

РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТА РЕГЕНЕРАЦИОННЫМИ СТОКАМИ САХАРОРАФИНАДНЫХ ЗАВОДОВ

Николай Сергеевич Ковалев
Елена Владимировна Куликова

Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I

Сохранению водных ресурсов и улучшению экологической обстановки в стране способствует перевод промышленных предприятий на замкнутые (оборотные) системы водоснабжения. Утилизация регенератов, получаемых при очистке сточных вод при замкнутых системах водоснабжения, представляет определенные трудности. В данной работе приведены результаты исследований по изучению возможности использования регенератов сточных вод сахарорафинадных заводов для регулирования свойств цементов. Регенераты сточных вод характеризуются кислотностью среды (pH), цветностью (D) и концентрацией NaCl. Для выявления влияния этих факторов на нормальную густоту цементного теста, сроки схватывания и прочность цемента применили метод математического планирования экстремальных экспериментов. Разработаны математические модели нормальной густоты, сроков схватывания, предела прочности при сжатии цемента в зависимости от цветности, кислотности среды и концентрации NaCl. В результате исследований установлено, что регенерационные стоки можно использовать в качестве поверхностно-активной пластифицирующей добавки в цементобетонные смеси. Водопотребность бетонной смеси можно уменьшить на 14%, что существенно повысит прочность и морозостойкость бетона. При цветности 0,845 и концентрации NaCl 1,25-1,5% регенераты являются ускорителями сроков схватывания цемента, в других случаях – замедлителями. При цветности регенерата 0,845-1,69 и концентрации NaCl 1,25-1,5% регенераты повышают марочную прочность цементного камня. Таким образом, применяя регенераторные стоки сахарорафинадных заводов, можно целенаправленно регулировать свойства цемента. Это позволит существенно снизить стоимость приготовления цементобетонных смесей, технологичность их изготовления и уменьшить экологическую нагрузку на водные ресурсы путем внедрения оборотных (замкнутых) систем водоснабжения.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: регенераторные стоки сахарорафинадных заводов, нормальная густота цементного теста, сроки схватывания, прочность.

FEASIBILITY OF USING SUGAR REFINING PLANTS REGENERATION DRAINS FOR THE PURPOSE OF CEMENT PROPERTIES CONTROL

Nikolay S. Kovalev
Elena V. Kulikova

Voronezh State Agrarian University named after Emperor Peter the Great

Transfer of industrial enterprises on closed-circuit (reverse) systems of water supply promote the preservation of water resources and improvement of ecological situation in the country. Disposal of regenerates obtained as a result of sewage treatment in closed-circuit systems of water supply has certain difficulties. This work presents the results of research on the possibilities of using sugar refining plants sewage regenerates for the purpose of cement properties control. Sewage regenerates are characterized by acidity of the medium (pH), chromaticity (D) and concentration of NaCl. In order to identify the influence of these factors on the normal density of cement paste, setting time and durability of cement the authors applied the method of mathematical planning of extreme experiments. The authors have developed the mathematical models of normal density, setting time, ultimate compression strength of cement depending on chromaticity, acidity of the medium and concentration of NaCl. As a result of research it was established that regeneration drains can be used as a surface-active plasticizing additive in cement-concrete mixes. The water requirement of a concrete mix can be reduced by 14%, which will significantly increase the durability and frost resistance of concrete. With the chromaticity of 0.845 and NaCl concentration of 1.24-1.5% regenerates act as accelerators of cement setting and in other cases as decelerators. With the

chromaticity of 0.845-1.69 and NaCl concentration of 1.25-1.5% regenerates increase the grade strength of cement stone. Thus, the application of regeneration drains from sugar refining plants can intentionally regulate the properties of cement. This will allow significantly cutting cost of preparation of cement-concrete mixes, improving technological effectiveness of their production and reducing the environmental impact on water resources by introducing the reverse (closed-circuit) systems of water supply.

KEY WORDS: regeneration drains from sugar refining plants, normal density of cement paste, setting time, durability.

