

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВ

val.po@bk.ru

Полужктова В.А., канд. техн. наук, доц.
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Аннотация. Описана технология получения и представлена технологическая схема промышленной установки для получения суперпластификаторов. Рассчитан экономический эффект и определен коэффициент эффективности затрат. Показано, что коэффициент эффективности качественных показателей бетона позволяет определять технический эффект введения добавки и "цену" такого эффекта.

Ключевые слова: модификаторы бетона, пластифицирующие добавки, получение суперпластификаторов, эффективность добавок, экономический эффект.

Повышение качества строительных материалов невозможно без направленного регулирования реотехнологических свойств смесей и готовых изделий. Важным методом решения этой задачи является применение химических добавок, которые способны пластифицировать сырьевые смеси путем модифицирования поверхности раздела фаз дисперсной системы [1-8]. Несмотря на большой ассортимент пластификаторов, потребности производства в таковых далеко не удовлетворены. Поэтому поиск новых добавок, разработка научно-обоснованной технологии их получения и технико-экономическое обоснование применения пластификаторов – задачи по-прежнему актуальные.

Производства оксифенолов на заводах органического синтеза сопровождается образованием многотоннажных отходов. Отходы производства резорцина представляют собой кубовые остатки после дистилляции готового продукта на последней стадии производства и содержат в основном продукты осмоления резорцина. По внешнему виду это смола темно-коричневого цвета. Продукты разложения смолы имеют следующий массовый состав: С – 66,1%, Н – 4,9%, S – 0,1%, О– 21,6%, Na – 1,7%, Cl – 0,4% и др. Наличие небольших количеств натрия, серы, хлора обусловлено присутствием примесей Na_2SO_4 и NaCl , используе-

мых на промежуточных стадиях получения резорцина. В состав смолы входит до 18% резорцина [9].

Смола-отход производства пирокатехина представляет собой кубовый остаток – вязкожидкую массу от черно-зеленого до черного цвета. Вследствие дистилляции, высокотемпературного воздействия, процессов конденсации и полимеризации кубовые остатки производства пирокатехина содержат в своем составе олигомеры с фенольными оксигруппами. Она содержит 15-16% пирокатехина и 2-4% резорцина [10].

На основе отходов производств оксифенолов в ходе исследований были синтезированы модификаторы, представляющие собой олигомеры различного состава и строения молекул, с различным количеством функциональных групп (СБ-3, СБ-5, СБ-4) [11-14].

Синтез пластифицирующих добавок на основе отходов производства резорцина достаточно прост и может быть осуществлен непосредственно в условиях завода ЖБИ. В технологической схеме установки не требуется сложного химического оборудования (рис.1).

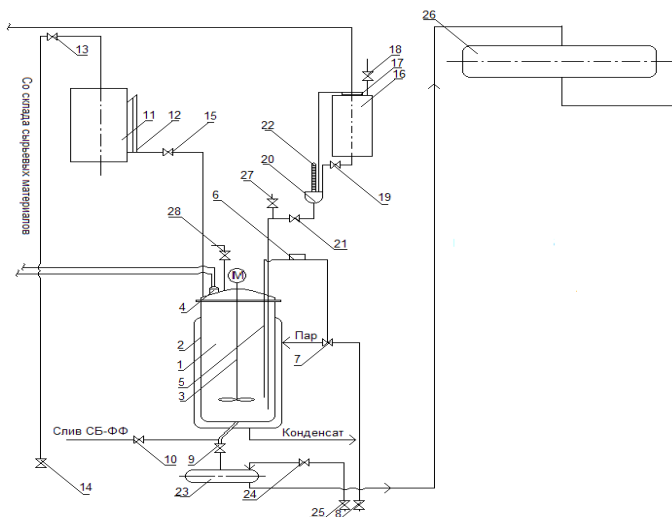


Рисунок 1 – Технологическая схема опытно – промышленной установки для получения суперпластификаторов: 1 – реактор; 2 – рубашка реактора; 3 – пропеллерная мешалка; 4 – загрузочное отверстие; 5 – термомпара; 6 – прибор контроля температуры; 7-10, 13-15, 18-19, 21, 24-25, 27-28 – вентиль; 11 – емкость для воды; 12 - мерная трубка; 16 – емкость для хранения фурфурола; 17 – фланец; 20 – мерник; 22 – мерная трубка; 23 – насос; 26 – накопительная емкость

