

*А. А. КУЛИБАЕВ, В. И. СОЛОВЬЕВ, И. М. ДЕ*

## **ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА МОДИФИКАТОРОВ С НАНОСТРУКТУРОЙ**

In the paper investigations were carried out on development of technology of modifiers for dry constructional mixtures on the basis of natural nanomaterials. Technological schemes were chosen of production of direct emulsion for producing nano-modifiers for dry constructional mixtures. Technological parameters of production of granulated nanomodifiers for dry constructional mixtures were determined and tested. Methods were developed for nanomodifiers making in liquid and solid forms, and parameters of direct emulsion, its combining with other ingredients, granulating of the mixture and drying the powder were determined.

Строительство объектов горно-металлургического комплекса, работающих в условиях знакопеременных нагрузок, действия высоких и низких температур, агрессивных сред требует применения новых композиционных строительных материалов. Горно-металлургический комплекс Казахстана динамично развивается, и соответственно растет объем строительства и реконструкции объектов и сооружений различного назначения. С учетом специфики горно-металлургического комплекса, сложных условий эксплуатации при строительстве сооружений и проведении ремонтных работ требуются строительные материалы, обладающие особой структурой и сверхпрочными характеристиками и надежностью, которые можно получить с применением нанотехнологий.

Нанотехнологии позволяют управлять отдельными атомами и молекулами для получения требуемой наноструктуры и материала с определенными свойствами [1, 2]. Имеются две основные возможности: можно создавать наночастицы и изделия на их основе или изделия на основе уже имеющихся наночастиц. Наиболее оптимальными для применения нанопреуправления и контроля свойств являются такие цементные композиты, как бетоны, сухие строительные смеси, представляющие собой сложную частично находящуюся на наноуровне структуру, включающую гидратные фазы цемента с размером частиц 1–100 нм, зерна исходного цемента, добавки и заполнители. При этом программируемое использование модифицирующих добавок в бетон и сухие смеси может обеспечить максимальную эффективность при строительстве, а армирование цементного вяжущего трубками и стержнями с нанодиастром может повысить эффективность используемого вяжущего с точки зрения предотвращения возникновения трещин и обеспечения роста прочности [3, 4]. При разработке технологических схем получения добавок был изучен отечественный и мировой опыт приготовления эффективных модификаторов.

В настоящей статье исследованы два способа приготовления добавок:

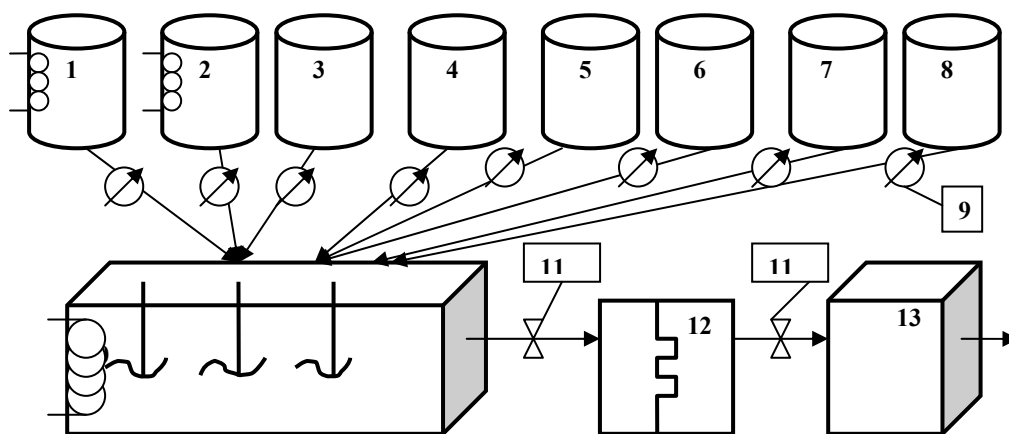
способ получения модификаторов в виде прямой эмульсии (жидкая отпускная форма);

способ получения гранулированных модификаторов (в твердой отпускной форме в виде гранулированного порошка).

Практика применения различных модификаторов показала, что модификаторы в жидкой отпускной форме создают ряд проблем, которые сдерживают их использование, особенно если они многокомпонентные, так как в этом случае необходимо под каждый компонент создавать автономную технологическую линию от складирования до технологической емкости с дозатором, что экономически невыгодно. Кроме того, для транспортировки и хранения водных растворов добавок требуются «чистые» железнодорожные цистерны и емкости, чтобы не допустить взаимодействия компонентов добавки с остатками других веществ в емкостях, в частности нитритов и нитратов, сопровождающегося вспучиванием, выбросами массы и выделением отравляющих газов NO и NO<sub>2</sub>. При этом приходится транспортировать и хранить 60–80 % воды. Зимой водные растворы добавок могут смерзаться, а при оттаивании – расслаиваться, что ухудшает свойства добавок или приводит к их полной негодности.

