и их смесей в различной комбинации для оптимального состава.

Коэффициент поверхностного натяжения определяли методом втягивания пластины (метод Вильгельми). Преимущество данного метода – простота и удобство измерений. Схема и установка по определению коэффициента поверхностного натяжения методом пластины Вильгельми представлена на рисунках 4, 5 соответственно.

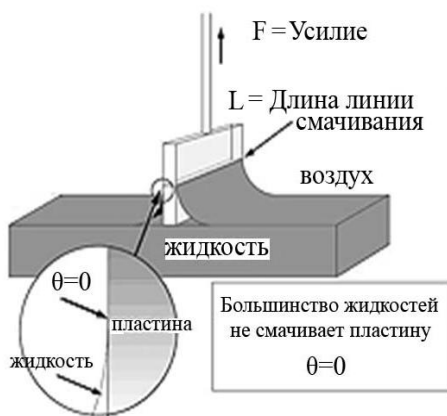


Рис. 4. Схема определения коэффициента поверхностного натяжения методом пластины Вильгельми

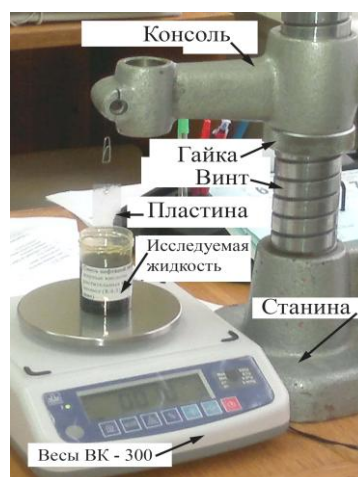


Рис. 5. Экспериментальная установка по определению коэффициента поверхностного натяжения методом пластины Вильгельми

В методе втягивания пластины определяется сила, которая необходима для уравнивания тонкой пластинки шириной L , погруженной в жидкость. Обычно используется полностью смачиваемая

жидкостью пластинка, и поверхностное натяжение рассчитывается из выражения: $\sigma = F / 2L$, где F – сила, втягивающая пластинку в жидкость, $L = 2$ см – ширина пластины. Силу F измеряли с помощью весов ВК 300 (ошибка измерений силы составляет $\pm 0,005$ г).

Точность метода лимитируется только точностью весоизмерительных устройств, чувствительность которых весьма велика. Могут вызвать трудности изготовление тонкой пластинки из полностью смачиваемого материала. Поскольку для толстой пластинки приходится учитывать Архимедову выталкивающую силу и вводить поправку на изменение уровня жидкости в сосуде, то необходимость учета этих поправок усложняет измерения и снижает точность.

Результаты измерений коэффициента поверхностного натяжения представлены в таблице 3.

Таблица 3

Коэффициенты поверхностного натяжения

Состав	Измеряемая сила F, г		Коэффициент поверхностного натяжения, г/см	
	без ультразвука	с обработкой ультразвуком	без ультразвука	с обработкой ультразвуком
Нефтяной экстракт	0,130	0,135	$325 \cdot 10^{-4}$	$337,5 \cdot 10^{-4}$
Жирные кислоты растительных масел	0,125	0,125	$312,5 \cdot 10^{-4}$	$312,5 \cdot 10^{-4}$
Неонол	0,140	0,140	$350 \cdot 10^{-4}$	$350 \cdot 10^{-4}$
Смесь нефтяной экстракт + жирные кислоты растительных масел (2:1)	0,135	0,130	$337,5 \cdot 10^{-4}$	$325 \cdot 10^{-4}$
Смесь нефтяной экстракт + неонол (8:3)	0,140	0,140	$350 \cdot 10^{-4}$	$350 \cdot 10^{-4}$
Смесь жирные кислоты растительных масел + неонол (4:3)	0,135	0,130	$337,5 \cdot 10^{-4}$	$325 \cdot 10^{-4}$
Смесь нефтяной экстракт + жирные кислоты растительных масел + неонол (8:4:3)	0,135	0,140	$337,5 \cdot 10^{-4}$	$350 \cdot 10^{-4}$

Анализ таблицы 3 показал, что на коэффициент поверхностного натяжения технологических жидкостей и их смесей обработка ультразвуком практически не влияет.

