

МОДИФИКАТОРЫ ДЛЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ДИСПЕРСИЙ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВ ОКСИФЕНОЛОВ

val.po@bk.ru

Шаповалов Н.А., д-р техн. наук, проф.,
Полужктова В.А., канд. техн. наук, доц.
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Аннотация. Выявлены основные закономерности влияния модификаторов на основе отходов производства оксифенолов на коллоидно-химические свойства минеральных суспензий. Представлены сравнительные данные по пластифицирующей эффективности оксифенольных модификаторов. Изучено влияние модификаторов на реологические свойства цементных пасты показано, что уменьшение предельного напряжения сдвига обусловлено модифицированием поверхности дисперсной фазы. Доказано, что увеличение агрегативной и седиментационной устойчивости суспензий под действием модификаторов связано с процессом пептизации и с предотвращением дальнейшей агрегации частиц. Предложен механизм пластифицирующего действия модификаторов на основе отходов производств оксифенолов.

Ключевые слова: модификаторы, пластифицирующая способность, отходы химического производства, реологические свойства, агрегативная устойчивость.

Модификаторы – это химические добавки, модифицирующие поверхность раздела фаз дисперсных систем, позволяющие целенаправленно изменять коллоидно-химические свойства сырьевых смесей и технологические характеристики готовых материалов, используемых для возведения зданий, сооружений. Одним из перспективных направлений является синтез модификаторов для минеральных суспензий на основе отходов химических производств. Наличие отходов, как правило, создает огромные проблемы для окружающей среды, острота которых будет возрастать из-за постоянного ужесточения экологических нормативов.

В нефтехимии одним из многотоннажных отходов является так называемая «фенольная смола». Она образуется как побочный продукт в процессе кумольного способа получения фенола и ацетона. Фенольная смола представляет собой смесь продуктов побочных реакций, образующихся на стадиях окисления изопропилбензола,

каталитического разложения гидроперекиси кумола, выделения товарного бензола. В состав входит до 7 % фенола. Производство резорцина на заводах органического синтеза также сопровождается образованием многотоннажных отходов, которые представляют собой кубовые остатки после дистилляции готового продукта на последней стадии производства и содержат в основном продукты осмоления резорцина. В состав смолы входит до 18% резорцина [1]. Отход производства пирокатехина представляет собой кубовый остаток – смолу. 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 [2].

Целью настоящего исследования стало проведение сравнительного анализа эффективности модификаторов на основе отходов производства фенола и оксифенолов (резорцина, пирокатехина) и выявление основных закономерностей их влияния на коллоидно-химические свойства минеральных суспензий, выбор которых был обусловлен масштабностью их применения в строительной индустрии.

На основе отходов производств оксифенолов в ходе исследований были синтезированы модификаторы, аббревиатура, используемые мономеры и технологии получения которых представлены в табл. 1.

Таблица 1– Модификаторы на основе кубовых остатков химических производств

Название модификатора	Используемые мономеры		Технология получения
	Отход производства, мас. (%)	Конденсирующий агент	
СБ-2А	Фенола	Формальдегид	1. Конденсация с формальдегидом 2. Сульфирование 2. Нейтрализация
СБ-3	Резорцина	Формальдегид	1. Конденсация с формальдегидом 2. Нейтрализация
СБ-4	Пирокатехина	—	1. Нейтрализация
СБ-5	Резорцина	Фурфурол	1. Конденсация с фурфуролом 2. Нейтрализация

Из табл. 1 видно, что модификатор на основе отходов производства пирокатехина является уникальным с точки зрения технологии получения, так как его получают без стадии поликонденсации.

Для изучения механизма пластифицирующего действия полученных модификаторов исследовали реологические параметры цементных суспензий с синтезированными добавками с помощью

ротационного вискозиметра “Реотест-2” в сравнении с известным отечественным аналогом – разжижителем С-3.

Изучение влияния модификаторов на реологические свойства цементных паст на основе Белгородского ЦЕМ I 42,5Н показали, что применение добавок снижает предельное динамическое напряжение сдвига практически до нуля (рис.1), а пластическую вязкость до некоторых минимальных значений, при этом наблюдается ньютоновский характер течения суспензии. В таких системах наблюдается равенство сил притяжения и отталкивания между частицами. Дальнейшее увеличение концентрации добавки приводит к дилатантному режиму течения системы, для которой характерно наличие «стесненных» условий и преобладание сил отталкивания. Это может иметь место при повышении дисперсности и устойчивости системы.

