

МЕТОДЫ УЛУЧШЕНИЯ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ БИТУМОВ К МИНЕРАЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ

© Н. А. Страхова¹, П. С. Цамаева², А. А. Эльмурзаев²

¹Государственный морской университет имени адмирала Ф. Ф. Ушакова,
Новороссийск, Россия

²ГГНТУ им. акад. М. Д. Миллионщикова, Грозный, Россия

Статья посвящена анализу и изучению различных способов получения нефтяных битумов и улучшения адгезионных свойств в различных минеральных материалах. На примере Астраханского газоперерабатывающего завода показана эффективность добавления присадок – азот-, серосодержащих веществ, элементарной серы и др. для улучшения адгезионных свойств битумов к минеральным материалам. Проведен анализ воздействия перепада температур в летнее и зимнее время на вяжущие свойства битумов. Рассмотрен способ предварительной отгонки летучих компонентов из нефтей, что приводит к уменьшению содержания парафинафеновых углеводородов и улучшению качества получаемых битумов. В статье также приведены результаты экспериментальных исследований влияния окисления кислородом воздуха, повышения температуры процесса на пластичность битумов. Эффективность окисления битумов зависит от величины поверхности контакта между жидкой и газовой фазой. Ускорение процесса окисления достигается в 6-7 раз при хорошем перемешивании реагирующих фаз.

Ключевые слова: нефтяные битумы, адгезионные свойства, окисление, пластичность, углеводороды.

Битумы, получаемые из тяжелых нефтяных остатков, являются основной составляющей практически всех композиционных материалов. Битумы применяются в качестве связующего материала в композиционных материалах. Взаимодействие битума с поверхностью минеральных материалов посредством адгезии составляет основу процесса производства битумов дорожных марок. При получении битумов основой успешного производства является наличие структурных связей между вяжущими элементами композиционных материалов. В основе этих связей лежат процессы как физические, так и физико-химические. Контактующая поверхность на границе раздела фаз вяжущих элементов играет основную роль в создании межмолекулярных связей между композиционными материалами. Интервал физико-химического взаимодействия между этими поверхностями и последующие механические превращения формируют эксплуатационные свойства битумов [1]. Композиционные материалы – основа производства

качественного битума. Наличие поверхности раздела фаз между поверхностно-активными веществами и композиционными материалами, с точки зрения термодинамики, ведет к образованию открытой неравновесной системы. В таких системах необходима четкая граница раздела фаз. Активность реагирующих веществ через поверхность раздела также имеет четкую структуру разделения между фазами. Движущей силой процесса производства битумов, основывающейся на взаимодействии фаз, переходов между разного рода фазами, химического преобразования жидкой фазы в материалах с минеральной составляющей является неравномерность концентрации ионов на противоположных сторонах водонепроницаемой мембраны.

Известно, что разность полярностей вяжущего с поверхностью минеральных материалов является основой эффективного сцепления битумов. Прочность адгезионной связи между минеральным материалом и вяжущими органического происхождения можно достичь

только при наличии между ними достаточно-го уровня электростатических взаимодействий разной полярности.

На основе электростатической теории адгезию можно объяснить образованием двойного электрического слоя на поверхности раздела битума и твёрдого минерального материала. Если рассматривать асфальтобетонное покрытие, то битум в нем присутствует в виде тонкой пленки. Свойства битума в этом тонком слое отличаются от основных свойств в массе битума. Битум в тонком слое асфальтобетонного покрытия выступает как абсорбент в связи с минеральным материалом. Свойства этого тонкого слоя зависят от структуры поверхности материалов в асфальтобетоне, химического состава взаимодействующих веществ, свойств самого битума. Свойства вяжущих компонентов битума зависят от свойств модифицирующих веществ и от полярности компонентов. Известно, что взаимодействие между битумом и минеральным материалом может быть улучшено посредством добавления небольших количеств адгезионных добавок [2].

Потребителями битумов в основном, как в нашей стране, так и в других странах, являются строительство дорог и промышленное и гражданское строительство. Предприятия по строительству дорожных покрытий забирают до 80% от общего объема производства битумов. В плане производства битумов Россия занимает лидирующие позиции во всей мировой промышленности.

К качеству дорожных битумов предъявляют определенные требования:

- необходимо наличие в комплексе структурных и механических свойств в широком диапазоне рабочих температур, когезию нужной величины, устойчивость к высоким температурам и способность сохранять форму при низких температурах;
- необходима высокая степень сцепления с поверхностью различных материалов;
- способность сохранять свойства при длительной эксплуатации.

