

УДК 691.31:678.06

**ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОР ДЛЯ БЕТОНОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ПИРОКАТЕХИНА****Косухин М.М., Полуэктова В.А., Малиновкер В.М., Шаповалов Н.А.***ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», Белгород, e-mail: val.po@bk.ru*

Проведены исследования по изучению коллоидно-химических свойств полифункционального модификатора, его влияния на физико-механические и эксплуатационно-технические свойства бетонов. Дана сравнительная оценка нового суперпластификатора на основе отходов производства пирокатехина с известными пластифицирующими добавками. Показано, что исследуемый суперпластификатор является наиболее эффективным с точки зрения пластифицирующей способности и улучшения физико-механических свойств бетонных смесей и бетонов, обладает полифункциональным действием. Применение суперпластификатора позволяет повышать подвижность бетонных смесей и прочность бетона, сокращать расход цемента, придавать бетону фунгицидные свойства, снижать себестоимость продукции и решать экологические проблемы утилизации отходов химических производств.

**Ключевые слова:** полифункциональный модификатор, пластифицирующая способность, свойства бетонов, отходы химического производства

**POLYFUNCTIONAL SUPERPLASTICIZER FOR CONCRETES BASED ON PYROCATECHIN PRODUCTION WASTE PRODUCTS****Kosukhin M.M., Poluektova V.A., Malinovker V.M., Shapovalov N.A.***Belgorod Shukhov State Technological University, Belgorod, e-mail: val.po@bk.ru*

There was carried out the research of colloid-chemical properties of the polyfunctional modifier, its impact on the physical-mechanical and maintenance-engineering properties of concretes. There is given the comparative assessment of the new superplasticizer, based on pyrocatechin production waste products, and the known plastifying agents. It was demonstrated that the researched superplasticizer is the most effective in the context of its plastifying ability and improving the physical and mechanical properties of concretes and concrete mixtures, and has the polyfunctional effect. Applying the superplasticizer makes it possible to increase the fluidity and strength of concrete, reduce the cement consumption, provide the concrete with fungicidal properties, cut production costs and solve environmental issues of recycling chemical production wastes.

**Keywords:** polyfunctional modifier, plastifying ability, properties of concretes, chemical production waste products

Бетон XXI века и ближайшего обозримого будущего, без сомнения, остается основным конструкционным материалом. На сегодняшний день объем его применения превышает 2 млрд м<sup>3</sup> в год, что обусловлено многообразием его физико-механических свойств, неограниченной сырьевой базой для его производства, высокой архитектурно-строительной выразительностью, сравнительной простотой и доступностью технологии, возможностью широкого использования местного и техногенного сырья, экологической безопасностью и эксплуатационной надежностью. Вместе с тем к современному бетону предъявляется целый спектр повышенных требований. Развитие технологии и практики применения бетона нового века основывается, в первую очередь, на применении различных видов добавок – модификаторов, применение которых является одним из наиболее универсальных, доступных и гибких способов управления технологией бетона и регулирования его свойств. Наибольший интерес представляют пластификаторы и суперпластификаторы. Вводимые в небольших количествах (0,1...2% от массы цемента) они позволяют регулировать свойства бетонных

смесей и получать бетоны с прогнозируемыми свойствами для заданных условий эксплуатации.

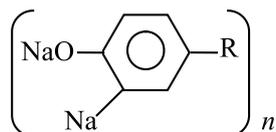
На сегодняшний день известны многие классы различных суперпластификаторов, изучены их свойства, механизм действия и области применения. Но вместе с тем известные в настоящее время суперпластификаторы представляют собой, как правило, специально синтезированные химические вещества, обладающие высокой стоимостью и требующие специальных химических технологий и оборудования для их производства. Поэтому поиск новых высокоэффективных и дешевых суперпластификаторов был и остается актуальной задачей.

Начиная с 80-х годов прошлого столетия, в БГТУ им. В.Г. Шухова ведутся разработки по синтезу эффективных пластифицирующих добавок на основе отходов различных химических производств. Синтезированы и запатентованы суперпластификаторы: СБР, СБ-3, СБ-2А, СБ-5, СБ-7 и другие [1-6], применение которых позволяет не только снизить себестоимость бетона, но и решать экологические проблемы по утилизации отходов вредных химических производств.

