

УДК 678.745.32: 693.542.4

DOI 10.52928/2070-1616-2023-48-2-80-85

**ПОЛУЧЕНИЕ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН  
МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ**

**канд. хим. наук, доц. С.Ф. ЯКУБОВСКИЙ, канд. техн. наук, доц. Ю.А. БУЛАВКА,  
канд. техн. наук, доц. А.А. БАКАТОВИЧ, канд. техн. наук, доц. А.А. ЕРМАК,  
Д.Н. АЗАРЕНКО**

*(Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой)*

*Выполнен анализ возможности использования отходов технических при производстве синтетического волокна Нитрон-Д для получения модифицирующей добавки для строительных смесей. Проведенный комплексный анализ эффективности модифицирующей добавки для строительных смесей на основе отходов производства синтетического волокна Нитрон-Д позволяет прогнозировать усиление пластичности смеси и его коррозионной стойкости, снижение В/Ц, повышение удобоукладываемости строительных смесей и упрощение обрабатываемости их поверхности, улучшение связности и нерасслаиваемости смесей при малых расходах цемента, а также их высокую перекачиваемость бетононасосом. Кроме того, переработка отходов производства синтетического волокна позволит расширить ассортимент выпускаемой продукции, снизить количество отходов, подлежащих утилизации и рециклингу, что, в свою очередь, снизит отрицательную нагрузку на окружающую среду, и позволит перевести организации в разряд ресурсосберегающих, мало- и безотходных.*

**Ключевые слова:** *отходы производства синтетических волокон, полиакрилонитрил, гидролиз, добавки для строительных смесей.*

**Введение.** Рациональное использование отходов производства является ключевой экологической проблемой в современном мире, закрепленной 12-й целью устойчивого развития ООН, предусматривающей разработку моделей вторичного потребления отходов для перехода к циркулярной экономике. Особенно остра проблема поиска эффективных методов утилизации отходов на предприятиях нефтехимической отрасли, в т.ч. при производстве синтетических волокон. В частности, вторичным сырьем для получения модифицирующих добавок для строительных смесей могут служить различные полимерные отходы, такие как обрезки синтетического волокна из полиакрилонитрила (ПАН) при его производстве, что и определило цель настоящего исследования.

Модифицирующие добавки для бетонов, классификация которых приведена в ГОСТ 24211-91, являются универсальными средствами управления технологическими параметрами в производстве строительных материалов и регулирования их свойств. Использование отходов производства для синтеза модифицирующих добавок для бетонов позволит не только снизить себестоимость добавок, но и уменьшить негативную нагрузку на окружающую среду<sup>1; 2; 3; 4; 5</sup> [1–6].

Объектом исследования являются отходы технические при производстве синтетического волокна Нитрон-Д на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан», состоящие из кусочков разной длины, которые отбираются на стадии промывки после прядения, до операции сушки, и имеют регламентируемую влажность до 60% масс., выпускаются по ТУ ВУ 300042199.041 (тип М) в объеме около 70 т/год. Поиск рациональных способов использования данных отходов с получением на их основе продуктов с высокой добавленной стоимостью является актуальным направлением научных исследований.

**Методы исследований.** Синтез модифицирующей добавки для строительных смесей осуществляли в лабораторных условиях в две стадии: на первой стадии проводили гидролиз отходов технических ПАН-волокон толщиной около 30 мкм в растворе 8% масс. гидроксида натрия при температуре, близкой к температуре кипения реакци-

<sup>1</sup> Суперпластификаторы для бетонной смеси на основе тяжелой смолы пиролиза / С.Ф. Якубовский, Ю.А. Булавка, Е.А. Шульга и др. // НЕФТЕХИМИЯ-2020: материалы III Междунар. науч.-техн. форума по хим. технологиям и нефтегазопереработке / Минск (2–3 дек. 2020 г.) – Минск: БГТУ, 2020. – С. 14–17.

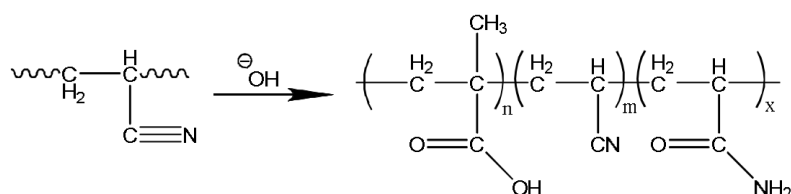
<sup>2</sup> Использование побочных продуктов пиролизных установок нефтехимических производств в строительстве / Ю.А. Булавка, Е.А. Шульга, Н.С. Вашкова и др. // Новые технологии – нефтегазовому региону: материалы Междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. В 2 т. Т. 1 / Тюмень (17–19 мая 2021 г.). – Тюмень, 2021. – С. 156–158.