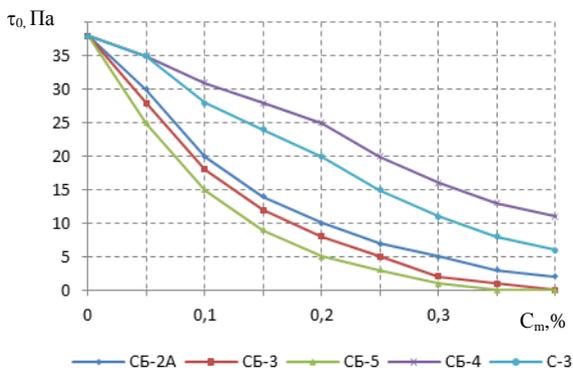


Рисунок 1 – Зависимость предельного напряжения сдвига цементных суспензий от концентрации добавок: СБ-2А, СБ-3, СБ-5, СБ-4, С-3

Полученные изотермы адсорбции молекул модификаторов на минеральных частицах имели типичный характер мономолекулярной адсорбции. При малых равновесных концентрациях наблюдалось почти полное извлечение адсорбата из раствора, при дальнейшем увеличении концентрации модификаторов кривая выходила на насыщение и адсорбция достигала своего максимального значения [3].

Анализ исследований показал, что наблюдаются удовлетворительное совпадение между дозировками, рассчитанными по данным адсорбции и оптимальными дозировками по данным реологии. Это свидетельствует о том, что предельная агрегативная устойчивость наблюдается при полном заполнении адсорбционного

слоя. Слабая зависимость параметров адсорбции от кристаллохимического строения минеральных частиц, найденная экспериментально, свидетельствует о том, что адсорбция олигомеров на поверхностях частиц в значительной степени обусловлена дисперсионным взаимодействием. При этом молекулы оксифенольных модификаторов в большинстве случаев ориентируются параллельно относительно поверхности, обеспечивая их необратимую адсорбцию за счет кооперативного эффекта.

Агрегативную устойчивость цементных суспензий оценивали по наивероятнейшему радиусу частиц, образующихся в системе цемент – вода с помощью седиментационного анализа и методом оптической микроскопии на микроскопе «Axio.Scope.A.1» с увеличением микроскопа в 1000 раз. На рис. 2 представлены снимки суспензии мела до и после введения модификатора.

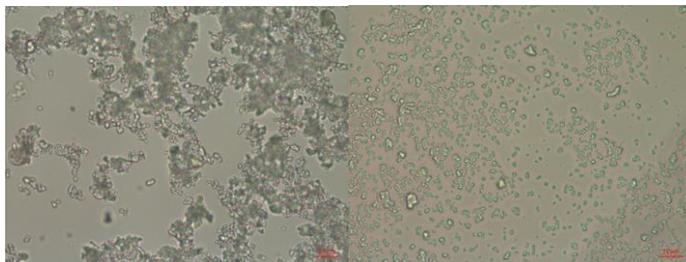


Рисунок 2 – Микрофотографии меловой суспензии:
а) без модификатора; б) с 0,5 % модификатора

Олигомеры на основе отходов оксифенолов являются анионактивными [4-9], поэтому адсорбируясь на поверхности дисперсной фазы, увеличивают абсолютное значение отрицательного потенциала поверхности. С другой стороны, по мере формирования адсорбционного слоя граница скольжения отодвигается в глубину раствора, что уменьшает абсолютное значение потенциала на границе скольжения. Преобладающая роль этого фактора соответствует относительно небольшим величинам толщины адсорбционных слоев, не превышающим 1 нм.

Изменение реологических параметров минеральных суспензий обусловлено модифицированием поверхности дисперсной фазы. Увеличение агрегативной и седиментационной устойчивости суспензий под действием модификаторов связано с процессом пептизации и с предотвращением дальней агрегации частиц, что приводит к увеличению количества дисперсионной среды,

находящейся в несвязанном состоянии. Это объясняет уменьшение пластической вязкости исследуемых дисперсий. Уменьшение τ_0 практически до нуля при оптимальных дозировках добавок обусловлено падением прочности индивидуального контакта до значений, сравнимых с энергией теплового движения.

