

УДК 665.65

Е. И. Грушова, О. В. Куйс, А. С. Пахомчик, А. И. Юсевич, М. В. Шульга
Белорусский государственный технологический университет

**ВЛИЯНИЕ АДДИТИВОВ-МОДИФИКАТОРОВ ГУДРОНА
НА АДГЕЗИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ОКИСЛЕННЫХ БИТУМОВ
К МИНЕРАЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ**

Приведены результаты исследования адгезионных свойств битумов дорожного назначения, полученных окислением нефтяного гудрона, на который воздействовали СВЧ-излучением или добавками изопропилового спирта. Установлено, что при любом виде воздействия на гудрон адгезионная способность продукта окисления к мраморной крошке и песку повышается. Наиболее эффективно исследуемые воздействия влияют на адгезию к мраморной крошке, так как адгезия в баллах достигает 4–5 вместо 3. Исследования группового состава полученных образцов окисленных битумов позволило установить, что введение изопропилового спирта в гудрон обеспечивает увеличение содержания бензольных и спирто-бензольных смол в получаемом битуме в большей степени, чем СВЧ-излучение, что приводит к усилению его сцепления с мраморной крошкой и песком.

Ключевые слова: нефтяной гудрон, аддитив-модификатор, окисление, битум, мраморная крошка, песок, адгезия.

E. I. Grushova, O. V. Kuis, A. S. Pahomchik, A. I. Yusevich, M. V. Shulga
Belarusian State Technological University

**INFLUENCE OF ADDITIVES – OIL TAR MODIFIERS
ON THE OXIDIZED BITUMEN ADHESION TO MINERAL MATERIALS**

Petroleum tar was exposed to microwave irradiation or added with isopropyl alcohol and then oxidized to paving bitumen. The bitumen adhesion to mineral materials was investigated. Either of the two kinds of treatment enhanced the bitumen adhesion to marble chips and sand. The adhesion to the marble chips ran up to 5 points in contrast to 3 point of the sand adhesion magnitude. Addition of the alcohol to the tar promotes rise in alcohol benzene and benzene resins content in resulting bitumen to the greater extent than the microwave irradiation which leads to reinforcing its bond with marble chips and sand.

Key words: oil tar, additive-modifier, oxidation, bitumen, marble chips, sand, adhesion.

Введение. Многократные воздействия на асфальтобетонные покрытия дождя, снега, солнечных лучей оказывают существенное влияние на их качество сцепления с минеральными материалами, способность битума удерживаться на поверхности минеральных материалов и, соответственно, эксплуатационные свойства дорожных покрытий. Поэтому представляется важным учитывать качество адгезии, т. е. прочность прилипания битума к основным скелетообразующим материалам органоминерального композита.

Считают [1], что интенсивность сцепления битума с поверхностью минерального материала определяется разностью их полярностей. Мольная полярзация комплекса из смол и асфальтенов в битуме определяется соотношением в системе масла – смолы – асфальтены [2, 3]. За счет межмолекулярных взаимодействий между близкорасположенными частицами асфальтенов и смол образуются асфальтеновые комплексы размером 2,4–2,6 нм и ассоциаты этих комплексов размером 9–10 нм. Однако

при повышении температуры межмолекулярные взаимодействия ослабляются, улучшается ориентация диполей в битуме и увеличивается полярзация [3]. Т. е. при образовании комплексов из смол и асфальтенов возможна блокировка фрагментов, несущих заряды. При повышении температуры изменяется структура битума с высвобождением полярных групп.

Одним из вариантов улучшения адгезии вяжущих к поверхности минерального материала является модификация битума за счет использования адгезионных присадок, способствующих усилению адсорбционных и хемосорбционных процессов на границе раздела фаз «битум – минеральный материал» [4]. В качестве таких присадок используют поверхностно-активные вещества [5, 6], азотсодержащие соединения [7] и т. д., которые вводят в битум в небольших количествах (до 1 мас. %). Однако основным недостатком данного способа является сложность равномерного распределения присадки в объеме высоковязкого нефтепродукта – битума.

Основная часть. В данной работе ставилась задача исследовать влияние на адгезионную способность окисленного битума к минеральным материалам аддитивов, вводимых в исходное сырье – нефтяной гудрон.