<sup>3</sup> Вовлечение побочных продуктов пиролизных установок нефтехимических предприятий в производстве строительных материалов / Ю.А. Булавка, Н.С. Вашкова, Е.А. Шульга и др. // Западно-Сибирский нефтегазовый конгресс: сб. науч. тр. XIV Междунар. науч.-техн. конгресса студ. отд. о-ва инженеров-нефтяников – Society of Petroleum Engineers (SPE) / Тюмень (30 марта – 1 апр. 2022 г.). – Тюмень, 2022. – С. 106–107.

<sup>4</sup> Булавка Ю.А., Якубовский С.Ф., Вашкова Н.С. Использование побочных продуктов пиролизных установок нефтехимических предприятий в производстве строительных материалов // Нефтяная столица: материалы 4-й Междунар. молодеж. науч.-практ. форума / Ханты-Мансийск (24–25 марта 2021 г.). – Ханты-Мансийск, 2021. – С. 31–33.

<sup>5</sup> Изучение синтеза комплексной добавки для бетона на основе гидролизованного полиакрилонитрила / Э.С. Соттикулов, С.И. Назаров, Ж.У. Усмонов и др. // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. – 2023. – № 2(107). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/15070> (дата обращения: 21.06.2023)

онной смеси (100–110 °С), в течение 4 ч при постоянном перемешивании и отводе выделяющегося аммиака. Основная реакция, протекающая при гидролизе отходов технических ПАН-волокна, – омыление нитрильных групп ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ) сополимера до карбоксилатных ( $-\text{COONa}$ ) через образование промежуточных соединений: полиенов, полиимидов, полиамидов. В ходе проведения гидролиза замечено: полимер в реакторе в течение первых 10 мин меняет свой цвет от белого до темно-красного, такая окраска сохраняется в течение 1 ч, при этом интенсивно выделяется аммиак. По истечении 1 ч смесь начинает светлеть и к концу процесса гидролиза становится оранжево-желтой. Темно-красная окраска свидетельствует о том, что нитрильные группы частично полимеризуются в азаполиены ( $\text{C}=\text{N}$ )<sub>n</sub>, которые гидролизуются до карбоксилатов. Продукт гидролиза – гидролизованный полиакрилонитрил, представляет собой сополимер, содержащий фрагменты акрилонитрила, акриловой кислоты и акриламида вида



На второй стадии получения модифицирующей добавки для строительных смесей выполнили синтез гидролизованного полиакрилонитрила с сульфитом натрия и формалином (в котором концентрация формальдегида 37% масс.) в массовом соотношении 2:1:2 при температуре 90 °С в течение 40 мин при постоянном перемешивании. Полученная модифицирующая добавка для строительных смесей содержит ряд функциональных групп:  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$  и др. Молекулярное строение образцов изучали при помощи ИК-спектрометра Фурье Каузан.

Выполнили анализ основных показателей качества смесей строительных на цементном вяжущем (использовали портландцемент типа ЦЕМ I с классом прочности 42,5Н) по ГОСТ Р 58227-2018 и ГОСТ 5802-86: подвижность по распылу конуса и подвижность по распылу кольца, капиллярное водопоглощение и предел прочности на сжатие кубиков цементного камня размером 20x20x20 мм из цементного теста с В/Ц, равным 0,5, через 7 и 28 сут испытаний.

**Результаты и их обсуждение.** На рисунке 1, а, б приведены ИК-спектры исходного полиакрилонитрила и гидролизованного полиакрилонитрила соответственно.

