

УДК 691.32

DOI 10.22213/2410-9304-2019-1-126-130

ТЕРМОПЛАСТИЧНАЯ ДОБАВКА ТЕХНОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ  
ДЛЯ БЕТОНОВ И РАСТВОРОВ\*

А. Н. Гуменюк, магистрант

Г. И. Яковлев, доктор технических наук, профессор, ИжГТУ имени М. Т. Калашникова, Ижевск, Россия

И. С. Полянских, кандидат технических наук, доцент, ИжГТУ имени М. Т. Калашникова, Ижевск, Россия

А. Ф. Гордина, кандидат технических наук, ИжГТУ имени М. Т. Калашникова, Ижевск, Россия

В. П. Грахов, доктор экономических наук, профессор, ИжГТУ имени М. Т. Калашникова, Ижевск, Россия

*В статье рассмотрена возможность применения технической серы при создании модифицированных материалов на основе цемента. Применение термопластической добавки, получаемой в виде гидрофильного остатка золь-гель-технологии, основано на возможности равномерного распределения частиц технической серы в объеме материала с последующей термической активацией добавки. Произведен анализ влияния добавки на физико-технические характеристики при модификации цементной матрицы. Продемонстрирована эффективность и универсальность применения данной добавки в различных системах для модификации вяжущих гидравлического и воздушного твердения. Установлено, что введение термопластической добавки повышает прочность, плотность и снижает водопоглощение конечных изделий. Данная разработка является усовершенствованием традиционных технологий по модификации цементных и гипсовых систем. Предлагаемая технология основана на физико-химических взаимодействиях и обусловлена потребностью создания принципиально новых композитов. В частности, благодаря своим уникальным химическим и физическим свойствам, техническая сера имеет достаточный потенциал применения в различных строительных изделиях, используемых в экстремальных условиях эксплуатации. Применение данного инертного модификатора позволяет повысить стойкость цементных систем к сульфатной коррозии без потери прочности.*

**Ключевые слова:** техническая сера, бетон, термоактивная добавка, золь-гель-технология, отход производства, повышение технических характеристик, коррозионная стойкость.

**Введение**

В современном строительном материаловедении добавки в композиции на основе различных вяжущих являются обязательным компонентом систем.

Применение различного рода добавок обусловлено необходимостью решения определенных технологических проблем при производстве и последующей эксплуатации. Например, в процессе строительства и эксплуатации железнодорожных, автодорожных и гидротехнических сооружений основные применяемые материалы подвергаются неблагоприятному воздействию окружающей среды и влиянию техногенных факторов (перепад температур, сильное обводнение конструкций и т. д.). Многолетние циклические воздействия, атмосферные осадки, попеременное замораживание и оттаивание приводят к разрушению поверхности конструкций, что приводит к снижению эксплуатационных характеристик и несущей способности. Так как в основном эксплуатация материалов происходит под воздействием различного комплекса факторов, состав композита требуется подстраивать индивидуально под условия работы изделия. С этой целью применяют добавки различного типа и химической приро-

ды, что позволяет значительно улучшить характеристики конструкций и повысить долговечность [1].

В настоящее время в качестве дополнительной составляющей при производстве бетонных композиций широко используют минеральные добавки, способные придать требуемые характеристики, а также распространен метод повышения долговечности изделий за счет нанесения защитного слоя поверх готовой конструкции.

Детальные исследования влияния минеральных добавок на коррозионную стойкость бетона к кислотам, сульфатам и хлоридам [2, 3] показали, что применение определенных составов возможно:

- повысить гидрофобные свойства готового изделия в 2-3 раза;
- привести к повышению морозостойкости в 1,5 раза;
- увеличить поверхностную плотность и прочность бетонных конструкций не менее чем на 20 %;
- снизить восприимчивость к агрессивному воздействию паров кислот, растворов солей и нефтепродуктов.

В основном для защиты эксплуатируемых бетонных конструкций применяют составы по-

верхностного нанесения, принцип действия которых сводится к кольматации пор и капилляров бетона водостойкими элементами. Механизм действия подобных добавок заключается в проникновении компонентов состава в матрицу композита, распределении в порах и микротрещинах, после чего происходит затвердевание состава и поверхность изделия становится монолитной.

Как показывает практика, современные технологии производства изделий на минеральной основе нуждаются в добавках, выполняющих различные функции, в так называемых многофункциональных добавках, при этом далеко не все предприятия имеют возможность хранения и дозирования дополнительных компонентов без изменения линии производства.

