

УТИЛИЗАЦИЯ ГАЗОКОНДЕНСАТА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЙ ДОБАВКИ В ЦЕМЕНТНО-БЕТОННЫЕ КОМПОЗИЦИИ

© 2010 Г.Н. Курочкина

Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, г. Пущино

Поступила в редакцию 04.05.2010

Получена поверхностно-активная добавка – карбоксилированный газоконденсат – путем сополимеризации углеводородов газоконденсата и метакриловой кислоты в присутствии инициатора полимеризации – перекиси ди-третбутила. Показано, что полученная модифицирующая добавка с низким кислотным числом может быть использована для регулирования физико-механических свойств цементно-бетонных композиций, в частности, для повышения прочности бетона или гранулированного заполнителя бетона.

Ключевые слова: *газоконденсат, карбоксильные группы, цемент, бетон, прочность*

При решении экологических проблем, связанных с добычей нефти и газа, наиболее актуальным является повышение утилизации, выделяющихся при этом сопутствующих продуктов, в частности, газоконденсата [1-2, 10]. Газоконденсат представляет собой природную смесь легкокипящих жидких нефтяных углеводородов. Он служит ценным сырьем для химии полимерных материалов и используется для получения синтетического каучука, пластмасс, лаков, красителей, а также при изготовлении отвердителей полимерных композиций на основе терморезактивных смол [3, 5-8]. Последние определяют жизнеспособность полимерной композиции на начальных стадиях структурообразования и, следовательно, его физико-механические свойства. При крупнотоннажном производстве полимербетонов на основе терморезактивных смол чаще всего в качестве отвердителей используют дорогостоящий сульфированный продукт – бензолсульфо кислоту (БСК) [3]. Более перспективным и доступным для производства полимербетонов на основе терморезактивных смол, является отвердитель, полученный на основе газоконденсатов Узбекистана (Учкыр, Газли, Шодлик, Ачак, Мубарек и др.), содержащих от 10 до 30% ароматических углеводородов [3]. Этот отвердитель – сульфированный газоконденсат (СГК) получен путем сульфирования газоконденсата 20%-ным олеумом при соотношении ароматических углеводородов (АУ) и олеума = 1:1,5 при температуре сульфирования 15-25⁰С и продолжительностью реакции 3-4 часа (глубина сульфирования составляла 93-95%). Однако полученный в жестких условиях отвердитель имел высокое кислотное число (1200-1400), что ограничивало его возможность регулирования жизнеспособности композиций не только на основе фурановой, но и других терморезактивных смол, в частности, фенолформальдегидной и карбамидформальдегидной. Для регулирования кислотности отвердителя термо-

реактивных смол нами ранее была разработана технология получения универсального кислотного отвердителя на основе газоконденсатов Бухаро-Хивинской нефтегазоносной области (таблица 1) путем их сульфирования серной кислотой [5-8]. В реакции сульфирования использовали реактивную концентрированную серную кислоту (содержание серной кислоты 93,5-95,6%, удельный вес 1,84 г/см³ – ГОСТ 4204-77). Установлены оптимальные условия сульфирования серной кислотой ароматических соединений газоконденсата: соотношение реагентов ГК: серная кислота = 1:1,5. При этом достигался примерно семикратный избыток серной кислоты по отношению к ароматическим углеводородам. Время проведения реакции 4 часа, температура 25⁰С. Этим способом получается сульфированный газоконденсат (СГК) с кислотным числом 1000-1200. Изменяя время сульфирования, были получены продукты СГК с различным кислотным числом. Так, при времени сульфирования от 4 до 8 часов СГК имел кислотное число 1000-1200, при 14 часах сульфирования ГСК отмечалось расслоение продукта – образование более тяжелого и темного нижнего слоя с кислотным числом около 1000 и легкого верхнего светлого слоя с кислотным числом 680. Дальнейшее увеличение времени сульфирования до 24 часов приводило к образованию смолообразного, заполимеризованного продукта – «смолы СГК». Изменение соотношения реагентов в сторону увеличения ароматических углеводородов приводило к получению более нейтрального продукта, содержащего в своем составе дифенилсульфон, обладающего пластифицирующим действием.

