

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 665.775

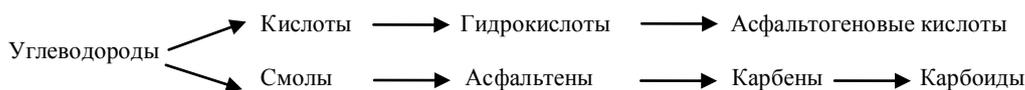
ПОЛУЧЕНИЕ БИТУМОВ С УЛУЧШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ

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

Исследованы физико-химические свойства компаундированных битумов, получаемых из остаточных и окисленных компонентов. Выявлено, что в зависимости от концентрации базовых компонентов температура размягчения и пенетрация изменяются нелинейно, а дисперсность, растяжимость (дуктильность) и кислотность дисперсионной среды – экстремально. Предложено теоретическое обоснование процессов, протекающих при смешивании остаточных и окисленных компонентов. Обнаружено, что кислотность компонентов является значимым фактором воздействия на процессы структурообразования в битумных смесях.

Введение. Битум – чрезвычайно сложный материал, включающий большое число разнообразных химических соединений различной молекулярной массы и полярности, что прежде всего обусловлено отличием составов исходного сырья и технологий его получения.

В настоящее время основное количество выпускаемых битумов производится по окислительной технологии путём окисления нефтяных остатков различной природы кислородом воздуха. В результате чего в них протекают превращения в основном по двум направлениям [1]:



В зависимости от состава сырья и режима окисления содержание групп компонентов может сильно отличаться. Тем не менее все они присутствуют в битуме и участвуют в образовании в нем сложной коллоидно-дисперсной структуры, отвечающей за его эксплуатационные свойства. По сформировавшимся представлениям, основой дисперсной структуры битумов являются асфальтены стабилизированные смолами, распределенные в масляной среде [2, 3]. При этом дисперсные частицы могут находиться как в свободнодисперсном (золь), так и в связнодисперсном состоянии (гель). В состоянии гель дисперсные частицы связаны друг с другом в единый сплошной каркас с иммобилизованной дисперсионной средой [2, 4], а в состоянии золь они не взаимодействуют друг с другом и хаотически расположены в сплошной дисперсионной среде. Кроме этого, для битумов характерно и промежуточное состояние – «золь – гель», которое, по мнению целого ряда исследователей, является наиболее желательным для дорожных битумов [1]. В последнее время получают распространение взгляды на дисперсную систему битумов с позиции фрактальной теории, согласно которым молекулы, дисперсные частицы и их ассоциаты в объёме материала образуют при взаимодействии между собой фрактальные кластеры [5].

Возрастающие с каждым годом нагрузки на дорожные покрытия, связанные с увеличением количества транспортных средств и их давлением на ось, особенности климата Республики Беларусь, отличающегося существенными колебаниями температур и большим количеством осадков, начинают предъявлять повышенные требования к битумам как вяжущему в асфальтобетонных смесях, использующихся в дорожном строительстве. Данные требования, в частности увеличение интервала пластичности (разность между температурой размягчения, характеризующей теплостойкость битума, и температурой хрупкости, связанной с его морозостойкостью), растяжимости при заданном уровне пенетрации в силу ограничений, которые накладывает режим окисления на состав и физико-химические свойства битумов, не всегда возможно выполнить классической технологией производства битумов. Кроме того, модернизация вакуумных колонн Белорусских НПЗ, позволившая получать дополнительный выход вакуумного газойля, привела к утяжелению гудрона – основного сырья битумных установок. Увеличение глубины отбора дистиллятных фракций вызывает частые колебания состава и физико-химических свойств сырья, поступающего на битумные установки, что затрудняет их работу, при этом часто получение битумов не только улучшенного, но и стандартного качества становится невозможным.

Всё более популярной альтернативой классического окислительного производства товарного битума становится технология, предусматривающая компаундирование перекисленного и неокисленного (тяжёлого гудрона) компонентов. В полном смысле компаундирование (или смешивание) – это процесс вторичной переработки нефтяных остатков, битумов различных марок и модификаторов структуры. В процессе компаундирования смешиванию могут подвергаться как окисленные и не окисленные остатки, так

и несколько окисленных до различной степени компонентов. В ряде случаев это позволяет не только улучшить качество битумов, но и дает возможность добиться получения образцов с уникальными свойствами, иначе достигаемыми только при модификации битума полимерными материалами (например, с интервалом пластичности до 100 °С, при пенетрации при 25 °С выше 100×0,1 мм [6]). Внедрение технологии производства битумов компаундированием позволяет решить проблему утяжеления сырья окислительных установок и одновременно уменьшить расход направляемого на окисление воздуха, выбросы загрязняющих атмосферу веществ, и в целом повысить экономическую эффективность битумного производства [7].