Исходя из вышперечисленного, основными характеристиками, которыми должна обладать эффективная модифицирующая добавка, являются: многофункциональность, простота в использовании и высокая экономическая рентабельность.

Экономическую рентабельность обуславливает конечная стоимость добавки, складывающаяся из стоимости сырья и затрат на ее производство.

В последние годы перспективным направлением в плане сырьевого обеспечения производителей добавок является нефтяная промышленность, что связано с большим количеством различного рода отходов, образующихся при добыче и переработке нефти.

Основным отходом нефтяной отрасли на сегодняшний день является техническая сера. Еще десять лет назад содержание серы в Urals (российская марка экспортной нефтяной смеси) не превышало 1,3 %, и этот показатель считался базовой характеристикой данного сорта. В 2018 году содержание серы в российской экспортной нефти достигает 1,7 %, что является предельным для данного сорта. Увеличение количества серы в нефти приводит к многократному увеличению объемов производства отходов ТЭК (топливно-энергетического комплекса) [4].

Увеличение объемов добычи углеводородного сырья при существенном истощении запасов нефти средней, малой плотности и вязкости в относительно неглубоко залегающих горизонтах приводит к необходимости освоения трудноизвлекаемых запасов нефти, являющихся высоко сернистыми, что в свою очередь приводит к увеличению серосодержащих отходов.

Техническая сера обладает уникальными физико-механическими и физико-химическими

свойствами, представляет собой кристаллическое вещество, устойчивое в виде двух модификаций:  $\alpha$  – ромбическая (плотностью 2,07 г/см<sup>3</sup>) и  $\beta$  – моноклинная (плотность 1,97 г/см<sup>3</sup>). Температура плавления серы зависит от соотношения фаз и в технической литературе принимается равной 106,8 °С. При нагревании выше 120 °С циклические молекулы превращаются в полимерные цепи, при 160 °С данный процесс начинает интенсифицироваться [5, 6].

По параметрам техническая сера является оптимальным вариантом для разработки на ее основе различных модификаторов строительных материалов.

#### **Материалы и методы исследования**

В качестве основного модифицирующего компонента в исследовании применялась порошкообразная высокодисперсная техническая сера, отход производства ОАО «Танеко», г. Нижнекамск [7]. По результатам лазерного дисперсионного анализа был определен средний размер частиц, равный 90 мкм.

В процессе приготовления бетонной смеси использовался цемент марки ЦЕМ I 32,5Н Горнозаводского цементного завода; фракционированный песок, в соответствии с требованиями ГОСТ 8736–2014 с модулем крупности  $M_k = 1,8$ .

Физико-технические свойства материала были определены согласно ГОСТ 10180–2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам».

Основными показателями эффективности предлагаемой добавки являются: водоцементное отношение, водопоглощение, прочность на сжатие, прочность на растяжении при изгибе.

#### **Обсуждение результатов**

Анализ литературы, касающейся термоактивации добавок и термопластичного серного вяжущего, показал, что применение данных добавок является эффективным методом, однако их применение требует усложнения производственной линии.

Анализ исследований по ТСВП (термопластическое серное вяжущее) [8] и бетонополимеров в ранних работах профессора Баженова, а также успешное внедрение золь-гель-технологии [9–11] подтверждает перспективность исследований в области применения ТСВП в качестве многофункциональной добавки для бетонов и растворов с термоактивацией.

Поведение бетонов и растворов при нагревании до высоких температур зависит от поведения отдельных компонентов, которые входят в их состав, а также от характера их взаимодейст-

вия, скорости нагревания материала и других факторов [12, 13].

Процесс изготовления модифицирующей добавки проходил в два технологических этапа, на первом этапе по золь-гель-технологии в лабораторных условиях получали суспензию технической серы в органическом растворителе, затем сера, выпавшая в осадок, просушивалась и, в зависимости от массы и вида вяжущего, вводилась в композиционный материал. Исследования проводились как на гипсовом вяжущем (вяжущее воздушного твердения), так и на цементном вяжущем (вяжущее гидравлического твердения). Интервал введения добавки варьировался от 2 до 10 % от массы вяжущего с шагом в 2 %, водо-вяжущее отношение оставалось равным у всех составов. Затем отформованные композиционные материалы помещались в сушильный шкаф, где находились при температуре 120 °С (температура плавления и полимеризации серы) в течение 90 минут (время, необходимое на равномерный нагрев стандартных образцов) [14].

