

УДК 693.542.4

ПРОИЗВОДСТВО ХИМИЧЕСКИХ ДОБАВОК В БЕТОНЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИРОВАНИЯ ПРОДУКТОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

канд. техн. наук, доц. А.П. ШВЕДОВ,
канд. хим. наук, доц. С.Ф. ЯКУБОВСКИЙ
(Полоцкий государственный университет)

Анализируются основные суперпластификаторы, используемые строителями Беларуси. Рассмотрена технология получения наиболее широко используемых суперпластификаторов. Отмечено отсутствие на рынках Республики Беларусь сырья для их производства. Приведен краткий анализ разработанных технологических решений по получению суперпластификатора на основе тяжелых смол пиролиза, объем которых достаточен для организации производства суперпластификатора в количестве, необходимом строительным организациям Беларуси. Приведена принципиальная технологическая схема производства суперпластификатора СПАС*. Показан результат эффективности нового суперпластификатора в сравнении с наиболее востребованным на сегодняшний день суперпластификатором С-3.

Введение. Большая часть мирового производства всех видов добавок в бетонные смеси приходится на два десятка производителей, которые действуют во «всемирном» масштабе и конкурируют между собой во всех регионах земного шара. Количество технологических решений получения добавок суперпластификатора весьма ограничено. Многие производители добавок используют при синтезе незначительно отличающиеся технологии и идентичное сырье, поэтому и конечные продукты весьма близки по своей эффективности. Следовательно, вопрос стоимости добавок суперпластификатора выходит на первое место. Немаловажной остается в настоящий момент проблема доступности сырьевых ресурсов, особенно для Республики Беларусь, где запас природных углеводородов весьма мал.

Основная часть. Используемые на сегодняшний день в производстве бетонных смесей супер- и гиперпластификаторы состоят из следующих соединений.

Таблица 1

Состав используемых супер- и гиперпластификаторов

Основа	Название	Производитель	Ориентировочная стоимость, долл./кг
Нафталин-формальдегидные соединения	Суперпластификатор С-3	ООО «Компонент», Российская Федерация	1,2
	Суперпластификатор РТ	ООО «Компонент», Российская Федерация	
	Мегалит С 3-МЛ	ООО «Компонент», Российская Федерация	
	Агипласт (Agiplast)	«Rhona», Франция	
	Кормикс (Cormix)	«Rhodia», Великобритания	
	Кризо Флюид (Chriso fluid)	«Chriso», Франция	
	Ломар Д (Lomar D)	«Diamond Shamrock», США	
	Майти (Mighty)	«Can Soar», Япония	
Меламин-формальдегидные соединения	Флюмакс (Fluimax)	Maxfer, Италия	более 4
	Меламинформальдегидная анионоактивная смола МД-АР	Россия	
	Изола ФМ-86 (Izola FM-86)	«Izola Banchemie», ФРГ	
	Конпласт М 1 (Complast M1)	«Chemicj Building Produc», Великобритания	
	Мелмент (Melment)	«Hoechst Chemie, SKW», ФРГ	
	Силопласт Супер (Sealoplaz Super)	«Sealocrete Group», Великобритания	
Поликарбоксилатные соединения	Зикамент – ФФ (Sikament – FF)	«Sika», Швейцария	более 10
	ГП-1	ООО «АгроТехноМинерал», Беларусь	
	Мелфлюкс 1641F (Melflux 1641F)	«SKW», ФРГ	
	Зика Вискокрит-20ШЕ (Sika ViskoCrete-20HE)	«Sika», Швейцария	
	Аддимент ФМ 32 (Addiment FM 32)	«Addiment Sika», ФРГ	
Акрилатные соединения	Флюкс 1 (Flux 1)	Vinavil S.p.A. группы МАПЕИ, Италия	

* СПАС – соли полимеризованных ароматических сульфокислот.

Сегодня ассортимент добавок в бетоны на белорусском рынке велик, но наиболее широко используются только такие добавки, как суперпластификатор С-3 производства Российской Федерации и Мелмент производства ФРГ, в связи с их сравнительно небольшой стоимостью.

