

**Якубовский С.Ф., Булавка Ю. А.,
Шульга Е.А., Вашкова Н.С.**
(Полоцкий государственный университет)

СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРЫ ДЛЯ БЕТОННОЙ СМЕСИ НА ОСНОВЕ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА

Увеличение объемов производства этилена и других низших непредельных углеводородов термическим пиролизом углеводородного сырья определяет проблему разработки эффективных схем переработки образующихся побочных продуктов – жидких продуктов пиролиза, в особенности тяжелой смолы пиролиза (ТСП). Вопрос ее дальнейшего рационального использования особенно актуален в связи с приближающейся реконструкцией и модернизацией завода «Полимир» ОАО «Нафтан», одной из целей которой является увеличение мощности данного предприятия, что неизбежно приведет к увеличению количества ТСП и обострению проблем, связанных с её сбытом и отсутствием процессов, связанных с ее дальнейшим рациональным использованием.

Тяжелая смола пиролиза углеводородного сырья является побочным продуктом пиролиза углеводородного сырья, представляют собой смесь различных групп углеводородов с температурой кипения выше 160°C. В настоящее время рационального применения не находит, в большинстве случаев используется как компонент котельного топлива. Только в России производство тяжелой смолы пиролиза доходит до 325 000 тонн в год. В Беларуси на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан» объемы выработки тяжелой смолы пиролиза составляют 12000...16000 тонн в год [1-3].

Благодаря высокому содержанию нафталина, одним из возможных направлений использования ТСП может стать производство пластификаторов для бетонных смесей. В связи с широким применением технологий монолитного строительства зданий и сооружений, остро стоит вопрос о повышении качества бетона и регулировании его свойств вовлечением пластификаторов. Пластификаторы в настоящее время активно используются для получения цементных систем, используемых в строительной отрасли, благодаря тому, что повышают долговечность бетонов при существенном снижении водоцементного отношения. Пластификаторы, вводимые в небольших замедляют процессы гидратации и твердения цемента, прежде всего вследствие экранирования его зерен адсорбционными слоями. По химическому составу пластификаторы, делят на полученные сульфированием меламиноформальдегидных; конденсацией нафталиносульфокислоты и формальдегида; модифицированием лигносульфонатов [4, 5].

Для синтеза наиболее широко применяемого суперпластификатора С-3 используют нафталинсульфокислоты, получаемые из каменноугольной смолы. Коксохимический нафталин является ценным и дорогостоящим сырьевым ресурсом для химической промышленности. В связи с отсутствием коксохимической промышленности в Республики Беларусь актуальной задачей является поиск альтернативного сырья для синтеза суперпластификатора С-3.

Целью данного исследования анализ возможности использования нафталинсодержащей фракции тяжёлой смолы пиролиза производства завода «Полимир» ОАО «Нафтан» в качестве сырьевого компонента для получения суперпластификатора.

Синтез суперпластификатора осуществляли путем сульфирования серной кислотой при нагревании до 160°C в течении получаса тяжёлой смолы пиролиза с алкилбензолами C₁₀₊ произведенными ОАО «Нафтан», с последующей конденсацией образующихся сульфокислот с формальдегидом и нейтрализацией полученного продукта раствором гидроксида натрия до pH 8. Содержание нафталина в отобранном образце тяжёлой смолы пиролиза составляло 18% масс.

В таблице 1 приведены данные по показателю расплыва конуса бетонной смеси по ГОСТ 10181 для различных сульфорируемых фракций тяжёлой смолы пиролиза. Объёмное соотношение компонентов на сульфирование ТСП: алкилбензолы C₁₀₊: H₂SO₄ соответственно 10:5:12.

Таблица 1 – Анализ подвижности бетонной смеси по расплыву

Сульфорируемая фракция ТСП	Показатель расплыва конуса бетонной смеси для 0,4% масс. суперпластификатора в бетонной смеси, мм
Широкая фракция ТСП	85x70
Фракция ТСП 180 – 210°C	50x50
Фракция ТСП 210 – 220°C	52x55
Фракция ТСП 210 – 230°C	70x65
Пластификатор С-3	87x65

Параметр расплыв конуса бетонной смеси показывает насколько расплывется отформованная бетонная смесь после снятия стандартного конуса и характеризует подвижности бетонной смеси.

Влияние последовательности добавления компонентов реакционной смеси на свойства пластифицирующей добавки по показателю расплыва конуса бетонной смеси представлена в таблице 2.