Для оценки сцепления окисленного битума с минеральными материалами использовали стандартную методику [8], основанную на выдерживании покрытого битумом минерального материала (мраморная крошка, песок) в кипящей воде с визуальной оценкой величины поверхности, с которой отслоился битум, и сопоставлением с фотографиями контрольных образцов. Если после испытания сцепляемость битума с минеральным материалом соответствует контрольному образцу № 1, т. е. 5 баллов, согласно [1], то имеет место полное покрытие битумом минерального материала.

Однако стандартная методика оценки сцепления битума с минеральным материалом не позволяет дать количественную оценку адгезии битума, поэтому для оперативной оценки адгезионных свойств битума предлагается измерять величину его диэлектрической проницаемости [9] или определять долю битума, оставшегося на поверхности минерального материала после воздействия на систему «битумно-минеральный материал» горячей водой [10, 11].

Объектами исследования в данной работе являлись образцы битумов, полученные при окислении нефтяного гудрона, производимого на ОАО «Нафтан» (табл. 1).

Количественное определение показателя адгезии битума с минеральным материалом осуществляли на базе стандартного метода [10], основанного на определении массы битума, оставшегося на поверхности минерального материала после кипячения битумно-минеральной массы в воде. Расчет показателя сцепления (X , %) количественным методом проводили по следующей формуле:

$$X = \frac{(m_i - m)}{0,6} \cdot 100 \text{ мас. \%},$$

где m_i – масса битумо-минеральной смеси после кипячения, г; m – навеска минерального материала, г; 0,6 – навеска битума (постоянна для данного метода), г.

Таблица 1

Условия получения образцов окисленных битумов

Образец битума	Температура окисления битума, °С	Время окисления, ч	Метод воздействия на гудрон
1	245	6	–
2	245	6	СВЧ-облучение (60 с)
3	245	6	СВЧ-облучение (30 с)
4	245	6	1,5 мас. % изопропилового спирта

Эффективность влияния аддитива к гудрону на адгезию битума определяли по значению относительной разности показателей сцепления битума с минеральным материалом Δ (%) по формуле

$$\Delta = \frac{X_d - X_{исх}}{X_{исх}} \cdot 100\%,$$

где X_d – показатель сцепления битума, полученного из гудрона, содержащего аддитивы; $X_{исх}$ – показатель сцепления битума, полученного из нативного гудрона, с минеральным материалом.

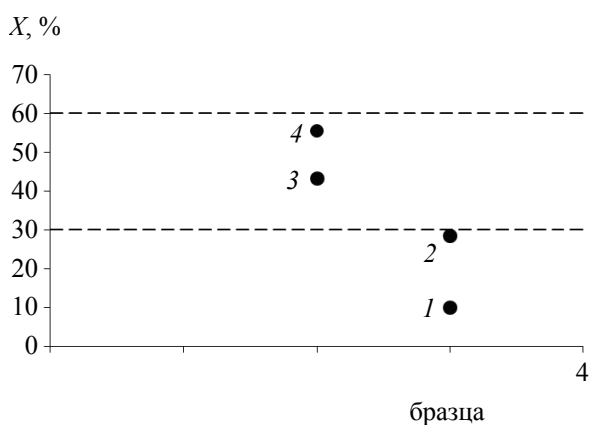
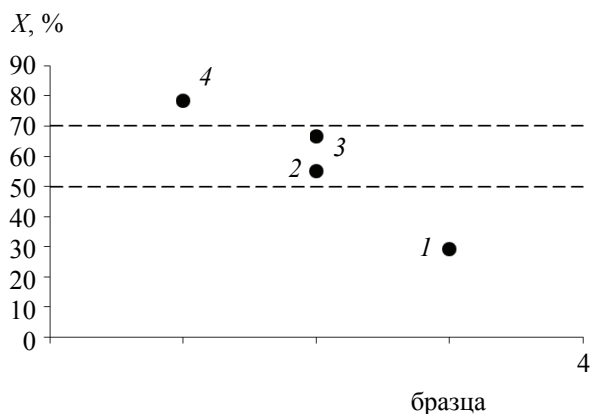
Результаты оценки адгезии образцов битумов стандартным (визуальным) и количественным методами представлены в табл. 2.

Согласно [10], при сравнении результатов определения показателя адгезии битумов, полученных стандартным (визуальным) и количественным методами, можно выделить границы областей количественных значений показателя адгезии, соответствующих номерам контрольных образцов. На рисунке приведены результаты исследований адгезионных свойств битумов обоими методами.