Установлено, что отвердитель СГК, полученный сульфированием ароматических углеводородов газоконденсата серной кислотой вышеуказанными способами, представлял собой смесь короткоцепочечных алкил-арил-сульфо-кислот, а именно толуол-, этил-, бензол-, ксилол-, кумол-сульфо кислот. Сульфомасса, помимо ароматических сульфокислот, содержала значительное количество (до 40-50%) остаточной серной кисло-

Курочкина Галина Николаевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник. E-mail: colloid41@rambler.ru

ты. Присутствие ее в смеси повышало кислотное число и делало отвердитель очень «жестким» для процесса полимеризации смол. С целью понижения кислотного числа отвердителя СГК в вышеуказанной работе проведено модифицирование его органическими основаниями различной силы – мочевиной и моноэтаноламином. В зависимости от количества введенной мочевины кислотное число СГК изменялось в широких пределах (таблица 2).

Подобное действие оказывал также и моноэтаноламин. Потенциометрическим титрованием, а также по данным ИК- спектроскопии было установлено, что отвердитель с кислотным числом 500-600 представлял собой продукт неполной нейтрализации сульфокислот или смесь ароматических углеводородов. Образование последних повышало растворимость отвердителя в полярных растворителях (воде и ацетоне).

Таблица 1. Состав конденсатов месторождений Бухаро-Хивинской нефтегазо-носной областей

Содержание конденсата, % месторождений				
состав	Газли	Южный Мубарек	Северный Мубарек	Адамташ
н-парафиновые углеводороды	22,47	33,29	33,51	29,44
изо-парафиновые углеводороды	22,63	22,63	29,24	37,12
нафтеновые угле-водороды	26,60	29,21	14,44	20,56
ароматические углеводороды	21,84	8,75	17,40	9,67
невьясненные	5,53	1,70	1,70	3,21
Всего	100	100	100	100

Таблица 2. Кислотное число сульфированного газоконденсата в присутствии мочевины

массовая доля мочевины, %	10	15	20	25	30
кислотное число СГК, 10^{-3} кг КОН/кг	800	750	680	550	420

Следовательно, проведенное модифицирование сульфированного газоконденсата мочевиной, позволило целенаправленно регулировать кислотные свойства и, следовательно, использовать эти продукты для отверждения термореактивных смол различной природы (фурановой, фенолформальдегидной и карбамидформальдегидной). Это позволило получать полимерные композиции с повышенной прочностью и эластичностью [8]. Однако получение кислого продукта на основе углеводородов газоконденсата с более низким кислотным числом без использования серной кислоты или олеума, то есть в «более мягких условиях» ограничено. Это обусловлено трудностями с замещением водорода на другие лиофильные группы, в частности, карбоксильные в составе как ароматических, так алифатических углеводородов. В связи с этим получение модифицирующей добавки на основе углеводородов газоконденсата с низким кислотным числом для улучшения физико-механических свойств цементно-бетонных композиций является актуальной задачей.

Цель работы – разработка технологии получения новой модифицирующей добавки – карбоксилированных углеводородов газоконденсатов с пониженной кислотностью для регулирования прочностных характеристик цементно-бетонных композиций.

