

Эти опыты выполнены при следующих условиях: $x_1 = -\frac{2}{3}$

(930°C), $x_3 = +1$ (25% песка), $Z_1 = Z_2 = Z_3 = \frac{1}{3}$. После подста-

новки данных значений факторов в (6) получили $\hat{y}_2 = 16.4$. Величина отклонения расчетного значения водопоглощения от опытного $e = 0.7$ оказалась значительно меньше стандартного отклонения $s_{\hat{y}_2} = \sqrt{s_{\hat{y}_2}^2} = 1.156$, что еще раз свидетельствует о пригодности модели (6) для прогнозных расчетов.

В технологических задачах прогнозные расчеты может потребоваться выполнять после выбора оптимальных с точки зрения прочности изделий условий. Так, для стеновой керамики необходимо будет выяснить не опускается ли величина водопоглощения ниже требуемого уровня при этих условиях. Поскольку водопоглощение в определенной мере характеризует пористую структуру материала, то вычислительные эксперименты на модели (6) могут быть полезными при оценке долговечности изделий и их изолирующей способности.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненное исследование показало, что на прочность и водопоглощение стеновой керамики существенно влияют не только режимы обжига и количество добавки песка, но и гранулометрический состав этого песка. Построенные экспериментально-статистические модели достаточно точно отражают результаты весьма сложных взаимодействий рассмотренных факторов и позволяют решать разнообразные инженерные задачи.

УДК 691.327

Уласевич В.П., Уласевич З.Н., Гулевич А.Л., Сидорчук А.С., Шляхов А.А.

К ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИКАТОРОВ БЕТОНА ИЗ УТИЛИЗИРОВАННЫХ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Под *модификаторами бетона* принято понимать химические вещества, добавки которых в незначительных количествах в бетонные смеси, вступая в химическое взаимодействие с цементом, улучшают их технологические свойства, а так же строительно-технические свойства бетонов путем влияния на параметры кристаллизации, морфологию новообразований, структуру материала, природу поверхности затвердевшего цементного камня. Учитывая то, что в текущем столетии бетону и железобетону принадлежит решающая роль в решении проблем капитального строительства, потребность в модификаторах бетона возрастает.

В настоящее время широко используются технологии монолитного бетонирования. Для этого необходимо иметь в больших объемах бетонные смеси с замедленными начальными сроками схватывания без избыточного воздухоовлечения, а бетоны - с повышенными характеристиками прочно-

Исследование выполнено в рамках работ, проводимых в Политехнике Белостокской.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Августиник А.И. Керамика. – Ленинград: Стройиздат, 1975. – 592 с.
2. Роговой М.И. Технология искусственных пористых заполнителей и керамики. – М.: Стройиздат, 1974. – 315 с.
3. Павлов В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. – М.: Стройиздат, 1977. – 240 с.
4. Строительная керамика (справочник) / Под ред. Е.Л.Рохваргера. – М.: Стройиздат, 1976 – 493 с.
5. Уоррел У. Глины и керамическое сырье / Пер. с англ. – М.: Мир, 1978 – 238 с.
6. Перегудов В.В., Роговой М.И. Тепловые процессы и установки в технологии строительных изделий и деталей. – М.: Стройиздат, 1983 – 416 с.
7. Nikitin W., Guriew W., Lapko A. Modelowanie procesow w produkcji i eksploatacji warstwowych Konstrukcji budowlanych. Wydawnictwo PB. Bialystok, 1999, s.244.
8. Вознесенский В.А., Выровой В.Н., Керш В.Я., Ляшенко Т.В. Современные методы оптимизации композиционных материалов. – Киев: Будівельник, 1983. – 144с.
9. Таблицы планов эксперимента для факторных и полиномиальных моделей: Справочное издание/ Под ред. В.В.Налимова. – М.: Металлургия, 1982. – 752с.
10. Рузинов Л.П., Слободчикова Р.И. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. – М.: Химия, 1980. – 280с.
11. Дэниэл К. Применение статистики в промышленном эксперименте / Пер. с англ. – М.: Мир, 1979. – 300с.
12. Вознесенский В.А. Статистические методы планирования эксперимента в техникоэкономических исследованиях. – 2-е изд. – М.: Финансы и статистика, 1981. – 263с.