На качественно новом уровне решаются задачи модифицирования материалов в случае применения модификаторов в твердой отпускной форме, в частности в виде гранулированных порошков. Получать модификаторы можно, используя агломерационные процессы, которые в различных областях их проявления и применения называют по-разному: грануляция, прессование, компаундирование, брикетирование, комкование, дражжирование и др. Способы или методы получения агломератов, их размеры, форма, влажность и другие параметры могут и должны меняться в зависимости от свойств перерабатываемых продуктов и предъявляемых требований.

Технологическая схема приготовления наномодификаторов в жидкой отпускной форме представлена на рис. 1.



1 – бункер кислой смолки ректификации сырого бензола; 2 – то же соапстока; 3 – то же воды; 4 – то же водного раствора кальцинированной соды или известкового молока; 5 – бункер микрокремнезема; 6 – бункер метакаолина; 7 – бункер бентонита; 8 – бункер пластификатора; 9 – дозаторы; 10 – смеситель – дис-пергатор; 11 – питатели; 12 – роторно-пульсационный аппарат (РПА); 13 – емкость для готового модификатора

*Рис. 1.* Технологическая схема приготовления наномодификаторов в жидкой отпускной форме

Агломерацию компонентов комплексного модификатора производили способом грануляции. Полученные гранулированные модификаторы в виде порошков создают все условия к получению многокомпонентных добавок на промышленной основе и их централизованной поставке. Кроме удобства применения, предотвращения пылевыделения, сокращения затрат на обеспыливание и снижение вредных выбросов в окружающую среду, эта технология позволяет утилизировать некондиционные мелкодисперсные продукты, в частности золу ТЭС.

Приготовление добавок для сухих строительных смесей в жидкой отпускной форме исследовали с целью получения продукта, на основе которого далее получали модификаторы в гранулированной форме. При этом жидкая добавка может также применяться при затворении сухих смесей перед употреблением.

При разработке способа получения водоразбавляемых химических добавок в цементные материалы приняли схему получения гидрофобизирующих модификаторов в виде прямых эмульсий типа «масло в воде». Принципиальная технологическая схема приготовления жидких модификаторов предусматривает получение прямой эмульсии соапстока в водном растворе кислой смолки ректификации нейтрализованного сырого бензола до РН 7-8 (устойчивая направленность должна быть к щелочной среде).

Основным компонентом гидрофобизирующей составляющей добавок являлись соапстоки растительных масел. Для получения прямой эмульсии «масло в воде» применяли кислую смолку ректификации сырого бензола, водный раствор кальцинированной соды или известковое молоко. Бункеры кислой смолки ректификации сырого бензола и соапстока (1 и 2) снабжены устройством подогрева. После дозировки компоненты подавались в смеситель – диспергатор (3) с подогревом до 60-70 °С.

Для получения прямой эмульсии подогретые соапстоки и кислая смолка подавались в смеситель-диспергатор, где происходило совмещение компонентов при перемешивании в течение 2-3 мин до образования гомогенной смеси. Во время совмещения добавляется разогретая до вышеуказанной температуры вода и водный раствор кальцинированной соды или известкового молока до получения 40% водного раствора модификатора с РН среды  $\approx 7$ , т.е. кислотность кислой смолки должна быть полностью нейтрализована. Качество модификатора повышается (улучшается совместимость с компонентами бетона) если полученный раствор будет тяготеть к щелочной реакции.

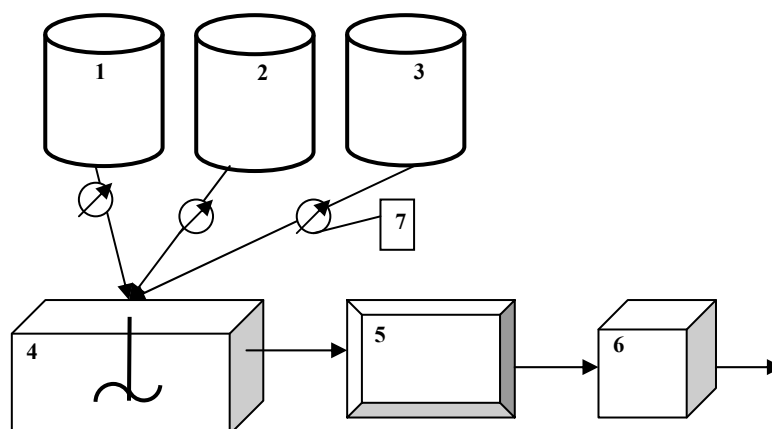
Известно, что кислая смолка ректификации сырого бензола содержит в своем составе алкиларилсульфоокислоты, продукты сульфирования тиофена и остатки серной кислоты. При смешивании кислой смолки ректификации и соапстока растительных масел происходит нейтрализация остатков серной кислоты, алкиларилсульфоокислот щелочным компонентом соапстока.