Введение

Народно-хозяйственная деятельность оказывает большое влияние на природу, в том числе на водные ресурсы. Сохранению водных ресурсов и улучшению экологической обстановки в стране способствует перевод промышленных предприятий на замкнутые (оборотные) системы водоснабжения. Утилизация регенератов, получаемых при очистке сточных вод сахарорафинадных заводов при замкнутых системах водоснабжения, представляет определенные трудности [3]. Положительный опыт применения регенератов для улучшения адгезионной способности битума к минеральному материалу приведен в работе [1].

Одним из перспективных направлений совершенствования технологии сборного и монолитного бетона и железобетона является применение химических добавок. Добавки относятся к одному из самых универсальных, доступных способов регулирования процесса производства и свойств строительных изделий и конструкций [2], однако стоимость их достаточно высока.

В данной работе приведены результаты исследований по изучению возможности использования регенератов сточных вод сахарорафинадных заводов для регулирования свойств цементов.

Характеристика материалов

В настоящее время на сахарорафинадных заводах для обесцвечивания сахарных сиропов применяется пористый анионит АВ-17-2П. Для регенерации анионита в промышленных условиях используется смесь 10% NaCl + 0,2% NaOH в количестве ~ 4 объема на объем анионита. Состав сточных регенератов зависит от качества направляемых на обесцвечивание сиропов (0, I, II рафинад), длительности предшествующего производственного цикла обесцвечивания, соблюдения технологического регламента в ходе регенерации отработанного анионита [3, 10].

Регенераты сточных вод сахарорафинадных заводов характеризуются кислотностью среды (рН), цветностью (Д) и концентрацией NaCl. Регенераты и остаточные продукты представляют собой водные растворы, содержащие красящие вещества и имеющие различную кислотность среды: кислотность среды – 3,4-11,5; цветность – 3,0-29,6; концентрация NaCl – 7,8-10,3%. Предварительные поисковые исследования показали положительные результаты при разбавлении регенератов водой, при этом кислотность среды (рН) должна находиться в пределах 8,5-11,5; цветность – 0,845-4,2; а концентрация NaCl – 0,5-1,5% [6]. Нормальную густоту, сроки схватывания и прочность определяли на цементе марки 500 Новооскольского цементного завода.

Методика исследований

Нормальную густоту, сроки схватывания и прочность определяли согласно ГОСТ 310.3-76* и ГОСТ 30744-2001 [4, 5].

Для выявления влияния кислотности среды (рН), цветности (Д) и концентрации NaCl на нормальную густоту цементного теста, сроки схватывания и прочность цемента применили метод математического планирования экстремальных экспериментов [8]. Матрица и условия планирования приведены в таблицах 1 и 2. Модельные составы получали из производственных путем разбавления водой и смешивания регенератов.

Таблица 1. Трехуровневый план проведения экспериментов второго порядка при числе факторов $k = 3 (N = N_1 + N_\alpha + n_0)$

№ опыта	Матрица планирования (X_i)			Взаимодействие ($X_i \cdot X_j$)			Квадраты переменных (X_i^2)		
	X_1	X_2	X_3	$X_1 X_2$	$X_1 X_3$	$X_2 X_3$	X_1^2	X_2^2	X_3^2
N ₁	1	+	+	+	+	+	+	+	+
	2	-	+	+	-	-	+	+	+
	3	+	-	+	-	+	-	+	+
	4	-	-	+	+	-	-	+	+
	5	+	+	-	+	-	-	+	+
	6	-	+	-	-	+	-	+	+
	7	+	-	-	-	-	+	+	+
	8	-	-	-	+	+	+	+	+
N _α	9	+	0	0	0	0	+	0	0
	10	-	0	0	0	0	+	0	0
	11	0	+	0	0	0	0	+	0
	12	0	-	0	0	0	0	+	0
	13	0	0	+	0	0	0	0	+
	14	0	0	-	0	0	0	0	+
N ₀	15	0	0	0	0	0	0	0	0
	16	0	0	0	0	0	0	0	0
	17	0	0	0	0	0	0	0	0

Таблица 2. Условия планирования эксперимента по изучению структурно-механических свойств асфальтобетона из шлаковых материалов

