

УДК 693.542.4

**СОСТАВ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ
И ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ
ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК В БЕТОННЫЕ СМЕСИ**

*канд. техн. наук, доц. А.П. ШВЕДОВ; канд. хим. наук, доц. С.Ф. ЯКУБОВСКИЙ
(Полоцкий государственный университет);
А.А. ШВЕДОВ
(ОАО «Нафтан», Новополоцк)*

Приведены запатентованные технологии синтеза пластифицирующих добавок в бетонные смеси. Выполнен анализ сырьевой базы получения пластифицирующих добавок, на основе которого получена информация, свидетельствующая о том, что ведется интенсивный поиск по замене нафталина при производстве добавок в бетонные смеси на менее дефицитный продукт с одновременной разработкой технологий синтеза. Предлагаемые технологии, однако, содержат противоречивые данные по режимам синтеза (температура, время и т.д.), также в них отсутствует взаимосвязь режимов синтеза с характеристиками используемого сырья. Вследствие этого в данной работе рассмотрена технология основного процесса синтеза – сульфирования, выполнен анализ его особенностей при использовании в качестве сырья для получения пластифицирующих добавок непредельных углеводородов.

Введение. Добавки-пластификаторы в бетонные смеси, используемые в строительной отрасли, значительно отличаются технологией их изготовления и исходным сырьём, а конечные продукты близки по своей эффективности. Поэтому вопрос стоимости добавок пластификатора выходит на первое место. Немаловажным остается в настоящий момент вопрос доступности сырьевых ресурсов, особенно это касается Республики Беларусь, где запас природных углеводородов незначителен. Предлагаемые решения по использованию для производства пластификаторов вторичных ресурсов имеют много общего в технологических решениях, но и противоречивы, поэтому пока не находят широкого применения на строительном рынке.

Основная часть. Используемые в настоящее время в строительстве суперпластификаторы (диспергаторы) представляют собой, как правило, специально синтезированные химические вещества с высокой степенью чистоты, имеют высокую стоимость и требуют специальных химических технологий и оборудования для их производства.

В зависимости от состава исходного сырья, на основе которого ведётся синтез суперпластификаторов, их можно объединить в следующие группы: сульфированные меламинаформальдегидные смолы и комплексные добавки на их основе; продукты конденсации нафталиносulфокислоты и формальдегида и комплексные добавки на их основе; модифицированные (очищенные и практически не содержащие сахара) лигносульфонаты и комплексные добавки на их основе.

Нафталиносulфокислоты для производства наиболее широко используемого суперпластификатора С-3 получают из каменноугольной смолы. В связи с сокращением добычи угля сокращается и объём производства последней. Поэтому объёмы производства каменноугольного нафталина не в полной мере удовлетворяют потребностям химической промышленности, в том числе и строительной отрасли. В сложившейся ситуации особый интерес представляет проблема замены нафталина как сырья для производства добавок в бетонные смеси. Для Республики Беларусь ввиду отсутствия коксохимической промышленности поиск новых высокоэффективных и недорогостоящих суперпластификаторов – особенно актуальная задача.

В одной из первых работ [1] в этом направлении был предложен способ получения пластификатора для бетонных смесей путём сульфирования углеводородного сырья с последующей нейтрализацией сульфомассы, отличающийся тем, что с целью упрощения процесса получения и повышения пластифицирующих свойств полученного продукта, сульфированию подвергают тяжёлые жидкие продукты пиролиза жидких углеводородов, а в качестве сульфорирующего агента используют отработанную серную кислоту, получаемую после очистки жидких парафиновых углеводородов, причём процесс сульфирования осуществляют при весовом соотношении отработанной серной кислоты к тяжёлым жидким продуктам пиролиза жидких углеводородов 1:0.29...1:1.20 и температуре 42...151 °С.

Для совершенствования способа получения пластификатора в работе [2] предлагается в жидкие продукты пиролиза вводить $C_6...C_{10}$ олефины в количестве 0,08...8,7 мас. %, а в работе [3] сульфированию подвергают смесь смол пиролиза, состоящую из 70...95 мас. % тяжёлой смолы пиролиза с температурой кипения 190...450 °С и 5...30 мас. %, смолы процессов термического и/или каталитического гид-

родеалкилирования алкилароматических углеводородов при массовом соотношении смеси смол и серно-кислотных отходов, равном 1:1,25...6,66 и температуре 70...170 °С.