Таблица 2

Показатели сцепления битума с минеральным материалом

Номер образца	Мраморная крошка				Песок			
	X , %	Δ , %	Номер контрольного образца	Адгезия в баллах	X , %	Δ , %	Номер контрольного образца	Адгезия в баллах
1	29,16	–	3	3	10,0	–	3	3
2	55,00	88,6	2	4	28,34	183	3	3
3	66,67	129,2	2	4	43,33	333	2	4
4	78,34	168,1	1	5	55,00	450	2	4



Зависимость между номером образца и показателем сцепления:
1, 2, 3, 4 – номер испытуемого образца

Согласно данным рисунка, при значении показателя сцепления с мраморной крошкой выше 70%, а с песком выше 50%, битум соответствует образцам № 1 и 2 и будет иметь хорошее сцепление с минеральным материалом. Битум, полученный из нативного гудрона, по эффективности сцепления с минеральными материалами уступает окисленным битумам, полученным из гудронов, подвергнутых внешнему воздействию.

Анализ группового состава битумов (табл. 3) подтверждает, что на сцепление битума с минеральными материалами существенно влияет соотношение между спирто-бензольными смолами и асфальтенами.

Таблица 3
Групповой состав окисленных битумов

Образец	Относительное содержание			
	Масла	Бензольные смолы	Спирто-бензольные смолы	Асфальтены
1	17	4	1	9
2	17	4	1	8
3	18	4	1	8
4	13	3	1	5

По-видимому, в составе сложной структурной единицы нефтяной дисперсионной системы при окислении нативного гудрона и гудрона, подвергнутого обработке СВЧ-излучением, более интенсивно происходит уплотнение спирто-бензольных смол в асфальтены по сравнению со скоростью формирования полициклических структур с алифатическими боковыми цепями, т. е. бензольных смол из компонентов, входящих в состав масел, а также со скоростью формирования структур спирто-бензольных смол.

Заключение. Таким образом, сопоставительный анализ адгезионных свойств дорожных битумов, полученных из нативного нефтяного гудрона и гудрона, подвергнутого воздействию СВЧ-полем и изопропиловым спиртом, показал, что введение в гудрон изопропилового спирта благоприятно влияет на групповой состав нефтяного битума, поскольку соотношение «смолы : асфальтены» составляет 4 : 5, т. е. больше, чем в образцах битумов, полученных при окислении нативного гудрона (5 : 9) и гудрона, обработанного СВЧ-излучением (5 : 8).

Литература

1. Абдулин А. И., Емельянычева Е. А. Оценка адгезионных свойств модифицированных нефтяных битумов на основе их диэлектрических свойств // Вестник Казанского технологического университета. 2013. № 6. С. 300–303.
2. Субботник И. В. Применение ультразвуковой активации битума на асфальтобетонных заводах // Науковедение: Интернет-журнал [Электронный ресурс]. 2012. № 4. URL: <http://www.naukovedenie.ru>, PDF/27-vn412.pdg (дата обращения: 20.01.2016).
3. Евдокимова Н. Г., Булатникова М. Ю., Галиев Р. Ф. Некоторые особенности жидкофазного процесса окисления нефтяных остатков // Нефтегазовое дело [Электронный ресурс]. 2005. URL: http://www.ogbus.ru/authors/Evdokimova/Evdokimova_2.pdf (дата обращения: 20.01.2016).
4. Мухаматдинов И. И., Кемалов А. Ф., Фахретдинов П. С. Влияние температуры на адгезионную способность битума к минеральным материалам // Вестник Казанского государственного технического университета. 2014. Т. 17, № 24. С. 209–211.

5. Кемалов А. Ф. Интенсификация производства окисленных битумов и модифицированные битумные материалы на их основе: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 02.00.13. Казань, 2005. 42 с.
6. Мухаматдинов И. И., Фахретдинов П. С., Кемалов А. Ф. Новая адгезионная присадка для битумов дорожного назначения // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 12. С. 33–36.
7. Мухаматдинов И. И., Кемалов А. Ф., Фахретдинов П. С. Влияние присадки «Адгезолин» на компонентный состав и дисперсность окисленного битума // Экспозиция. Нефть. Газ. 2015. Т. 43, № 4. С. 107–110.
8. Битумы нефтяные. Метод определения сцепления битума с мрамором и песком: ГОСТ 11508–76. Введ. 01.01.75. М.: Издательство стандартов, 1974. 7 с.
9. Кортенович К. В., Евдокимова Н. Г., Жирнов Б. С. Диэлектрическая проницаемость как показатель, характеризующий адгезионные свойства битумов // Нефтегазовое дело. 2006. № 2. С. 12–15.
10. Количественная оценка сцепления дорожных битумов с минеральным материалом / Т. С. Худякова [и др.] // Химия и технология топлив и масел. 1987. № 6. С. 35–36.
11. Евдокимова Н. Г. Разработка научно-технологических основ производства современных битумных материалов как нефтяных дисперсных систем: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.07. М., 2015. 417 с.