Условия, факторы	Физическое значение переменных			Кодированное значение переменных		
	X_1 – кислотность среды (рН)	X_2 – цветность (Д)	X_3 – концентрация NaCl	x_1	x_2	x_3
Верхний уровень X_i^e	11,5	4,2	1,5	+1	+1	+1
Нижний уровень X_i^h	8,5	0,845	0,5	-1	-1	-1
Основной уровень X_i^0	10	2,535	1,0	0	0	0
Шаг варьирования λ_i	1,5	1,69	0,5	-	-	-

Переход от физических переменных к кодированным осуществляли по следующим формулам:

$$x_1 = (X_1 - 10) / 1,5 ; \quad x_2 = (X_2 - 2,535) / 1,69 ; \quad x_3 = (X_3 - 1,0) / 0,5,$$

где x_1, x_2, x_3 – кодированные значения переменных;

X_1, X_2, X_3 – физические значения переменных.

После реализации экспериментов проводили проверку по t-критерию Стьюдента равноточности опытов в каждой точке и значимости коэффициентов рассчитанной математической модели. Адекватность самой модели проверяли по F-критерию Фишера.

Результаты и их обсуждение

Влияние кислотности среды (рН), цветности раствора (Д) и концентрации NaCl на нормальную густоту цементного теста выражается зависимостью

$$НГ = 22,39 + 0,44 x_1 - 0,54 x_2 - 0,08 x_1 x_2 - 0,28 x_2 x_3 - 0,1 x_1^2 - 0,5 x_2^2 + 0,22 x_3^2.$$

Анализ полученной математической модели и построенных на ее основе графиков (рис. 1) позволяет установить закономерности влияния кислотности среды (рН), цветности раствора (Д) и концентрации NaCl на нормальную густоту цементного теста:

- наибольшее влияние оказывает цветность регенерационных стоков. С увеличением цветности нормальная густота цементного теста уменьшается. При концентрации NaCl 0,5-0,75% наблюдается экстремум в интервале цветности 1,8-2,6 при любом значении кислотности регенерата (рН);
- с увеличением кислотности среды (рН) нормальная густота цементного теста возрастает;
- увеличение концентрации NaCl до 1,0% незначительно уменьшает нормальную густоту при всех значениях кислотности и цветности, а свыше 1% – незначительно повышает.

При любых вариациях состава регенерационных стоков нормальная густота цементного теста меньше, чем при затворении водой. Следовательно, регенерационные стоки можно использовать в качестве поверхностно-активной пластифицирующей добавки в цементобетонные смеси, что позволит существенно снизить стоимость приготовления цементобетонных смесей, так как пластифицирующие добавки дорого стоят. Ответственны за пластифицирующий эффект органические красящие вещества, содержащиеся в регенерационных стоках [7].

Водопотребность бетонной смеси можно уменьшить на 14%, что существенно повысит прочность и морозостойкость бетона [11].