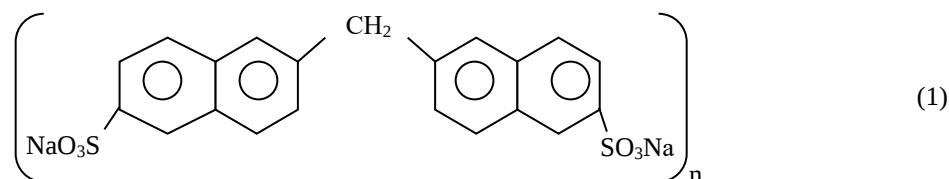
Технология получения Мелмент включает ряд последовательных стадий, важнейшие из которых следующие:

- нейтрализация формалина 20 %-ным раствором едкого натра;
- метилирование мочевины (получение ДММЧ) путем обработки нейтрализованного формалина мочевиной в течение 30...40 минут при температуре 20...40 °С;
- метилирование меламина (получение триметиолмеламина ТММ) путем смешивания нейтрализованного формальдегида и меламина при температуре 60 °С в течение 40...50 минут;
- приготовление раствора пиросульфата натрия для сульфирования триметиолмеламина путем его растворения в воде с температурой 70...80 °С;
- сульфирование триметиолмеламина путем его смешивания с раствором пиросульфата натрия при постоянном перемешивании и температуре 80 °С в течение двух часов;
- сульфирование ДММЧ путем его смешивания с раствором пиросульфата натрия при постоянном перемешивании и температуре 60 °С в течение 1,5...2 часов;
- нейтрализация реакционной массы. Полученные сульфопроизводные ТММ и ДММЧ нейтрализуются 10 %-ным раствором серной кислоты pH = 8;
- сополиконденсация сульфированных производных ДММЧ и ТММ путем их смешивания между собой с подъемом температуры до кипения полученной массы, после чего смесь охлаждается.

Однако, несмотря на высокую эффективность суперпластификатора Мелмент, в Республике Беларусь отсутствует сырьевая база для его производства.

В конце прошлого века в Беларуси было налажено производство суперпластификатора С-3 на основе нафталина. Суперпластификатор С-3 представляет собой смесь полимерных соединений разной молекулярной массы, получающейся в процессе конденсации сульфокислот нафталина с формальдегидом с последующей нейтрализацией едким натром [1].

Предполагаемая структурная формула суперпластификатора С-3:

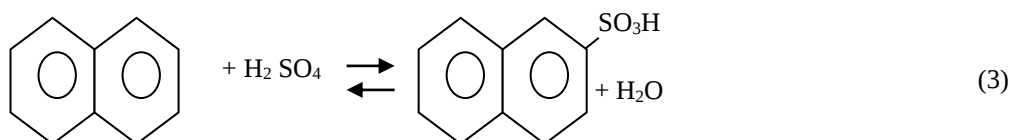


Предполагаемая эмпирическая формула суперпластификатора С-3:



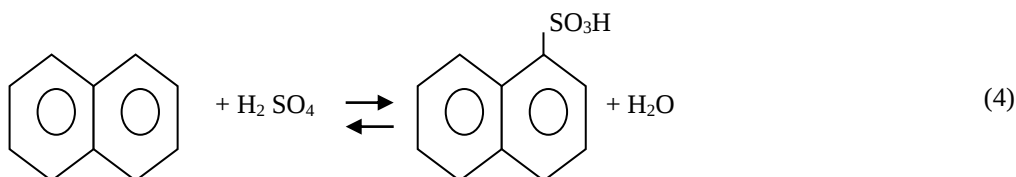
Технологический процесс включает в себя следующие стадии:

- сульфирование с образованием β-нафталинсульфокислоты:

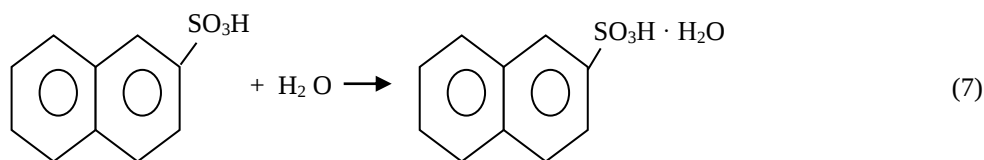


Побочные реакции, которые могут протекать при сульфировании:

