

УДК 693.542.4

РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРА БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ТЯЖЕЛЫХ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА

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

Рассмотрены технологии получения суперпластификатора класса С-НПИ на базе тяжелых жидких продуктов пиролиза, ранее разработанных в Полоцком государственном университете. Определены основные причины, снижающие качество добавок, и предложен принцип создания новой технологии получения пластификаторов для бетонных смесей.

Среди многочисленных химических соединений, применяемых в качестве добавок в бетонные смеси, особое место занимают эффективные пластифицирующие добавки – суперпластификаторы (СП). В большинстве случаев – это синтетические полимерные вещества, имеющие совершенно иной химический состав и структуру, чем обычные пластификаторы.

По своей химической природе большинство СП являются или сульфированными меламинформальдегидными смолами или продуктами поликонденсации нафталинсульфакислот с формальдегидом. Для их синтеза обычно используются химически чистые соединения.

Наряду с технологиями, основанными на использовании химически чистых исходных веществ, разработана и технология получения пластифицирующих добавок на основе комплексного сырья – тяжелых смол пиролиза (тяжелых жидких продуктов пиролиза и т.д.) [1 – 4].

Тяжелые жидкие продукты (смолы) пиролиза (ТСП) представляют собой смесь конденсированных алкил- и алкилароматических углеводородов с двумя и более циклами, содержат также олигомеры алкилароматических углеводородов, асфальтены и другие высокомолекулярные соединения. Образуются из разного углеводородного сырья как жидкого, так и газообразного, они имеют близкие характеристики, по большинству показателей, несмотря на разные названия [5].

Основными компонентами этих продуктов являются бициклические и трициклические ароматические углеводороды, содержание которых составляет от 51 до 67 %.

По внешнему виду смола пиролиза представляет собой маслянистую темно-бурую жидкость, основные физико-химические характеристики которой приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные физико-химические характеристики тяжелой смолы пиролиза

Наименование показателей	Значение показателя
1	2
Плотность при 20 °С, кг/м ³	954...1067
Молекулярная масса (криоскопия)	180...220
Иодное число (г I ₂ /100 г)	21,7...55
Вязкость кинематическая при 50 °С, мм ² /с	8,0...8,04
Диеновое число	0,5
Коксуемость, % масс.	14...16
Температура вспышки, °С	84...90
Сульфидирующиеся, %	97...98
Содержание серы, %	0,04...0,06
Содержание нафталина, %	40...43
Содержание воды, %, не более	1
Содержание веществ нерастворимых в толуоле, %	0,214
Начало кипения, °С	190
Конец кипения, °С	350 и выше

Продолжение табл. 1

1	2
Фракционный состав	
Начало кипения, °С	190
Процент отгона:	
10 %	215
20 %	225
30 %	234
40 %	243
50 %	258
Конец кипения, °С	350
Групповой состав, % масс.:	
парафиновые и нафтенновые углеводороды	0,5...3,0
ароматические углеводороды:	1,1...22
- моноциклические	14...46
- бициклические	6,8...61,2
- асфальтено-смолистые и полимерные вещества	1,3...22,4

Для получения суперпластификатора С-НПИ тяжелые смолы пиролиза сульфировались или концентрированной серной кислотой [1] или отработанной серной кислотой [2 – 4].

Отработанная серная кислота – жидкость темного цвета, которая является смесью свободной серной кислоты, ароматических сульфокислот и сернистого газа, получается в результате олеумной очистки жидких парафинов. Физико-химические характеристики отработанной серной кислоты приведены в табл. 2.