Исходя из полученных данных, предполагаемый механизм пластифицирующего действия модификаторов на основе отходов производств оксифенолов подтверждает механизм пластифицирования минеральных дисперсий оксифенольными олигомерами на основе одно-, двух- и трёхатомных фенолов [8-11] и заключается в следующем: молекулы олигомеров адсорбируются на поверхности дисперсных частиц, образуют мономолекулярный слой. Адсорбция обеспечивается дисперсионными силами взаимодействия между системой ароматических колец добавки и поверхностью частиц. При этом, поскольку добавки являются анионактивными веществами, заряд поверхности частиц становится более отрицательным, что приводит к увеличению сил отталкивания частицами. Это же способствует формированию гидратных слоев вокруг частиц вследствие наличия гидрофильных групп в молекулах модификаторов. В результате силы отталкивания начинают преобладать над молекулярными силами притяжения, наблюдается пептизация агрегатов, повышение агрегативной устойчивости суспензий, при этом тиксотропность систем практически исчезает.

Наиболее эффективными по пластифицирующей активности являются модификаторы на основе отходов производства резорцина (СБ-5 и СБ-3). При этом важно указать, что фурфурольные модификаторы превосходят по пластифицирующей способности формальдегидные, что подтверждает фундаментальность ранее найденных зависимостей [8-14]. Модификатор СБ-4 по пластифицирующей активности уступает остальным модификаторам исследуемого ряда, но необходимо отметить, что условия синтеза пирокатехина определяют образование уникального по своим свойствам отхода производства с точки зрения использования его в качестве полифункционального модификатора [15].

Таким образом, использование в строительной индустрии модификаторов на основе отходов химических производств оксифенолов является экономически выгодным и экологически обоснованным. Проведенные исследования доказали их высокую пластифицирующую способность, практически не уступающую модификаторам, синтезированным из чистых мономеров, а также

широко известному и применяемому в настоящее время в строительстве суперпластификатору С-3.

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. 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.
2. Poluektova V. A., Shapovalov N. A., Gorodov A. I. Modifiers On The Base Of Oxyphenol Chemical Production Waste For The Industrial Mineral Suspensions // International journal of applied engineering research. 2015. Volume 10. Number 21. P. 42654–42657.
3. 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.
4. Shapovalov N.A., Slyusar O.A. Complex diluting additives for kaoline suspensions / World Applied Sciences Journal. 2013. Т. 24. № 11. С. 1473–1477.
5. Shapovalov N.A., Slyusar O.A. Influence of complex additives on electrosuperficial properties of kaolin suspensions // World Applied Sciences Journal. 2013. Т. 24. № 11. С. 1478–1482.
6. 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.
7. Слюсарь О.А. Разжижающая добавка для каолиновых суспензий // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2003. № 5. С. 139.
8. Poluektova V. A., Shapovalov N. A., Kosukhin M. M., Slusar A. A., Plasticizing Additives For Water Mineral Dispersions On The Basis Of Oxyphenol Oligomers. Advances in Natural and Applied Sciences, 8(5) May 2014, Pages: 373–379.
9. Полуэктова В.А., Шаповалов Н.А., Баятинская Л. Н. Синтез и строение суперпластификаторов на основе оксифенольных олигомеров // Фундаментальные исследования. 2013. № 11. Ч. 6. С. 1136–1141.

10. 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.
11. Слюсарь А.А., Слюсарь О.А., Ефимов К.А. Пластификатор на основе флороглюцина как разжижающая добавка для полиминеральных суспензий // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2006. № 6. С. 39 – 42.
12. Слюсарь А.А., Полуэктова В.А. Механизм пластификации минеральных суспензий оксифенолфурфурольными олигомерами // Строительные материалы. 2009. № 2. С. 17–19.
13. Sharovalov N.A., Slyusar A.A., Poluektova V.A., Slyusar O.A. Dilution of ceramic slip using complex additives // Glass and Ceramics. 2005. Т. 62. № 7-8. С. 253–254.
14. Слюсарь А.А., Полуэктова В.А., Мухачева В.Д. Коллоидно-химические аспекты пластификации минеральных суспензий оксифенолфурфурольными олигомерами // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2008. № 2. С. 66–69.
15. 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.