Придание полифункциональных свойств бетону достигается в основном путем применения комплексных добавок, что усложняет и удорожает технологию производства. Поэтому были проведены испытания по регулированию свойств бетонных смесей и бетонов модификатором на основе отходов производства пирокатехина (СБ-4). В связи с тем, что пластифицирующая способность суперпластификатора определяется наличием в его составе олигомерных цепей, была выдвинута гипотеза, что вследствие дистилляции, высокотемпературного воздействия, процессов конденсации и полимеризации кубовые остатки производства пирокатехина содержат в своем составе олигомеры с фенольными оксигруппами. Это дает предпосылки использования их в качестве эффективных суперпластификаторов в бетоны.

Смола-отход производства пирокатехина представляет собой кубовый остаток – вязкожидкую массу от черно-зеленого до черного цвета, застывающую при температуре ниже 10–12 °С, плотностью 1,25 г/см<sup>3</sup>. В своем составе она содержит: пирокатехин – 15–16%, резорцин – 2–4%, NaCl – до 20%, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 10–12% и продукты осмоления. Способ получения суперпластификатора прост, его можно получать непосредственно в условиях заводов по производству бетона и заключается в следующем: в емкость, оборудованную мешалкой принудительного действия, вводят расчетное количество воды (70% от массы конечного продукта), в которой растворяют 5% NaOH или КОН. Затем в приготовленный щелочной раствор добавляют расчетное количество (25–26%) смолы-отхода и перемешивают до полного растворения. Полученный водный раствор, готовый к применению подается через дозатор с водой затворения в бетоносмеситель. Суперпластификатор является малоопасным химическим веществом и по ГОСТ 12.1.007.76 относится к IV классу опасности.

Эмпирическая формула суперпластификатора C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>R, где R – алкильные цепи с числом звеньев CH<sub>2</sub> от 3 до 5. Структурная формула



Условия синтеза пирокатехина определяют образование уникального по своим свойствам отхода производства с точки зрения использования его в качестве полифункционального модификатора бетонов. Наличие хлорида и сульфата натрия

позволяет относить его к классу ускорителей и противоморозных добавок в бетоны. Пирокатехин и резорцин, содержащиеся в отходах по самой природе являются фунгицидными веществами, что придает суперпластификатору фунгицидные свойства. Поэтому применение суперпластификатора позволяет наряду с регулированием реологических свойств одновременно направленно изменять целый комплекс основных свойств бетонных смесей и бетонов.

Были изучены коллоидно-химические свойства исследуемого суперпластификатора и его влияние на физико-механические свойства бетонных смесей и бетонов. Проведена сравнительная характеристика с известным отечественным аналогом – разжижителем С-3. Испытания проводили на цементе Белгородского цементного завода ЦЕМ I 42,5Н.

Для изучения механизма пластифицирующего действия суперпластификатора СБ-4 были проведены исследования его влияния на реологические свойства цементного теста с помощью ротационного вискозиметра с коаксиальными цилиндрами «Реотест-2.1».

Изучение реологических параметров цементного теста в присутствии суперпластификатора показало, что они являются типичными вязкопластичными телами. Их течение наиболее точно описывается уравнением Оствальда:  $\tau = k\dot{\gamma}^n$ . В области средних дозировок СБ-4 наблюдается значительное увеличение линейной части реологических кривых и течение суспензий описывается уравнением Бингама:  $\tau = \tau_0 + \eta_{пл}\dot{\gamma}$ . При дальнейшем увеличении дозировок течение из тиксотропного переходит в ньютоновское и реологические кривые описываются уравнением Ньютона:  $\tau = \eta_{пл}\dot{\gamma}$ .

По реологическим кривым определяли предельное динамическое напряжение сдвига  $\tau_0$  и пластическую вязкость  $\eta_{пл}$ , зависимости которых от дозировки СБ-4 и С-3 представлены на рис. 1.

При увеличении концентрации СБ-4 и С-3 предельное напряжение сдвига сначала резко уменьшается, затем темп его снижения замедляется и при достижении оптимальной дозировки стремится к нулю. Пластическая вязкость также вначале резко снижается, но затем достигает определенного минимального значения.

Уменьшение  $\tau_0$  практически до нуля при оптимальных дозировках добавок обусловлено падением прочности индивидуального контакта до значений, сравнимых с энергией теплового движения. Уменьшение же пластической вязкости связа-

но в первую очередь с высвобождением иммобилизованной воды и увеличением в связи с этим относительного содержания дисперсионной среды. Увеличение тол-

щины водных прослоек между частицами приводит к уменьшению трения между движущимися слоями и падению пластической вязкости.