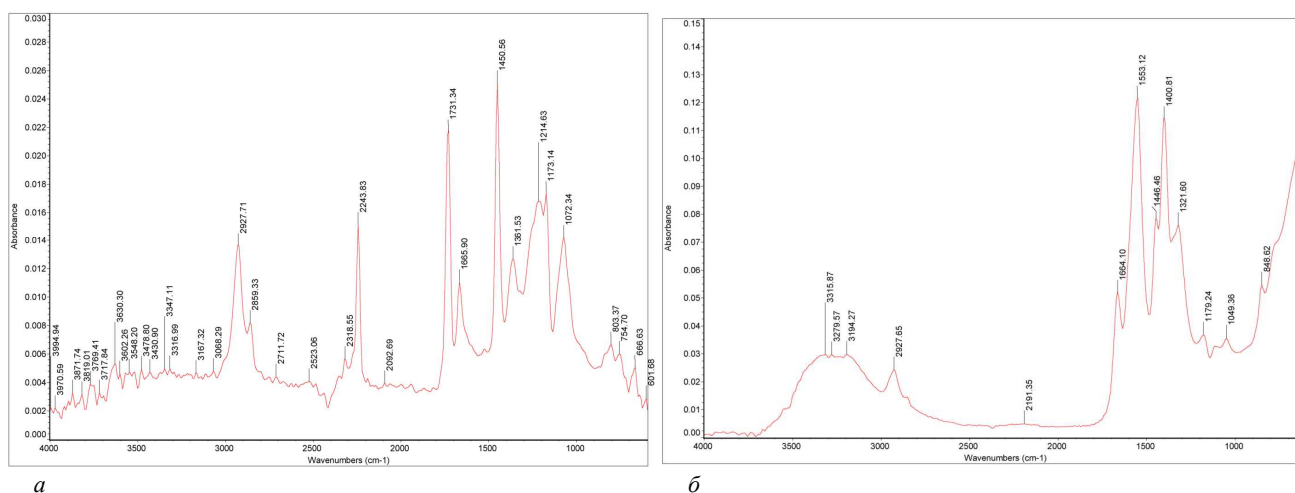


Рисунок 1. – ИК-спектры исходного полиакрилонитрила (а) и гидролизованного полиакрилонитрила (б)

По результатам ИК-спектральных исследований получены дополнительные сведения о механизме и кинетических закономерностях протекания щелочного гидролиза отходов технических волокна Нитрон-Д производства завода «Полимир» ОАО «Нафтан» и молекулярном строении продуктов гидролиза. Анализ ИК-спектров показал, что в ходе гидролиза происходит химическое превращение нитрильных групп ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ) исходного акрилонитрильного сополимера, на что указывает постепенное вырождение дублетной полосы при 2243  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающей валентным колебаниям этой группы. С другой стороны, появляются полосы поглощения при частотах 1664 и 1553  $\text{cm}^{-1}$ , очевидно, относящиеся к валентным колебаниям связи  $\text{C}=\text{O}$ , соответственно, в амидной ( $-\text{CONH}_2$ ) (полоса амид I) и карбоксилатной ( $-\text{COONa}$ ) группах. При этом с увеличением продолжительности гидролиза наблюдается возрастание интенсивности этих полос относительно интенсивности полосы при 2927  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленной валентными колебаниями групп  $-\text{CH}_2-$  макромолекулярной цепи.

На рисунке 2 представлен ИК-спектр модифицирующей добавки для строительных смесей на основе гидролизованного полиакрилонитрила, сульфита натрия и формалина.

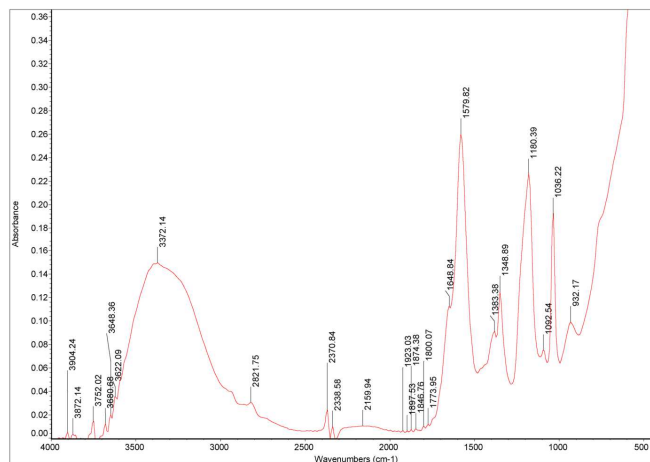


Рисунок 2. – ИК-спектр модифицирующей добавки для строительных смесей

На ИК-спектре четко прослеживается появление полосы поглощения при частоте  $1180 \text{ см}^{-1}$ , очевидно, относящиеся к новой функциональной группе  $-\text{O}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ .

Результаты анализа подвижности цементного теста по распылу конуса и по распылу кольца по ГОСТ Р 58227-2018 приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. – Подвижность цементного теста по распылу кольца

Расход добавки, % масс.	Диаметр распыла, мм		
	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3
0	116x122	118x120	117x120
0,5	151x148	151x148	150x146
1,0	200x205	201x205	199x203

Таблица 2. – Подвижность цементного теста по распылу конуса

Расход добавки, % масс.	Диаметр распыла, мм		
	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3
0	79x80	78x81	80x80
0,5	106x106	106x100	104x102
0,7	120x125	120x122	120x125
0,9	150x160	155x161	153x164
1,0	155x166	157x167	156x166

По увеличению подвижности цементного теста по распылу конуса и кольца установлено пластифицирующее действие синтезированной добавки, которая повышает текучесть строительных растворов без дополнительного добавления воды. Механизм пластифицирующего действия предлагаемой добавки заключается в изменении свойств поверхности частиц твердой фазы (цемента) за счет изменения соотношения между пленочной и свободной водой. Насыщенный функциональными группами пластификатор в результате пептизирующего действия увеличивает количества пленочной воды, стабилизируя систему в целом. Рекомендуемая дозировка добавки – 0,5% масс. Увеличение расхода свыше 0,9% масс. нецелесообразно. Анализ водоотделения цементного теста капиллярным водопоглощением по ГОСТ Р 58227-2018 показал высокую водоудерживающую способность. Добавка не содержит хлоридов и других веществ, вызывающих коррозию арматуры, что допускает ее применение при изготовлении стальных и предварительно напряженных железобетонных конструкций.

Результаты анализа предела прочности на сжатие кубиков размером 20x20x20 мм цементного камня с В/Ц равным 0,5 через 7 и 28 сут по ГОСТ Р 58227-2018 приведены в таблице 3.

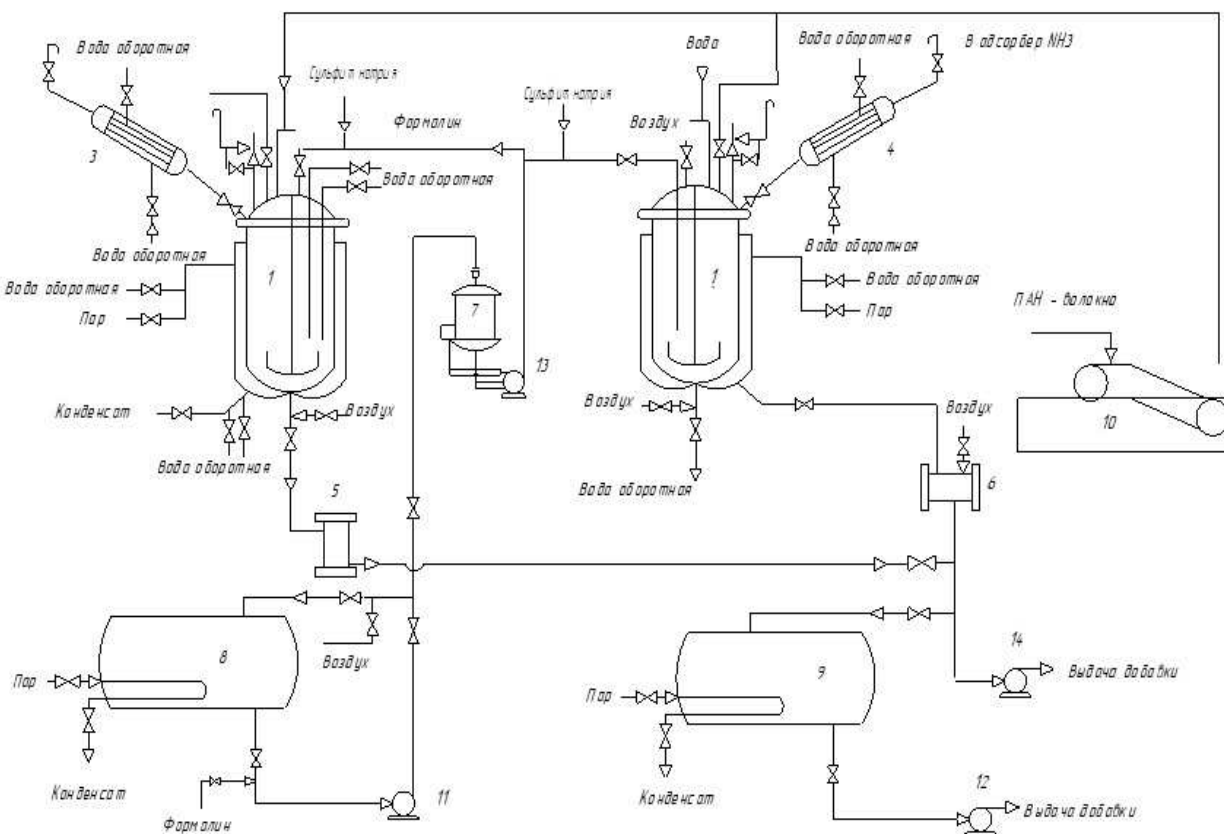
Таблица 3. – Предел прочности на сжатие кубиков цементного камня в зависимости от срока хранения