сти и долговечности. Первое вызвано необходимостью транспортировки бетонных смесей на достаточно большие расстояния, а второе – получать прочность, достаточную для технологических методов монолитного бетонирования с минимальными энергозатратами.

Несмотря на то, что в настоящее время существует огромное количество химических добавок-модификаторов бетона [1, 2, 3], потребность в них постоянно растет. При этом в последнее время наметилась тенденция на получение многих из них как специальных продуктов, вырабатываемых по строгой технологии на специализированных предприятиях. Среди них на территории СНГ получили распространение добавки-модификаторы бетонных смесей на базе растворимых кремнийорганических поверхностно-активных веществ (ПАВ) типа силикатов натрия (ГКЖ-10, ГКЖ-11) и алюмосиликатов натрия (АЭСР, АМСР). Кроме того, по данным [1] на

Уласевич Вячеслав Прокофьевич. К.т.н., профессор каф. строительных конструкций Брестского государственного технического университета.

Уласевич Зинаида Николаевна. К.т.н., доцент каф. начертательной геометрии и инженерной графики Брестского государственного технического университета.

Гулевич Алла Леонидовна. Доцент кафедры

Шляхов Александр Анатольевич. Студент 5-го курса строительного ф-та Брестского государственного технического университета.

Беларусь, БГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.

территории СНГ выпускается около 80 типов модификаторов-суперпластификаторов, созданных на базе органических веществ, среди которых наиболее эффективным признаны высокоэффективные пластификаторы на основе конденсации нафталинсульфокислоты или бензолсульфоната с формальдегидными соединениями (С-3, Дофен, и др.). Их достоинства, механизм действия в цементных системах и влияние на прочностные и деформативные свойства бетона исчерпывающе исследованы в [1]; недостаток – относительно высокая стоимость. Это ведет к существенному удорожанию конечного продукта товарного конструкционного бетона, а поэтому не всегда экономически целесообразно в применении. Отсюда необходимость особо учитывать их использование в нынешних условиях дефицита сырьевых ресурсов.

В этой связи важным в области разработок химических модификаторов-добавок и внедрении их в производство следует считать разработки на основе недефицитного и недорогого сырья, являющегося отходом промышленных производств в виде природных растворимых гуминовых красящих веществ (ГКВ). Удачным примером решения поставленной здесь задачи следует считать опыт утилизации регенерационных стоков (РС) на Слуцком сахарорафинадном заводе, где был разработан комплексный модификатор бетона РСУ. Основные свойства конструкционных бетонов, модифицированных РСУ, подробно изложены в [3].

В процессе исследования механизма действия РСУ в [4, 5] показано, что ГКВ РС, входящие в РСУ, являются природными органическими веществами, выделенными из сахарных сиропов в результате регенерации анионита, и представляют собой: *продукты щелочного распада редуцирующих сахаров; продукты карамелизации сахаров; меланоидины.*

Продукты щелочного распада редуцирующих сахаров принадлежат к классу **гуминовых веществ** и в большинстве своем являются низкомолекулярными соединениями. В продуктах их кислотного гидролиза находят дегидроксиацетон, молочную кислоту, лактан молочной кислоты, глицериновый ангидрид, метилоксалат.

Продукты карамелизации сахаров представляют собой смесь ГКВ различной степени полимеризации, которые [4, 5, 6] в зависимости от степени обезвоживания сахарозы, растворимости и роста молекулярной массы, подразделены на **карамелан, карамелен, карамелин**. Имея в молекуле фенольные и гидроксильные группы, они в состоянии образовывать соли и комплексные соединения с железом и другими металлами, реагируют с аминокислотами, и обладают редуцирующей способностью.

Меланоидины – сильноокрашенные высококонденсированные азотсодержащие вещества, схожие по своей природе с гуминовыми. Образуются в результате сложных окислительно-восстановительных процессов взаимодействия аминокислотных соединений (имеющих аминные группы) с веществами, содержащими свободные карбонильные группы [6]. Процесс сопровождается появлением большого количества промежуточных соединений. Меланоидины содержат много неопределенных связей, обладают восстанавливающими свойствами. В меланоидинах имеются спиртовые и фенольные гидроксильные, карбонильные группы. Например, «стандартный» меланоидин Энднера содержит 5 карбоксильных, 8 спиртовых гидроксильных, 2 фенольные гидроксильные и 2 карбонильные группы. Меланоидины обладают кислотными свойствами и способны образовывать соли, из которых соли Na, K, NH₄ растворимы в воде. Соли щелочно-земельных металлов и свинца в воде нерастворимы.

