

УДК 666.972.16

## ВЛИЯНИЕ РАЗНОВИДНОСТЕЙ СУЛЬФАТА НАТРИЯ В КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКЕ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИРОВАННЫХ ТЯЖЕЛЫХ СМОЛ ПИРОЛИЗА НА СОХРАНЯЕМОСТЬ ПОДВИЖНОСТИ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ

*канд. техн. наук, доц. А.П. ШВЕДОВ*  
(Полоцкий государственный университет)

*Рассмотрен один из показателей – время выгрузки бетонной смеси из автотранспортных средств, который не нормируется, но определяет время, в течение которого бетонная смесь пригодна для укладки в конструкцию. Проанализированы работы, в которых предлагаются химические добавки, позволяющие увеличить продолжительность сохранения технологических свойств бетонных смесей. Предложен вариант синтеза добавки в бетонные смеси на основе тяжелых смол пиролиза, увеличивающий время сохранения подвижности бетонной смеси.*

**Ключевые слова:** *сохраняемость, подвижность, транспортирование, добавка, бетонная смесь, тяжелые смолы пиролиза, сульфат натрия.*

Сохраняемость удобоукладываемости бетонной смеси – это время, в течение которого смесь в процессе своего выдерживания после завершения перемешивания теряет удобоукладываемость в пределах диапазонов марок по удобоукладываемости, указанных в ГОСТ 7473-2010. Сохраняемость удобоукладываемости бетонной смеси становится важным показателем в режиме реального времени, когда известно время транспортирования бетона и погодные условия во время транспортирования.

Условия хранения пробы бетонной смеси от момента отбора до момента испытания должны соответствовать температурно-влажностным условиям транспортирования и ее укладки. Оценка сохраняемости удобоукладываемости бетонной смеси заключается в получении и оценке данных об изменении ее свойств в течение определенного времени: *первый этап* – определение подвижности бетонной смеси следует выполнять непосредственно после завершения ее перемешивания; *второй и последующие этапы* – через каждые 30 минут. Для каждого испытания следует использовать новую порцию бетонной смеси.

Необходимое количество автотранспортных средств для транспортировки бетонных смесей ( $N$ ) определяется из выражения:

$$N = \frac{T_1 + T_2 + T_3 + T_4 + T_5}{T_6} + 1,$$

где  $T_1$  – продолжительность загрузки автотранспортных средств, мин;  $T_2$  – время нахождения автотранспортных средств в пути от завода товарного бетона до стройплощадки и обратно, мин;  $T_3$  – время маневрирования автотранспорта, мин;  $T_4$  – время выгрузки бетонной смеси из автотранспортного средства, мин;  $T_5$  – время перемешивания бетонной смеси в барабане автобетоносмесителя после введения добавки на объекте, мин;  $T_6$  – интервал доставки бетонной смеси на строительный объект.

При определении количества автотранспортных средств для доставки бетонной смеси на объект, исходят из условия необходимости обеспечения заданной подвижности бетонной смеси при ее укладке в конструкцию. Для этого необходимо знать параметр  $T_4$  – время выгрузки бетонной смеси из автотранспортных средств. У каждого производителя своя норма времени выгрузки бетона из автобетоносмесителя, но в среднем можно считать, что  $1 \text{ м}^3$  выгружается не более 10 минут. Нормативное время разгрузки миксера вместимостью  $5 \text{ м}^3$  составляет 40 минут [1]. Темп выгрузки автобетоносмесителей белорусского производства в соответствии с их техническими характеристиками [2] приведен в таблице 1.

Таблица 1. – Технические характеристики автобетоносмесителей белорусского производства.

Наименование технических характеристик	634207	63A307 (630307)	63A507 (630507)
Полная масса автобетоносмесителя, кг, не более	28700	24700	24700
Масса снаряженного автобетоносмесителя, кг, не более	13700	13700	13700
Мощность двигателя автобетоносмесителя, кВт (л.с.)	183 (250)	183 (250)	243 (330)
Высота загрузки смесительного барабана, мм	3700	3700	3700
Высота выгрузки бетонной смеси, мм	530...2000		
Темп загрузки, $\text{м}^3/\text{мин}$ , не менее	1	1	1
Темп выгрузки бетонной смеси, $\text{м}^3/\text{мин}$ , не менее	1	1	1
Габаритные размеры, мм, не более:			
- длина	9000		
- ширина	2550		
- высота	3700		
Вместимость смесительного барабана по выходу готовой смеси, куб. м	7	7	7

В связи с несовпадением данных темпа выгрузки по разным источникам был произведен на отдельных строящихся объектах *хронометраж* с целью определения величины изменения данного параметра.