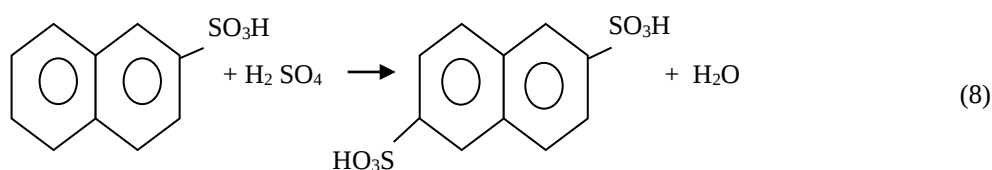
- образование α-нафталинсульфокислоты:



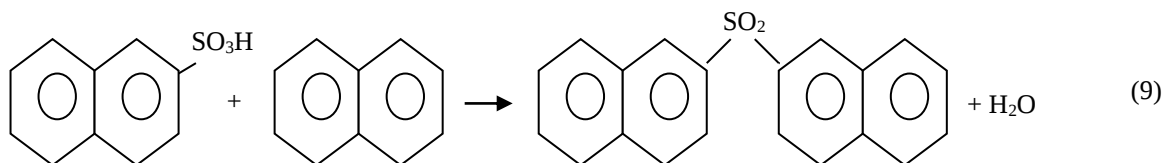
Гидратация кислот (5) – (7):



Образование дисульфокислот:

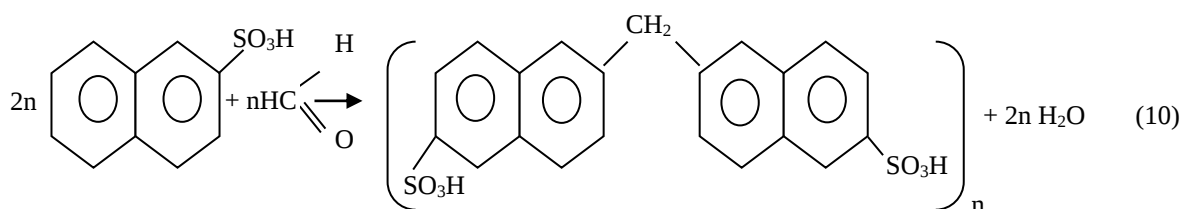


Образование сульфонов:



Сульфирование проводится с использованием 93 %-ной серной кислоты при температуре в реакторе 158...162 °С.

Конденсация нафталинсульфокислоты с формальдегидом:



Реакция поликонденсации ведется в течение 2...2,5 часов при температуре 125...130 °С и давлении 2,5 атм – нейтрализация каустической содой до получения pH 7...9.

Для производства суперпластификатора С-3, так же как и для производства суперпластификатора Мелмент, сырьевая база в республике отсутствует. Однако на нефтехимическом комплексе Республики Беларусь в год производится значительное количество тяжелой смолы пиролиза, которая образуется в процессе промышленного производства низших алкенов термическим пиролизом газов, прямогонного и легкого бензинов. Смола пиролиза представляет собой смесь конденсированных алкил- и алкиленароматических углеводородов с двумя и более циклами, содержит также олигомеры алкиленароматических углеводородов; её химический состав зависит от режима проведения процесса пиролиза и исходного сырья.

Состав тяжелой смолы пиролиза газообразных углеводородов и бензина прямой перегонки представлен в таблице 2 [2].

В таблице 3 приведены сопоставительные характеристики состава тяжелых смол пиролиза газообразного сырья, бензина прямой перегонки и атмосферного газойля. Данные таблицы указывают на рост коксуемости и увеличение содержания смолисто-асфальтеновых веществ с утяжелением сырья.

Наличие в составе тяжелой смолы пиролиза нафталина и его производных дает возможность использования данного сырья для получения суперпластификаторов, аналогичных С-3 [3 – 7].

