

**ОПИСАНИЕ  
ИЗОБРЕТЕНИЯ  
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **17864**

(13) **С1**

(46) **2013.12.30**

(51) МПК

**С 04В 24/22** (2006.01)

(54)

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРА ДЛЯ  
ЦЕМЕНТОБЕТОННОЙ СМЕСИ**

(21) Номер заявки: а 20110764

(22) 2011.06.03

(43) 2013.02.28

(71) Заявитель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(72) Авторы: Ляхевич Генрих Деонисьевич; Ляхевич Александр Генрихович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(56) RU 2245856 С1, 2005.

RU 2054401 С1, 1996.

SU 1342889 А1, 1987.

SU 1675260 А1, 1991.

UA 15284 А, 1997.

AZ 20050266 А, 2006.

(57)

Способ получения пластификатора для цементобетонной смеси, включающий сульфирование ароматических нефтепродуктов с последующей конденсацией с формальдегидом и нейтрализацией щелочью, **отличающийся** тем, что в качестве ароматических нефтепродуктов используют оксидат ароматических нефтепродуктов, полученный путем каталитического окисления ароматических нефтепродуктов при температуре 110-220 °С в присутствии 0,5-3,0 мас. % кальцинированной соды при расходе воздуха 5-8 л/(мин·кг) в течение 45-180 мин при атмосферном давлении, сульфирование осуществляют 20 %-ным олеумом, взятым в количестве 0,95-1,2 мас. ч. на 1 мас. ч. оксидата ароматических нефтепродуктов, в течение 30-120 мин при температуре 140-175 °С, конденсацию с формальдегидом, взятым в количестве 0,95-1,5 мас. ч. на 1 мас. ч. продуктов сульфирования, проводят при температуре 105-145 °С в течение 2,8-4,2 ч, и образовавшуюся массу нейтрализуют гидроокисью натрия до рН 7,5-8,6.

Изобретение относится к области получения пластифицирующих добавок, используемых в строительстве при приготовлении цементных растворов, и может найти применение при изготовлении монолитных и сборных бетонных и железобетонных изделий и конструкций.

Известен способ получения пластификатора для цементобетонной смеси [1], включающий сульфирование исходных ароматических нефтепродуктов, их конденсацию с формальдегидом и обработку щелочью, в качестве исходных ароматических нефтепродуктов используют кислый гудрон процесса "Парекс" с кислотным числом в пределах 700-1030 мг КОН/г, а в качестве щелочи 10-20 %-ный водный раствор NaOH, причем обработку щелочью осуществляют перед конденсацией с формальдегидом, а конденсацию проводят при 65-75 °С в течение 100-120 мин при соотношении кислый гудрон: формальдегид 1:0,1, после чего добавляют технические лигносульфонаты или упаренную дрожжевую барду в соотношении соответственно 1:0,65:0,75, перемешивают смесь при 75-85 °С в

**ВУ 17864 С1 2013.12.30**

## ВУ 17864 С1 2013.12.30

течение 30-40 мин и дополнительно вводят формальдегид в соотношении соответственно кислый гудрон: формальдегид 1:0,03-0,05, а затем проводят дополнительную конденсацию при 80-90 °С в течение 60 мин, при этом соотношение кислый гудрон: формальдегид: технические лигносульфонаты или упаренная дрожжевая барда составляет соответственно от 1:0,13:0,65 до 1:0,15:0,75.

Недостатком известного способа является нестабильность используемого сырья, а также практическое его отсутствие в связи с переходом современной нефтехимической промышленности на более совершенные и менее токсичные процессы, в которых не используется для очистки парафинов серная кислота, а поэтому и кислый гудрон практически не образуется.

Наиболее близким по технической сущности к изобретению является способ получения пластификатора для цементобетонной смеси [2], который включает сульфирование нафталиновой фракции нефтехимического производства с последующей конденсацией с формальдегидом и нейтрализацией щелочью полученного продукта. В качестве нафталиновой фракции нефтехимического производства 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.