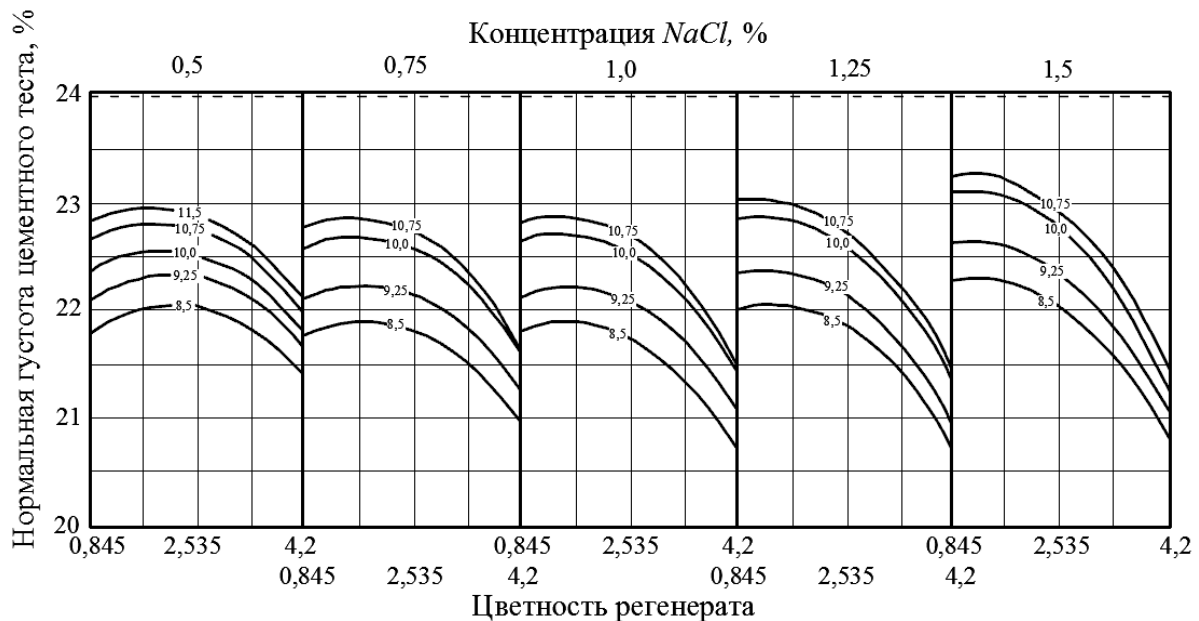


Рис. 1. Влияние кислотности среды, цветности и концентрации NaCl на нормальную густоту цементного теста: цифры на кривых – кислотность регенерата; пунктирная линия – нормальная густота цементного теста, затворенного водой

Срок схватывания цементного теста является одним из показателей, характеризующих технологичность приготовления цементобетонных смесей. Наличие в составе регенератов органических красящих веществ, электролита NaCl и изменение кислотности среды должно оказывать определенное влияние на сроки схватывания цемента.

Влияние кислотности среды (рН), цветности раствора (Д) и концентрации NaCl на начало и конец схватывания цементного теста выражается зависимостями

$$K_{схв.} = 7,88 - 0,5 x_1 + 2,45 x_2 - 0,19 x_1 x_2 + 0,19 x_1 x_3 - 0,31 x_2 x_3 - 0,08 x_1^2 - 1,38 x_2^2 + 0,22 x_3^2,$$

$$K_{схв.} = 12,01 - 0,9 x_1 + 2 x_2 - 1,7 x_3 - 0,25 x_1 x_2 - 0,25 x_1 x_3 + 0,88 x_2 x_3 - 0,5 x_1^2 - 1,5 x_2^2.$$

Анализ полученной математической модели и построенных на ее основе графиков (рис. 2) позволяет установить влияние кислотности среды (рН), цветности раствора (Д) и концентрации NaCl на начало и конец схватывания цементного теста:

- наибольшее влияние на начало и конец схватывания оказывает цветность регенерационных стоков. С усилением цветности время начала схватывания цемента увеличивается, а время конца схватывания возрастает до цветности 3,4, после чего несколько уменьшается;
- с увеличением концентрации NaCl сроки схватывания снижаются при всех цветностях стоков, причем с увеличением цветности влияние концентрации на начало схватывания усиливается, а на конец схватывания – уменьшается;
- с увеличением кислотности среды наблюдается экстремум начала схватывания (в интервале 9,25-10,5) и конца схватывания (в интервале 9,25-10,5);
- при концентрации NaCl в интервале 1,25-1,5% и цветности регенерата 0,87 регенерационные стоки являются ускорителями сроков схватывания, в остальных случаях – замедлителями.