Работа [4] включает способ приготовления пластификатора для бетонной смеси путем сульфирования отхода нефтехимического производства, содержащего ароматические углеводороды, с последующей конденсацией образующихся сульфокислот с формальдегидом и нейтрализацией полученного продукта. Этот способ отличается тем, что с целью повышения прочности бетона и расширения сырьевой базы по производству пластификаторов в качестве отхода нефтехимического производства используют отходы производства этилена, этилбензола либо отход от разгонки стирола, при этом процесс конденсации осуществляют при температуре 110...140 °С.

Предложенный авторами [5] способ приготовления пластификатора цементных смесей путём сульфирования нефтяных ароматических углеводородов концентрированной серной кислотой при нагревании с последующей нейтрализацией гидроокисью натрия до pH 8,0 состоит в том, что с целью повышения пластифицирующих свойств в качестве нефтяных ароматических углеводородов используют фракции товарной нефти с температурным интервалом выкипания 250...450 °С, а сульфирование ведут в среде кипящего органического растворителя из группы: гексан, гептан, петролейный эфир, причём соотношение серной кислоты к фракциям нефти по массе составляет соответственно 1:1,5...3,0; выделяющуюся в процессе сульфирования воду удаляют в виде азеотропа; после окончания выделения воды не вступившие в реакцию сульфирования углеводороды экстрагируют гептаном, а полученный остаток растворяют в воде и нейтрализуют сухой гидроокисью натрия.

Авторы работы [6] предлагают способ получения добавки в бетоны и растворы, включающий сульфирование исходного ароматического углеводородного сырья, конденсацию сульфированного сырья с формальдегидом с последующей нейтрализацией полученного продукта. При этом в качестве исходного сырья используют кубовый остаток, выкипающий при температуре выше 210 °С, от производства ароматических углеводородов процесса каталитического риформинга бензина.

Предлагаемый авторами работ [7; 8] способ получения поверхностно-активного вещества, включающий сульфирование углеводородного сырья с последующей нейтрализацией сульфомассы, отличается тем, что в качестве углеводородного сырья используют тяжелые вторичные продукты пиролиза углеводородов, имеющие температуру кипения выше 170 °С, а сульфирование осуществляют в присутствии добавок, в качестве которых используется малеиновый ангидрид в количестве 5...15 % к сульфируемой массе, спирты (предпочтительно C₃...C₅) в количестве 5...10 %, а также фенол в количестве 3...7 к сульфируемой массе.

Предложен способ [9] получения пластификатора бетонных смесей сульфированием тяжелой смолы пиролиза отработанной серной кислотой процесса очистки жидких парафинов при массовом соотношении смолы и кислоты, равным 1:(1,8...2,0), и температуре 140...150 °С в течение 4...8 мин с последующей нейтрализацией сульфомассы гидроксидом натрия. В качестве сульфируемого продукта используют неподвергаемую ректификации тяжелую смолу пиролиза, приливаемую к нагретой до температуры реакции отработанной серной кислоте.

В соответствии с [10] способ получения пластифицирующей добавки для бетонной смеси включает сульфирование ароматических углеводородов серной кислотой, конденсацию полученных сульфокислот с формальдегидом, нейтрализацию продукта конденсации сульфокислот щелочью, компаундирование продукта конденсации с лигносульфонатом и отличается тем, что нейтрализацию продукта конденсации сульфокислот щелочью осуществляют после его смешения с техническим лигносульфонатом, а в качестве ароматических углеводородов используют концентраты бициклических ароматических углеводородов, выделенные из жидких продуктов пиролиза или риформинга бензина. Смешивание компонентов предпочтительно осуществлять при следующем их соотношении, %: продукт конденсации сульфокислот ароматических углеводородов с формальдегидом – 78...94; 50 %-ный водный раствор технического лигносульфоната – 6...22.

В соответствии с технологией работы [11] способ получения пластификатора бетонных смесей состоит из сульфирования при температуре 100...160 °С углеводородного сырья при массовом соотношении сульфирующего агента к углеводородному сырью 1,5...2,5:1 с последующей нейтрализацией полученной сульфомассы гидроокисью металла или аммиака, при этом в качестве углеводородного сырья используют тяжелые вторичные продукты пиролиза углеводородов с температурой выкипания 170...360 °С, с плотностью 1000...1050 кг/м³ при 20 °С, йодным числом 30...70 I₂/100 г, с групповым составом: парафинонафтоновые углеводороды до 3 мас. %; легкие ароматические углеводороды до 7 мас. %; средние ароматические углеводороды до 30 мас. %; тяжелые ароматические углеводороды до 58 мас. %; асфальтосмолистые вещества не более 3 мас. %. При этом сульфирование осуществляют в присутствии или малеинового ангидрида в количестве 5...15 мас. %, или спиртов в количестве 5...10 мас. %, или фенола в количестве 3...7 мас. % по отношению к углеводородному сырью.