Объекты и методы исследования. При разработке технологии получения модифицирующей добавки на основе углеводородов газоконденсатов с низким кислотным числом для регулирования прочностных свойств цементно-бетонных композиций использовали газоконденсат месторождения Газли (Узбекистан) – см. табл.1. В качестве связующего бетонных композиций использовали портландцемент марки 400 с содержанием по

массе, %: C_3S – 48; C_3A – 4,0; C_4AIF – 20; MgO – 1,55 (приняты обозначения: C – CaO ; Al – Al_2O_3 ; S – SiO_2 ; F – F_2O_3). В качестве наполнителя при получении цементно-бетонных композиций использовали молотый кварцевый песок алмалыкского месторождения дисперсностью $500 \text{ м}^2/\text{кг}$. Химический состав алмалыкского песка SiO_2 – 72,52; Al_2O_3 – 10,565; $Fe_2O_3 + FeO$ – 8,18; CaO – 0,5; MgO – следы; SO_3 – 1,3; Na_2O – 1,1; K_2O – 1,6. По данным минералогического состава в алмалыкском песке, помимо кварца, отмечается незначительное количество полевых шпатов, а именно, анортита, ортоклаза и авгита. Примесей карбонатов не обнаружено. При получении искусственного гранулированного заполнителя на основе цементного связующего использовали барханный песок. Химический состав барханного песка, %: п.п.п – 9,72; SiO_2 – 62,02; Al_2O_3 – 10,16; F_2O_3 – 5,38; MgO – 1,22; SO_3 – 0,53. Содержание $CaCO_3$ – 4,54 %.

По минералогическому составу барханные пески отличаются наличием минералов с высоким отрицательным потенциалом (кварц, гранат и другие), доля которых составляет 55,85%. Также в барханных песках имеются минералы с пониженным потенциалом отрицательного знака, к числу которых относятся полевые шпаты, мусковит, биотит и др. содержание их в песках достигает 40-45%. Кроме того в барханных песках содержатся минералы с нейтральной поверхностью (талк, графит) и с высоким положительным потенциалом (магнетит, известняк, кальцит). Их содержание составляет 11-20%. Физические свойства барханных песков: плотность 2,60-2,65 $\text{г}/\text{см}^3$, объемная масса $\text{г}/\text{см}^3$, пористость 38-57%; водопроницаемость 0,1-0,3 $\text{м}/\text{мин}$; капиллярная влагоемкость 25-33%; коэффициент фильтрации 2-6 $\text{м}/\text{сут}$; эквивалентный диаметр частиц $(2,2-3,5) * 10^{-4}$ м. В каче-

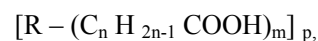
стве минеральной добавки использовали клиноптилолит природный – высококремнеземистый цеолит месторождения Кермине со структурным модулем 8,5 (отношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 8,5$). Основные свойства клиноптилолита: повышенная поглощающая способность, термостабильность, стойкость к агрессивным средам кислотной и щелочной природы, достаточная механическая прочность. Природный клиноптилолит имеет следующие параметры пористой структуры: емкость моно слоя - $a_m = 6,83$ ммоль/г (расчет по уравнению Дубинина-Радушкевича), суммарный объем пор $0,123 \text{ см}^3/\text{г}$. Высокая термостабильность и кислотостойкость являются важными эксплуатационными параметрами при использовании клиноптилолита в качестве добавки при получении гранулированного заполнителя на основе цементного связующего. При исследовании физико-механических свойств полученных цементно-бетонных композиций и гранулированного заполнителя на основе цементного связующего использовали стандартные методики и ГОСТы.

Результаты исследований.

1. Получение модифицирующей добавки.

Модифицирующую добавку получали путем радикальной сополимеризации метакриловой кислоты (МАК) с ароматическими и нафтенопарафиновыми углеводородами газоконденсата (ГК) [4, 9]. Сополимеризацию проводили в присутствии высокотемпературного катализатора – перекиси дитретбутила (ПДТБ) при температуре $120-140^\circ\text{C}$ в течение 4 часов. Молярное соотношение компонентов МАК: ГК : ПДТБ: (0,1-0,5): 1 : (0,025-0,05). Физико-химические исследования (вискозиметрия, ИК-спектроскопия) показали, что полученная добавка относится к классу высокомолекулярных поверх-

ностно-активных веществ с молекулярной массой 5-10 тыс. Потенциометрическим методом установлено, что содержание кислотных групп составляет 34-40 мас.%, кислотное число 60-80. Полученный полимер имеет следующую общую формулу для элементарного звена макромолекулы:



где R – углеводородный радикал: ароматический (арил), циклический (циклан) или предельный (алкан). Обозначения: m – повторяемость карбоксильной группы (5-7), p – повторяемость элементарного звена в макромолекуле (20-50).