Затем образцы извлекались из сушильного шкафа и выдерживались в течение 7 дней до испытаний. В результате проведенных испытаний были получены значения физико-технических характеристик, которые показали прирост прочности по сравнению с контрольными составами на 5–20 %, водостойкости на 10–20 %.

Данные результаты объясняются режимом охлаждения, заключающимся в постепенном снижении температуры, после чего охлаждение производилось в естественных условиях  $T_{в} = 20 \pm 1$  °С.

Выбор режима охлаждения, был обусловлен исследованиями [15]. Исходя из исследований в указанных работах, основной причиной образования микротрещин в процессе кристаллизации и перекристаллизации является усадочные деформации. Размерные показатели и характер микротрещин зависят от ряда факторов, в том числе от скорости охлаждения. В процессе быстрого охлаждения происходит возникновение микро- и макротрещин. Равномерное понижение температуры позволяет перераспределить внутренние напряжения, принципиально меняется характер трещинообразования.

Основываясь на вышеприведенных исследованиях были проведены лабораторные испытания термопластической серной добавки. Для экспериментов было выбрано процентное содержание добавки в каждом из составов 2, 5, 7 и 10 % от массы цемента, водоцементное соотношение для каждого состава оставалось неизменным. Образцы после распалубливания прогревались в течение 90 минут при 120 °С, после чего помещались во влажную среду и находились в ней до момента испытания.

Результаты испытаний представлены на рис. 1 и 2.

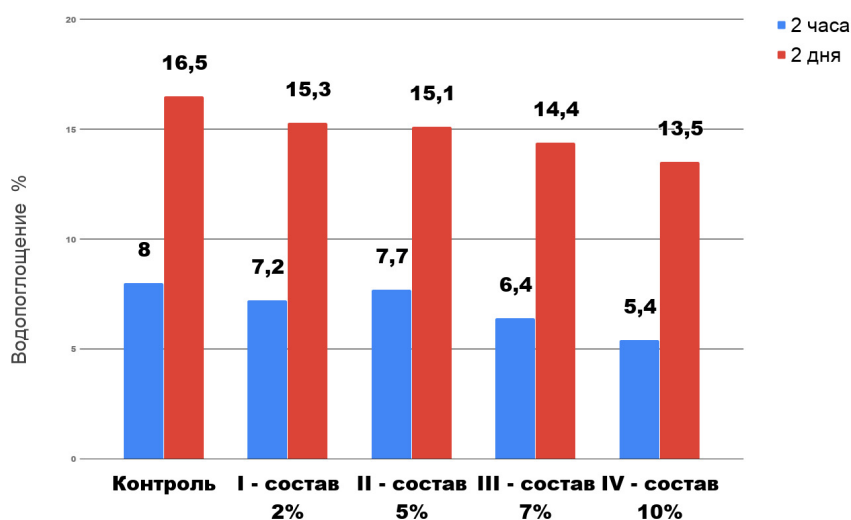


Рис. 1. Водопоглощение составов по объему через 2 часа и 2 дня

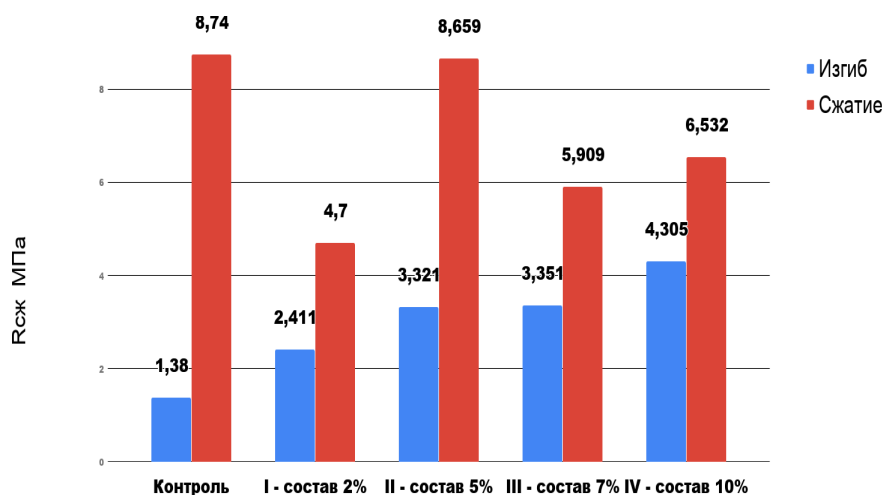


Рис. 2. Прочность цементных составов на 7-е сутки

### Вывод

Предлагаемая добавка на основе обработанной технической серы имеет практический потенциал применения, который заключается в возможности ее использования для модификации композиций на основе гипсовых и цементных вяжущих.