Таблица 2

Состав тяжелой смолы пиролиза

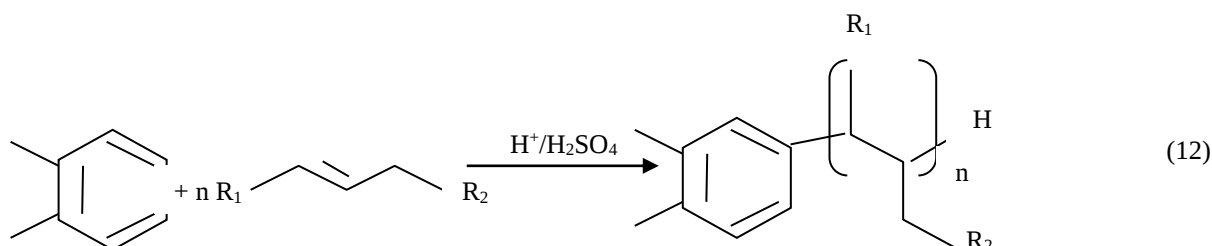
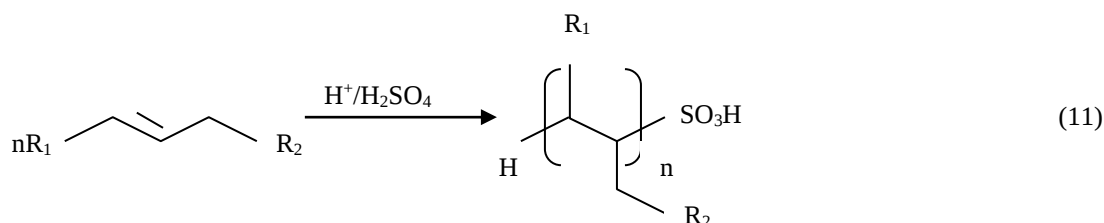
Сырье пиролиза, состав:	Температура процесса пиролиза, °C	
	815...825	825
	газообразные углеводороды	бензин прямой перегонки
нафталин	11,0...13,0	9,0...11,0
β-метилнафталин	6,0 – 7,0	5,0...6,0
α-метилнафталин		
ε-диметилнафталины	3,5...4,5	4,0...5,0
ε-алкилнафталины	4,0...4,5	2,0...4,0
бифенил	1,7...2,4	1,5...1,7
метилбифенил	1,0...1,2	1,1...1,5
аценафтен	1,6...2,0	0,5...1,5
флуорен	2,0...3,0	0,8...1,8
фенантрин	3,0...5,0	2,0...4,5
антрацен	2,0...4,5	1,0...3,4

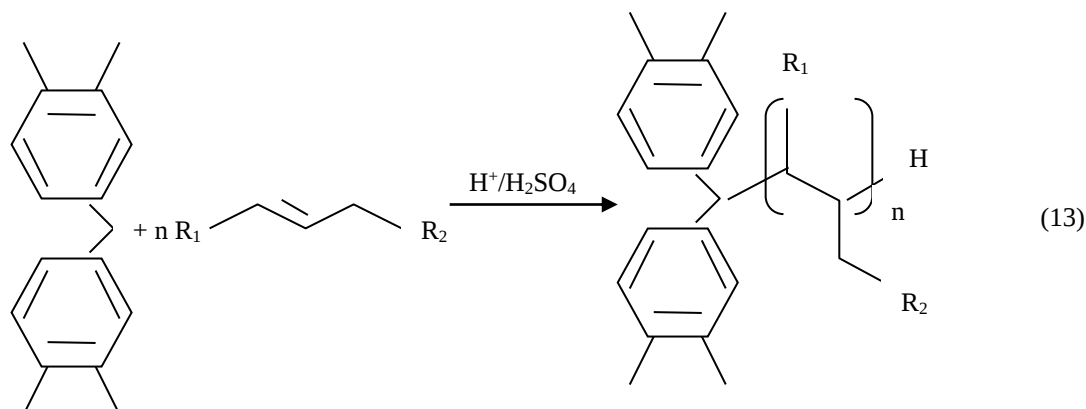
Таблица 3

Сравнительные характеристики тяжелой смолы пиролиза различных видов сырья
в условиях этиленового режима

Показатель	Газообразные углеводороды	Бензин
Плотность ρ_4^{20} , кг/м ³	1044,5	1076,5
Коксуемость, %	3,8	15,1
Групповой углеводородный состав, %:		
- алканы-нафты	6,6	1,9
- ароматические углеводороды	59,2	68,1
- смолистые вещества	23,7	19,4
- асфальтены	10,5	10,6
Содержание серы, %	0,83	0,41

Однако в состав смол пиролиза наряду с предельными соединениями входят и непредельные. Поэтому при сульфировании тяжелой смолы пиролиза возможно протекание побочных реакций полимеризации непредельных соединений и их сополимеризации с ароматическими моно- и полициклическими углеводородами (11) – (13), что может привести к резкому ухудшению качества конечного продукта.