Способ получения пластификатора [12] для бетонной смеси, включающий сульфирование нафталиновой фракции нефтехимического производства с последующей конденсацией с формальдегидом и нейтрализацией щелочью полученного продукта, отличается тем, что в качестве нафталиновой фракции используют нафталиновую фракцию технологического потока производства бензола следующего состава, мас. %: нафталин 96,4...99,5 метилнафталины 0,01...0,2 дифенил 0,001...0,1 легкокипящие примеси, в том числе алкилбензолы, метилинден, тетралин 0,5...3,6.

Автор патента [13] предлагает получать 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 йодным числом 40...50 г J₂/100г, сульфорирующихся 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 щёлочи.

Для наглядности проведения анализа данные о сырье и режимах синтеза суперпластификатора по технологиям, предложенным в разных литературных источниках, сведены в таблицу 1.

Таблица 1

Используемое сырьё и режимы синтеза суперпластификатора по данным работ 1-13

Источ- ник	Используемое сырьё	Режим сульфирования		Процент поликон- денсации
		температура, °С	время, мин	
[1]	Тяжёлые жидкие продукты пиролиза жидких углеводородов	42...151		—
[2]	Жидкие продукты пиролиза + олефины C ₆ ...C ₁₀	160	5	—
[3]	Тяжёлая смола пиролиза + смола процессов термического и/или каталитического гидродеалкилирования алкилароматических углеводородов	100...140	5...7	—
[4]	Отход производства этилена, этилбензола на основе диалкилбензолов или отход от разгонки стирола	130...150		+
[5]	Фракции товарной нефти с температурным интервалом выкипания 250...450 °С	кипение		—
[6]	Кубовый остаток производства ароматических углеводородов процесса каталитического риформинга бензина	150...160	480	+
[7]	Тяжелые вторичные продукты пиролиза углеводородов, имеющие температуру кипения выше 170 °С	153...160	17	—
[8]	Узкие фракции тяжелых вторичных продуктов пиролиза углеводородов, имеющих температуру кипения выше 170 °С, а сульфирование осуществляют в присутствие добавки	140...150	5...12	—
[9]	Сульфированием тяжелой смолы пиролиза отработанной серной кислотой из процесса очистки жидких парафинов	кипение		—
[10]	Концентраты бициклических ароматических углеводородов, выделенные из жидких продуктов пиролиза или риформинга бензина	40...60		+
[11]	Тяжелые вторичные продукты пиролиза углеводородов с температурой выкипания 170...360 °С	100...160	5	—
[12]	Нафталиновая фракция технологического потока производства бензола следующего состава, мас. %: нафталин 96,4...99,5 метилнафталины 0,01...0,2 дифенил 0,001...0,1 легкокипящие примеси, в том числе алкилбензолы, метилинден, тетралин 0,5...3,6	160...165	~270	+
[13]	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/см ³ и йодным числом 40...50 г J ₂ /100 г	110...150	5...7	—

Анализ данных таблицы 1 показывает, что для производства эффективных добавок в бетонные смеси используется практически идентичное сырьё. Причём при использовании ароматических углеводородов обычно в технологии синтеза присутствует процесс поликонденсации с формальдегидом. При наличии в сырье непредельных соединений операция поликонденсации, как правило, отсутствует, причём в качестве сырья, содержащего непредельные соединения, как правило, используются тяжёлые жидкие продукты пиролиза.

Количественное содержание компонентов тяжелой смолы пиролиза (ТСП) достаточно точно представлено в работе [14] данные которой приведены в таблице 2.