Сульфирование нафталиновой фракции указанного состава проводили в чугунном аппарате с мешалкой и рубашкой для подачи теплоносителя. После загрузки нафталиновой фракции и разогрева до 130-140 °С начинали подачу 92-94 %-ной серной кислоты при массовом соотношении серной кислоты и нафталиновой фракции 1:1,2. Сульфирование продолжали в течение ~1,5 ч при температуре не выше 160 °С. Далее массу в аппарате выдерживали при температуре 165 °С в течение трех часов при перемешивании. Отдувку свободного нафталина проводили острым паром при давлении 3 атм. Конденсацию проводили в стальном эмалированном аппарате, снабженном мешалкой и рубашкой, 35-36 %-ным водным раствором формалина в течение 2,5-3,5 ч при температуре 110-120 °С и давлении 1,5 атм. Мольное соотношение формальдегида и нафталинсульфоокислоты составляет 1:1. Выдержка при температуре 120-130 °С в течение 1,5 ч. В конце выдержки в аппарат была подана вода на разбавление. Нейтрализацию реакционной массы проводили 44 %-ным раствором едкого натра до pH 7-9.

Недостатками этого способа являются нестабильность и повышенная токсичность используемого сырья, сложность технологии получения пластификатора, так как необходима отдувка свободного нафталина острым паром при давлении 0,3 МПа.

Задачей изобретения является устранение указанных недостатков, а также получение бетонов, содержащих заявляемый пластификатор, с повышенными пределами прочности на растяжение при изгибе и прочности при осевом сжатии.

Указанная задача достигается тем, что в способе получения пластификатора для цементобетонной смеси, включающем сульфирование ароматических нефтепродуктов с последующей конденсацией с формальдегидом и нейтрализацией щелочью, при этом в качестве ароматических нефтепродуктов используют оксидат ароматических нефтепродуктов, полученный путем каталитического окисления ароматических нефтепродуктов при температуре 110-220 °С в присутствии 0,5-3,0 мас. % кальцинированной соды при расходе воздуха 5-8 л/(мин-кг) в течение 45-180 мин при атмосферном давлении, сульфирование осуществляют 20 %-ным олеумом, взятым в количестве 0,95-1,2 мас. ч. на 1 мас.ч. оксидата ароматических нефтепродуктов, в течение 30-120 мин при температуре 140-175 °С, конденсацию с формальдегидом, взятым в количестве 0,95-1,5 мас. ч. на 1 мас. ч. продуктов сульфирования, проводят при температуре 105-145 °С в течение 2,8-4,2 ч, и образовавшуюся массу нейтрализуют гидроокисью натрия до pH 7,5-8,6.

Для получения пластификатора и испытания его в цементобетонной смеси были использованы:

# ВУ 17864 С1 2013.12.30

ароматические нефтепродукты, например экстракт селективной очистки масел с характеристикой: плотность при 20 °С 0,9815 г/см<sup>3</sup>; показатель преломления 1,5804; молекулярная масса 264; пределы кипения, °С: 232-436; групповой химический состав, мас. %: парафино-нафтеновые 8,1; циклические ароматические 91,2; смолы 0,7; количество кислородсодержащих функциональных групп, мг КОН/г: карбоксильных (-COOH) - 0,12; сложноэфирных(-COOR) - 1,38; гидроксильных(-OH) - 0,21; карбонильных(>C = O) - 0,15;

кальцинированная сода: марка Б ОКП 21 3111 0100; второй сорт ОКП 21 3111 0140 с содержанием Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - 99,3мас. %;

олеум 20 %-ный с содержанием серной кислоты 104,5 %, плотностью 1,8965 г/см<sup>3</sup>; гидроокись натрия - 42,5 % водный раствор;

цемент марки М-400 (ГОСТ 10178-85), ОАО "Красносельскстройматериалы" ПЦ-ДО, без минеральных добавок, с тонкостью помола 90,3 %, истинной плотностью 3,0731 г/см<sup>3</sup>, величиной удельной поверхности 2726 см<sup>2</sup>/г, активностью 39,8 МПа;