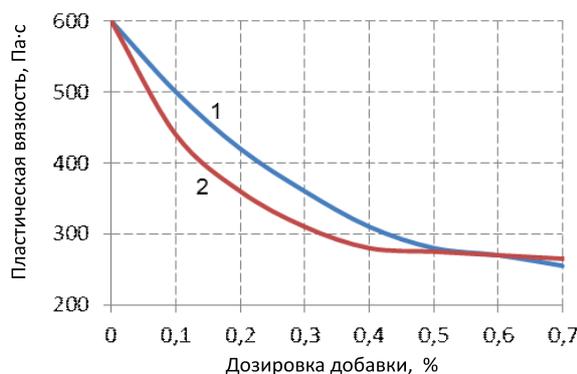
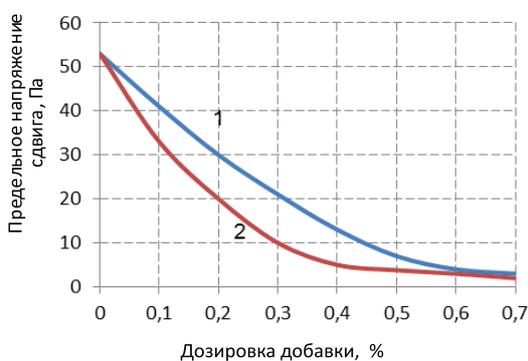


Рис. 1. Зависимости предельного напряжения сдвига и пластической вязкости цементного теста от дозировки суперпластификаторов: 1 – СБ-4; 2 – С-3

Агрегативную устойчивость цементных суспензий оценивали по наивероятнейшему радиусу частиц, образующихся в системе «цемент – вода» с помощью седиментационного анализа. Дифференциальные кривые распределения по радиусам частиц цемента при различных дозировках суперпластификаторов СБ-4 и С-3 представлены на рис. 2.

Полученные данные показывают, что увеличение дозировки СБ-4 приводит к более узкому распределению частиц и сдвигу максимума распределения в сторону меньших значений радиуса. Зависимости наивероятнейшего радиуса частиц цемента от дозировки суперпластификаторов представлены на рис. 3.

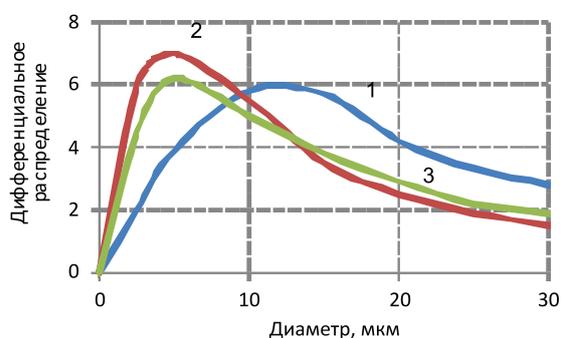


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения частиц цемента на основе ЦЕМ I 42,5Н:

1 – без добавки; 2 – СБ-4; 3 – С-3

Для исключения влияния процессов взаимодействия цемента с водой, приводящего к изменению состава дисперсной фазы и дисперсионной среды, и более полного коллоидно-химических исследований влияния суперпластификатора на адсорбцию и электрокинетический потенциал использовали модельную систему – меловую суспензию.

Изменение реологических параметров и агрегативной устойчивости минеральных суспензий обусловлено модифицированием поверхности дисперсной фазы. Изучение

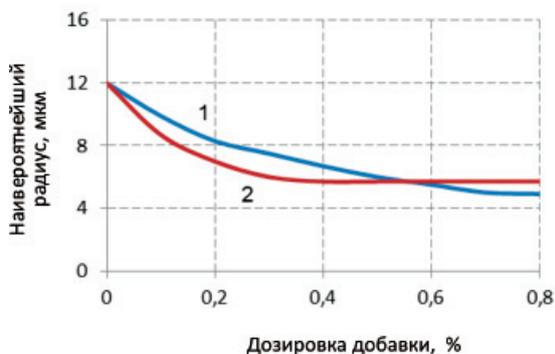


Рис. 3. Влияние дозировки добавок на наивероятнейший радиус частиц на цементе ЦЕМ I 42,5Н:

1 – СБ-4; 2 – С-3

изотерм адсорбции показало, что адсорбция добавок на меле носит мономолекулярный характер.