Переработка нефти связана с большими ресурсами остаточных компонентов нефти. Наряду с этим известно, что переработка вы-

сокосмолистых нефтей связана с проблемами транспортирования и переработки. В связи с этим, проблема совершенствования имеющихся технологий переработки тяжелого нефтяного сырья с получением качественного дорожного битума, а также разработкой новых процессов, остаются актуальными.

Отличительной особенностью битумного производства отрицательного плана в России является низкое качество, по сравнению с мировыми аналогами, и только сезонное потребление. Факторами низкого качества считаются содержание парафиновых углеводородов, которые обуславливают снижение пластичности битумов, низкая долговечность, быстрое старение при интенсивной эксплуатации дорожного покрытия и другие важнейшие эксплуатационные характеристики.

Необходимость производства высококачественных битумов дорожных марок, а также битумов другого технологического назначения, не снижается даже при нынешних мощностях производства битумов в нашей стране. Развитие нефтехимической и других отраслей промышленности, задействованных прямо либо косвенно в производстве битумов, а также составляющих компонентный состав битумов не решает проблемы поиска новых решений и технологий, которые способствовали бы расширению производственной сырьевой, а также материальной базы минеральных источников. Применение в качестве минеральной сырьевой базы парафинистых и высокопарафинистых нефтяных остатков решает проблему поиска качественного сырья. Однако возникает другая проблема – поиск методов извлечения смолистых веществ.

Из исследований ученых известен метод извлечения смолистых веществ из тяжелых нефтяных остатков, а точнее – выпадения в осадок смол. Сущность такого метода заключается в том, что остаточные продукты переработки нефти окисляют кислородом воздуха в определенном промежутке времени. Опыты показывают, что в результате окислительного процесса, протекающего при температуре от 220 до 300°C, вязкость нефтепродукта повышается за счет протекания таких химических процессов, как дегидрирование, поликонден-

сация, а также других процессов, остаточных продуктов переработки нефтей.

Реконструкция технологического оборудования, в котором проводятся процессы окисления, усовершенствование процессов волнового воздействия, физическое воздействие, влекущие за собой механические преобразования, и прочие методы применяются для улучшения и ускорения процессов получения качественных битумов.

Эффективность производства напрямую связана с экономической составляющей и является основной целью промышленного производства. Эффективность процесса производства битумов достигается за счет применения как современных технологий, так и модернизации оборудования, предварительного смешивания сырья и добавок, при условии стабильности сырья с низким содержанием парафиновых углеводородов, улучшением качества битумов добавлением модификаторов [3].

Из статистических данных минавтодора известно, что протяженность российских дорог составляет более 350 тысяч километров. Чаще всего эксплуатация автомобильных дорог происходит в сложных климатических условиях в разных регионах из-за больших температурных перепадов в зимнее и летнее время. Неуклонное повышение требований к

качеству битумов, к их эксплуатационным характеристикам заставляет ученых заниматься поиском новых решений в этой области. В развитых странах для улучшения пластичности битума при различных температурах, увеличения стойкости к влиянию агрессивных сред, придания эластичности битуму акцентируют внимание на использовании модифицирования битумов синтетическими материалами на основе полимеров. Использование модификаторов, в свою очередь, приводит к увеличению стоимости такого рода битумов. Производители реализуют битум, полученный с использованием модификаторов, в несколько раз дороже, чем битум, произведенный стандартными способами.

Для повышения качества битумов в плане вяжущих свойств, а также повышения стойкости к скачкам температур используют присадки различного компонентного состава. В качестве такого рода присадок используются азотсодержащие, серосодержащие вещества, элементарную серу и др.

В экспериментальной части в качестве сырья для получения битумов использовались прямогонные мазуты и гудроны нефтей месторождений Чеченской Республики, а также газоконденсатный мазут и гудрон Астраханского газоперерабатывающего завода (АГПЗ), отличающиеся как высоким содержанием серы (до

Таблица 1.
Физико-химические свойства мазута Астраханского ГПЗ

Таблица 1

Физико-химические свойства мазута Астраханского ГПЗ

Плотность	Величина показателя
Плотность при 20 °С, кг/м ³	935,0
Вязкость условная, ВУ, при 80°С	10,0
Температура, °С	
Вспышки в открытом тигле	110,0
Вспышки в закрытом тигле	90,0
застывания	31,0
Содержание, масс %	
Серы	3,18
Воды	отс.
Водорастворимых кислот и щелочей	отс.
Зольность, %	0,10
Коксуемость, %	0,8
Йодное число, гJ ₂ /100г	0,74

Таблица 2.