крупный заполнитель - щебень производства ГП "Гранит" (г.п. Микашевичи) с максимальной крупностью зерен 20 мм. Физико-механические свойства щебня: насыпная плотность 1451 кг/м<sup>3</sup>, плотность 2654 кг/м<sup>3</sup>, водопоглощение 1,60 мас. %, дробимость 7,3 %, содержание глинистых и пылеватых частиц 0,79 мас. %, влажность 0,68 мас. %;

песок кварцевый для строительных работ, ГОСТ 6139-78, с модулем крупности - М<sub>к</sub> = 2,06;

для затворения бетонных смесей применялась обычная водопроводная вода, которая отвечала требованиям СТБ 1114.

Оксидат получали путем получают путем каталитического окисления ароматических нефтепродуктов, например экстракта селективной очистки масел, в присутствии 0,5-3 мас. % кальцинированной соды при температуре 110-220 °С, расходе воздуха 5-8 л/(мин·кг) в течение 45-180 мин при атмосферном давлении.

Конкретные условия получения оксидатов в соответствии с формулой изобретения, а также выходящие за ее пределы, их физико-химическая характеристика представлены в табл. 1.

Таблица 1

## Условия получения оксидатов и их физико-химическая характеристика

Показатели	Образцы оксидатов				
	1	2	3	4	5
1	2	3	4	5	6
Условия получения оксидатов					
Температура каталитического окисления ароматических нефтепродуктов, °С	110	160	220	230	95
Продолжительность каталитического окисления ароматических нефтепродуктов, мин	45	85	180	190	30
Расход воздуха, л/(мин·кг)	5	6	8	10	4
Давление, МПа	атм	атм	атм	атм	атм
Количество кальцинированной соды, мас. % от ароматических нефтепродуктов	0,5	2	3	4	0,3
Физико-химическая характеристика оксидатов					
Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	0,9863	0,9884	0,9927	0,9975	0,9851

# ВУ 17864 С1 2013.12.30

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6
Показатель преломления, $n_D^{20}$	1,5779	1,5806	1,5991	1,6073	1,5713
Молекулярная масса	465	650	712	758	412
Количество кислородосодержащих функциональных групп, мг. КОН/г:					
карбоксильных, -COOH	1,98	4,86	5,12	5,31	1,67
сложноэфирных, -COOR	22,96	25,47	23,98	22,64	15,31
гидроксильных, -ОН	8,96	12,49	10,53	5,14	6,12
карбонильных, >C = O	3,51	3,58	4,15	4,42	2,59
Пределы кипения, °С	358-486	402->490	436->490	451->490	351-457
Групповой химический состав, мас. %:					
парафино-нафтеновые	7,5	7,3	7,2	6,9	7,8
циклические ароматические:	91,6	91,5	91,0	89,5	91,4
смолы	0,9	1,2	1,8	3,6	0,8

Анализ табл. 1 показывает, что в случае не выполнения условий, указанных в формуле изобретения, качество оксидата снижалось, а именно: произошло уменьшение количества функциональных групп карбоксильных, гидроксильных, карбонильных, сложноэфирных, ответственных за полярность оксидата, а в конечном итоге уменьшилась полярность пластификатора. А это, в свою очередь, ведет к уменьшению пластических свойств бетонных смесей. В то же время повышение полярности пластификатора благодаря увеличению количества полярных групп способствует образованию сольватной оболочки, что обеспечивает более низкую водопотребность для получения цементного теста нормальной густоты, что, в свою очередь, ведет к существенной активности цемента. Кроме того, полученные оксидаты отличались более высокой молекулярной массой, пределами кипения, ароматичностью, что улучшает условия более эффективного сульфирования и конденсации сульфированных продуктов формальдегидом.