Таблица 2

Количественное содержание компонентов ТСП, мас. %

№ п/п	Компоненты	Фракционирование
1	3-Метил-,(2)-1,3,5-гексатриен	0,11
2	1,3-Циклогептадиен	0,20
3	1,3-бис (метилен)-циклопентен	0,13
4	Толуол	0,59
5	1-Этинил-3-метилен-циклопентен	0,06
6	Стирол	0,23
7	3а,4,7,7а-тетрагидро-4,7метано-1Н-инден	0,33
8	Инден	1,13
9	Метил-дициклопентадиен	0,82
10	1Метил-2-циклопропен-1-ил-бензол	0,94
11	1-Метил-1,2-пропан-диенил-бензол	0,13
12	2-Метилинден	0,83
13	Диметил-дициклопентадиен	0,14
14	1,4-Дигидронафталин	0,61
15	Нафталин	14,37
16	1,3-Диметил-1Н-инден	0,23
17	2-Метилнафталин	2,45
18	1-Метилнафталин	2,02
19	Дифенил	9,02
20	2-Этилнафталин	0,21
21	1-Этилнафталин	0,10
22	2,7-Диметилнафталин	0,09
23	1,6-Диметилнафталин	0,19
24	1,4-Диметилнафталин	0,11
25	Дифенилметан	0,09
26	2,3-Диметилнафталин	0,1
27	4-Метил-1,1-Бифенил	0,29
28	Аценафтен	0,15
29	3-Метил-1,1Бифенил	0,04
30	Флуорен	0,28
31	9-Метил-9Н-Флуорен	0,1
32	Фенантрен и антрацен	0,14
33	Нелетучая часть	-52
34	Неидентифицированные вещества	-10

В данной работе определены компоненты летучей части тяжелых смол пиролиза и оценено содержание высокомолекулярной части. Особый состав смолы пиролиза и физико-химические свойства предоставляют возможность ее переработки в конкурентоспособную продукцию, в частности в качестве сырья для получения поверхностно-активных веществ и диспергаторов. Такой способ открывает экономические перспективы использования продуктов производства как для химиков, так и для строителей.

При получении практически всех суперпластификаторов используется такой технологический процесс, как сульфирование. Так как речь идёт о замене нафталина коксохимического производства на более доступный сырьевой ресурс – богатые нафталиновыми соединениями смолы пиролиза в составе которых согласно показателю «йодное число, в пределах $I_2/100 \text{ г } 60$ » много непредельных соединений, рассмотрим процессы, протекающие при взаимодействии смол пиролиза с серной кислотой.

Основываясь на данных работы [15], можно предположить, что при взаимодействии фракций тяжёлой смолы пиролиза с концентрированной серной кислотой протекают несколько параллельных процессов:

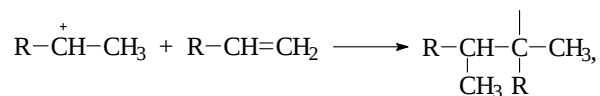
- реакции сульфирования;
- катализируемые кислотой реакции полимеризации непредельных соединений;
- катализируемое серной кислотой алкилирование отдельных соединений.

Все эти реакции в процессе реагирования смол пиролиза с серной кислотой протекают одновременно, но преимущественное развитие в начале процесса получают реакции полимеризации непредельных соединений, а в конце реакции – алкилирование.

Непредельные углеводороды в присутствии серной кислоты подвергаются полимеризации, идущей по карбонийонному механизму:



При этом сначала образуются димеры:



а затем тримеры, тетрамеры и т.д., вплоть до продуктов относительно высокой степени полимеризации. При этом серная кислота выделяется в свободном виде.

Различные непредельные соединения полимеризуются по-разному. Легкокопирующие непредельные соединения полимеризуются глубоко с большим выделением тепла. Продуктом их полимеризации являются густые и вязкие смолы очень сложного строения. Образование продуктов высокой степени полимеризации способствует увеличению вязкости, уменьшению растворимости полимеров в воде. В связи с этим процесс полимеризации следует остановить на более ранней стадии.

В результате реакций полимеризации получаемые соединения имеют разное строение и разную молекулярную массу. Во многих работах отмечается необходимость использования в составе суперпластификаторов комплекса соединений различного состава и строения.

Автор работы [16] отмечает: «Проведя ряд уникальных для своего времени экспериментов, обобщив и проанализировав результаты, мы уже в середине 80-х годов вывели однозначное утверждение: именно молекулярный состав и определяет качество и эффективность суперпластификаторов. Утверждение это базировалось на результатах испытаний стандартных растворных и бетонных образцов. Тогда же были разработаны и критерии оптимального молекулярно-массового распределения (ММР) для нафталинформальдегидных суперпластификаторов и предложены различные доступные методы определения (либо контроля за изменением) характеристик ММР».