Расход добавки, % масс.	Предел прочности на сжатие, МПа, в возрасте	
	7 сут	28 сут
0	60,575	71,702
0,5	64,545	67,319
1,0	58,615	59,794

Результаты испытаний образцов цементного камня на прочность (сжатие), изготовленных из цементного теста нормальной плотности, показали, что вовлечение предлагаемой добавки существенно не изменяет данный показатель, что подтверждает ее эффективность в цементном камне и, следует ожидать, аналогичного эффекта в бетоне.

В настоящее время на базе ОАО «Завод горного воска» налажено производство реагента для ограничения водопоглощения ОВП-1 по ТУ ВУ 600125053.034-2006 на основе гидролизованного полиакрилонитрила, стоимость продукта 380 долл./т [7–10]. Используя технологическую линию, приведенную на рисунке 3, которая работает в течение нескольких месяцев в год периодически в зависимости от потребности, для получения модифицирующей добавки для строительных смесей на основе гидролизованного полиакрилонитрила, сульфата натрия и формалина, возможно получение продукта с более высокой добавленной стоимостью – более 1 тыс. долл./т. Основные этапы изготовления модифицирующей добавки для строительных смесей на основе гидролизованного полиакрилонитрила, сульфата натрия и формалина на базе ОАО «Завод горного воска» следующие: резка отходов волокна на волокноизмельчительной машине ВИРМ 1,8; загрузка в реактор сырья и реагентов (вода, щелочь, резаное волокно); нагрев реакционной смеси; гидролиз; загрузка в реактор формалина и сульфата натрия; охлаждение реакционной смеси; отбор проб из реакторов для анализа на соответствие готового продукта требованиям технических условий; выдача модифицирующей добавки из реакторов через систему фильтров в накопительную передвижную емкость или автоцистерну; отбор проб из накопительной, передвижной емкости или автоцистерны для анализа на соответствие готового продукта требованиям технических условий; отгрузка продукта потребителю.

В. А. Сорбер ННЗ



- 1, 2 – реакторы с мешалками; 3, 4 – теплообменники; 5, 6 – фильтры; 7 – мерник для формалина;  
8 – накопительная емкость для формалина; 9 – накопительная емкость для добавки;  
10 – волокноизмельчительная машина ВИРМ 1,8; 11–14 – насосы

Рисунок 3. – Технологическая схема получения модифицирующей добавки для строительных смесей на основе гидролизованного полиакрилонитрила, сульфата натрия и формалина на базе ОАО «Завод горного воска»

**Заключение.** Выполненный комплексный анализ эффективности модифицирующей добавки для строительных смесей на основе гидролизованного полиакрилонитрила, сульфата натрия и формалина позволяет прогнозировать усиление пластичности смеси и его коррозионной стойкости, снижение В/Ц, повышение удобо-