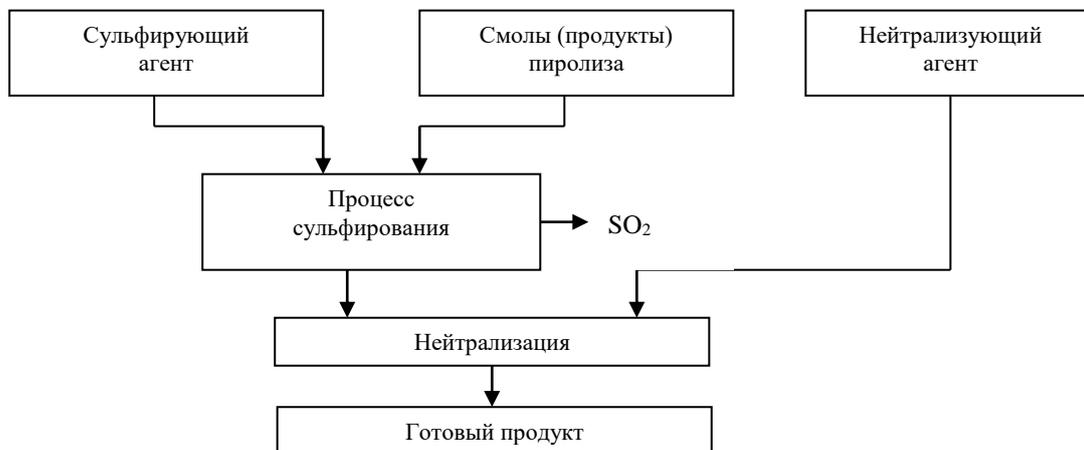
В качестве нейтрализующего агента использовался едкий натр.

Таблица 2

Физико-химические характеристики отработанной серной кислоты

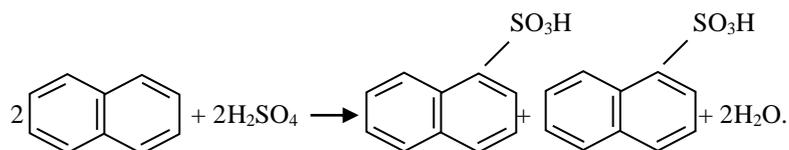
Наименование показателей	Значение показателей
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1710...1780
Содержание свободной серной кислоты, % масс.	79,1...86,2
Содержание сернистого газа, % масс.	1,4...3,0
Содержание сульфокислот, % масс.	7,1...12,0
Содержание воды, % масс.	0,1...0,5

Процесс синтеза суперпластификатора С-НПИ можно представить блок-схемой (рисунок).

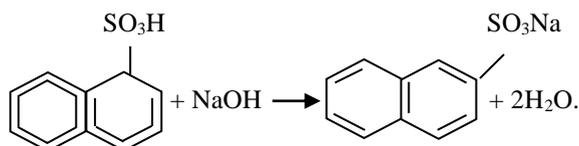


Блок-схема синтеза суперпластификатора С-НПИ

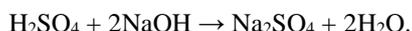
Химизм процесса сульфирования может быть показан на примере нафталина следующим образом:



Нейтрализация сульфомассы осуществляется раствором щелочи с получением готового продукта:



Побочная реакция – образование сульфата натрия:



Входящие в состав ТСП моно-, ди-, три- и тетразамещенные метилнафталины сульфированы аналогично нафталину. Присутствующие в ТСП непредельные соединения полимеризуясь увеличивают молекулярную массу органических сульфосоединений.

По результатам исследований, выполненных в лабораторных и промышленных условиях [6 – 8], была разработана технология получения суперпластификаторов С-НПИ и С-НПИ(М).

Рабочие технологические параметры производства С-НПИ представлены в табл. 3.

Таблица 3

Рабочие технологические параметры производства суперпластификатора С-НПИ

Наименование показателя	Единица измерения	Допустимые пределы
Соотношение сернокислотный агент : ТСП	по массе	1:(0,45...1)
Температура тяжелых смол пиролиза в реакторе	°С	100...160
Время подачи сернокислотного агента	мин	1...2
Температура реакции сульфирования	°С	155...170

Высокая температура и непродолжительное время (5...15 мин) сульфирования исключает возможность управления процессом синтеза для получения сульфополимера оптимальной молярной массы. Все это приводит к получению нестабильного продукта.

Для того чтобы гарантировать качество СП, была разработана технология получения С-НПИ(М), осуществляемая в три стадии. Ее рабочие технологические параметры приведены в табл. 4.