Эффективная добавка – пластификатор в бетон [17] на основе олигомерных продуктов конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида – включает, мас.: олигомеры с 2...4 ядрами нафталина – 5...8; олигомеры с 5...9 ядрами нафталина – 12...18; олигомеры с 10...12 ядрами нафталина – 6...14; олигомеры с 13...14 ядрами нафталина – 12...18; олигомеры с 15...17 ядрами нафталина – 40...48; олигомеры с числом ядер нафталина более 17 – 3...7. Бетон с указанным суперпластификатором имеет прочность до 72,5 МПа, морозостойкость до 350.

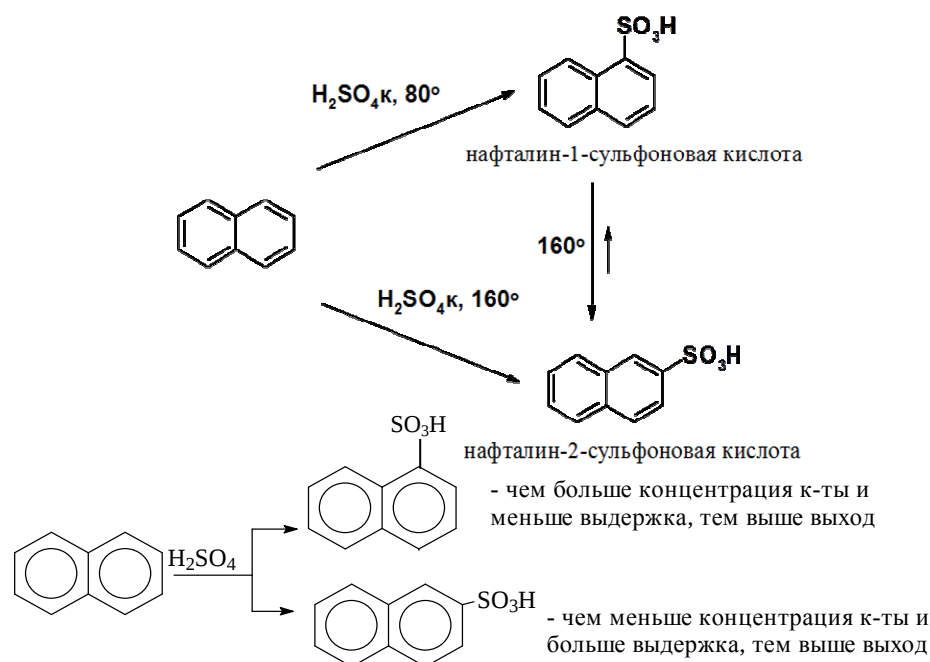
Авторы [6] считают, что «Пластифицирующие свойства продукта поликонденсации (добавки) обусловлены наличием в кубовом остатке алкилбензолов, метилнафталинов, метилдифенилов, антраценофенантреновых углеводородов. Кроме того, кубовый остаток содержит углеводороды, которые после сульфирования способны создавать “сшивающие” мостики между вышеприведенными углеводородами, а это способствует снижению расхода конденсирующего компонента – формальдегида. Благодаря тому, что в цепи полимеров молекулы метилнафталинов, создающие наибольший “экранирующий” эффект для гидратации цемента, перемежаются молекулами, не препятствующими молекулам воды вступать в реакцию гидратации цемента, замедления твердения не наблюдается. Это позволит применять добавку в повышенных дозировках. Кроме того, заявляемый способ позволит получать добавку, которая несколько снижает поверхностное натяжение на границе вода/воздух, что обеспечит вовлечение в бетонную смесь некоторого количества воздуха. Это придаст бетонной смеси, кроме пластифицирующего эффекта, повышенную морозостойкость».

Реакции сульфирования протекают с выделением тепла за счет разбавления кислоты образующейся водой. Теплота реакции зависит от природы сульфорирующего агента и сульфорируемого соединения. Реакциям сульфирования подвергаются все углеводороды, входящие в состав смолы пиролиза, но сульфорируются они по-разному. С повышением температуры эти процессы усиливаются.

Поскольку процесс сульфирования описывается рядом параллельных и последовательных реакций, максимальный выход целевого продукта, может быть достигнут не только при определенной температуре, соотношении реагентов, концентрации серной кислоты, но и при определенной продолжительности ведения процесса.