укладываемости строительных смесей и упрощение обрабатываемости их поверхности; улучшение связности и нерасслаиваемости строительных смеси при малых расходах цемента, а также их высокую перекачиваемость бетононасосом. Переработка отходов производства синтетического волокна позволит расширить ассортимент выпускаемой продукции, снизить количество отходов, подлежащих утилизации и рециклингу, что, в свою очередь, снизит отрицательную нагрузку на окружающую среду, и позволит перевести организации в разряд ресурсосберегающих, мало- и безотходных.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шведов А.П., Якубовский С.Ф., Шведов А.А. Состав углеводородного сырья и особенности технологического процесса получения пластифицирующих добавок в бетонные смеси // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. Ф, Стр-во. Приклад. науки. – 2014. – № 8. – С. 72–79.
2. Шведов А.П., Якубовский С.Ф. Производство химических добавок в бетоны на основе сульфирования продуктов неорганических производств // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. В, Пром-сть. Приклад. науки. – 2011. – № 11. – С. 143–148.
3. Шведов А.П., Якубовский С.Ф. Технологии синтеза суперпластификаторов на основе нафталиновых соединений // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. Ф, Стр-во. Приклад. науки. – 2008. – № 8. – С. 75–78.
4. Шведов А.П., Якубовский С.Ф., Зубова А.В. Расширение сырьевой базы для производства суперпластификаторов // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. Ф, Стр-во. Приклад. науки. – 2007. – № 12. – С. 68–72.
5. Шведов А.П., Якубовский С.Ф. Развитие технологии получения пластификатора бетонных смесей на основе тяжелых жидких продуктов пиролиза // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. В, Пром-сть. Приклад. науки. – 2006. – № 3. – С. 45–49.
6. Якубовский С.Ф., Шведов А.П. Возможности расширения сырьевой базы для производства суперпластификаторов // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. В, Пром-сть. Приклад. науки. – 2006. – № 3. – С. 50–52.
7. Сенчук Н.В. Ограничение водоприток в скважины с использованием реагента ОВП-1 // Тр. БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. веществ и биотехнология. – 2010. – С. 66–70.
8. Сенчук Н.В., Макаревич А.В. Полимерный реагент на основе гидролизованного полиакрилонитрила для ограничения водоприток в нефтяные скважины // Тр. БГТУ. – 2011. – № 4(142). – С. 107–113.
9. Реагент «ОВП-1» – Применение в технологиях ограничения водопритока и повышения нефтеотдачи пластов / А.В. Макаревич, В.Г. Пысенков, П.В. Лымарь, Пирожков В.В. и др. // Нефтепромысловое дело. – 2008. – № 2. – С. 26–29.
10. Сенчук Н.В., Макаревич А.В., Пушнова Г.М. Технологические отходы полиакрилонитрильного волокна – ценный сырьевой ресурс при производстве реагентов для ограничения водопритока в нефтяные скважины // Экология пром. пр-ва. – 2011. – № 2. – С. 45–48.

## REFERENCES

1. Shvedov, A.P., Yakubovskii, S.F. & Shvedov, A.A. (2014). Sostav uglevodorodnogo syr'ya i osobennosti tekhnologicheskogo protsessa polucheniya plastifitsiruyushchikh dobavok v betonnye smesi [Composition of hydrocarbon raw materials and features of the technological process of obtaining plasticizing additives in concrete mixtures]. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universite-ta. Seriya F. Stroitel'stvo. Prikladnye nauki* [Bulletin of the Polotsk State University. Series F. Construction. Applied Sciences], (8), 72–79. (In Russ., abstr. in Engl.)
2. Shvedov, A.P. & Yakubovskii, S.F. (2011). Proizvodstvo khimicheskikh dobavok v betony na osnove sulfirovaniya produktov neorganicheskikh proizvodstv [Production of chemical additives in concrete based on sulfonation of inorganic products]. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya B, Promyshlennost'. Prikladnye nauki* [Bulletin of the Polotsk State University. Series B, Industry. Applied sciences], (11), 143–148. (In Russ., abstr. in Engl.)
3. Shvedov, A.P. & Yakubovskii, S.F. (2008). Tekhnologii sinteza superplastifikatorov na osnove naftalinovykh soedinenii [Technologies for the synthesis of superplasticizers based on naphthalene compounds]. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universite-ta. Seriya F. Stroitel'stvo. Prikladnye nauki* [Bulletin of the Polotsk State University. Series F. Construction. Applied Sciences], (8), 75–78. (In Russ., abstr. in Engl.)
4. Shvedov, A.P., Yakubovskii, S.F. & Zubova A.V. (2007). Rasshirenie syr'evoi bazy dlya proizvodstva superplastifikatorov [Expansion of the raw material base for the production of superplasticizers]. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universite-ta. Seriya F. Stroitel'stvo. Prikladnye nauki* [Bulletin of the Polotsk State University. Series F. Construction. Applied Sciences], (12), 68–72. (In Russ., abstr. in Engl.)
5. Shvedov, A.P. & Yakubovskii, S.F. (2006). Razvitie tekhnologii polucheniya plastifikatora betonnykh smesei na osnove tyazhelykh zhidkikh produktov piroliza [Development of technology for obtaining a plasticizer for concrete mixtures based on heavy liquid pyrolysis products]. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya B, Promyshlennost'. Prikladnye nauki* [Bulletin of the Polotsk State University. Series B, Industry. Applied sciences], (3), 45–49. (In Russ., abstr. in Engl.)
6. Yakubovskii, S.F. & Shvedov, A.P. (2006). Vozmozhnosti rasshireniya syr'evoi bazy dlya proizvodstva superplastifikatorov [Possibilities of expanding the raw material base for the production of superplasticizers]. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya B, Promyshlennost'. Prikladnye nauki* [Bulletin of the Polotsk State University. Series B, Industry. Applied sciences], (3), 50–52. (In Russ., abstr. in Engl.)
7. Senchuk, N.V. (2010). Ogranichenie vodopritokov v skvazhiny s ispol'zovaniem reagenta OVP-1 [Restriction of water inflows into wells using the reagent ORP-1]. *Trudy BGTU. Seriya IV. Khimiya, tekhnologiya organicheskikh veshchestv i biotekhnologiya* [Proceedings of BSTU. Series IV. Chemistry, technology of organic substances and biotechnology], 66–70. (In Russ., abstr. in Engl.)

