

УДК 665.775

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДОРОЖНОГО БИТУМА С УВЕЛИЧЕНИЕМ ЕГО КИСЛОТНОСТИ

*И.М. ХУДОВИЧ, канд. техн. наук, доц. С.М. ТКАЧЁВ
(Полоцкий государственный университет)*

Исследовано влияние органических кислот на свойства дорожного битума. Выявлено, что степень дисперсности, динамическая вязкость и дуктильность изменяются экстремально в зависимости от концентрации введённых органических кислот. Предложено теоретическое объяснение процессам, протекающим в битуме, с ростом концентрации кислых компонентов.

Битумы с точки зрения физико-химической механики являются нефтяными дисперсными системами (НДС), представляющими собой распределённые в вязкой дисперсионной среде (преимущественно высокомолекулярных углеводородах) сложные структурные единицы (ССЕ), которые в значительной степени состоят из асфальтено-смолистых комплексов [1]. Они могут находиться в дисперсионной среде в свободнодисперсном (золь), связнодисперсном (гель) и промежуточном (золь-гель) состояниях. От строения, характера взаимодействия, размера и концентрации ССЕ, а также от состава дисперсионной среды и всей дисперсной системы в целом во многом зависят свойства битумов.

Битумы, полученные из различных нефтей, отличаются по количеству входящих в их состав веществ кислой природы, о чём говорит их разная кислотность. Кроме того, на последний показатель оказывает влияние и технология получения битумов.

В настоящее время основное количество выпускаемых битумов производится по окислительной технологии путём окисления кислородом воздуха нефтяных остатков различной природы. В результате чего в них происходит образование помимо асфальтенов и смол ещё и разнообразных соединений нейтрального и кислого характера, в том числе и нефтяных кислот [2]. Последние являются смесью органических кислот различной молекулярной массы, содержащих в молекуле алифатические, циклоалкановые и ареновые радикалы. И если зависимость свойств битума от количества и соотношения асфальтенов, смол и масел уже в определённой мере изучены и продолжают изучаться, то влияние компонентов кислого характера и, как следствие, кислотности битума в целом целенаправленно практически не рассматривалось. В то же время некоторые исследователи отмечают значительное снижение поверхностной активности некоторых НДС, в частности высокосмолистых нефтей, после удаления из них кислых компонентов (кислот, фенолов) [3]. Другие исследования показывают непосредственное участие сильнополярных компонентов типа нефтяных кислот в образовании ССЕ битума [4].

В связи с этим был проведён ряд экспериментов, направленных на изучение влияния органических кислот на свойства битума: температуру размягчения по методу кольца и шара (КиШ), пенетрацию, дуктильность (растяжимость), динамическую вязкость и дисперсность. Все свойства как исходного битума, так и приготовленных смесей анализировались с использованием действующих в настоящий момент в Республике Беларусь ГОСТов. Размеры частиц дисперсной фазы определялись фотоэлектроколориметрическим методом на приборе ФЭК-56 на двух длинах волн 540 и 597 нм по методике, описанной в работе [6]. Данный метод является в большей степени качественным и позволяет оценить только эффективное среднее значение диаметра монодисперсной системы, рассеивающей свет, так же как и исследуемая полидисперсная система. Динамическая вязкость определялась при помощи консисометра Гепплера [5].

В качестве исходного материала использовались дорожные битумы марки БНД 90/130, полученные на Новополоцком и Мозырском НПЗ, а также органические кислоты, характеристика которых представлена в табл. 1.

Таблица 1

Физические свойства кислот

Название кислоты	Формула	$t_{пл.}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип.}, ^\circ\text{C}$
Пальмитиновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	63	348,50
Стеариновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	70	371,94

Смеси приготавливались в реакторе с мешалкой при температуре 155 - 165 °С в концентрационной области 0,25 - 4,0 % масс. кислоты на исследуемый битум. Во всей области концентраций наблюдалась хорошая совместимость добавок с битумом.

Обобщённые результаты исследований влияния кислотных добавок на физико-химические свойства битума представлены графически на рис. 1-6.