References

1. Abdulin A. I., Emelyanycheva E. A. Evaluation of adhesive properties of modified bitumen on the basis of their dielectric properties. *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2013, no. 6, pp. 300–303 (In Russian).
2. Subbotnik I. V. The use of ultrasonic activation of bitumen at the asphalt plant. *Naukovedenie. Internet-journal* [Science. Online Magazine], 2012, no. 4, pp. 131–133. Available at: <http://www.naukovedenie.ru>, PDF/27-vn412.pdg. (accessed 20.01.2016) (In Russian).
3. Yevdokimova N. G., Bulatnikova M. Yu., Galiev R. F. Some features of the liquid-phase oxidation process of oil residues. *Neftegazovoe delo* [Oil and gas business], 2005. Available at: http://www.ogbus.ru/authors/Evdokimova/Evdokimova_2.pdf (accessed: 20.01.2016) (In Russian).
4. Mukhamatdinov I. I., Kemalov A. F., Fakhretdinov P. S. The effect of temperature on the adhesive ability of bitumen to mineral materials. *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2014, vol. 17, no. 24, pp. 209–211 (In Russian).
5. Kemalov A. F. *Intensifikacia proizvodstva oksislennix bitumov i modifitsirovannye bitumnye materialy na ix osnove: Avtoref. dis. ... d-ra tekhn. nauk* [Intensification of production of oxidized bitumen and modified bitumen materials on their basis. Abstract of thesis of Doct. Diss.]. Kazan', 2005, 42 p.
6. Mukhamatdinov I. I., Fakhretdinov P. S., Kemalov A. F. New adhesive additive for bitumen road destination. *Neftepererabotka i nefteximia* [Refining and Petrochemicals], 2013, no. 12, pp. 33–36 (In Russian).
7. Mukhamatdinov I. I., Kemalov A. F., Fakhretdinov P. S. Influence of additives “Adgezol” on the component composition and dispersion of the oxidized bitumen. *Ekspozitsia. Neft'. Gaz.* [Exposition. Oil. Gas], 2015, vol. 43, no. 4, pp. 107–110 (In Russian).
8. GOST 11508-76. Petroleum bitumens. Methods for determination of bitumen adhesion to marble and sand. Moscow, Izdatel'stvo Standartov Publ., 1974. 7 p. (In Russian).
9. Kortenovich K. V., Yevdokimova N. G., Girnov B. S. Dielectric permittivity as a measure of the adhesion properties of bitumen. *Neftegazovoe delo* [Oil and Gas Business], 2006, no. 2, pp. 12–15 (In Russian).
10. Khudakova T. S., Rozental D. A., Mashova I. N., Bereznikov A. V. Quantification of adhesion road bitumen with mineral materials. *Khimia i tehnologia topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 1987, vol. 6, pp. 35–36 (In Russian).
11. Yevdokimova N. G. *Razrabotka nauchno-tekhnicheskix osnov proizvodstva sovremennix bitumnix materialov kak heftanix dispersnix system: dis. ... dokt. tekhn. nauk* [Development of scientific and technological bases for the production of modern materials such as bitumen oil dispeny systems. Doct. Diss.]. Moscow, 2015. 417 p.

Информация об авторах

Грушова Евгения Ивановна – доктор технических наук, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Grushova.e@mail.ru

Куис Ольга Васильевна – кандидат химических наук, ассистент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ovkuis@mail.ru

Пахомчик Анастасия Сергеевна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Юсевич Андрей Иосифович – кандидат химических наук, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: usevich@mail.ru

Шульга Мария Васильевна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Information about the authors

Grushova Evgeniya Ivanovna – DSc (Engineering), Professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Grushova.e@mail.ru

Kuis Volha Vasil'evna – PhD (Chemistry), assistant lecturer, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ovkuis@mail.ru

Pahomchik Anastasiya Sergeevna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Yusevich Andrey Iosifovich – PhD (Chemistry), Assistant Professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: usevich@mail.ru

Shulga Mariya Vasil'evna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Поступила 19.02.2016