Состав смолы пиролиза характеризуется наличием большого количества ароматических углеводородов. Необходимо также учитывать и тот фактор, что, как отмечено в [18], ароматические углеводороды не одинаково легко подвергаются сульфированию. Степень их сульфирования зависит от расположения алкильных групп. Трудность сульфирования ароматических углеводородов возрастает с увеличением длины и числа боковых цепей. Полициклические нафтоароматические углеводороды подвергаются сульфированию при большом расходе кислоты.

При выборе режима сульфирования необходимо учитывать и то, что, например, нафталин в зависимости от температуры и концентрации кислоты образует различные сульфокислоты



При более высоких температурах и более длительном времени реакции образуются три- и тетра-сульфоновые кислоты.

Дифенил, входящий в состав смол пиролиза, слабо реакционноспособен по общим реакциям ароматических углеводородов (нитрование, сульфирование и т.д.).

Метилнафталины сульфуются так же как и нафталин. Сульфирование при температурах до 80 °С приводит к α-сульфокислотам, с повышением температуры – к β-изомерам; из 1-метил при 20 °С образуется 1-метилнафталин-4 сульфокислота; при 110 °С – смесь 3- и 7-сульфокислот; при 170 °С – главным образом – 7-сульфокислота; из 2-метил при 40 °С – преимущественно 2-метилнафталин-8-сульфокислота; при 90...95 °С – 6-сульфокислота; при 160 °С – 7-сульфокислота.

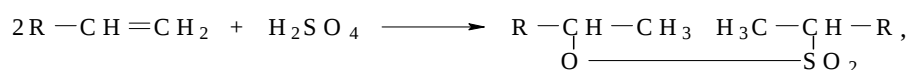
Образующиеся нафталинсульфокислоты имеют различные свойства, в частности разную температуру плавления (табл. 3).

Таблица 3

Температура плавления нафталинсульфокислот

Соединение	Температура плавления, °С
Нафталин-1-сульфокислота	139...140
Нафталин-2-сульфокислота (моногидрат)	124...125
Нафталин-1,5-дисульфокислота	240...245 (с разложением)
Нафталин-1,6-дисульфокислота	125 (с разложением)
Нафталин-2,6-дисульфокислота (дигидрат)	129
Нафталин-2,7-дисульфокислота	199
Нафталин-1,3,6-трисульфокислота (гексагидрат)	170

Часть непредельных соединений [18], реагируя с серной кислотой, образует так называемые «средние эфиры»:



которые растворяются в ароматических углеводородах, но при нагревании до 100...150 °С на стадии окончательного сульфирования при получении суперпластификатора, образуя коксообразный углеродистый остаток и диоксид серы.

Непредельные углеводороды реагируют с серной кислотой, образуя ее кислые и средние эфиры и продукты полимеризации. Кислые эфиры образуются при действии на непредельные углеводороды серной кислоты в условиях относительно низких температур. При этом они растворимы в воде, при нейтрализации образуют соответствующие соли. При действии воды и особенно водного раствора щелочи они легко гидролизуются с образованием соответствующих спиртов.

Кислые эфиры серной кислоты, реагируя с ароматическими углеводородами при низких температурах, образуют алкилзамещенные углеводороды. При взаимодействии с непредельными углеводородами эти эфиры получают полимеры – густые смолообразные вещества.

Средние эфиры серной кислоты образуются при взаимодействии серной кислоты с непредельными углеводородами при повышенных температурах (выше 40 °С), а также при нагревании кислых эфиров серной кислоты.

При сульфировании смол обычно используют купоросное масло 92...98 %-ную серную кислоту. Дальнейшее увеличение концентрации кислоты нецелесообразно из-за усиления образования средних эфиров и увеличения глубины полимеризации непредельных соединений.

От выбора концентрации сульфировющего агента зависит место вхождения сульфогруппы в ароматическое ядро. Например, для получения α -нафталинсульфокислоты рационально применять более концентрированную кислоту, чтобы предотвратить ее десульфирование. При получении β -нафталинсульфокислоты следует брать серную кислоту несколько меньшей концентрации, чтобы способствовать гидролизу побочного α -изомера (β -изомер в этих условиях не десульфируется).

Однако следует иметь в виду, что повышение концентрации сульфировющего агента может привести к нежелательным побочным эффектам (образование полисульфокислот, сульфонов, окисление реакционной массы и т.д.).