Первая стадия – реакция сульфирования наиболее активных ароматических углеводородов – начинается при температуре 25 ± 5 °С. При этом за счет теплоты реакции температура сульфомассы повышается до 80...100 °С.

Вторая стадия реакции осуществляется при температуре 125 ± 5 °С и заключается в дальнейшем сульфировании нафталина и наиболее трудно сульфируемых ароматических углеводородов тяжелых смол пиролиза, а также в наращивании молекулярной массы сульфосоединений за счет непредельных соединений, содержащихся в смолах пиролиза.

Третья стадия сульфирования при температуре 155 ± 3 °С проводится для повышения вовлечения в реакцию, потерявшего активность вследствие разбавления водой, сернокислотного агента, а также для протекания реакций полимеризации и поликонденсации.

Автор работы [9] предлагает получить пластификатор, используя тяжелые жидкие продукты пиролиза жидких углеводородов с молекулярной массой 180...200, температурой кипения 200...350 °С, плотностью при 20 °С 0,954...1,067 г/см³ и иодным числом 40...50 г J₂/100 г, сульфирующихся путем вливания кислоты с температурой 15...30 °С в указанные продукты пиролиза, нагретые до 105...150 °С при массовом соотношении кислоты и продуктов пиролиза 1:(0,35...1), а полученную сульфомассу необходимо разогреть до 110...150 °С и нейтрализовать до pH 5...8 путем вливания сульфомассы в раствор кислоты.

Таблица 4

Рабочие технологические параметры производства суперпластификатора С-НПИ(М)

Наименование показателей	Единица измерения	Допустимые пределы
Соотношение сернокислотный агент:ТСП	по массе	1:(0,35...1)
Температура тяжелых смол пиролиза в реакторе	°С	20...30
Температура сернокислотного агента в реакторе	°С	Соответствует температуре среды 8...30
Время подачи сернокислотного агента в реактор	мин	10...12
Стадия сульфирование		
Начало реакции без подвода тепла	°С	80...100
Время сульфирования первой стадии	мин	16...24
Время сульфирования на второй стадии реакции при 120...150 °С	мин	12...18
Время подъема температуры в реакторе до 150...158 °С	мин	20...30
Время сульфирования на третьей стадии реакции при 152...158 °С	мин	8...12

Однако предложенная технология не содержит принципиально новых решений в сравнении с вышеприведенными, и в основе реанимирует технологию получения суперпластификатора С-НПИ со всеми ее недостатками.

Для того чтобы выяснить зависимость свойств получаемой пластифицирующей добавки от вида сульфированного агента, были получены образцы СП с использованием концентрированной и отработанной серной кислоты, а также олеума.

В таблице 5 представлены данные по влиянию суперпластификатора класса С-НПИ, полученного с использованием различных сульфированных агентов, на подвижность бетонной смеси и прочность бетона.

Таблица 5

Влияние вида сульфированного агента на свойства бетонных смесей и бетона

Разновидность сульфированного агента	Количество добавки % от массы цемента	Осадка конуса, см	Прочность бетона в % к контролю
Концентрированная серная кислота	1,2	18	100
Отработанная серная кислота	1,0	22,5	101
Олеум	0,9	24	98
Контрольный состав	–	1,5	100

Данные табл. 5 показывают, что наиболее эффективно использовать для сульфирования смол пиролиза олеум или отработанную серную кислоту. Это связано с тем, что они не содержат в своем составе воды, а содержат растворенный серный ангидрид.

Как видно, использование олеума при синтезе СП приводит к незначительному недобору прочности бетона с использованием полученного пластификатора. По-видимому, это связано с тем, что в процессе реакции отдельные компоненты смолы пиролиза обугливаются, что отрицательно сказывается на процессах кристаллизации цемента. В процессе сульфирования концентрированной серной кислотой наличие воды создает условия для реакций полимеризации и поликонденсации, причем этот процесс не управляем, поэтому трудно гарантировать постоянство получаемого продукта.