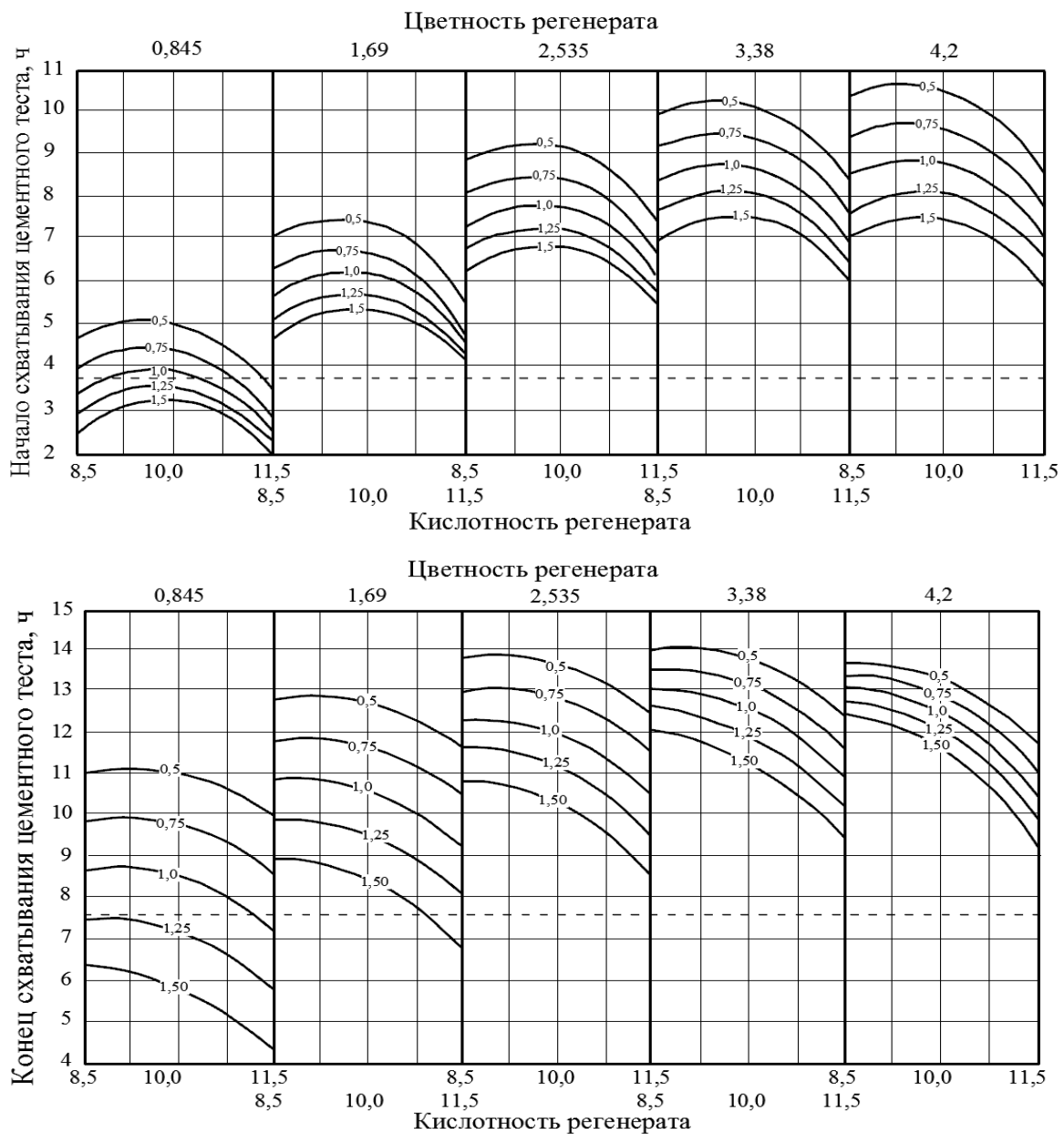


Рис. 2. Влияние кислотности среды, цветности и концентрации NaCl на начало и конец схватывания цементного теста: цифры на кривых – концентрация NaCl, %; пунктирные линии – начало и конец схватывания цементного теста, затворенного водой

Органические красящие вещества, содержащиеся в регенерационных стоках, адсорбируясь на поверхности цементных зерен, препятствуют проникновению к ним воды [7]. Этим и объясняется, что ускорение сроков схватывания наблюдается при минимальной цветности регенерационных стоков.

Регулирование сроков схватывания цемента особенно важно при монолитном домостроении в сельской местности.