В результате нейтрализации образуются натриевые соли алкиларилсульфоокислот, являющиеся эффективными поверхностно-активными веществами и сульфат натрия – ускоритель твердения бетона. Кроме того, соапсток растительных масел (гидрофобизирующий компонент), переводится в водоразбавляемое состояние. Щелочная среда водного раствора достигается применением присадок в виде водного раствора кальцинированной соды или

известкового молока. Эта операция позволяет исключить коалесценцию полученной прямой эмульсии. Далее в эмульсию вводят другие компоненты: микрокремнезем, метакаолин, бентонит, пластификатор, в зависимости от состава добавок.

Качество продукта значительно улучшается при применении диспергаторов: акустического или роторно-пульсационных аппаратов. В нашей схеме предусмотрена диспергация и гомогенизация эмульсии в роторно-пульсационном аппарате (12). Затем готовая жидкая добавка питателями подается в бункер готовой продукции (13). О качестве полученного наномодификатора судили по «отсутствию консистентных частиц, т.е. недиспергированной части «масла» (отсутствуют жирные пятна на бумаге после смывания с нее эмульсии); эмульсия хорошо разбавляется водой с температурой окружающей среды, имеет другие «положительные признаки». Полученная эмульсия по дисперсности (размер глобул находится в пределах 10-20 мкм) относится к «тонкодисперсным».

Готовая добавка может применяться при затворении сухих смесей, но в основном предназначена для приготовления добавок в твердой отпускной форме. Технологическая схема приготовления гранулированных комплексных модификаторов приведена на рисунке 2.



1 – емкость жидкой добавки; 2 – бункер золы; 3- емкость воды; 4 - смеситель-гранулятор; 5 – пост сушки порошка; 6 – тарировочная; 7 - дозаторы

*Рис. 2.* Технологическая схема приготовления добавок в твердой отпускной форме.

В работах Л. М. Сулименко и Б.С. Альбаца отмечается, что агломерация порошков требует определенных затрат энергии [5]. Они сводятся к минимуму при осуществлении агломерации в слое путем обрызгивания порошка. Перспективно использование для лучшей агломерации и снижения расслоения в агломерате разбавленных растворов поверхностно-активных веществ (СДБ, ОП-7, сульфанол и др.).

Агломерацию можно интенсифицировать путем вибрационного воздействия или интенсивного перемешивания в смесителе грануляторе. Разработанная нами технологическая схема приготовления модификаторов основана на

способе, в котором заложен процесс агломерации порошкообразных материалов перемешиванием в смесителе-грануляторе.

Основные технологические операции при изготовлении гранулированных наномодификаторов для сухих строительных смесей включают следующие технологические переделы:

- совмещение эмульсии с золой;
- перемешивание в смесителе-грануляторе;
- сушка гранулированного порошка;
- упаковка в тару.

Совмещение эмульсии с золой проводили в смесителе-грануляторе (4) в течение 2-3 мин до получения гомогенной смеси, которая обеспечивает хорошую грануляцию. Присутствие соапстока улучшает гидрофильность смеси и обеспечивает агломерацию водой. Ранее было установлено, что чем лучше смачивается порошок, тем быстрее он притягивает воду, легче агломерируется, и выше прочность агломератов. Оптимизируя микрогранулометрию золы, как наполнителя, можно улучшить не только скорость сушки при изготовлении гранулированных наномодификаторов, но и их роспуск при дальнейшем применении. Данным техническим приемом в определенной мере можно решить задачу по ускорению и улучшению однородности распределения модификатора в объеме приготавливаемой смеси. Полученные последовательность совмещения ингредиентов и оптимальное соотношение между тонкодисперсной и обычной золой в наполнителе позволили в короткие сроки не только достичь хорошего качества однородности гранул, но и их относительно быстрого распуска (без дополнительных разрушающих воздействий). На посту сушки (5) осуществляли сушку порошка при температуре 30-45°C. Гранулированный порошок далее упаковывали и отправляли на склад готовой продукции.