Широкое внедрение безотходной золь-гель-технологии для получения строительных материалов позволит оптимизировать производство, повысить качество модифицированных составов, а также приведет к повышению физико-механических свойств композиционных материалов, таких как прочность, плотность, водопоглощение, морозостойкость и долговечность изделий и коррозионная стойкость.

### Библиографические ссылки

1. Штарк Й., Вухт Б. Долговечность бетона. 1-е изд. / пер. с нем. РИА Квинтет, 2004. 295 с.
2. Баженов Ю. М. Бетонполимеры. М. : Стройиздат, 1983. 472 с.
3. Brian B. Hope Sulphur-impregnated concrete materials / Brian B. Hope, Maguid S. Nashidt, Ontario. Pp. 29-36.
4. Mohamed Sassi Sulfur Recovery from Acid Gas Using the Claus Process and High Temperature Air Combustion Technology / Mohamed Sassi, Ashwani K. Gupta // American Journal of Environmental Sciences 4 (5), 2008. Pp. 502-511.
5. Менковский М. А., Яворский В. Т. Технология серы. М. : Химия, 1985. 328 с.
6. Михайлов К. В., Патуроев В. В., Крайс Р. Полимербетоны и конструкции на их основе. М. : Стройиздат, 1989. 301 с.
7. Паспорт качества № 448Н от 18 февраля 2016 г. Сера техническая газовая гранулированная, сорт 9998.

8. Жук Н. Н. Специальные свойства бетонов модифицированной серой : автореф. канд. техн. наук. Одесса, 2002. 18 с.

9. Książek M. The experimental and innovative research on intensity of corrosion processes influenced by tensile stress for reinforcing steel covered with sulphur polymer composite applied as industrial waste material, Advanced Science Letters, January 2013. Vol. 19, Iss. 1, pp. 247-251.

10. Urkhanova L. A., Savelyeva M. A. The effect of different composition sols on change of structure and properties of cement stone // Internet-Journal «Nanotechnologies in Construction». 2016. Vol. 8, no. 6.

11. Polyasnikh I. S., Yakovlev G. I., Gordina A. F., Gumenyuk A. N., Drohitka R., Urhanova L. A. Compositions based on industrial sulfur sol for gypsum materials // Internationale Baustofftagung / Weimar, 2018, P. 1, 33.

12. Ицкович С. М. Заполнители для бетона. М. : Высш. шк., 1972. С. 208–211.

13. Королев Е. В., Андреева О. О., Прошин А. П. Метод определения взаимной растворимости веществ в многокомпонентных системах // Современные проблемы строительного материаловедения. Седьмые академические чтения РААСН. Белгород : БелГТАСМ, 2001. С. 269–273.

14. Там же.

15. Кунцевич О. В., Петренас И. И. Исследование сцепления цементно-полимерного камня с минеральными заполнителями. Л. : ЛИИЖТ, 1976. Вып. 398.

16. Książek M. Experimental research on the surface protection of concrete by polymer sulfur composite. Magazine of Concrete Research, 2012, Vol. 64, No. 10, pp. 945-955.

17. Książek M. The experimental research on special polymerized sulfur composite-impregnated concrete and cement mortar // Journal of material sciences & engineering - 2015. № 4. С. 1-8.