Рис. 1. Зависимость температуры размягчения битума T_p (°C) от концентрации кислотной добавки: 1 - стеариновой кислоты; 2 - пальмитиновой кислоты

Как видно из рис. 1 добавка стеариновой или пальмитиновой кислот (температуры плавления которых превышают температуры размягчения исходного битума ($T_{\text{разм}} = 43 - 45$ °C) приводит к уменьшению температуры размягчения смеси пропорционально количеству кислотной добавки в изученной области концентраций. Похожий характер носит и кривая изменения вязкости битума (рис. 2).

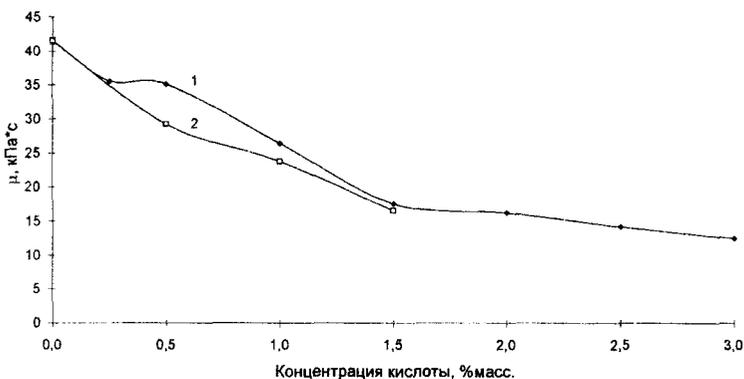


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости битума ($T = 30$ °C) от концентрации кислотной добавки: 1 - стеариновой кислоты; 2 - пальмитиновой кислоты

Так, вязкость битума с добавкой 1,5 % масс, стеариновой кислоты практически в два раза ниже вязкости исходного битума, однако дальнейшее увеличение её концентрации оказывает уже менее значительное влияние. Например, разница в вязкости образцов с содержанием 1,5 и 4 % масс, стеариновой кислоты составляет всего 30 % отн. Необходимо отметить и наличие относительно ровной площадки на кривой изменения вязкости в диапазоне концентраций добавки стеариновой кислоты 0,25 - 0,5 % масс.

Но наибольший интерес вызывает изменение дуктильности битума (рис. 3), которое носит явный полиэкстремальный характер.

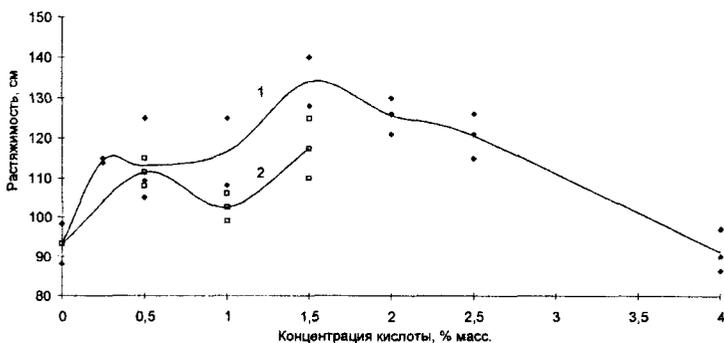


Рис. 3. Зависимость дуктильности битума (при 25 °C) от концентрации кислотной добавки: 1 - стеариновой кислоты; 2 - пальмитиновой кислоты

Результаты исследований размеров частиц НДС, представленные на рис. 4, позволяют предложить объяснение некоторым процессам, протекающим в битуме с увеличением содержания в нём органических кислот. Из рисунка видно, что изменение диаметра дисперсных частиц с увеличением концентрации кислотной добавки имеет сложный характер.