Предполагается, что хромофорные группы, обуславливающие цветность красящих веществ, имеют следующую структуру [6]:



2.



3.



Продукты карамелизации сахаров и меланоидины обладают цветностью. Цветные вещества не проявляют каких-либо характерных химических свойств, позволяющих их отличать друг от друга, скорее наоборот, обнаруживают сходство в ряде физических и химических свойств. Температура плавления красящих веществ находится в пределах 140-160°C: карамелан - +140°C; карамелен - +154°C; продукты щелочного распада сахаров - +151°C; меланоидины - +160°C. Имеют молекулярную массу, увеличивающуюся с ростом степени полимеризации молекул.

По размеру частиц гуминовые вещества располагаются в последовательности: карамелан; меланоидины; карамелен; продукты щелочного распада; карамелин. Обычно способны образовывать истинные растворы, в которых находятся главным образом в виде молекул или мицелл. В сильнощелочной среде степень диссоциации максимальна.

Масса делится в отношении 1:10 на две части с размером частиц от 5 нм до 250 нм и молекулярной массой – 60000, ..., 125000 и более; с размером частиц менее 5 нм и молекулярной массой 5000, ..., 60000.

Все перечисленные выше гуминовые вещества получены в результате специальных технологий обработки исходного сырья – сахарной свеклы или сахарного тростника до сахарных сиропов, а в последующем, после сорбирования ГКВ на анионите, и регенерации анионита специальным регенерационным раствором, получают регенерационный сток определенной концентрации. При получении РСУ в качестве регенерационного раствора использовался раствор состава (10% NaCl + 0.2% NaOH). Основные технологические параметры полученного при этом модификатора бетона РСУ представлены в табл. 1 [3].

Таблица 1

Наименование параметров	PCY	PCY-2	PCY-3
1	2	3	4
Значения pH	10.823	9.290	11.520
Поверхностное натяжение σ, н/м	5.89·10 ⁻⁷	5.57·10 ⁻⁷	5.49·10 ⁻⁷
Плотность, г/см ³	1.110	1.045	1.055
ОКВ (потери при прокаливании)*, г/л	30.784	12.680	7.500
Минеральная часть*, г/л	162.216	62.980	81.280
Содержание РС, кг/л	0.193	0.0757	0.0888
Концентрация раствора, %	17.40	7.244	8.417

*Данные по PCY-2 и PCY-3 приняты на основе исследований, выполненных лаборатории мониторинга окружающей среды Белостокского политехнического института РП.

Исследованиями [3] установлено, что ГКВ РС могут быть отнесены в группу структурообразователей. По механизму взаимодействия ГКВ РС с цементами или продуктами их гидратации их можно рассматривать как гидрофильные ПАВ.

Таблица 2

N п/п	Природное вещество	C, %	H, %	N, %	Содержание ПГВ, %	-COOH, %	-OH, %	pH
1	Торф разложения. 10%	54-60	4-6	1,5-3,5	10-50	8-12,5	7-10,5	9-11,5
2	Бурые угли	62-69	4,5-5,5	0,5-1,5	37-70	7,5-18	6,5-9,5	-

Согласно [1, 2] в технологии бетона такие ПАВ оказывают на бетонную смесь пластифицирующее действие, что позволяет снизить водопотребность, а так же замедлить сроки схватывания на ранней стадии твердения бетона.

Действие каждой из составляющих РСУ в бетоне – аддитивно [3]. С учетом этого подбор составляющих РСУ выполнен так, что вначале удалось максимально использовать пластифицирующий эффект ПАВ, а затем – ускорение сроков твердения бетона, вызванное наличием в РСУ электролита. Правильно подобранное соотношение составляющих РСУ позволило корректировать темп твердения бетона в нужном режиме. В результате, как показали экспериментальные исследования, добавка РСУ в бетон улучшает его структурно-механические свойства, способствует снятию внутренних напряжений, в том числе и термических, повышает его прочностные характеристики.