2. Результаты испытаний. Полученную модифицирующую добавку вводили в цементно-бетонную композицию при следующем соотношении ингредиентов, мас. %: цемент 20,45-22,72; заполнитель 68,18-71,36; добавка – карбоксилированный газоконденсат (с содержанием группы -COOH – 34-40%) - 0,0041-0,0114; вода – остальное. Испытания проводили при составе композиций цемент-песок 1:3, водоцементное отношение $v/c=0,4$. Как видно из табл. 3 внесение высокомолекулярной поверхностно-активной добавки – карбоксилированного газоконденсата в бетонную композицию повышает ее прочность при тепло-влажностной обработке на 40-50% по сравнению с контролем. Для сравнения использовали бетонную смесь с добавкой жирных кислот, представляющих собой смесь предельных и непредельных кислот и оксикислот состава $\text{C}_{10}-\text{C}_{18}$. Как видно из таблицы, введение разработанной добавки повышает прочность композиции по сравнению с известным составом на 50-80%.

Таблица 3. Составы и физико-механические свойства бетонных композиций

Бетонная смесь, № пп	Состав смеси, масс. %				Прочность при сжатии-после пропарки, МПа	
	портландцемент	вода	добавка	песок	аналог	предлагаемый
1.	22,7200	9,0900	0,0000	68,1900	26,8	26,8
	то же	то же	0,0045	68,1855	24,3	37,9
	то же	то же	0,0114	68,1786	22,1	41,8
	то же	то же	0,0455	68,1445	18,4	28,7
2.	20,4500	8,1800	0,000	71,3700	25,0	25,00
	то же	то же	0,0041	71,3659	22,1	39,4
	то же	то же	0,0102	71,3598	19,7	41,5
	то же	то же	0,0409	71,3291	13,0	24,5

3. Результаты испытаний гранулированного заполнителя. Для приготовления гранулированного заполнителя на основе цементно-бетонных композиций в качестве органической добавки использовали моноэтаноламиновое производное карбоксилированного газоконденсата. Добавка – поверхностно-активное вещество (ПАВ) была получена нейтрализацией карбоксилированного газоконденсата моноэтаноламином до pH 10-11. Композиция для получения гранулированного заполнителя содержала следующие компоненты, мас. %: портландцемент – 15,84-18,70; вода –

11,76-13,26; моноэтаноламиновое производное карбоксилированного газоконденсата – 0,0032-0,0068; природный клиноптилолит – 0,016-0,060; барханный песок – остальное. Приготовление смеси и получение гранул производили следующим образом. Отвешивали компоненты композиции, затем смешивали их в сухом виде – сначала цемент и добавку клиноптилолита, а также барханный песок. Затем в эту смесь, перемешивая, вводили с водой затворения поверхностно-активную добавку. Растворы ПАВ готовили заранее за 1-2 часа до смешивания компонентов с целью полного

растворения добавки. Полученную массу перемешивали в смесителе в течение 3-5 минут и из готового теста изготавливали гранулы размером от 0,1-0,2 мм до 20 мм методом экструзии через фильеру. Полученные гранулы направляли на барабан, на котором производилась их окатка, затем на пластинчатом транспортере они поступали на сушку. Сушили их полчаса при 40⁰С и полчаса при 90-

120⁰С, а затем пропаривали в течение 3 часов. После остывания гранул проводили их физико-механические испытания (табл. 4). Как видно, введение добавки – моноэтаноламинового производного карбоксилированного газоконденсата в бетонную композицию значительно повышает прочность композиции по сравнению с контролем и известным составом.