В то же время широкое распространение данной технологии сдерживается отсутствием достаточно точных и полных математических моделей, позволяющих предсказывать свойства получаемых компаундов. Взгляд, основанный на аддитивности свойств, высказываемый рядом специалистов [1], часто на практике не находит подтверждения. Разработанные для таких свойств, как температура размягчения и пенетрация (характеризует степень твердости), линейные регрессионные модели [8, 9] имеют практическое значение только в узком диапазоне концентраций сырья определенного типа. При расширении границ этого диапазона либо изменении типа сырьевых компонентов их предсказательная способность резко снижается (коэффициентов детерминации регрессионных моделей $r^2 = 0,82...0,92$ [8]), что свидетельствует о недостаточном количестве значимых факторов, включённых в состав уравнений. Всё это приводит к распространению эмпирического подхода к компаундированию, связанному с постоянным подбором рецептур на основании комплексных лабораторных исследований. В результате снижается гибкость и усложняется планирование производства.

Вышесказанное определило направление исследований, выполненных в рамках данной работы, а именно, выявление характера изменения свойств компаундов при смешении перекисленного и неокисленного компонента, протекающих при этом процессов и факторов на них воздействующих, с целью последующей разработки математического описания процесса.

Методика проведения работы. Исходным материалом при компаундировании являлись битум марки БН 90/10 и тяжёлый гудрон установки ВТ-1 ОАО «Нафтан», характеристики которых представлены в таблице. Структурно-групповой состав сырья оценивался по методике ВНИИ НП. Остальные свойства определялись в соответствии с действующими стандартными методиками.

Физико-химические свойства и групповой состав сырья

Показатель	Единица измерения	Тяжёлый гудрон	Битум БН 90/10
Температура размягчения по КиШ	°С	34	97
Пенетрация при 25 °С	0,1 мм	386	13
Пенетрация при 0 °С	0,1 мм	95	12
Растяжимость при 25 °С	см	75	4
Углеводородный состав:			
- масла	% мас.	55,1	65,8
- смолы		33,9	6,9
- асфальтены		11	27,3
Кислотное число	мг КОН/г	0,05	0,15

Предварительные эксперименты, направленные на изучение влияния продолжительности перемешивания на параметры частиц дисперсной фазы компаундированных битумов, показали, что при продолжительности перемешивания более 30 мин наступает стабилизация системы. При этом параметры частиц дисперсной фазы компаундированного битума принимают промежуточное значение относительно параметров частиц дисперсной фазы исходных компонентов. Данное явление характерно для всех изученных образцов. Исходя из этого образцы компаундированного битума готовились в металлической посуде при температуре нагрева 155...160 °С и механическом перемешивании продолжительностью 30 мин. Концентрация компонентов в смеси изменялась с шагом в 10 % масс. В отдельном случае были приготовлены промежуточные смеси для уточнения характера зависимостей.

Параметры частиц дисперсной фазы определялись турбодиметрическим методом на приборе ФЭК-56 путём определения оптических свойств растворов образцов при двух длинах волн 540 и 597 нм с последующей их обработкой по методике, описанной в работе [10].

Анализ микрорельефа поверхности битума осуществлялся при помощи атомно-силового микроскопа NT-206 и программы SurfaceXplorer фирмы ОДО «Микротестмашины» (Беларусь). Подготовка поверхности битума к анализу проводилась способом термомеханического травления (при 180 °С и 30-минутной выдержке), описанным в работе [11].

Результаты экспериментов. Обобщённые результаты исследований основных свойств компаундированных битумов представлены на рисунке 1. Из графиков видно, что растяжимость компаундов изменяется экстремально, а изменение температуры размягчения и пенетрации с увеличением concentra-

ции гудрона носит явно нелинейный характер. Особый интерес вызывает тот факт, что растяжимость образцов с содержанием неокисленного компонента в диапазоне 50...70 % практически одинакова, при этом и на графиках изменения пенетрации, и температуры размягчения заметно выравнивание значений в том же концентрационном диапазоне.