Исследования электрокинетического потенциала  $\zeta$  частиц мела, измеренного методом потенциала протекания при различных концентрациях, показало, что поверхность немодифицированного мела имеет незначительный избыточный отрицательный заряд, о чем свидетельствует небольшое отрицательное значение  $\zeta$ -потенциала. Увеличение же дозировок суперпластификатора приводит к изменению абсолютных

значений  $\xi$ -потенциала в отрицательной области от  $-5$  до  $-40$  мВ, что объясняется наличием анионоактивных групп в молекулах СБ-4, олигомерные молекулы которой адсорбируются на поверхности дисперсной фазы.

Сравнивая данные по адсорбции, значения электрокинетического потенциала и реологические свойства меловой суспензии, следует отметить, что концентрации добавок, при которых происходит завершение формирования монослоя на поверхности частиц мела и достижение максимального значения  $\xi$ -потенциала, соответствует выходу предельного напряжения сдвига на нулевое значение.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что повышение эффективности бетонных смесей и бетонов заключается в пластифицирующем действии исследованного суперпластификатора. Молекулы добавок адсорбируются на поверхности частиц, образуя мономолекулярный слой. Адсорбция добавок на поверхности частиц обеспечивается дисперсионными силами взаимодействия между системой ароматических колец добавки и поверхностью частиц. При этом, поскольку добавки являются анионоактивными веществами, заряд поверхности частиц становится более отрицательным, что приводит к увеличению сил отталкивания частицами. Этому же способствует формирование гидратных слоев вокруг частиц вследствие наличия гидрофильных групп в молекулах суперпластификатора. В результате силы отталкивания начинают преобладать над молекулярными силами притяжения, что приводит к снижению энергии коагуляционного контакта до величин, сравнимых с энергией теплового движения. Тиксотропность, обусловленная взаимодействием частиц, практически исчезает. Предельное напряжение сдвига падает до нуля, значительно уменьшается пластическая вязкость. Наблюдается пентизация агрегатов и повышение агрегативной устойчивости суспензий.

Важной характеристикой долговечности бетона является его морозостойкость, определяемая структурой порового пространства. Измерение краевых углов смачивания поверхности показало, что адсорбция СБ-4 приводит к уменьшению поверхностного натяжения на границе «твердое тело – раствор» на  $20$ – $25$  мДж/м<sup>2</sup>, что свидетельствует об увеличении гидрофильности поверхности. При этом увеличивается воздухоовлечение в бетонную смесь как при постоянном В/Ц, так и при

одинаковой подвижности на  $3$ – $5$  %, причем объем условно-замкнутых мелких сферических пор увеличивается, в то время как объем открытой капиллярной пористости уменьшается. Все это приводит к значительному увеличению морозостойкости бетонов [4].

Суперпластификатор СБ-4 способствует увеличению подвижности бетонной смеси с  $2$ – $4$  см до  $20$  и более без снижения прочности бетонов при постоянном В/Ц отношении, снижению водопотребности бетонной смеси до  $20$  % для равноподвижных бетонных смесей, сокращению расхода цемента до  $20$  %. Пептизирующее действие СБ-4 приводит к образованию более мелкокристаллической структуры, способствующей уплотнению цементного камня и уменьшению микротрещин внутри тела бетона и на его поверхности. Ускорители твердения, входящие в состав СБ-4, ускоряют гидратационные процессы и структурообразование бетона. Введение ускорителя твердения уменьшает заряд клинкерных частиц, что приводит в начальный период к уменьшению слоя адсорбируемой ими воды, создавая предпосылки для получения более плотного бетона. СБ-4 увеличивает скорость взаимодействия клинкерных фаз цемента с водой и соответственно скорость твердения бетона.

Бетоны при эксплуатации в биологически активных средах подвержены существенному коррозионному разрушению плесневыми грибами [1], в связи с чем возникает необходимость их защиты от биоповреждений. Наличие в составе суперпластификатора СБ-4 неорганических ускорителей твердения и фунгицидов может быть использовано для придания бетону фунгицидных свойств.