При использовании отработанной серной кислоты из-за наличия в ее составе ароматических сульфокислот и отсутствия воды процесс сульфирования имеет наиболее благоприятные условия. Технология получения пластификатора в этом случае может быть управляемой.

Основываясь на данных предположениях, в настоящее время в Полоцком университете разработана технология получения новой пластифицирующей добавки с использованием комплексного сырья, т.е. совместно с тяжелыми жидкими продуктами пиролиза жидких и/или газообразных углеводородов других ароматических соединений. В результате синтеза получают соли полимерных ароматических сульфокислот (СПАС), имеющие молекулярную массу и строение, соответствующие многим, эффективно применяемым в настоящее время, суперпластификаторам. Технология получения добавки СПАС дает возможность регулировать ее параметры в процессе синтеза, как это делается на всех химических произ-

водствах. Эффект от введения добавки СПАС в бетонные смеси получается не только за счет увеличения их подвижности, но и за счет повышения прочности изделий из данных смесей.

Заключение. Основная сложность технологий синтеза добавок для бетонных смесей на основе тяжелых жидких продуктов пиролиза – выделение в процессе реакции сульфирования воды. В процессе синтеза она играет роль катализатора полимеризационных процессов, которые при малой длительности самого процесса становятся неуправляемыми, а полученный продукт не имеет постоянных свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. 1045567 СССР, МКИ С07С 139/06; С11Д 3/34. Способ получения пластификатора / 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; Заявлено 30.09.81.
2. А.с. 1094274 СССР, МКИ С 07С 139/06 С11Д 3/34; С 04В 13/24. Способ получения пластификатора бетонных смесей / И.Н. Ахвердов, Л.Ф. Калмыков, В.Г. Тетерук, А.П. Шведов, С.Ф. Якубовский, Э.А. Шиманский, В.И. Чайков, В.И. Лукашевич (СССР). – № 3509719/23-04; Заявлено 01.11.82.
3. А.с. 1340062 СССР, МКИ С07С 139/06, С04В 24/16. Способ получения пластификатора для цементных систем / 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; Заявлено 17.07.85.
4. А.с. 1272674 СССР, МКИ С 07С 139/06; С04В 24/16. Способ получения пластификатора для бетонных смесей / Л.Ф. Калмыков, В.Г. Тетерук, В.И. Лукашевич, А.И. Ельшин, В.М. Дмитриев, Я.А. Олеярш, Л.П. Фуртатов (СССР). – № 3737305/23-04; Заявлено 29.04.84.
5. Мухина Т.Н. Состав и переработка тяжелых смол пиролиза. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1979. – 81 с.
6. Исследовать влияние пластификатора в бетонные смеси, полученного из отходов Новополоцких объединений «Новополоцк – нефтеоргсинтез» и «Полимир» на реологические и физико-механические свойства бетона, в том числе на водопроницаемость и морозостойкость: Отчет о НИР (заключит.) / Новополоцкий политех. ин-т: Рук. Л.Ф. Калмыков. – № гос. рег. 01.83.0078980. – Новополоцк, 1986. – 230 с.
7. Разработать режимы синтеза, определить допустимые пределы изменения состава сырья, их влияние на цементные системы в производстве суперпластификатора С-НПИ: Отчет о НИР (заключит.) / Новополоцкий политех. ин-т: Рук. С.Ф. Якубовский. – № гос. рег. 01.87.0018048. – Новополоцк, 1987. – 48 с.
8. Разработать способ получения пластифицирующей добавки для бетонных смесей на основе тяжелых смол пиролиза ПО «Ангарскнефтеоргсинтез» и оказать техническую помощь при ее внедрении: Отчет о НИР (заключит.) / Новополоцкий политех. ин-т: Рук. С.Ф. Якубовский. – № гос. рег. 01.88.0012599. – Новополоцк, 1990. – 173 с.
9. Пат. 5754 РБ, МКИ С07С 303/06 // С04В 24/20. Способ получения пластификатора / Бозылев В.В. (Беларусь): Полоцкий гос. ун-т. – Заявлено 03.30.99; Оpubл. 08.07.2003. – 3 с.
10. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1981. – 604 с.