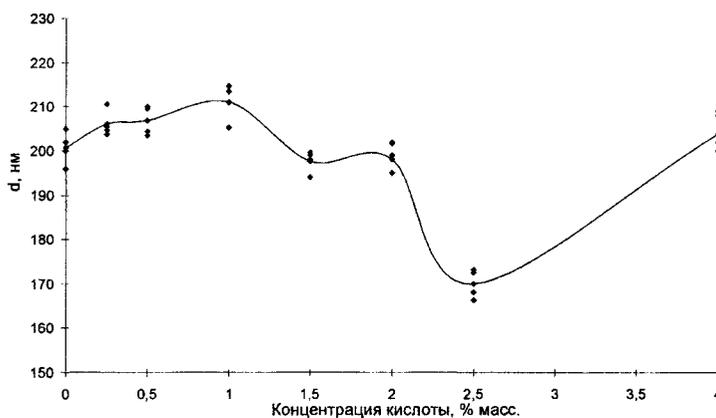


Рис. 4. Зависимость среднего диаметра дисперсных частиц битума от концентрации кислотной добавки (стеариновой кислоты)

По-видимому, это можно объяснить тем, что на первой стадии в концентрационной области 0,1 % масс. в соответствии с правилом выравнивания полярности Ребиндера [1], идет «насыщение» адсорбционно-сольватных слоёв дисперсных частиц молекулами кислот, сопровождающееся небольшим увеличением среднего диаметра ССЕ и частичным вытеснением в дисперсионную среду высоковязких компонентов. Но вследствие этого должно было происходить увеличение вязкости НДС, что не наблюдалось. Напротив, вязкость системы при этом значительно падает. Это может быть объяснено тем, что увеличение концентрации полярных компонентов в адсорбционно-сольватных слоях ССЕ вызывает перестроение кластероподобных структур битума. В результате происходит более плотная упаковка самих кластеров и, как следствие, высвобождение части иммобилизованной в межкластерном пространстве дисперсионной среды. О высвобождении некоторой части дисперсионной среды говорит и существенное увеличение пенетрации битума (рис. 5). Это приводит к увеличению количества свободной дисперсионной среды битума и соответственно к снижению его вязкости, при этом относительно ровная площадка на кривой изменения вязкости в диапазоне концентраций добавки 0,25 - 0,5 % масс., вероятно, и свидетельствует о вытеснении части высоковязких компонентов из адсорбционно-сольватных слоёв ССЕ.

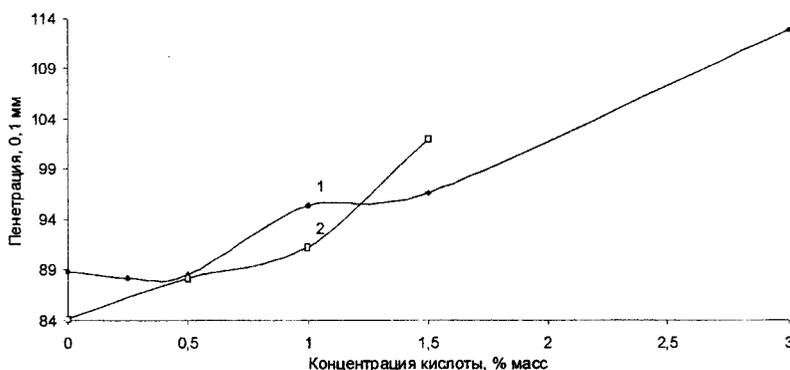


Рис. 5. Зависимость пенетрации битума (при 25 °С) от концентрации кислотной добавки: 1 - стеариновой кислоты; 2 - пальмитиновой кислоты

Дальнейшее увеличение концентрации кислоты до 1,5 % вызывает частичное диспергирование асфальтосмолистых комплексов исходного битума. Вследствие этого средний диаметр их дисперсных частиц уменьшается, а суммарная площадь межфазной поверхности и, как результат, поверхностная энергия увеличиваются. Для её компенсации из дисперсионной среды в сольватные слои переходит определённое количество относительно высоковязких ароматических углеводородов. Такое перераспределение углево-