Как показали исследования (таблица), при введении полифункционального модификатора СБ-4 в состав бетона в количестве  $0,7$  % от массы цемента полностью подавляется рост плесневых грибов, выделенных с поверхности аналогичных и незащищенных образцов бетонов. Прочностные характеристики цементного камня с СБ-4 при заражении спорами плесневых грибов не снижаются, а наоборот, несколько повышаются за счет увеличения подвижности цементного теста, снижения В/Ц отношения, уменьшения микротрещин в теле бетона и уплотнения его структуры. Кроме того, наличие в составе СБ-4 пирокатехина и резорцина, являющихся фунгицидами, также способствует подавлению роста плесневых грибов.

## Свойства цементного теста и камня с суперпластификаторами С-3 и СБ-4

№ п/п	Вид добавки	Кол-во добавки, %	В/Ц	Растекаемость цементного теста, мм	Средняя плотность в возрасте 28 сут., г/см <sup>3</sup>	Прочность на сжатие R <sub>сж</sub> , МПа		Пористость цементного камня, %	Водопоглощение, %
						Без грибов	Зараженных спорами грибов		
1	б/д	–	0,3	55	2,200	54,0	52,2	25,0	15,1
2	С-3	0,45	0,3	80	2,210	54,1	53,3	24,6	14,9
3	С-3	0,45	0,26	60	2,215	59,3	58,5	24,8	14,7
4	СБ-4	0,7	0,3	160	2,225	54,4	54,4	25,9	14,0
5	СБ-4	0,4	0,26	110	2,222	60,1	61,1	26,1	14,3

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что исследуемый суперпластификатор обладает фунгицидным действием, позволяет получать бетоны с повышенной плотностью, прочностью и морозостойкостью для эксплуатации в условиях биологически активных сред.

## Список литературы

1. Биостойкие цементные бетоны с полифункциональными модификаторами / М.М. Косухин, Л.Ю. Огрель, В.И. Павленко, И.В. Шаповалов // Строительные материалы. – 2003. – № 11. – С. 48–49.
2. Косухин М.М., Шаповалов Н.А., Денисова Ю.В. Вибропрессованные бетоны с различными типами пластифицирующих добавок // Известия вузов. Строительство. – 2007. – № 6. – С. 26–29.
3. Вибропрессованные бетоны с суперпластификатором на основе резорцинформальдегидных олигомеров / М.М. Косухин, Н.А. Шаповалов, Ю.В. Денисова, А.В. Попова, С.И. Лещев, Н.Д. Комарова // Строительные материалы. – 2006. – № 10. – С. 32–33.
4. Косухин М.М., Шаповалов Н.А. Повышение морозостойкости керамзитобетона полифункциональными модификаторами // Строительные материалы. – 2006. – № 11. – С. 66–67.
5. Косухин М.М., Шаповалов Н.А. Теоретические аспекты механизма действия суперпластификаторов // Бетон и железобетон. – 2006. – № 3. – С. 25–27.
6. Ломаченко Д.В. Изучение реологических свойств цементных паст с суперпластификатором для бетонов СБ-3 // Современные наукоемкие технологии. – 2004. – № 2. – С. 123.

## References

1. Kosukhin M.M., Ogrel L.Yu., Pavlenko V.I., Shapovalov I.V. Bioresistant cement concretes with polyfunctional modifiers // Building materials. 2003. no. 11. pp. 48–49.
2. Kosukhin M.M., Shapovalov N.A., Denisova Yu.V. Vibropressed concretes with various types of plastifying agents // Proceedings of the higher education institutes. Construction. 2007. no. 6. pp. 26–29.
3. Kosukhin M.M., Shapovalov N.A., Denisova Yu.V., Popova A.V., Leshev S.I., Komarova N.D. Vibropressed concretes with resorcinol-formaldehyde-oligomer based superplasticizer // Building materials. 2006. no. 10. pp. 32–33.
4. Kosukhin M.M., Shapovalov N.A. Improving the hay-dite concrete cold resistance with polyfunctional modifiers // Building materials. 2006. no. 11. pp. 66–67.
5. Kosukhin M.M., Shapovalov N.A. Theoretical aspects of superplasticizers action mechanism // Concrete and ferroconcrete. 2006. no. 3. pp. 25–27.
6. Lomachenko D.V. Rheological properties research of cement paste with superplasticizing agent for concrete SB-3 // Modern science-incentive technologies. 2004. no. 2. pp. 123.

## Рецензенты:

Евтушенко Е.И., д.т.н., профессор, проректор по научной работе, ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород;

Лопанов А.Н., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой безопасности жизнедеятельности, ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород.

Работа поступила в редакцию 11.12.2012.