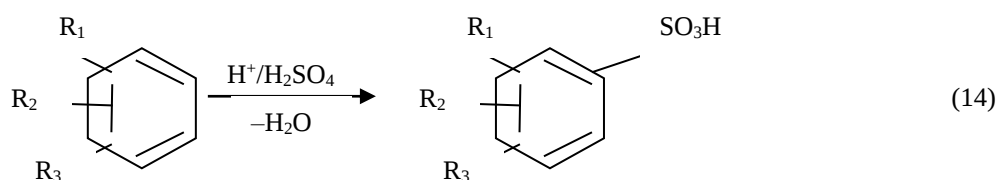




В формулах (11) – (13) R_1 , R_2 – различные углеводородные радикалы.

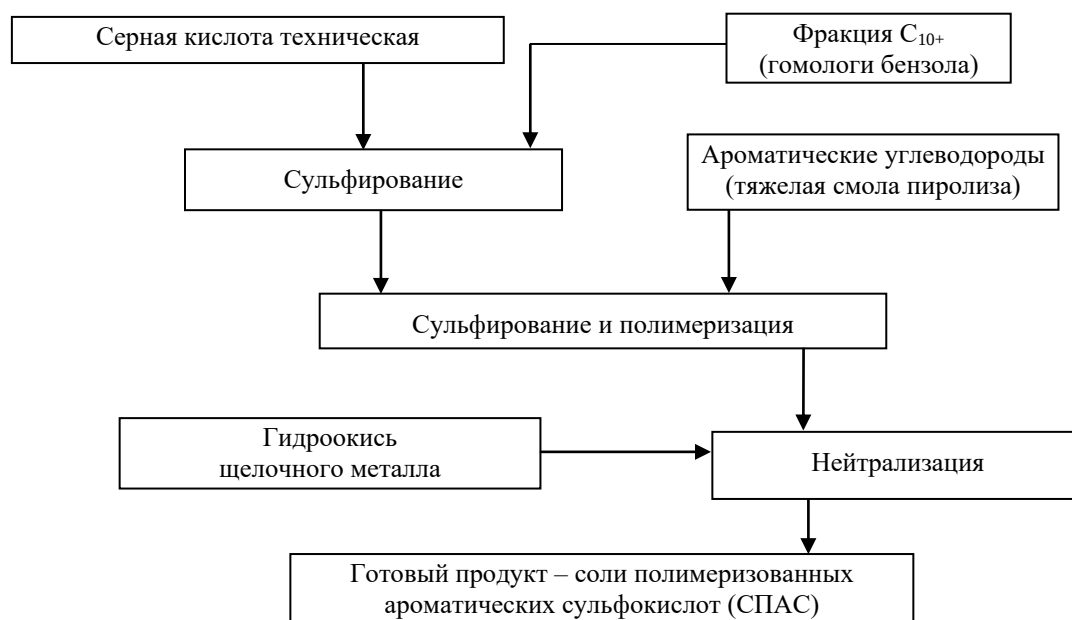
Существенным недостатком предлагаемых технологий является малая длительность процесса сульфирования – 3...15 минут, приводящая к неконтролируемости, а соответственно, неуправляемости процесса. Для увеличения его длительности необходимо уменьшить скорость реакции, что может быть достигнуто уменьшением концентрации ионов HSO_3^+ [8].

Для снижения концентрации ионов HSO_3^+ в работе [9] предложено двухстадийное сульфирование, где на первой стадии сульфированию подвергают ароматические углеводороды – гомологи бензола (14).



где R_1 , R_2 , R_3 – радикалы $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$ и др.

Полученная смесь сульфокислот и серной кислоты используется для сульфирования тяжелой смолы пиролиза. Принципиальная схема технологического процесса представлена на рисунке.



Принципиальная схема получения суперпластификатора СПАС

Технические характеристики продукта: цвет – темно-вишневый; содержание солей полимеризованных ароматических сульфокислот в водном растворе при 20 °С – 22,5...32,0 %; pH 2,5 %-ного водного раствора – 7...9.