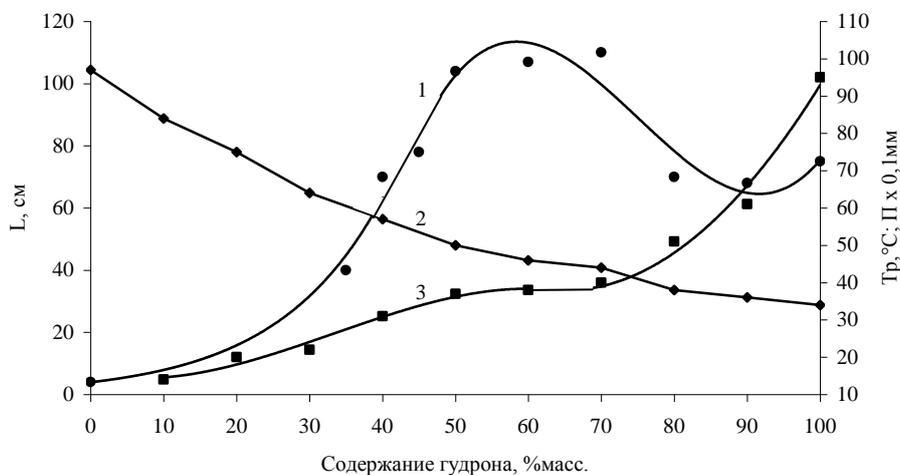


Рис. 1. Изменение свойств компаундированных битумов в зависимости от содержания неокисленного компонента:
1 – растяжимость (L , см); 2 – температура размягчения по КиШ (T_r , °С);
3 – пенетрация при 0 °С (P , $\times 0,1$ мм)

Для образца с концентрацией 50 % масс. гудрона, температура размягчения которого в наибольшей степени отклоняется от величины получаемой по правилу адитивности, был проведён анализ коллоидной стабильности. С этой целью использовался модифицированный метод, разработанный для оценки склонности к расслоению полимер-битумных композиций [12] как наиболее близкого по сути происходящих явлений. В результате было установлено, что разность в значениях температуры размягчения верхних и нижних слоёв битума после термостатирования в течении 24 ч без доступа воздуха при температуре 120 °С ниже погрешности метода её определения. Это говорит о высокой стабильности системы, а высказанное в работе [1] предположение о том, что отклонение в адитивности изменения температуры размягчения вызывается неполным совмещением компонентов не находит в данном случае своего подтверждения.

Результаты исследований динамики изменения кислотности дисперсионной среды, представленные на рисунке 2, позволяют предложить объяснение некоторым процессам, протекающим в компаунде с увеличением содержания в нём неокисленного компонента.

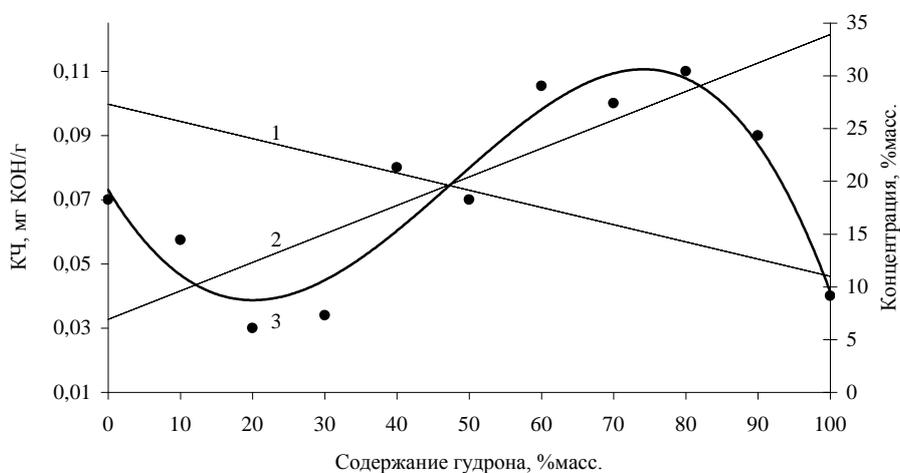


Рис. 2. Изменение кислотности и группового состава компаундированного битума в зависимости от содержания в нём неокисленного компонента:
1 – концентрация асфальтенов; 2 – концентрация смол; 3 – кислотное число дисперсионной среды (КЧ, мг КОН/г)