Результаты хронометража показали широкий разброс во времени, зависящий от многих факторов, как объективных, так и субъективных, его величина может достигать до 60 мин. Для сохранения удобоукладываемости бетонной смеси во времени величина этого параметра недопустима большая.

Для уменьшения параметра  $T_4$  (время выгрузки бетонной смеси из автотранспортных средств) необходимо предусматривать мероприятия по сокращению потерь времени при выгрузке бетонной смеси из автобетоносмесителя или повысить сохраняемость подвижности бетонной смеси.

Для того чтобы повысить сохраняемость подвижности бетонной смеси, в работе [3] предлагается использовать суперпластификатор для товарного бетона, который обеспечивает повышенную сохраняемость подвижности пластифицированных бетонных смесей, не увеличивая вместе с тем время набора прочности в ранние сроки. Указанный суперпластификатор включает нейтрализованные продукты гомополимеризации формальдегида, полученные в результате автокатализируемого процесса полимеризации формальдегида в присутствии гидроксида кальция и соли полигидроксикарбоновых кислот в виде щелочных или щелочноземельных производных соединений, общая формула которых имеет вид:

-  $R(\text{СНОН})_n\text{СООН}$ , где  $n = 2$ ;

-  $R = \text{СООН}$  или  $\text{СН}_2\text{ОН}$  в соотношении (мас. ч.) – нейтрализованные продукты гомополимеризации формальдегида 1,0;

- соли полигидроксикарбоновых кислот 0,05...0,2.

В работе [4] на основании выполненных исследований сделан вывод, что введение сульфата натрия совместно с нафталинформальдегидным суперпластификатором (НФС), т.е. при мягком варианте регулирования гидратации  $\text{С}_3\text{А}$  приводит к увеличению кажущейся подвижности на 6 см, а сохраняемости – более чем в 2 раза.

Аналогичные результаты получены и при испытаниях одной из последних разработок фирмы «Полипласт Премиум» – суперпластификатора под таким же названием.

В работе [5] предложен неионный сополимер простого и сложного полиэфира для продления удобоукладываемости цементной смеси. Неионный сополимер содержит остатки мономеров А, В и/или С.

*Мономер А* представляет собой по меньшей мере один этиленненасыщенный мономер сложного эфира карбоновой кислоты, содержащий гидролизующийся в цементной смеси фрагмент, где гидролизованый остаток мономера содержит активный участок связывания для компонента цементной смеси.

*Компонент А* – сложный гидроксикарбонильный моноэфир, сложный гидроксикарбонильный диэфир или их смеси.

*Мономер В* – один из этиленненасыщенных мономеров алкенилового эфира, содержащий минимум одну  $\text{С}_{2,4}$  оксикарбонильную боковую группу, состоящую из 1...30 звеньев.

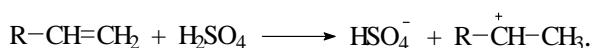
*Мономер С* – один этиленненасыщенный мономер алкенилового эфира, содержащий как минимум одну  $\text{С}_{2,4}$  оксикарбонильную боковую группу, состоящую из 31...350 звеньев. Молярное соотношение *мономера А* к сумме молярных соотношений мономеров *В* и *С* составляет 1:1...10:1.

В работах [6–9] рассматривается получение пластифицирующей добавки в бетонные смеси на основе использования тяжелых смол пиролиза жидких и/или газообразных углеводородов. При взаимодействии фракций тяжелой смолы пиролиза с концентрированной серной кислотой протекают несколько параллельных процессов:

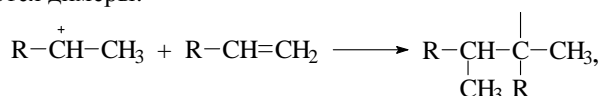
- 1) реакции сульфирования;
- 2) катализируемые кислотой реакции полимеризации непредельных соединений;
- 3) катализируемое серной кислотой алкилирование отдельных соединений.