Таким образом, можно сделать заключение, что модификатор РСУ представляет собой удачное сочетание двух веществ: органических ПАВ и хлористого натрия, которые оказывают на бетон комплексное воздействие. Концентрации составляющих в РСУ близки к оптимальным для комплексных модификаторов этой группы.

Нетрудно заметить, что в [3] в миниатюре смоделированы процессы получения гуминовых веществ в виде ГКВ РС как отходов производства при получении сахара-рафинада анионитным способом. Поэтому получение РСУ из отходов можно рассматривать как технологию утилизации ГКВ РС в товарный продукт.

В природе подобный процесс идет за длительный промежуток времени. При этом образуется природный комплекс высокомолекулярных органических соединений в виде: белков, состоящих из остатков аминокислот, соединенных амидными связями; пектиновые вещества и др. полисахариды; монозы (пектозы, гексозы) и различные омегамерные сахараиды. На торфяной стадии образования углей органические соединения являются продуктами биосинтеза, происходящего в природе под воздействием солнечного света, разрушения микроорганизмами клетчатки растительных остатков, а так же в результате биохимического разложения остатков живого происхождения.

Одной из основных составляющих продуктов биосинтеза являются природные гуминовые вещества (ПГВ) в виде: гуминовых кислот; растворимых в воде гуматов одновалентных катионов Na^+ , K^+ , NH_4^+ ; высокомолекулярных оксикарбоновых кислот, содержащих азот (N). В результате образуются различные природные вещества в виде полезных ископаемых. С интересующей нас точки зрения они приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, содержание и состав гуминовых природных веществ в торфах и бурых углях колеблется в широких пределах, и зависят от вида торфа и угля, а также от степени его разложения.

Гуминовые природные вещества состоят в основном из конденсированных ароматических ядер и различных функциональных групп. Методами органического анализа уста-

новлено наличие в них фенольных гидроксидов, карбоксильных, карбонильных и кетогрупп, простых эфирных связей и других функциональных групп. Связи в гидроксильных группах поляризованы. Относительная молекулярная масса условно принимается равной 1300, ..., 1500. Она включает цепь сопряженной связи, т.е. частое чередование одинарной и двойной химической связи. Группировки атомов с двойными связями образуют хромофоры, которые и обуславливают их красящую составляющую. Гуматы щелочных металлов (K, Na), образуя истинные растворы, обладают свойствами ионообмена и поверхностно активных веществ (ПАВ) с поверхностным натяжением – до 5.5 н/м.

Сравнивая ОКВ РС и растворимых ПГВ, находим поразительное совпадение их физико-химических свойств. Важнейшие из них: свойства ионообмена, ПАВ, щелочная реакция среды.

Таким образом, водный раствор природных гуминовых веществ (ПГВ), полученных в процессе добычи торфа и бурых углей, в смеси с минеральными электролитами (например, галитовыми отходами) могут быть использованы как сырье для получения эффективных дешевых модификаторов бетона комплексного воздействия. В технологии монолитного бетонирования модификаторы комплексного воздействия играют важную роль, так как пластифицирующее действие ПГВ позволяет управлять процессом пластификации бетонной смеси и снизить водопотребность, а электролит, действуя как ускоритель твердения, позволяет управлять процессом ускорения твердения бетона.

Регулируя концентрацию ПГВ и соотношение ПГВ с минеральной частью модификатора можно получить требуемый эффект влияния на цементную структуру бетонной смеси. Увязав функционально параметры всех составляющих такого модификатора можно получить управляемую модель механизма его действия.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. – М.: Стройиздат, 1990. – 400 с.
2. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1989. – 188 с.
3. Уласевич В.П., Уласевич З.Н. Конструкционный бетон с добавкой РСУ. – Брест: БрПИ. 1997. – 65 с.
4. Смирнов В.А. Физико-химические свойства красящих и гуминовых веществ, образующихся при кислотном разложении глюкозы. //Труды Ленинградского технологического ин-та пищевой промышленности. вып.12 1955. – с. 213-230.
5. Сахарная промышленность № 4. – М.: Из-во «Легкая и пищевая промышленность», 1971. – с. 13-16.
6. Сапронов А.Р., Колчева Р.А. Красящие вещества и их влияние на качество сахара. //Пищевая промышленность. – М.: 1975. с. 61-81.