Полиэкстремальный характер изменения кислотности дисперсионной среды свидетельствует о протекании процессов перераспределения компонентов между фазами. Так, при введении первых добавок гудрона, общая кислотность которого ниже кислотности переокисленного компонента (см. таблицу), по-видимому, происходит простое разжижение системы. Дальнейшее увеличение концентрации гудрона приводит к увеличению соотношения смолы/асфальтены в рассматриваемых образцах, что в свою очередь сопровождается вытеснением кислых компонентов во внешние адсорбционно-сольватные слои дисперсных частиц и в дисперсионную среду. Это приводит к увеличению взаимодействия частиц дисперсной фазы по лиофобным участкам и через кислотные мостики. Данный процесс должен сопровождаться ростом когезионных сил и растяжимости, последнее нашло своё подтверждение в результатах эксперимента. Однако при концентрации гудрона около 70 % полярность дисперсионной среды и соотношение смолы/асфальтены, по всей вероятности, достигает критических величин вызывающих диспергирование структурных единиц. Это подтверждается результатами исследований параметров частиц дисперсной фазы и микрорельефа поверхности изученных образцов, которые представлены на рисунках 3 и 4.

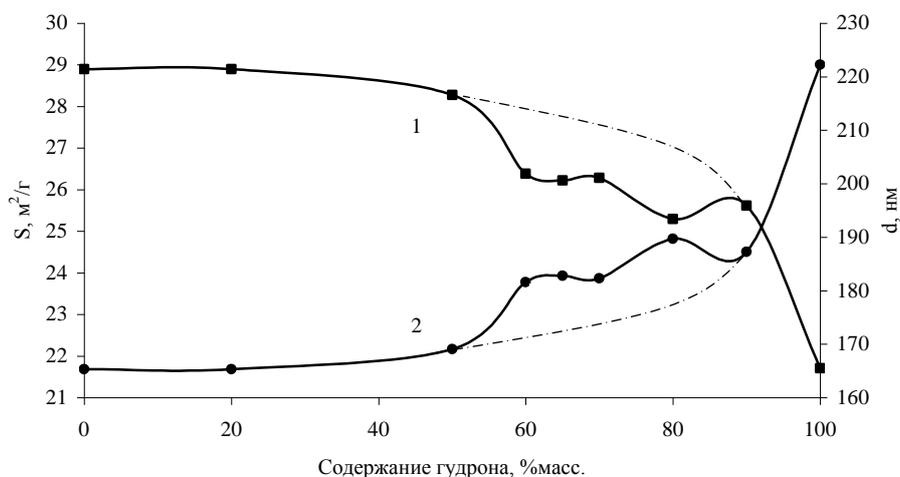


Рис. 3. Изменение параметров частиц дисперсной фазы компаундированного битума в зависимости от содержания в нём неокисленного компонента:

1 – средний диаметр частиц (d, нм); 2 – удельная поверхность частиц (S, м²/г)

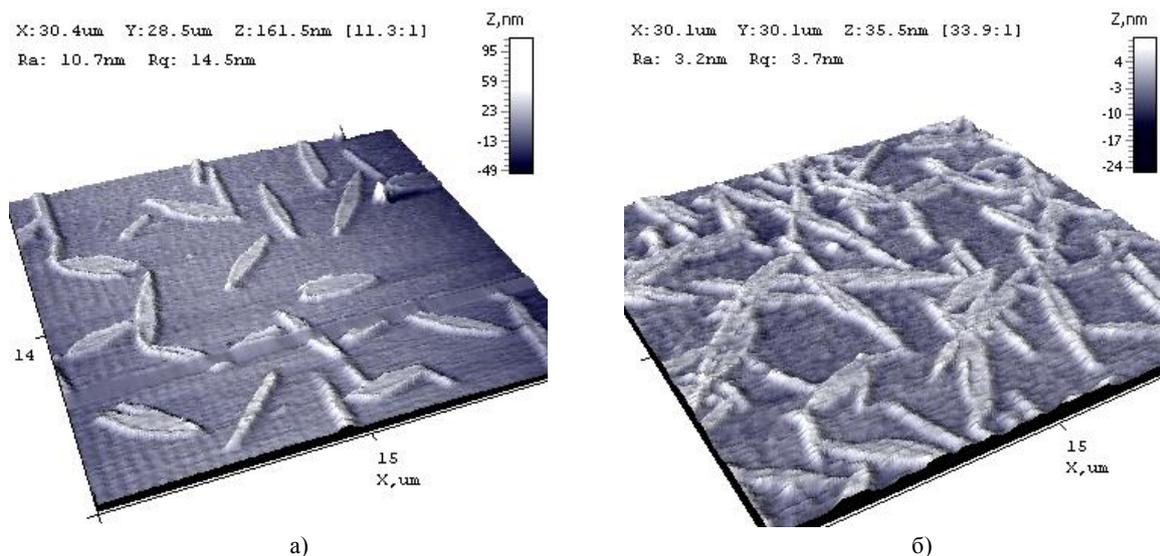


Рис. 4. Изображения микрорельефа поверхности компаундированных битумов: а – содержание гудрона в компаунде 30 % масс; б – содержание гудрона в компаунде 70 % масс.