Синтез суперпластификаторов СБ-3 и СБ-5 проводится в реакторе, выполненном из нержавеющей стали, оборудованном рубашкой для обогрева паром и пропеллерной мешалкой. В реактор через загрузочное отверстие подается согласно рецептуре измельченная смола (отход производства резорцина), едкий натр и вода. Растворение происходит при постоянном перемешивании в течение 1-2 часа при температуре 50-70°C в зависимости от дисперсности исходной смолы. Реактор обогревается паром, который подается в рубашку. Заданная температура поддерживается с помощью терморегулятора. После растворения в реактор постепенно подается формалин или раствор фурфурола, в зависимости от вида синтезируемой добавки СБ-3 или СБ-5. Температура поднимается до 70-75°C и ведется синтез в течение часа. Через вентиль при открытом кране в течение 2-3 часов подается воздух, при этом продолжается синтез. Барботирование ведется при самопроизвольном охлаждении системы. По окончании синтеза раствор суперпластификатора через пневмонасос с помощью сжатого воздуха подается в накопительную емкость, которая находится в бетонно-растворном узле (БРУ). Затем в реактор дополнительно подается вода для промывки реактора, которую с помощью сжатого воздуха перекачивают в накопительную емкость, где происходит разбавление раствора СП до 20%-го раствора. Из накопительной емкости суперпластификатор подается в воду затворения и вместе с водой затворения в бетономешалку. Дозирование производится с помощью объемного автоматического дозатора, управление которым осуществляет оператор с общего пульта управления. При необходимости полученный в результате синтеза СП может быть слит через сливной патрубок в емкости для транспортировки на другие объекты.

Модификатор на основе отходов производства пирокатехина обладает более слабой пластифицирующей способностью [10,11], и относится к группе пластификаторов, однако является уникальным с точки зрения технологии получения, т.к. его получают без стадии поликонденсации, что значительно снижает расход материальных и энергетических ресурсов.

Современные реалии таковы, что любые технических решений должны быть эффективными, в том числе и использование химических добавок в бетон, должно определяться экономическим эффектом (\mathcal{E}) и коэффициентом эффективности затрат (K_z) [15]. K_z представляет собой отношение экономического эффекта к затратам на добавку (Z_d), рассчитываемым как сумма произведения стоимости добавки на её удельный расход и дополнительные удельные расходы связанные с хранением, дозированием добавки и т.п. Полный экономический эффект от вве-

дения суперпластификатора является смешанным, из-за сложных расчетов на практике обычно не выполняется.

Достижимый экономический эффект (\mathcal{E}_d) может быть рассчитан как при производстве бетона, изделий и конструкций на его основе, так и при их эксплуатации. Так \mathcal{E}_d с одной стороны может обеспечиваться экономией компонентов бетонной смеси, а с другой достигаться при применении бетона. Для производителей бетонных смесей и изделий на их основе экономический эффект обеспечивается обоими составляющими, первая регулирует себестоимость, а вторая учитывается при установлении цены на продукцию. Для потребителей эффективность использования добавок обусловлена только второй, которая характеризует соотношение цена-качество.

В общем случае, не учитывая удельные капитальные вложения, экономический эффект от применения добавок можно найти по формуле

$$\mathcal{E}_d = C_d - C_0,$$

где C_d – стоимость бетона с добавкой и C_0 – стоимость бетона без добавки.

Введение добавки на стадии изготовления бетона позволяет уменьшить себестоимость главным образом за счет снижения расхода цемента или перехода на другие его виды или марки, другие заполнители. Нерациональность технических решений может препятствовать снижению себестоимости, например, введение оптимальной концентрации добавки позволит получить бетон с максимальными технологическими показателями, однако дорогостоящая добавка значительно повысит стоимость такого бетона. Поэтому нужно либо находить компромисс между расходом компонентов смеси и её свойств, или использовать дешёвые добавки, например на основе отходов различных отечественных производств.

При производстве бетона затраты на добавку (Z_d) считаются оправданными при выполнении условия:

$$Z_d < Z_0^k - Z_d^k,$$

где Z_0^k – затраты на исходные компоненты бетонной смеси без добавки, Z_d^k – затраты на исходные компоненты с добавкой. В данные величины следует включать все дополнительные затраты, возникающее при производстве без добавки и с добавкой, но без цены добавки. Также следует учитывать, что показатели свойств бетонной смеси с добавкой должны быть не показателями без добавки.

Для непосредственной оценки эффективности качественных преимуществ бетонов с добавками при неизменных показателях других свойств или параметров состава служит коэффициент

$$K_3^k = \frac{P_d - P_0}{Z_d}$$

где P_d – сравниваемый показатель бетона с добавкой, P_0 – сравниваемый показатель бетона без добавки.

Рассчитаем коэффициенты эффективности качественных показателей бетона для различных добавок, используя соотношение

$$K_3^k = \frac{OK - OK_0}{Z_d},$$

где OK и OK_0 – осадка конуса бетонной смеси с добавками и без добавок.

Для сравнения эффективности пластификаторов возьмем разные типы добавок от слабопластифицирующих до гиперпластификаторов:

- ЛСТ – пластификатор на основе отходов производства целлюлозы;
- С-3 – суперпластификатор на основе лигносульфоната нафталина;
- СБ-5 – суперпластификатор на основе отходов производства резорцина;
- Линамикс ПК – суперпластификатор нового поколения на основе поликарбоксилатов (как называемый гиперпластификатор).

Зависимость величины K_3^k от дозировки добавки представлена на рис. 2.