Была приготовлена опытная партия эмульсии на основе экстракта нефтяного, жирной кислоты растительных масел и неонола по разработанной технологии с применением ультразвуковой обработки и проведены производственные испытания эмульсии на заводе крупнопанельного домостроения (г. Витебск).

На рисунке 6 показана поверхность бетонной плиты, полученная при использовании антиадгезионных эмульсионных смазок.



Рис. 6. Образец поверхности бетонной плиты после применения в качестве смазки для разборной стальной опалубки эмульсии на основе экстракта нефтяного, жирной кислоты растительных масел и неонола (концентрат эмульсола)

Заключение. В результате нанесения эмульсии на поверхность опалубки образуется разделительный слой, который предотвращает прямое соединение между опалубкой и готовым изделием, а также делает возможной легкую, быструю и чистую распалубку, не оставляет масляных пятен и каверн на поверхности бетона.

Установлены закономерности модификации ультразвуковым воздействием свойств технологических жидкостей, входящих в состав эмульсола. Применение целенаправленной модификации технологических жидкостей при производстве эмульсола позволяет снизить стоимость конечного продукта как за счет использования более дешевого сырья, так и за счет менее трудоемкой и энергоёмкой технологии, повышает производительность процесса, а также расширяет сырьевую базу производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Некоторые особенности изменения свойств олеиновой кислоты после ультразвуковой обработки / И.В. Дребенкова [и др.] // Вестн. Витебск. гос. технолог. ун-та. – 2010. – Вып. 19 – С. 111 – 117.
2. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / под ред. Ю.Г. Фролова и А.С. Гродского. – М.: «Химия», 1986. – 216 с.
3. Иваненко, В.В. Разработка технологии получения и рецептуры эмульсионных смазок на основе нефтехимических продуктов промышленных предприятий Республики Беларусь для опалубки при производстве сборного железобетона / В.В. Иваненко, В.Н. Сакевич // Вестн. Витебск. гос. технолог. ун-та; гл. ред. В.С. Башметов. – Витебск, 2009. – Вып. 17. – С. 118 – 123.
4. Свойства эмульсионных смазок для опалубки при производстве сборного и монолитного железобетона при ультразвуковом воздействии / П.С. Зачепило [и др.] // Вестн. Витебск. гос. технолог. ун-та. – 2010. – Вып. 19. – С. 117 – 122.
5. Иоффе, Б.В. Рефрактометрические методы химии / Б.В. Иоффе. – Л.: Химия, 1983. – 352 с.

Поступила 02.02.2012

INFLUENCE OF ULTRASONIC PROCESSING ON PROPERTIES GREASING OF EMULSION FOR A TIMBERING BY MANUFACTURE OF MODULAR AND MONOLITHIC FERRO-CONCRETE

E. MAKSIMOVICH, V. SAKEVICH

Researches spent with use of oil И-40, ВД-3, an oil extract and rape oil. Taking into account availability and the price wide enough spectrums of emulsifiers has been used. Emulsions prepared in laboratory conditions. Influence of ultrasonic influence on emulsion structure, and also on factor of a superficial tension and an indicator of refraction of the technological liquids which are a part emulsion and their mixes is investigated. Laws of updating by ultrasonic influence of properties of technological liquids a part of emulsion are established. Ultrasonic influence allows receiving a micro emulsion even on the basis of an oil extract that is impossible without application of ultrasonic updating. Price optimization of structure of emulsion taking into account laws of updating of properties of emulsion is spent by ultrasonic influence. Application of purposeful updating by ultrasonic influence of technological liquids by manufacture of emulsion allows to lower end-product cost.