Влияние кислотности среды (pH), цветности раствора (Д) и концентрации NaCl на предел прочности при сжатии цементного теста выражается зависимостью

$$R = 44,97 - 6,45 x_2 + 5,55 x_3 - 2,7 x_1 x_2 - 2,7 x_1 x_3 - 1,7 x_2 x_3 + 2,84 x_1^2 - 1,36 x_2^2 + 2,94 x_3^2.$$

Анализ полученной математической модели и построенных на ее основе графиков (рис. 3) позволяет установить влияние кислотности среды (pH), цветности раствора (Д) и концентрации NaCl на пределы прочности при сжатии:

- наибольшее влияние на предел прочности при сжатии оказывает цветность регенерационных стоков. С усилением цветности пределы прочности цемента уменьшаются;
- с увеличением концентрации NaCl пределы прочности при сжатии увеличиваются при всех цветностях стоков, причем с увеличением цветности влияние концентрации уменьшается;
- с увеличением кислотности среды наблюдается экстремум предела прочности при сжатии, причем он смещается с увеличением цветности, с изменением кислотности в большую сторону;
- при концентрации NaCl в интервале 1,25-1,5% и цветности регенерата 0,87-1,69 регенерационные стоки повышают марочную прочность цемента.

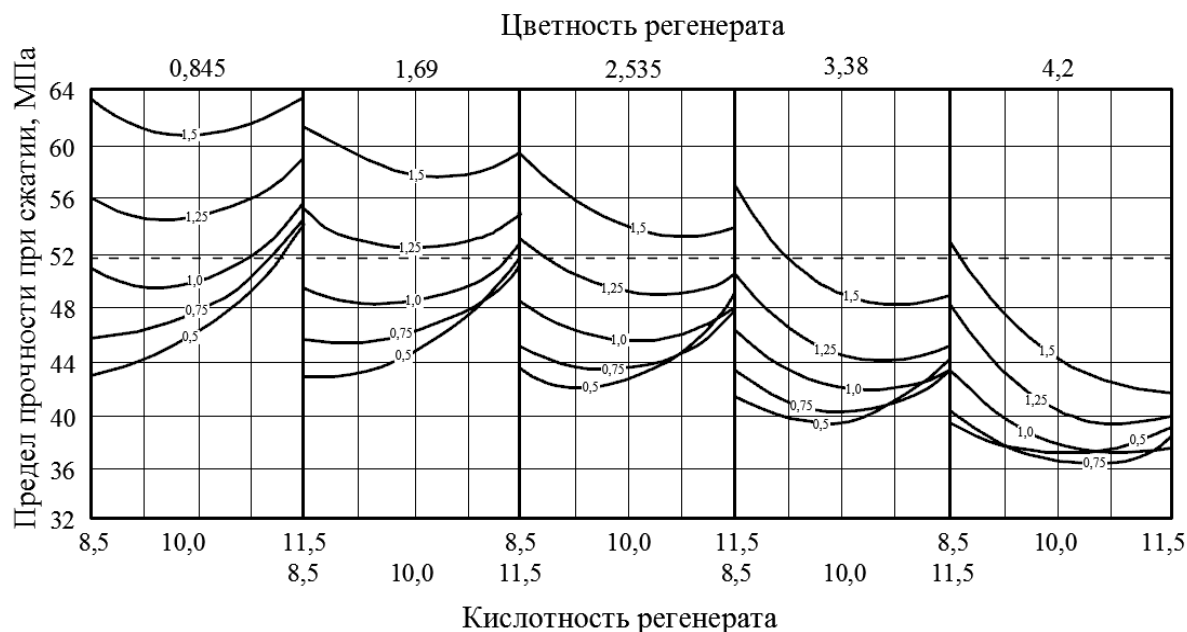


Рис. 3. Влияние кислотности среды, цветности и концентрации NaCl на пределы прочности при сжатии: цифры на кривых – концентрация NaCl, %; пунктирная линия – предел прочности при сжатии цемента, затворенного водой

Добавки-электролиты (NaCl) способствуют интенсификации производства сборного и монолитного железобетона: ускоряют процесс твердения как при тепловой обработке, так и на морозе [9].

Регенерационные стоки обладают полифункциональным действием, изменяют кинетику упрочнения бетонов, а также являются мощным средством улучшения основных строительного-технических свойств бетонов.