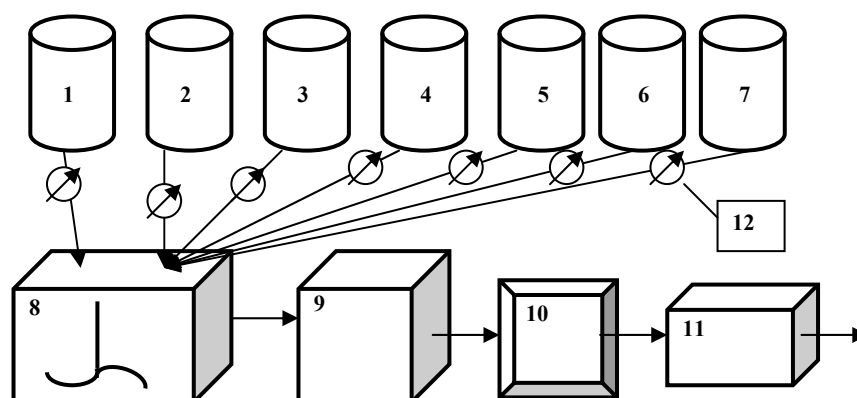
Требуемая прочность агломератов может быть обеспечена, если жидкость, используемая как технологическая связка, обладает высокой адгезией к агломерируемому твердому веществу (в нашем случае – трегер) и собственной высокой когезионной прочностью. По данным О. А. Малышева и др. вышеуказанным требованиям, в частности по величине адгезии удовлетворяет и связка в виде прямой эмульсии соапстока в водном растворе сульфитно-дрожжевой бражки.

Полученные гранулированные наномодификаторы соответствовали необходимым техническим требованиям.

Отработка технологических параметров приготовления добавок показала, что при получении гранулированных порошков технологическая схема (рисунок 3) может изменяться, и в качестве основного компонента для производства добавок может применяться прямая эмульсия соапстока в кислой смолке. Остальные компоненты могут совмещаться в диспергаторе, а затем подаваться в смеситель – гранулятор и далее по традиционной схеме – сушка и упаковка.

При отработке технологии производства наномодификаторов установлено, что при разработке способов приготовления комплексных модификаторов в виде жидких эмульсий и твердых гранулированных порошков в том числе, требуется соблюдать последовательность совмещения ингредиентов

наномодификаторов в следующем порядке: водный раствор кислой смолки: соапсток микрокремнезем (или метакаолин, бентонит и т.д.) и зола требуемого грансостава. Показано, что величиной дисперсности или соотношением тонкоизмельченной золы и микрокремнезема (или других ингредиентов) к обычной золе можно регулировать продолжительность агломерации и роспуска гранул наномодификаторов. Выявлено, что тонкодисперсный порошок из микрокремнезема и метакаолина, бентонита и молотой золы вследствие активации и аморфизации поверхности частиц обладает адсорбционными свойствами, которые играют определенную роль не только в процессах агломерации, но, и как будет показано в дальнейших исследованиях и в процессах твердения цементных систем.



1 – емкость эмульсии; 2 – бункер золы; 3 – емкость воды; 4–7 – бункеры микрокремнезема, метакаолина, бентонита и пластификатора; 9 – смеситель-гранулятор; 10 – пост сушки порошка; 11 – тарировочная; 12 – дозаторы

*Рис. 3.* Технологическая схема приготовления добавок в твердой отпускной форме.

Таким образом, разработаны способы получения наномодификаторов в жидкой и твердой отпускной формах. Оработаны параметры приготовления прямой эмульсии, совмещения ее с другими ингредиентами, гранулирования смеси и сушки порошка. Синтезированные наномодификаторы позволят решить задачу по замене качественных суперпластификаторов на равноценную по свойствам прямую эмульсию ПАВ (кислая смолка + соапсток), совмещенную с ультрадисперсными наполнителями. Это позволит получать тонкодисперсные продукты гидратации цементной системы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мир материалов и технологий. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносис-темная техника // Сб. под редакцией Мальцева П.П.- М.: Техносфера, 2006.-152 с.
2. Суздаев И. П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов,- М.: Комкнига, 2006.- 592 с.
3. Родионов Р. Б. Инновационный потенциал нанотехнологий в производстве

строительных материалов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века.- 2006.- №8.- С. 72-75.

4. *Комохов П. Г.* Нанотехнология, структура и свойства бетона. Бетон и железобетон в третьем тысячелетии // Третья междунар. научно-практ. конф. Ростов-на-Дону, 2004.- Т.1.- С. 263-267.

5. *Сулименко М. М., Альбац Б. С.* Агломерационные процессы в производстве строительных материалов. - М.: ВНИИЭСМ, 1994. - 297 с.

Файл: 16\_Кулибаев.doc  
Каталог: X:\Полные журналы PDF\Вестник НИА РК\2008\_№4  
Шаблон: C:\Documents and Settings\Санду\Application  
Data\Microsoft\Шаблоны\Normal.dotm  
Заголовок: УДК  
Содержание:  
Автор: irina.dyo  
Ключевые слова:  
Заметки:  
Дата создания: 26.11.2008 13:17:00  
Число сохранений: 3  
Дата сохранения: 26.11.2008 13:21:00  
Сохранил: а  
Полное время правки: 3 мин.  
Дата печати: 06.12.2012 15:55:00  
При последней печати  
страниц: 7  
слов: 2 281 (прибл.)  
знаков: 13 004 (прибл.)