Здесь следует отметить, что используемый метод определения параметров дисперсных частиц является в большей степени качественным и позволяет оценить только эффективное среднее значение диаметра монодисперсной системы, рассеивающей свет, так же как и исследуемая полидисперсная система.

Кроме того, так как определение параметров частиц дисперсной фазы проводится в растворе при одинаковом коэффициенте разбавления образцов, данный метод одновременно характеризует склонность дисперсных частиц к взаимодействию друг с другом, т.е. ассоциации.

Рассматривая микрорельеф (рис. 4 а, б), характерный для образцов с содержанием 30 и 70 % масс. гудрона, как поверхностное проявление субдисперсных фрактальных образований (кластеров) можно заметить, что описанные выше эффекты диспергирования и увеличения межчастичного взаимодействия проявляются и на субуровне.

Вышесказанное хорошо согласуется с увеличением до максимальных значений растяжимости и замедлением изменения пенетрации и температуры размягчения в критической области, дальнейшим возрастанием пенетрации и снижением растяжимости, вызванным преобладающим диспергированием с одновременным перераспределением компонентов (снижение кислотности) при разбавлении системы.

Рассмотренные совокупности процессов предполагают значительное влияние кислотных компонентов и динамики их распределения между фазами битума на его свойства. Однако в силу того, что при компаундировании изменяется структурно-групповой состав битумов на основании только приведённых выше результатов, нельзя говорить о бесспорности такого предположения. В связи с этим были проведены дополнительные эксперименты, направленные на изучение влияния концентрации кислотных компонентов на свойства компаундированного битума. Для этого был приготовлен образец компаундированного битума с содержанием 45 % масс. гудрона, обладающий промежуточными свойствами. Различная его кислотность моделировалась добавкой стеариновой кислоты ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_2$, $t_{\text{пл}} = 70^\circ\text{C}$, $t_{\text{кат}} = 371,94^\circ\text{C}$) в диапазоне концентраций 0...3 % на массу битума. Результаты определения свойств модельных образцов представлены на рисунке 5.

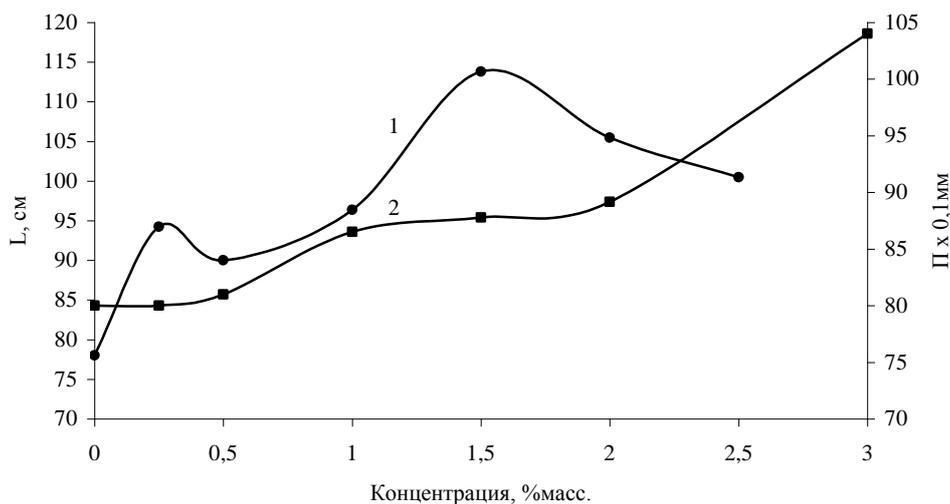


Рис. 5. Изменение свойств компаундированного битума с ростом концентрации стеариновой кислоты:
1 – растяжимость (L, см); 2 – пенетрация при 25 °С (П × 0,1 мм)