Выводы

1. Регенерационные стоки сахарорафинадных заводов можно использовать для целенаправленного регулирования свойств цемента, так как они обладают полифункциональным действием.

2. Разработана математическая модель влияния кислотности среды, цветности и концентрации NaCl на нормальную густоту цементного теста, сроки схватывания и прочность цемента, которую можно использовать при выборе состава регенерата для достижения требуемого эффекта.

3. Применение регенераторных стоков сахарорафинадных заводов позволит существенно снизить стоимость приготовления цементобетонных смесей, улучшить технологичность их изготовления и уменьшить экологическую нагрузку на водные ресурсы регионов страны путем внедрения оборотных (замкнутых) систем водоснабжения.

Библиографический список

1. А.с. 608820 СССР, М.Кл.2 С 08 L 95/00. Асфальтобетонная смесь / Г.А. Расстегаева, С.И. Самодуров, Н.С. Ковалев, Б.Ф. Соколов и А.А. Кокарев (СССР). – № 2428418/29 – 33; заявл. 13.12.76; опубл. 30.05.78, Бюл. № 20. – 2 с.
2. Баженов Ю.М. Технология бетона / Ю.М. Баженов. – Москва : Высшая школа, 1987. – 414 с.
3. Голыбин В.А. Совершенствование и интенсификация технологии физико-химической очистки сахаросодержащих растворов : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.18.05 / В.А. Голыбин. – Москва, 1998. – 48 с.
4. ГОСТ 310.3-76*. Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема. – Введ. 1978–01–01. – Москва : Изд-во стандартов, 2003. – 11 с.
5. ГОСТ 310.4-81. Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии. – Введ. 1983–01–07. – Москва : Изд-во стандартов, 2003. – 11 с.
6. Ковалев Н.С. Утилизация регенерационных стоков сахарорафинадных заводов / Н.С. Ковалев. – Экспресс-обзор ВНИИЭСМ, серия 11. Использование отходов, попутных продуктов в производстве строительных материалов и изделий. Охрана окружающей среды. – Москва, 1990. – Вып. 6. – 63 с.
7. Ратинов В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – Москва : Стройиздат, 1989. – 188 с.
8. Руководство по подбору составов тяжелого бетона / НИИ бетона и железобетона Госстроя СССР. – Москва : Стройиздат, 1979. – 103 с.
9. Сидоренко Ю.И. Сорбционная технология очистки сахаросодержащих растворов : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.18.05 / Ю.И. Сидоренко. – Москва, 2001. – 24 с.
10. Славянский А.А. Сахар: назначение, свойства и производство. – Москва : МГУТУ, 2012. – 215 с.
11. Шестоперов С.В. Дорожно-строительные материалы / С.В. Шестоперов. – Москва : Высшая школа, 1989. – 689 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ Принадлежность к организации

Сергеевич Ковалев Николай – кандидат технических наук, профессор кафедры планировки и кадастра населенных мест, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I», Российская Федерация, г. Воронеж, тел. 8(473) 264-74-15, E-mail: NSKovalev@mail.ru.

Куликова Елена Владимировна – кандидат биологических наук, доцент кафедры мелиорации, водоснабжения и геодезии, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I», Российская Федерация, г. Воронеж, тел. 8(473) 253-73-90, E-mail: Melior-agronomi@inbox.ru.

Дата поступления в редакцию 10.09.2016

Дата принятия к печати 27.10.2016

AUTHOR CREDENTIALS Affiliations

Nikolay S. Kovalev – Candidate of Engineering Sciences, Professor, the Dept. of Landscaping Design and Cadastre of Populated Settlements, Voronezh State Agrarian University named after Emperor Peter the Great, Russian Federation, Voronezh, tel. 8(473) 264-74-15, E-mail: NSKovalev@mail.ru.

Elena V. Kulikova – Candidate of Biological Sciences, Docent, the Dept. of Land Reclamation, Water Supply and Geodesy, Voronezh State Agrarian University named after Emperor Peter the Great, Russian Federation, Voronezh, tel. 8(473) 253-73-90, E-mail: Melior-agronomi@inbox.ru.

Date of receipt 10.09.2016

Date of admittance 27.10.2016