Таблица 4. Составы и физико-механические свойства гранулированного заполнителя

№ смеси	Состав смеси, мас. %					Прочность при сдвиге в цилиндре, МПа
	портланд-цемент	вода	добавка ПАВ	клиноптилолит	барханный песок	
1.	15,84	11,76	0,0000	0,000	72,4000	3,8
2.	15,84	11,76	0,0032	0,016	72,3808	4,3
3.	18,70	13,26	0,0068	0,060	67,9737	10,0
4 аналог	16,00	13,40	добавка - арил-алкендиеновая смола – 1,1	-	69,5000	3,0

Выводы: введение небольших количеств поверхностно-активной добавки – карбоксилированного газоконденсата или моноэтаноламинового производного карбоксилированного газоконденсата в композиции на основе цементного связующего оказывают усиливающее и структурообразующее действие на всю композицию в целом, повышая ее прочность. Полученные композиции цементного бетона с улучшенными физико-механическими свойствами могут быть использованы при изготовлении гидротехнического бетона или гранулированного заполнителя повышенной прочности для получения облегченных цементно-бетонных изделий. Утилизация газоконденсатов в технологии получения кислых отвердителей термореактивных смол или модифицирующей добавки в цементно-бетонные смеси, помимо решения экологических проблем нефтегазовой отрасли, позволяет получать полимерные или цементосодержащие материалы для крупнотоннажного производства строительных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Агаев, Г.А. Окислительные процессы очистки сернистых природных газов и углеводородных конденсатов / Г.А. Агаев, В.И. Настека, З.Д. Сеидов. – М., Недра, 1996. – 301 с.
2. Амикс, Дж. Физика нефтяного пласта / Дж. Амикс, Д. Басс, Р. Уайтинг. – М., Гостоптехиздат, 1962. – 367 с.
3. Котлик, С.И. и др. Способ получения кислого отвердителя термореактивных смол. Авт.св. СССР, № 558517, 1974 г. (ДСП)
4. Котлик, С.И. и др. «Бетонная смесь». Авт.св. СССР, № 1239115, Бюл. № 23, 23.06.86.
5. Котлик, С.И. и др. Полимербетонная смесь.
6. Котлик, С.И. и др. Полимербетонная смесь. Авт.св. СССР, № 1480333, 1989 г. (ДСП).
7. Котлик, С.И. и др. Способ получения кислого отвердителя термореактивных смол. Авт.св. СССР № 1476850. 1987 г. (ДСП)
8. Курочкина, Г.Н. Утилизация газоконденсата при изготовлении отвердителей полимерных композиций / Г.Н. Курочкина, Д.Л. Пинский // Экология производства. Химия и нефтехимия. – 2008. - №3 (13). – С. 13-15.
9. Котлик С.И. и др. Бетонная смесь. Авт. св. СССР, № 1560517, Бюл. № 16, 30.04. 90
10. Технология переработки природного газа и конденсата. Справочник. Том 1. – М., Недра, 2002. – 560 с.

RECYCLING GAS CONDENSATE AT RECEPTION THE SURFACE-ACTIVE ADDITIVE IN CEMENT-CONCRETE COMPOSITIONS

© 2010 G.N. Kurochkina

Institute of Physical-chemical and Biological Problems of Agrology of RAS, Pushchino

The surface-active additive - carboxylizes gas condensate - by copolymerization of gas condensate hydrocarbons and metacrylic acid at presence of initiator of polymerization - peroxides di-tretbutyl is received. It is shown, that the received modifying additive with a low acidity number can be used for regulation of physicomachanical properties of cement-concrete compositions, in particular, for increase the durability of concrete or the granular filler of concrete.

Key words: *gas condensate, carboxylic groups, cement, concrete, durability*