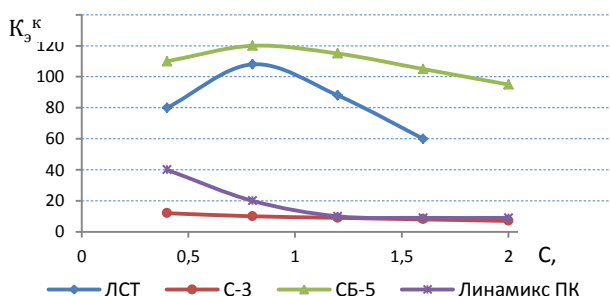


Рисунок 2 – Изменение коэффициента эффективности качественных показателей бетона для разных добавок

Коэффициент эффективности качественных показателей бетона позволяет определить технический эффект введения добавки и «цену» такого эффекта. В некоторых случаях она может быть такой, что традиционные сравнительно дешевые добавки могут оказаться эффективнее, чем новейшие гиперпластификаторы.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Белгородской области в рамках проекта №14-41-08015 «р_офи_м», с использованием оборудования ЦВТ БГТУ им. В.Г. Шухова.

Список литературы:

1. Shapovalov N.A., Slyusar O.A. Complex diluting additives for kaoline suspensions // World Applied Sciences Journal. 2013. Т. 24. № 11. С. 1473–1477.
2. Shapovalov N.A., Slyusar O.A. Influence of complex additives on electro-superficial properties of kaolin suspensions // World Applied Sciences Journal. 2013. Т. 24. № 11. С. 1478–1482.
3. Shapovalov N.A., Slyusar O.A., Skuryatina E.Y. Additive for kaolin suspensions on the basis of production wastes / International Journal of Applied Engineering Research. 2015. Т. 10. № 5. С. 12341–12352.
4. Шаповалов Н.А., Слюсарь А.А., Слюсарь О.А. Влияние олигомерных электролитов на агрегативную устойчивость и реологические свойства водных минеральных суспензий // Коллоидный журнал. 2006. Т. 68. № 3. С. 384–390.
5. Слюсарь О.А. Разжижающая добавка для каолиновых суспензий // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2003. № 5. С. 139.
6. Poluektova V. A., Shapovalov N. A., Kosukhin M. M., Slusar A. A., Plasticizing Additives For Water Mineral Dispersions On The Basis Of Oxyphe-nol Oligomers. Advances in Natural and Applied Sciences, 8(5) May 2014, Pages: 373–379.
7. Слюсарь О.А., Шаповалов Н.А., Прохина А.В. Поверхностные свойства глин, модифицированных СВЧ-излучением // Огнеупоры и техническая керамика. 2015. № 3. С. 27–30.
8. Полуэктова В.А., Шаповалов Н.А., Балятинская Л. Н. Синтез и строение суперпластификаторов на основе оксифенольных олигомеров // Фундаментальные исследования. 2013. № 11. Ч. 6. С. 1136–1141.
9. Шаповалов Н.А., Слюсарь А.А., Слюсарь О.А. Суперпластификатор на основе отходов резорцина как разжижающая добавка для керамических шликеров // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2003. № 7. С. 65–67.

10. Косухин М. М., Полуэктова В. А., Малиновкер В. М., Шаповалов Н. А. Полифункциональный суперпластификатор для бетонов на основе отходов производства пирокатехина // *Фундаментальные исследования*. 2013. № 1. Ч. 3. С. 718–722.
11. Poluektova V. A., Shapovalov N. A., Gorodov A. I. Modifiers On The Base Of Oxyphehol Chemical Production Waste For The Industrial Mineral Suspensions // *International journal of applied engineering research*. Volume 10. Number 21 (2015). P. 42654–42657.
12. Шаповалов Н.А., Полуэктова В.А. Поверхностно-активные модификаторы для водных минеральных суспензий, применяемых в строительной индустрии // В сборнике: Регион. науч.-техн. конф. по итогам конкурса ориентированных фундаментальных исследований по междисциплинарным темам, проводимого Российским фондом фундаментальных исследований и Правительством Белгородской области Белгородский государственный технологический университет им. В.В. Шухова. Белгород. 2015. С. 469–476.
13. Шаповалов Н.А., Полуэктова В.А., Малиновкер В.М., Крайний А.А., Городов А.И. Регулирование агрегативной устойчивости и реологических свойств дисперсий CaCO_3 добавкой на основе отходов производства пирокатехина // *Фундаментальные исследования* 2015. №2 (5). С. 948–952.
14. Полуэктова В.А. Суперпластификаторы для бетонов как решение проблем утилизации отходов химической промышленности // *Экология и рациональное природопользование как фактор устойчивого развития: сб. докл. Междунар. научно-практ. конф. / Белгор. гос. технол. ун-т. (Белгород, 8-9 окт. 2014 г.)*. Белгород: Изд-во БГТУ. 2014. С. 244–248.
15. Дворкин О.Л. Эффективность химических добавок в бетоны // *Бетон и железобетон*. 2003. №3. С. 23-24.