Пример получения пластификатора для цементобетонной смеси: 1 мас. ч. оксидата ароматического нефтепродукта - оксидата экстракта селективной очистки масел (образец 2, табл. 1) обрабатывалась 20 %-ным олеумом в количестве 1 мас.ч. в течение 60 мин при температуре 145 °С, реакцию массу обрабатывают формальдегидом (формалином) из расчета 1 мас. ч. продуктов сульфирования и 1,2 мас. ч. формальдегида и конденсацию осуществляют при температуре 125 °С в течение 3 ч при атмосферном давлении, затем реакцию массу нейтрализуют 42,5 %-ной гидроокисью натрия до рН 7,5.

Полученный пластификатор для цементобетонной смеси имел следующую характеристику: массовая доля сухих веществ 65,7 %, плотность при 20 °С 1,2671 г/см, показатель активности водородных ионов рН 8,59. Использование пластификатора в цементопесчанной смеси в количестве 1,2 мас. % от цемента марки М400 показал: подвижность бетонной смеси (осадка конуса) 24 см, предел прочности на растяжение при изгибе 7,5 МПа, а предел прочности на осевое сжатие 87 МПа при В/Ц, равном 0,31.

Другие примеры выполнения способа получения пластификатора для цементобетонной смеси представлены в табл. 2.

# ВУ 17864 С1 2013.12.30

Таблица 2

## Условия получения пластификаторов и их характеристика

Показатели	Образцы пластификаторов				
	1	2	3	4	5
1	2	3	4	5	6
Условия получения пластификаторов					
Сульфирование оксида ароматических нефтепродуктов					
Количество в мас. ч.: оксидат ароматических нефтепродуктов (экстракт селективной очистки масел)	1	1	1	1	1
20 %-ый олеум	0,95	1,0	1,2	0,90	1,25
Температура, °С	140	160	175	135	180
Продолжительность, мин	120	90	30	25	130
Образец оксида ароматических нефтепродуктов (экстракт селективной очистки масел)	1	2	3	4	5
Конденсация продуктов сульфирования формальдегидом					
Количество в мас. ч.: продуктов сульфирования	1	1	1	1	1
формальдегида	0,95	1,2	1,5	0,9	1,6
Температура, °С	105	125	145	100	150
Продолжительность, ч	2,8	3,6	4,2	4,6	2,4
Давление, МПа	атм	1,05	1,2	атм	1,3
Нейтрализация реакционной массы гидроокисью натрия					
Показатель активности водородных ионов, рН	7,5	8,5	8,6	7,4	8,7
Характеристика пластификаторов для цементобетонной смеси					
Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	1,2586	1,2739	1,2967	1,2495	1,2603
Массовая доля сухих веществ, %	65,1	66,2	65,8	63,2	64,4
Показатель активности водородных ионов, рН	7,5	8,4	8,5	7,3	8,7
Испытание пластификатора в цементобетонной смеси:					
количество пластификатора, мас. % от цемента	0,8	1,2	1,0	1,0	1,0
марка цемента	М400	М400	М400	М400	М400
подвижность бетонной смеси (осадка конуса), см	20	28	24	12	18
предел прочности на растяжение при изгибе, МПа	7,1	8,3	7,8	5,2	6,4
предел прочности на осевое сжатие, МПа	79	90	87	58	75
водоцементное отношение, В/Ц	0,32	0,28	0,30	0,36	0,34

Результаты испытаний показывают, что в случае выполнения условий, указанных в формуле изобретения (образцы 1-3), показатели качества пластификаторов отвечают требованиям качества на современные пластификаторы.

# ВУ 17864 С1 2013.12.30

В случае невыполнения условий, указанных в формуле изобретения (образцы пластификаторов 4,5), качество пластификаторов снижалось.

Таким образом, заявляемый пластификатор для цементобетонных смесей найдет применение при изготовлении прежде всего напряженных массивных конструкций, например балок для мостов, плит перекрытий и др.

Источники информации:

1. Патент РФ 2039720, МПК С 07С 303/06, С 04В 28/04; 24:18; 24:22;24:30, 1995.
2. Патент РФ 2245856, МПК С 07С 303/06, С 04В 28/04; 24:18; 24:22;24:30, 2005.