## References

1. Stark J., Wicht B. *Dolgovechnost' betona* [Concrete Durability]. 1th ed. Translation from German. RIA Quintet. 2004. 295 p. (in Russ.).
2. Bazhenov Ju. M. *Betonopolimery* [Resin concrete]. Moscow, Stroiizdat. 1983. 472 p. (in Russ.).
3. Brian B. Hope Sulphur-impregnated concrete materials / Brian B. Hope, Maguid S. Nashidt, Ontario. Pp. 29-36.
4. Mohamed Sassi Sulfur Reduction from Acid Gas Using the Claus Process and High Temperature Air Combustion Technology / Mohamed Sassi, Ashwani K. Gupta. In American Journal of Environmental Sciences, no. 4 (5), 2008. Pp. 502-511.
5. Menkovsky M.A., Yavorsky V.T. *Tekhnologiya sery* [Sulfur technology]. M. Khimiya Publ., 1985, 328 p. (in Russ.).
6. Mikhailov K.V., Paturoev V.V., Kreis R. *Polimerbetony i konstruktivnykh na ikh osnove* [Polymer concrete and constructions based on them]. Moscow, Stroiizdat Publ., 1989. 301 p. (in Russ.).
7. Quality passport № 448H from February 18, 2016. Technical, gas, granulated sulfur, grade 9998.
8. Zhuk N.N. *Spetsial'nye svoystva betonov modifitsirovannoi seroi* [Special properties of concretes with modified sulfur]. Author. Cand. tech. sciences. Odessa, 2002. 18 p. (in Russ.).
9. Książek M. The experimental and innovative research of corrosive intensity processes influenced by tensile stress for reinforcing steel covered with sulphur polymer composite applied as industrial waste material, Advanced Science Letters, January 2013, vol. 19, Iss. 1, pp. 247-251.
10. Urkhanova L.A., Savelyeva M.A. The effect of different composition sols on structure and properties of cement. In Internet-Journal «Nanotechnologies in Construction». 2016. Vol. 8, no. 6.
11. Polyanskikh I.S., Yakovlev G.I., Gordina A.F., Gumenyuk A.N., Drohitka R., Urhanova L.A. Compositions based on industrial sulfur sol for gypsum materials. In Internationale Baustofftagung. Weimar, 2018, pp. 1, 33.
12. Itskovich S.M. *Zapolniteli dlya betona* [Aggregates for concrete]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1972, pp. 208-211 (in Russ.).
13. Korolev E.V., Andreeva O.O., Proshin A.P. [Method for determining the mutual solubility of substances in multicomponent systems]. *Sovremennye problemy stroitel'nogo materialovedeniya. Sed'mye akademicheskie chteniya RAASN* [Modern problems of building materials science. The Seventh Academic Readings of the RAACS]. Belgorod, BelGTASM, 2001. Pp. 269-273 (in Russ.).
14. Ibid.
15. Kuntsevich O.V., Petrenas I.I. *Issledovanie stsepleniya tsementno-polimernogo kamnya s mineral'nymi zapolnitelyami* [The study of the adhesion of cement-polymer composites with mineral aggregates]. Leningrad, LIIZhT, 1976. Vol. 398 (in Russ.).
16. Książek M. Experimental research on the surface protection of concrete by polymer sulfur composite. Magazine of Concrete Research, 2012, vol. 64, no. 10, pp. 945-955.
17. Książek M. The experimental research on special polymerized sulfur composite-impregnated concrete and cement mortar. In Journal of material sciences & engineering. 2015. No. 4. Pp. 1-8.

\*\*\*

## Byproduct Thermoplastic Additive For Concrete And Mixes

A. N. Gumenyuk, Master's Degree Student, Kalashnikov ISTU  
 G. I. Yakovlev, DSc in Engineering, Professor, Kalashnikov ISTU  
 I. S. Polyanskikh, PhD in Engineering, Associate Professor, Kalashnikov ISTU  
 A. F. Gordina, PhD in Engineering, Associate Professor, Kalashnikov ISTU  
 V. P. Grakhov, DSc in Engineering, Professor, Kalashnikov ISTU

*The paper considers the method of production cement based materials with the byproduct sulfur. Application of the thermoplastic additive, obtained as a hydrophilic residue of the sol-gel method, is based on the possibility of homogeneous distribution of sulfur particles in composite materials with further thermal activation of the additive. The influence of additive on physical and technical characteristics of composites when modifying the cement matrix was determined. The effectiveness and uniqueness of this additive for different binders were shown. The usage of this thermoplastic additive causes the improvement of strength, density and corrosive resistance. This technology is a wider method of cement binder and gypsum binder modification. It is based on physical and chemical interaction and it will be used for new composite designs. In addition, due to special properties of byproduct sulfur, it can be used for design of construction and building materials which are functioning in special conditions. Application of this inert modifier allows for increasing corrosive resistance of cement constructions without strength reduction.*

**Keywords:** byproduct sulfur, concrete, thermoactive additive, sol-gel technology, waste product, properties improvement, corrosive resistance

Получено: 23.11.18