8. Senchuk, N.V. & Makarevich, A.V. (2011). Polimernyi reagent na osnove gidrolizovannogo poliakrilonitrila dlya ogranicheniya vodopritokov v neftyanye skvazhiny [Polymer reagent based on hydrolyzed polyacrylonitrile for limiting water inflow into oil wells]. *Trudy BGTU [Proceedings of BSTU]*, 4(142), 107–113. (In Russ., abstr. in Engl.)
9. Makarevich, A.V., Pysenkov, V.G., Lyman', P.V., Pirozhkov, V.V., Parkalova, E.I., Mel'gui, A.V., ... Senchuk, N.V. (2008). Reagent «OVP-1» – Primenenie v tekhnologiyakh ogranicheniya vodopritoka i povysheniya nefteotdachi plastov [Reagent “OVP-1” – Application in technologies for limiting water inflow and increasing oil recovery]. *Neftepromyslovoe delo [Oilfield business]*, (2), 26–29. (In Russ., abstr. in Engl.)
10. Senchuk, N.V., Makarevich, A.V. & Pushnova G.M. (2011). Tekhnologicheskie otkhody poliakrilonitril'nogo volokna – tsennyi s-r'evoi resurs pri proizvodstve reagentov dlya ogranicheniya vodopritoka v neftyanye skvazhiny [Technological waste of polyacrylonitrile fiber – a valuable raw material resource in the production of reagents to limit water inflow into oil wells]. *Ekologiya promyshlennogo proizvodstva [Ecology of industrial production]*, (2), 45–48. (In Russ., abstr. in Engl.)

Поступила 22.06.2023

#### OBTAINING A MODIFYING ADDITIVE FOR BUILDING MIXTURES BASED ON SYNTHETIC FIBER PRODUCTION WASTE

S. YAKUBOUSKI, Y. BULAUKA, A. BAKATOVICH, A. ERMAK, D. AZARENKO  
(*Euphrosyne Polotskaya State University of Polotsk*)

*An analysis was made of the possibility of using technical waste in the production of synthetic fiber Nitron-D to obtain a modifying additive for building mixtures. An analysis was made of the possibility of using technical waste in the production of synthetic fiber Nitron-D to obtain a modifying additive for building mixtures. A comprehensive analysis of the effectiveness of a modifying additive for building mixtures based on waste from the production of synthetic fibers makes it possible to predict an increase in the plasticity of the mixture and its corrosion resistance, a decrease in W / C, an increase in the workability of building mixtures and a simplification of their surface machinability; increasing the cohesiveness and non-separability of building mixtures at low cement consumption, as well as their high pumpability with concrete pumps. Recycling of waste from the production of synthetic fiber will expand the range of products, reduce the amount of waste to be disposed of and recycled, which, in turn, will reduce the negative burden on the environment and will allow organizations to become resource-saving, low-waste and waste-free.*

**Keywords:** Oil pollution, sorbent, sorption, forestry and agricultural waste.