В целом результаты исследований подтвердили предположение о существенной роли, оказываемой кислотными компонентами на свойства битума. Как видно из графиков, прослеживается определённая схожесть в динамике изменения свойств битумов как при компаундировании (см. рис. 1), так и при модификации кислотной добавкой (рис. 5). И в том, и в другом случае при прохождении растяжимости через экстремум наблюдается снижение скорости изменения пенетрации. При этом в последнем случае наблюдается два экстремальных состояния системы. По нашему мнению, это вызвано явлениями, схожими с происходящим в процессе компаундирования при увеличении отношения смол к асфальтенам. Первоначальный рост полярности дисперсионной среды, вызванный кислотной добавкой, приводит к тому, что кислые компоненты битума преимущественно концентрируются в периферийных областях дисперсных частиц, вызывая увеличение сил взаимодействия между частицами. Однако дальнейшее увеличение концентрации монокарбоновых кислот в дисперсионной среде приводит к диспергированию структурных единиц, которому предшествует стадия компенсации поверхностного заряда. Последняя, которой соответствует концентрационный диапазон 0,5...1 % масс. добавки, по-видимому, обусловлена взаимодействием лиофобных участков структурных единиц и добавки через образование водородных связей, при этом заметно снижение растяжимости и рост пенетрации.

Заключение. На основании результатов проведенных исследований можно сделать вывод, что наиболее высокими эксплуатационными свойствами обладают битумы, полученные компаундированием 30...50 % масс. переокисленного образца (БН 90/10) с 50...70 % масс. тяжелого гудрона. Следует отметить, что высказанные нами предположения о характере процессов, протекающих в битуме, не бесспорны, однако достаточно удовлетворительно описывают результаты проведенных экспериментов. В то же время не вызывает сомнения, что вещества кислой природы оказывают значительное воздействие на свойства битумов, а следовательно кислотные числа базовых компонентов битумных смесей наряду с их структурно-групповым составом являются одним из значимых факторов, оказывающих влияние на свойства получаемых компаундов, что необходимо учитывать при разработке точного математического описания процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гун, Р.Б. Нефтяные битумы / Р.Б. Гун. – М.: Химия, 1973. – 432 с.
2. Сюняев, З.И. Нефтяные дисперсные системы / З.И. Сюняев, Р.З. Сюняев, Р.З. Сафиева. – М.: Химия, 1990. – 226 с.
3. Хайрудинов, И.Р. Оценка компонентного состава сложных структурных единиц нефтяных дисперсных систем / И.Р. Хайрудинов, Ф.Г. Унгер, З.И. Сюняев // Химия и технология топлив и масел. – 1987 – № 6 – С. 36 – 38.
4. Гуреев, А.А. Технология органических вяжущих материалов / А.А. Гуреев, Л.М. Гохман, Л.П. Гилязетдинов. – М.: МИНГ им. Губкина, 1986. – 126 с.
5. Бикбулатова, А.М. Этапы становления и развития отечественного производства нефтяного кокса: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 02.00.13, 07.00.10 / А.М. Бикбулатова. – Уфа: УГНТУ, 2002. – 22 с.
6. Глозман, Е.П. Свойства асфальтенов и битумов различного происхождения / Е.П. Глозман, Р.С. Ахметова // Химия и технология топлив и масел. – 1975. – № 2. – С. 22 – 24.
7. Кузьин, Ю.А. Битумные технологии и качество битумов / Ю.А. Кузьин, Э.Г. Теляшева, Г.Н. Викторова // Химия и технология топлив и масел. – 2006. – № 2. – С. 10 – 12.
8. Евдокимова, Н.Г. Получение дорожных битумов компаундированием переокисленных битумов с гудроном / Н.Г. Евдокимова, К.В. Кортянович, Б.С. Жирнов, Н.Р. Ханнанов // Нефтегазовое дело: электр. науч. журнал [Электронный ресурс]. – 2004. – Режим доступа: http://www.ogbus.ru/authors/Evdokimova/Evdokimova_1.pdf. – Дата доступа: 22.11.2008.
9. Исследование процесса компаундирования при получении дорожных битумов на битумной установке / А.А. Сайфуллина [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. – № 4 – 5. – С. 70 – 73.
10. Гилязетдинов, Л.П. Определение параметров темных частиц дисперсной фазы в нефтяных системах / Л.П. Гилязетдинов, М. Аль-Джомаа // Химия и технология топлив и масел. – 1994. – № 3. – С. 27 – 29.
11. Суховило, Н.П. Изучение надмолекулярной структуры дорожных битумов / Н.П. Суховило, С.М. Ткачев, Н.В. Ощепкова // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. Фундаментальные науки. – 2004. – № 4. – С. 62 – 69.
12. Whiteoak, D. The Shell Bitumen Handbook / D. Whiteoak. – Shell Bitumen UK, 1991.

Поступила 26.11.2008