Объёмное соотношение компонентов на сульфирование аналогичное ТСП: алкилбензолы C_{10+} : H_2SO_4 соответственно 10:5:12.

Таблица 2. – Влияние последовательности добавления компонентов в реакционную смесь на показатель расплыва конуса бетонной смеси

Последовательность добавления компонентов	Показатель расплыва конуса бетонной смеси в мм для суперпластификатора в бетонной смеси содержанием	
	0,2% масс.	0,4% масс.
Компоненты реакционной смеси смешаны одновременно	35x40	60x50
Алкилбензолы и ТСП предварительно смешаны и нагреты до 160°C, затем добавлена серная кислота	38x35	70x80

Из таблицы 2 видно, что при добавлении серной кислоты в уже нагретую реакционную смесь улучшаются свойства полученной пластифицирующей добавки, а показатель расплыва конуса бетонной смеси сопоставим с результатами подвижности образца для промышленного аналога суперпластификатора С-3.

В процессе получения пластифицирующей добавки наряду с реакцией сульфирования идут процессы полимеризации, которые наиболее интенсивно протекают при высоких температурах, однако снижению данного эффекта способствует медленный нагрев до температуры реакции и поддержание температуры с отклонением не более 5°C.

Проведенные исследования показали, что наиболее эффективно повышает подвижности бетонной смеси широкая фракция тяжелой смолы пиролиза и полученное значение сопоставимо с промышленным аналогом (пластификатором С-3), таким образом, оптимальный результат по подвижности бетонной смеси характерен для синтеза суперпластификатора из исходной ТСП с вовлечением алкилбензолов C_{10+} при объёмном соотношении компонентов на сульфирование ТСП: алкилбензолы C_{10+} : H_2SO_4 соответственно 10:5:12.

Таким образом, тяжёлая смола пиролиза производства завода «Полимир» ОАО «Нафтан» может использоваться как потенциальный сырьевой источник для получения суперпластификатора, получаемого конденсацией нафталиносulфо-кислоты и формальдегида. Предлагаемый способ рационального использования побочного продукта нефтехимического производства – тяжелой смолы пиролиза и получение на её основе технических материалов, таких как суперпластификаторы для бетонной смеси положительно скажется на эффективности процесса переработки тяжелой смолы пиролиза, и, как следствие, позволит повысить рентабельность этиленовых производств.

Литература

1. PGO Processing with azeotropic rectification to extract naphthalene / Y.A. Bulauka, S.F. Yaku-bouski// Topical Issues of Rational Use of Natural Resources 2019- Litvinenko (Ed) , 2020 Taylor & Francis Group, London, ISBN 978-0-367-85720-2, CAT# 349509 <https://doi.org/10.1201/9781003014638>, .-Volume 2 - P.495-501.
2. Сравнительная оценка растворяющей способности углеводородов и спиртов по отношению к нафталину/Якубовский С.Ф., Булавка Ю.А., Казак Е.В.//Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В, Промышленность. Прикладные науки. - 2016. - № 3. - С. 160-163.
3. Инновационный подход к переработке тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья /Булавка Ю.А., Якубовский С.Ф., Хохотов С.С., Ляхович В.А.// Сборник трудов XII Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России». – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2018. –С.23-26.
4. Развитие технологии получения пластификатора бетонных смесей на основе тяжелых жидких продуктов пиролиза /Шведов А.П., Якубовский С.Ф.// Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В: Прикладные науки. 2006. № 3. С. 45-49.
5. Состав углеводородного сырья и особенности технологического процесса получения пластифицирующих добавок в бетонные смеси / Шведов А.П., Якубовский С.Ф. //Вестник Полоцкого государственного университета. Серия F. Строительство. Прикладные науки. 2014. № 8. С. 72-79.

УДК:665.3.620.197.3

Исмаилов Т.А., Сулейманова С.С., Асадова С.Б.

Тагирова Ф.Ф., Гафарова М.Э

(Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА)

СИНТЕЗ АМИДОВ И СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ НЕКОТОРЫХ РАСТИ- ТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ПРОТИВ СЕРО- ВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ

Одной из важнейших задач при разработке нефтегазовых месторождений и транспортировке углеводородного сырья является долговечность и надежность работы промышленного оборудования и трубопроводных систем. Агрессивность коррозионных сред в значительной степени связана, с присутствием в них агрессивных