Все эти реакции в процессе реагирования смол пиролиза с серной кислотой протекают одновременно, но преимущественное развитие в начале процесса получают реакции полимеризации непредельных соединений, а в конце – реакции алкилирования непредельными соединениями.

Непредельные углеводороды в присутствии серной кислоты подвергаются полимеризации и проходят по карбонийионному механизму:



При этом сначала образуются димеры:



а затем тримеры, тетрамеры и т.д., вплоть до продуктов относительно высокой степени полимеризации. При этом серная кислота выделяется в свободном виде.

Различные непредельные соединения полимеризуются по-разному. Легкокопящие непредельные соединения полимеризуются глубоко с большим выделением тепла. Продуктом их полимеризации являются густые и вязкие смолы сложного строения. Образование продуктов высокой степени полимеризации способствует увеличению вязкости, уменьшению растворимости полимеров в воде. В связи с этим процесс полимеризации следует остановить на более ранней стадии.

В результате реакций полимеризации получаемые соединения имеют разное строение и разную молекулярную массу. Во многих работах отмечается необходимость использования в составе суперпластификаторов комплекса соединений различного состава и строения.

На основе натриевых солей алкилбензолсульфонатов производится добавка «Сульфонол С» – поверхностно-активное органическое вещество, способствующее вовлечению в бетонную смесь при ее перемешивании мелкодисперсного воздуха, равномерно распределенного в бетоне [10]. Добавка натриевой соли бензолсульфокислоты позволит повысить подвижность бетонной смеси. Но сами по себе и натриевые соли алкилбензолсульфонатов, и натриевая соль бензолсульфокислоты малоэффективны. Процесс сульфирования также широко применяется в процессах производства химических добавок к бетонным смесям. Например, основу суперпластификатора С-3 составляют натриевые соли продукта конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида [11].

Известен способ получения пластифицирующей добавки для бетонных смесей из метилнафталиновой фракции 240...265 °С путем ее сульфирования серной кислотой при температуре 100...180 °С, последующей конденсации полученной сульфомассы с формальдегидом при температуре 100 °С и нейтрализации продукта конденсации щелочью. Также известен способ получения пластифицирующей добавки, включающий сульфирование ароматических углеводородов серной кислотой, конденсацию полученных сульфокислот формальдегидом, нейтрализацию продукта конденсации сульфокислот щелочью, компаундирование продукта конденсации с техническим лигносульфонатом. Известны способы получения суперпластификатора с использованием тяжелых смол пиролиза [9; 12–13]. Однако по эффективности добавки, полученные по предлагаемым технологиям, уступают суперпластификатору С-3. Для повышения эффективности суперпластификатора разработана технология совместного использования тяжелых смол пиролиза и алкилбензолов (ароматических углеводородов С<sub>9</sub>+ с температурой кипения 180...320 °С).

Варьируя соотношение серной кислоты и тяжелых смол пиролиза, можно получать добавки в бетонные смеси с различным содержанием сульфата натрия. Влияние сульфата натрия на характеристики бетона представлены в таблице 2.

Таблица 2. – Влияние сульфата натрия на сохраняемость подвижности бетонных смесей

Номер опыта	Сульфированные ТСП, % от массы цемента	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , % от массы сульфированных ТСП	Осадка конуса, см			
			по окончании приготовления бетонной смеси	через 30 мин после приготовления бетонной смеси	через 60 мин после приготовления бетонной смеси	через 90 мин после приготовления бетонной смеси
1	1,0	0	20	19	12	8
2	1,0	13	21	20	18	10
3	1,0	16	21	22	20	15
4	1,0	20	19	17	11	7
5	1,0	13+4*	20	18	11	6

4\* – добавка порошка сульфата натрия к нейтрализованным сульфированным смолам пиролиза.

Из таблицы 2 видно, что добавка получена с минимально возможным содержанием сульфата натрия, но в процессе приготовления бетонной смеси сульфат натрия введен дополнительно.