Физико-химические свойства гудрона Астраханского ГПЗ

Таблица 2

Физико-химические свойства гудрона Астраханского ГПЗ	
Плотность	Величина показателя
Плотность при 20 °С, кг/м ³	956,0
Вязкость при 60 °С, мм ² /с	46,5
Температура вспышки °С	156,0
Температура застывания °С	-3,0
Групповой химический состав, % масс	
парафино-нафтеновые углеводороды	28,5
ароматические углеводороды	34,2
сумма масел	62,7
смолы	31,4
асфальтены	5,9
сумма САВ	37,3

3% масс), так и высоким содержанием парафинов (до 18% масс) [3].

Физико-химическая характеристика мазутов и гудронов приведена соответственно в таблицах 1 и 2.

Если рассматривать процесс производства битумов с химической точки зрения, то они представляют собой сложную смесь органических соединений, в составе которых присутствуют углерод, водород, кислород, сера, азот и множество других металлов.

Сырьем для получения битумов любой консистенции являются остатки процессов первичной и вторичной переработки нефти и вторичного сырья. К продуктам вторичной переработки нефтяного сырья относятся отходы производства масел, крекинг-остатки и др.

Производство битумов практически во всех случаях проходит по одной и той же технологии: остатки переработки нефти подвергаются воздействию высоких температур, после предварительного окисления кислородом воздуха воздействием на остаточные фракции нефти (мазут, гудрон, полугудрон и др.) высокой температуры, кислорода воздуха, различных растворителей. Протекающие реакции формируют химический состав и последующую структуру битума.

Получение битумов дорожных марок, а также применяемых в строительстве в качестве кровельного материала, производят в основном тремя технологическими процессами. Эти

процессы могут сочетаться друг с другом или проводиться независимо. Эти процессы связаны в первом случае с концентрацией тяжелых нефтяных остатков при вакуумной перегонке. Процесс проводится пропуском инертного газа или водяного пара через объем сырья. Такого рода битумы называют остаточными. Следующий процесс связан с окислением кислородом воздуха тяжелых остатков нефтей. Температура проведения процесса колеблется в пределах 190-300°С. Такие битумы называют окисленными. Третий процесс связан со смешиванием разного рода тяжелых нефтяных остатков с дистиллятами и с окисленными или остаточными битумами [4].

Для получения высококачественных битумов важно правильно подобрать и соблюдать последовательность проведения процессов получения битумов из нефтей разного химического состава [5].

При переработке тяжелых нефтяных остатков, с целью получения битумов, в которых содержатся вещества в виде смол в немалом количестве, в том числе и тяжелые углеводороды, технологический процесс представляет собой окисление. Процесс окисления способствует образованию дополнительного количества структурообразующих компонентов – асфальтенов.

Методы получения битумов основаны на глубоком отборе масляных фракций из гудронов под вакуумом. Причем в нижней части ва-

куумной колонны получается готовый битум даже без предварительного окисления. Отсюда напрашивается вывод, что чем больше соотношение асфальтены-смолы, тем лучше структура и свойства получаемого битума и тем меньше подвержены старению при длительной эксплуатации.

Стоит отметить, что основными факторами, влияющими на процесс окисления остаточных мазутов, являются, прежде всего, природа сырья, начальная температура размягчения мазутов, содержание масел, температура и скорость окисления и др.

При наибольшем соотношении асфальтены-смолы в нефтях и низком содержании твердых парафинов технология получения битумов становится проще, и качество битумов становится выше.

Наиболее стойкими к процессам окисления, по мнению автора [6], являются парафинонафтеновые углеводороды. В процессе окисления они не подвержены превращениям. При предварительной отгонке летучих компонентов из нефтей наблюдается уменьшение содержания парафинонафтеновых углеводородов. В работе автора отмечается, что скорость окисления смеси углеводородов отличается от скорости и механизма окисления индивидуальных веществ. Окисление битумов проходит в две стадии. В исследованиях многих ученых отмечается, что повышение температуры процесса окисления вызывает, во-первых, увеличение скорости реакции дегидрирования, которое вызывает ускорение процесса образования асфальтенов, во-вторых, приводит к снижению содержания смолистых веществ и повышению чувствительности битума к температурным перепадам, что, в свою очередь, приводит к старению.