Поскольку процесс сульфирования описывается рядом параллельных и последовательных реакций, максимальный выход целевого продукта может быть достигнут не только при определенной температуре, соотношении реагентов, концентрации серной кислоты, но и при определенной продолжительности ведения процесса. В работе [19] предложен способ двухстадийного сульфирования. Данный способ позволяет снизить концентрацию серной кислоты, не прибегая практически к её разбавлению водой, что увеличивает выход нафталинсульфокислоты, и провести сульфирование в широком диапазоне температур, т.е. провести более полное сульфирование компонентов смолы пиролиза, а не их возгонку при высокой температуре.

Заключение. При выборе режимов синтеза пластификаторов в бетонные смеси необходимо в связи с использованием комплексного сырья, к которому относятся смолы пиролиза, проводить процесс сульфирования в большом температурном диапазоне. Время проведения процесса сульфирования, по всей видимости, будет зависеть от многих факторов, например, таких как состав смолы пиролиза, скорость подъема температуры, интенсивность перемешивания и т.д. Но отдельные факторы также будут иметь свои зависимости, например, скорость подъема температуры определяется соотношением объема сульфомассы и площадью её контакта с теплоотдающей поверхностью, зависит от теплопроводности самой сульфомассы. В то же время в процессе сульфирования меняется и вязкость сульфомассы, и её теплопроводность, поэтому для определения конкретных режимов необходимо выполнить большой объем дополнительных исследований

ЛИТЕРАТУРА

1. Способ получения пластификатора для бетонных смесей: а. с. 1094274 СССР, МКИ С11Д 3/065 / И.Н. Ахвердов, Л.Ф. Калмыков, В.Г. Тетерук, А.П. Шведов, С.Ф. Якубовский, Э.А. Шиманский, В.И. Чайков, В.И. Лукашевич. – № 3509719/31-04; заявл. 22.01.1982.
2. Способ получения пластификаторов для бетонных смесей: а. с. 1340063 СССР, МКИ С07С 139/06; С04В 24/16 / А.П. Шведов, Л.Ф. Калмыков, В.Г. Тетерук, В.М. Дмитриев, И.П. Шведов, А.А. Артюх, В.В. Сасковец, В.В. Коньков. – № 3929642/31-04; заявл. 17.07.1985.
3. Способ получения пластификаторов бетонных смесей: а. с. 1427779 СССР, МПК С07С 139/06 / А.Д. Беренц, Е.Я. Гамбург, В.В. Сасковец, Л.Ф. Калмыков, В.Р. Фаликман, К.Г. Чесновицкий, В.Г. Тетерук, В.О. Мейнцнер, В.Г. Батраков, А.П. Шведов. – № 4193756/31-04; заявл. 10.02.1987.
4. Способ получения пластификатора для бетонной смеси: пат. 2054401 Рос. Федерации, МПК С04В24/22, С07С303/00 / М.И. Рудь, В.Г. Правдин, И.Т. Тагавов, Т.В. Раевская, М.В. Ефременко, В.М. Слюнин, Н.Р. Малкин, А.А. Пыханова, В.Г. Гермашев, В.Г. Беденко, Р.А. Караханов, В.А. Винокуров, Е.Г. Гаевой. – № 4843833/04; заявл. 27.06.1990.
5. Способ приготовления пластификатора цементных смесей: а. с. 1669888, МКИ С 04 В 24/20 / В.В. Ан, И.А. Порубенко, Н.А. Пшеничная, А.К. Головкин. – № 4634045/33; заявл. 15.08.1991.