Анализ данных таблицы 2 позволяет сделать следующие **выводы**:

- для синтеза добавки на основе сульфированных тяжелых смол пиролиза с целью получения бетонных смесей с повышенной сохраняемостью удобоукладываемости необходим оптимальный избыток серной кислоты;

- добавление сульфата натрия в нейтрализованные продукты сульфирования тяжелых смол пиролиза не обеспечивают получение бетонных смеси с повышенной сохраняемостью удобоукладываемости.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Электронный ресурс. – Режим доступа: <https://http://m450.ru/chasto-zadavaemyie-voprosyi.html>.
2. Электронный ресурс. – Режим доступа: <https://by.all.biz/avtobetonosmesiteli-bgg1050439>.

3. Суперпластификатор для товарного бетона : пат. RU 2246459 / А.И. Вовк, А.А. Дмитриев, М.Г. Злотников, Г.Н. Тузенко. – Оpubл. 05.10.2001.
4. Вовк, А.И. Суперпластификаторы в бетоне: еще раз о сульфате натрия, наноструктурах и эффективности / А.И. Вовк // Технология бетонов. – 2009. – № 5. – С. 18–19.
5. Сополимерная примесная система для сохранения удобоукладываемости цементных композиций : пат. RU № 2526461 / Клаус Лоренц, Александер Краус, Томас Викерс, Сузанне Лианопоуло, Махадеван Висванат. – Оpubл. 10.06.2009.
6. Способ получения пластификатора для бетонных смесей : а. с. SU 1094274 / И.Н. Ахвердов, Л.Ф. Калмыков, В.Г. Тетерук, А.П. Шведов, С.Ф. Якубовский, Э.А. Шиманский, В.И. Чайков, В.И. Лукашевич. – Заявл. 22.01.1982.
7. Способ получения пластификаторов бетонных смесей : а. с. SU 1427779 / А.Д. Беренц, Е.Я. Гамбург, В.В. Сасковец, Л.Ф. Калмыков, В.Р. Фаликман, К.Г. Чесновицкий, В.Г. Тетерук, В.О. Мейнцнер, В.Г. Батраков, А.П. Шведов. – SU № 4193756/31-04 ; заявл. 10.02.1987.
8. Способ получения пластификатора бетонных смесей : пат. RU 2233253 / Н.Б. Урьев, А.П. Ижик. – № 2002127479/04 ; заявл. 15.10.2002.
9. Способ получения пластификатора для цементных систем : пат. ВУ 12015 / А.П. Шведов, С.Ф. Якубовский, В.В. Хорушкин. – № 20051301. – Заявл. 26.12.2005.
10. Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны / В.Г. Батраков. – М. : Стройиздат, 1990. – 394 с.
11. Способ получения пластификаторов для бетонных смесей : а. с. SU 1340063 / А.П. Шведов, Л.Ф. Калмыков, В.Г. Тетерук, В.М. Дмитриев, И.П. Шведов, А.А. Артюх, В.В. Сасковец, В.В. Коньков. – Заявл. 17.07.1985.
12. Способ получения пластификатора для цементных систем : а. с. SU № 3929519/34-04 / Л.Ф. Калмыков, А.П. Шведов, В.Г. Тетерук, Н.С. Пошенько, В.М. Дмитриев, И.П. Шведов, В.Я. Боровко, С.Ф. Якубовский, В.И. Лукашевич. – Заявл. 17.07.85.
13. Способы получения пластификатора : а. с. SU 1045567 / Л.Ф. Калмыков, Г.Н. Леонтьев, А.П. Шведов, З.Е. Гандман, С.Ф. Якубовский, А.Г. Тухто, В.И. Чайков. – № 3362870/23-04. – Заявл. 30.09.81.

Поступила 27.05.2019

**THE EFFECT OF VARIATIONS OF SODIUM SULFATE IN THE COMPLEX ADDITIVE  
IN CONCRETE MIXTURES BASED ON SULPHONATED HEAVY RESIN PYROLYSIS  
ON THE PERSISTENCE OF THE MOBILITY OF CONCRETE MIXES**

**A. SHVEDOV**

*One of the factors, time of unloading of concrete mix from vehicles which is not normalized, but defines time during which concrete mix is suitable for packing in a design is considered. The analysis of works in which chemical additives allowing to increase duration of preservation of technological properties of concrete mixes are offered is made. The proposed variant of the synthesis of the additive in concrete mixtures on the basis of heavy resin of pyrolysis increases the retention time of mobility of the concrete mix.*

**Keywords:** persistence, mobility, transportation, additive, concrete mix, heavy pyrolysis resins, sodium sulfate.