Увеличение температуры приводит к значительному увеличению скорости окисления. К примеру, при увеличении температуры до 350°C процесс окисления ускоряется в 4-5 раз, чем при температуре 250°C. Наряду с этим ускорением процесса окисления ухудшаются эксплуатационные свойства битумов, снижается производительность по битуму, соответственно происходит увеличение концентрации газов и жидкого остатка, так называемого черного соляра.

Вопрос выбора оптимальной температуры окисления битумов остается открытым. Возможно, связано это с необходимостью подбора температуры, расхода воздуха, физических параметров оборудования и прочее для каждого типа сырья.

Как отмечают многие ученые, расход воздуха является важной характеристикой при окислении битумов. От величины поверхности контакта между жидкой и газовой фазами, от интенсивности перемешивания, от состава исходного сырья в основном и зависит эффективность окисления.

Как уже отмечалось выше, самым плохим сырьем для производства битумов по стандартной технологии являются тяжелые нефтяные остатки высокопарафинистых нефтей. Однако доказано, что из малосернистых высокопарафинистых нефтей можно получить битумов дорожных марок, за счет изменения традиционных схем производственного процесса. Так, традиционная схема производства битумов заключается в осуществлении процесса вакуумной перегонки мазута и только затем производится окисление полученного сырья до структуры битума. Предварительное окисление кислородом воздуха сырья и последующая перегонка под вакуумом смеси окисленного и неокисленного мазута до устойчивой структуры битума [6].

Однако подбор сырья не позволяет соответствовать требованиям, предъявляемым к качеству и эксплуатационным характеристикам нефтяных битумов. Следует отметить, что современные технологии внесли свой вклад в развитие технологий получения качественных битумов дорожных марок на основе модификаторов. Сущность таких методов состоит в том, что тяжелые нефтяные остатки, прежде чем приступить к процессу перегонки, смешиваются с разного рода добавками. В качестве поверхностно-активных добавок чаще всего применяются отходы электродного производства в виде смол, кубовые остатки процесса получения бензола, масла и другие виды композиционных материалов, способные повлиять на качество и структуру сырья производства битумов.

В настоящее время многие исследователи предлагают в качестве одного из способов

улучшения качества битумов применение небольшого количества модифицирующих добавок. По их мнению, это позволило бы получать помимо материала для строительства дорожных покрытий и специальные антикоррозионные, герметизирующие, изоляционные, кровельные и другие материалы. В разных странах производители активно применяют в производство битумов различные добавки уже в процессе окисления для улучшения эксплуатационных свойств.

Как и кислород на битум, при нагревании оказывают действие на него такие элементы периодической таблицы, как сера и селен. В большинстве случаев предлагаемые вещества из-за высоких цен или низкой эффективности не находят практического применения. Исследования показывают, что целесообразнее применять в качестве модифицирующих добавок отходы различных производств. Одновременно решается вопрос и об их утилизации. Как вариант адгезионной добавки применяют элементную серу. В пользу использования элементной серы говорят такие факты, как низкая стоимость, высокая температура плавления,

способность смачивать поверхность минерального материала и пр. [3].

К преимуществам серы также можно отнести ее хорошую растворимость в компонентах битума. В плане химизма процесса сера влияет на битум аналогично действию кислорода воздуха. Недостатком процесса окисления кубового остатка воздухом в присутствии серы является побочное образование продуктов в виде газа, в составе которого имеется немалое количество сероводорода и диоксида углерода.

Стоит отметить, что исследования в области улучшения свойств битумов как дорожных марок, так и других вышеуказанных направлений использования, актуальны, и будут иметь место дальнейшие исследования.