6. Способ получения добавки в бетоны и растворы: пат. 2122986 Рос. Федерации, МПК С04В28/04, С04В24/22, С07С303/06 / Д.М. Хабиров, Б.У. Имашев, С.С. Мингараев, Р.Н. Хайруллин, Р.И. Бурангулов, В.В. Яковлев, И.Р. Хайрудинов, А.Ф. Ахметов, М.А. Танатаров. – № 96107593/04; заявл. 16.04.1996.
7. Способ получения поверхностно-активного вещества для бетона: заявка на изобретение: 97102303, МПК С07С309/62 / Н.Б. Урьев, В.В. Сасковец, Чой Санг Вон. – № 97102303/04; заявл. 14.02.1997.
8. Способ получения поверхностно-активного вещества: заявка на изобретение: 97116923 МПК С07С309/62 / Н.Б. Урьев, В.В. Сасковец, Чой Санг Вон, А.П. Ижик. – № 97116923/04; заявл. 06.10.1997.
9. Способ получения пластификатора для бетонной смеси: пат. 2145947 Рос. Федерации, МПК С04В24/00, С04В24/16, С04В24/34, С07С303/06 / Б.С. Стрельчик, В.М. Смагин, И.В. Саблукова, В.Г. Рыжиков, Л.В. Шалимова, С.Ф. Коренькова, Л.Н. Безгина, О.В. Лысова, В.А. Иващенко, В.И. Бескровный. – № 98116530/04; заявл. 31.08.1998.
10. Способ получения пластифицирующей добавки для бетонной смеси: пат. 2199499 Рос. Федерации, МПК С04В24/22, С04В28/04, С07С303/06 / И.Р. Хайрудинов, Д.М. Хабиров, Б.У. Имашев, О.В. Хрущёва, Э.Г. Теляшев. – № 2001117782/04; заявл. 26.06.2001.
11. Способ получения пластификатора бетонных смесей: пат. 2233253 Рос. Федерации, МПК С04В24/16, С04В28/02 / Н.Б. Урьев, А.П. Ижик. – №2002127479/04; заявл. 15.10.2002.
12. Способ получения пластификатора: пат. 2245856 Рос. Федерации, МПК С04В28/00, С04В28/00, С04В24/22, С04В103/32 / А.В. Амитин, Л.И. Бляхман, Р.Ф. Валетдинов, О.Л. Елин, Е.К. Крылова, С.И. Мячин, В.А. Панфилов, А.В. Прокопенко, С.В. Сапронова, А.А. Шерстобитов. – № 2003124990/03; заявл. 14.08.2003.
13. Способ получения пластификатора: пат. 5754 Респ. Беларусь, МКИ С07С 303/06, С 04 В 24/20 / В.В. Бозылев; заявл. 03.30.99.
14. Хроматографическое определение химического состава тяжёлых смол пиролиза / М.А. Лебедева [и др.] // Изв. Томск. политехн. ун-та. – 2010. – Т. 316. – № 3. – С. 102–105.
15. Лейбович, Р.Е. Технология коксохимического производства / Р.Е. Лейбович, Е.И. Яковлева, А.Б. Филатов. – М.: Металлургия, 1982. – 359 с.
16. Вовк, А.И. О качестве нафталинформальдегидных суперпластификаторов / А.И. Вовк [Электронный ресурс]. – Режим доступа: korytov.su/library/articles/41/81/.
17. Суперпластификатор: пат. 1676209 SU, МПК С04В28/02 / А.С. Титаренко, Л.К. Гончаренко, В.Н. Сердюк, В.Р. Фаликман, А.И. Вовк, О.В. Илингин, Н.Ф. Башлыков, В.Г. Батраков, Ш.Т. Бабаев.
18. Очистка серной кислотой (Краткие сведения о процессе) 09.07.2012 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [nektion-sea.ru/articles/Ochistka_sernoy_kislotoy_\(Kratkie_svedeniya\)](http://nektion-sea.ru/articles/Ochistka_sernoy_kislotoy_(Kratkie_svedeniya)).
19. Способ получения пластификатора для цементных систем: пат. 12015 Респ. Беларусь, МПК С04В 24/00 / А.П. Шведов, С.Ф. Якубовский, В.В. Хорушкин. – № 20051301; заявл. 26.12.2005.

Поступила 27.05.2014

THE STRUCTURE OF HYDROCARBON RAW MATERIALS AND FEATURES OF TECHNOLOGICAL PROCESS FOR PRODUCING PLASTICIZERS IN THE CONCRETE MIX

A. SHVEDOV, S. JAKUBOWSKY, A. SHVEDOV

In the article patented technologies of synthesis of plasticizers in concrete mixtures are given. The analysis of the raw material base of producing plasticizers is done. On the basis of this analysis information is received indicating that an intensive search for the replacement of naphthalene in the manufacture of additives in the concrete mixture to less deficient product with simultaneous development of synthesis techniques. But the proposed technologies contain discrepant data on the synthesis conditions (temperature, time, etc.) They also don't have relationship with the characteristics of mode synthesistics of raw materials. Therefore, in this paper we consider the basic process technology synthesizer sulfonation; the analysis of its features, with the usage of the raw material for plasticizers, unsaturated hydrocarbons is done.