Результаты испытаний бетонной смеси с суперпластификаторами приведены в таблице 2.

Таблица 2

Влияние добавок на прочность бетона

Наименование добавки	Состав бетонной смеси					Осадка конуса, см	Прочность бетона на сжатие при нормальном твердении в возрасте суток, МПа			
	цемент, кг/м ³	песок, кг/м ³	щебень, кг/м ³	вода, л/м ³	добавка, %		1	3	7	28
	520	525	1385	185	–		16,8	28,7	44,5	55,2
СПАС	520	525	1385	170	1	4,0	31,3	57,3	66,2	74,6
C-3	520	525	1385	170	0,7	3,0	29,5	55,2	67,3	74,2

Как видно из таблицы 2, суперпластификатор СПАС не уступает по эффективности действия суперпластификатору C-3 и для его производства на территории Беларуси имеется достаточное количество сырья.

Закключение. Приведенный краткий обзор широко используемых суперпластификаторов показывает, что многие из них получают на основе нафталинсодержащих соединений. На предприятиях нефтехимического комплекса Республики Беларусь в достаточном количестве имеются продукты, содержащие производные нафталина. В Полоцком государственном университете разработана технология получения суперпластификатора с использованием двухстадийного сульфирования с характеристиками не ниже, чем в C-3. Данная технология защищена патентом Республики Беларусь [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Технологический регламент № 34 производства разжижителя C-3 / М-во хим. промышленности СССР: Новополоцкий завод органического синтеза, 1981. – 45 с.
2. Пиролиз углеводородного сырья / Т.Н. Мухина [и др.]. – М.: Химия, 1987. – 200 с.
3. Калмыков, Л.Ф. О возможности утилизации отработанной серной кислоты / Л.Ф. Калмыков, С.Ф. Якубовский // Охрана окружающей среды. – 1985. – № 4. – С. 69 – 71.
4. Новый суперпластификатор для бетонных смесей / Л.Ф. Калмыков [и др.] // Химические добавки для бетонов. – М., 1987. – С. 55 – 63.
5. Способы получения пластификатора: а. с. 1045567 СССР, МКИ C07C 139/06; C11 Д 3/34 / Л.Ф. Калмыков, Г.Н. Леонтьев, А.П. Шведов, З.Е. Гандман, С.Ф. Якубовский, А.Г. Тухто, В.И. Чайков (СССР). – № 3362870/23-04; заявл. 30.09.81.
6. Способ получения пластификатора для цементных систем: а. с. 1340062 СССР, МКИ C07C 139/06, C04B 24/16 / 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 (СССР). – № 3929519/31-04; заявл. 17.07.85.
7. Способ получения пластификаторов для бетонных смесей: а. с. 1340063, МКИ C07C 139/06; C04B24/16 / А.П. Шведов, Л.Ф. Калмыков, В.Г. Тетерук, В.М. Дмитриев, И.П. Шведов, А.А. Артюх, В.В. Сасковец, В.В. Коньков (СССР). – № 3929642/31-04; заявл. 17.07.1985.
8. Лекции по сульфированию и сульфохлорированию [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.htf.ustu.ru/tos/12/sulf.htm>.
9. Способ получения пластификатора для цементных смесей: пат. Респ. Беларусь 12015, МПК C04B 24/00 / А.П. Шведов, С.Ф. Якубовский, В.В. Хорушкин; регистр. – № а 2005103; заявл. 26.12.2005.

Поступила 15.02.2011

PRODUCTION OF CHEMICAL ADDITIVES IN CONCRETE BASED ON SULFONATION OF INORGANIC MANUFACTURE PRODUCTS

A. SHVEDOV, S. JAKUBOWSKY

The basic superplasticizers used by builders in Republic of Belarus are observed. The technology of most widely used superplasticizers is observed. Absence of raw materials in belarusian markets for their manufacture is noted. The short analysis of developed technological solutions on superplasticizer production on the basis of heavy tars of pyrolysis which volume of production is quite sufficient for the organisation of manufacture of a superplasticizer in the quantity necessary for building organisations Republic of Belarus. The basic technological scheme of manufacture of a superplasticizer named SPAS is resulted. The result of efficiency of a new superplasticizer in comparison with the most demanded superplasticizer named C-3 is shown.