В производстве адгезионных добавок лидирующие позиции занимают ряд развитых европейских стран. Однако предлагаемые адгезионные добавки по ценовой политике весьма дорогие и вопрос целесообразности применения по отношению цена-качество для дорожно-строительных кампаний остается открытым.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абдуллин И. А., Абдуллин А. И., Тимофеев Н. Е., Белобородова О. И., Гатиатуллин М. Х.* // Асфальтобетонные смеси для дорожных покрытий (учебное пособие). Изд-во КГТУ, 2009. 204 с.
2. *Lytton R. L.* (2004). Adhesive fracture in asphalt concrete mixtures. Chapter in Youtcheff, J. (Ed.), In Press.
3. *Цамаева. П. С.* Получение битумов с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Дисс... канд. техн. наук. Астрахань, 2006. 111 с.
4. Новые строительные материалы и изделия. Региональные особенности производства [Электронный ресурс]: учебное пособие / под общ. ред. Н. В. Купчиковой; соавт.: *Д. П. Ануфриев, Г. Б. Абуова, Н. А. Страхова, Л. П. Кортюченко, В. А. Филин, Е. М. Дербасова, С. С. Евсеева, П. С. Цамаева.* Астрахань: Астраханский государственный архитектурно-строительный университет, 2019.
5. *Розенталь. Д. А.* Изучение процесса образования битумов при окислении гудронов. Дисс... докт. техн. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1972. 298 с.
6. *Кортюченко Л. П.* Пути глубокой переработки тяжелых нефтяных остатков Астраханского газоконденсатного месторождения. Дисс... канд. техн. наук. СПб., 2000. 148 с.

METHODS FOR IMPROVING THE ADHESION PROPERTIES OF BITUMENS TO MINERAL MATERIALS

© N. A. Strakhova¹, P.S. Tsamaeva², A. A. Elmurzaev²

¹The State Maritime University named after admiral F. F. Ushakov, Novorossiysk, Russia

²GSTOU named after acad. M. D. Millionshchikov, Grozny, Russia

The article also presents the results of experimental studies of the effect of oxidation with atmospheric oxygen, an increase in the process temperature on the plasticity of bitumen. The efficiency of bitumen oxidation depends on the size of the contact surface between the liquid and gas phases. Acceleration of the oxidation process is achieved 6-7 times with good mixing of the reacting phases.

The article is devoted to the analysis and study of various methods of obtaining petroleum bitumen and improving the adhesion properties in various mineral materials. Using the example of the Astrakhan gas processing plant, the effectiveness of the addition of additives – nitrogen-, sulfur-containing substances, elemental sulfur, etc. – to improve the adhesion properties of bitumen to mineral materials is shown. The analysis of the effect of temperature differences in summer and winter on the binding properties of bitumen is carried out. A method for preliminary stripping of volatile components from oils is considered, which leads to a decrease in the content of paraffin-naphthenic hydrocarbons and an improvement in the quality of the obtained bitumen.

Keywords: petroleum bitumens, adhesive properties, oxidation, plasticity, hydrocarbons.

REFERENCES

1. Abdullin, I. A., Abdullin, A. I., Timofeev, N. E., Beloborodova, O. I. and Gatiatullin, M. H. (2009) *Asfal'tobetonnye smesi dlya dorozhnykh pokrytii (uchebnoe posobie)* [Asphalt concrete mixtures for road surfaces (textbook)]. KSTU Publishing House, 204 p.
2. Lytton, R. L. (2004). Adhesive fracture in asphalt concrete mixtures. Chapter in Youtcheff, J. (Ed.), In Press.
3. Tsamayeva, P. C. (2006) *Poluchenie bitumov s uluchshennymi ekspluatatsionnymi kharakteristikami*. Diss. kand. tekhn. nauk [Production of bitumen with improved performance. Ph. D Thesis]. Astrakhan. 111 p.
4. (2019) *New building materials and products. Regional features of production* [Electronic resource]: tutorial in general N. V. Kupchikova (Ed.); coauthors: D. P. Anufriev, G. B. Abuova, N. A. Strakhova, L. P. Kortovenko, V. A. Filin, E. M. Derbasova, S. S. Evseev, P. S. Tsamaev. Astrakhan State University of Architecture, Construction, Astrakhan.
5. Rosenthal, D. A. (1972) *Izuchenie protsessa obrazovaniya bitumov pri okislenii gudronov*. Diss. d-ra tekhn. nauk. [Study of bitumen formation during tar oxidation. D. Sc. Thesis]. LTI named after Lensovet, Leningrad, 298 p.
6. Kortovenko, L. P. (2000) *Puti glubokoi pererabotki tyazhelykh neftyanykh ostatkov Astrakhanskogo gazokondensatnogo mestorozhdeniya*. Diss. kand. tekhn. nauk. [Ways of deep processing of heavy oil residues of Astrakhan gas condensate field. Ph. D. thesis], St. Petersburg. 148 p.