дородов, протекающее одновременно с процессами по переформированию кластерной структуры битумов, вызывает дальнейшее существенное снижение вязкости и увеличение пенетрации НДС в целом. В области 1,5-2 % масс. стеариновой кислоты изменение степени дисперсности битума практически не происходит, но дальнейшее увеличение концентрации до 2,5 % приводит к наиболее значительному уменьшению среднего размера дисперсных частиц. Тем не менее, вязкость системы в этом диапазоне концентраций практически не изменяется. Из этого можно заключить, что в диапазоне концентраций 1,5 - 2 % масс. кислоты в битуме дисперсные частицы НДС асфальтено-смолистого основания обладают наименьшими размерами, дальнейшее диспергирование которых затруднительно осуществить в условиях простого смешения. При этом высокая полярность дисперсионной среды, насыщенной к этому моменту органическими кислотами, по-видимому, вызывает формирование разветвленных кластерных структур, в большей степени структурирующих НДС, и тем самым компенсирующих разбавление системы, о чём говорит практически ровная площадка на кривой динамической вязкости в области концентраций 1,5-2 %. Минимум на кривой дисперсности в области 2,5 % и затем постепенное увеличение размеров дисперсных частиц при дальнейшей добавке кислоты, по-видимому, является следствием формирования и роста (в перенасыщенной органическими кислотами дисперсионной среде) новых дисперсных частиц кислотного типа. Об этом косвенно свидетельствует и уменьшение растяжимости битума в этой области концентраций (см. рис. 3). Формирование дисперсных частиц стеариновой кислоты в диапазоне концентраций 2,5 - 4 % масс. подтверждается и другими исследованиями, проводимыми на кафедре химической технологии топлива и углеродных материалов Полоцкого государственного университета, в частности анализом (при увеличении 200 - 500 крат) микро рельефа поверхности образцов битума сформированного методом термомодеформационного травления.

Совокупность вышеназванных процессов, вероятно, определяет сложный характер влияния различной концентрации органических кислот на растяжимость битума. Как видно из результатов исследований (см. рис. 3), растяжимость битума при 25 °С при введении в него кислот изменяется полиэкстремально. Причём наиболее резко она возрастает при добавке ориентировочно 0,25, 1,5 - 2 % масс. кислоты. Это и указывает на различный характер процессов, протекающих в битуме.

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

1. Все полученные результаты свидетельствуют о том, что при введении в битум добавок органических кислот происходит существенное изменение его свойств.
2. Это является следствием переформирования кластерной структуры битумов и изменения размеров его дисперсных частиц, о чём свидетельствуют полиэкстремальная зависимость растяжимости битума от содержания кислотной добавки (см. рис. 3), а также вязкости и дисперсности битума (см. рис. 2 и 4).

Таким образом, результаты исследований подтверждают сложность процессов, протекающих в битуме при введении в него органических кислот. Это говорит о необходимости дальнейших, более глубоких и систематических исследований, направленных на выявление возможности регулирования свойств битумов, и особенно битумных материалов, путём изменения их уровня кислотности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сюняев З.И., Сюняев Р.З., Сафиева Р.З. Нефтяные дисперсные системы. - М.: Химия, 1990. - 226 с.
2. Гун Р.Б. Нефтяные битумы. - М.: Химия, 1973. - 432 с.
3. Ершов В.А., Четвёркина В.Н., Жильцов Н.И., Пономарёва Г.И. Поверхностная активность малосернистых и высокосмолистых нефтей // Нефтепромысловое дело. - 1981. - № 6. - С. 58 - 60.
4. Хайрудинов И.Р., Унгер Ф.Г., Сюняев З.И. Оценка компонентного состава сложных структурных единиц нефтяных дисперсных систем // Химия и технология топлив и масел. - 1987. - № 6. - С. 36-38.
5. Ткачѳв С.М., Хорошко С.И., Али Халид А.М. Физико-химические и реологические свойства тяжѳлого гудрона // Весцѳ Нацыянальнай акадѳмѳ навук Беларусѳ. Серыя хѳмичных навук. - 2001. - № 4. - С. 97-100.
6. Гилязетдинов Л.П., Аль-Джмаа. Определение параметров тѳмных частиц дисперсной фазы в нефтяных системах // Химия и технология топлив и масел. - 1994. - № 3. - С. 27 - 29.