

УДК 665.637.8

А. О. Шрубок, аспирант (БГТУ);
Е. И. Грушова, доктор технических наук, профессор (БГТУ);
С. В. Нестерова, ассистент (БГТУ)

ОКИСЛЕННЫЕ БИТУМЫ ИЗ МОДИФИЦИРОВАННОГО СЫРЬЯ

Изучено влияние модификации гудронов стеаратом железа (III) на скорость процесса окисления и качество получаемых окисленных битумов. Установлены зависимости температуры размягчения полученных битумов от продолжительности окисления, динамической вязкости битумов от температуры. Определены пенетрация, индекс пенетрации, групповой состав и устойчивость к термоокислительному старению окисленных битумов, полученных из модифицированного сырья. Установлено, что малые количества модификатора (до 1,5 мас. %) в сырье не оказывают влияние на скорость процесса окисления, а с увеличением содержания модификатора в сырье скорость процесса возрастает в 1,6–4,0 раза.

The effect of modification of tar by iron (III) stearate on the rate of the oxidation process and the quality of oxidized bitumen has been studied. The dependence of the softening temperature of bitumen from the oxidation time, the dynamic viscosity of bitumen on the temperature have been obtained. Penetration, penetration index, group composition and thermal-oxidative stability of oxidized bitumen modified with iron (III) stearate tar fractions have been determined. Established that the small quantities of modifier (up to 1.5 wt. %) in the raw material did not influence the the rate of oxidation, and with increasing content of the modifier in the raw material rate of the process increasing in 1.6–4.0 times.

Введение. Современные технологии получения окисленных битумов характеризуются применением различных эффективных способов воздействий на коллоидную структуру нефтяного сырья и товарных окисленных битумов [1]. С целью снижения материальных затрат на производство качественной продукции широкое распространение получают технологии интенсификации процесса окисления за счет использования модифицированного сырья [2]. Кроме интенсификации процесса окисления важной задачей остается получение качественного, соответствующего современным нормативам битума. В качестве модификаторов сырья предложено использовать вещества, которые или положительно влияют на качество получаемых продуктов, или позволяют сократить затраты на производство окисленного битума за счет сокращения времени окисления.

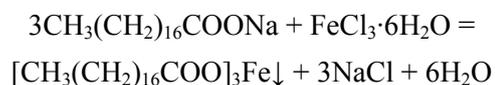
К числу первых модификаторов можно отнести такие модификаторы, как экстракт селективной очистки масел, индустриальное или антраценовое масло, фракции C₂₁–C₂₅ синтетических жирных кислот [2]. В качестве вторых могут быть использованы катализаторы окисления, например хлорид железа (III) [2], соли металлов переменной валентности [3]. Данные модификаторы интенсифицируют процесс окисления. В результате снижается время и энергетические затраты на производство окисленного битума. Однако применение хлорида железа (III) может вызвать коррозию аппаратуры за счет образования HCl по следующей схеме:



В данной работе представляло интерес подобрать такой модификатор, который, с одной стороны, интенсифицировал бы процесс окисления, а с другой – обеспечивал бы получение качественного товарного битума. Анализ литературных данных [1–3] показал, что в качестве такого модификатора могут быть использованы соли металлов переменной валентности различных карбоновых кислот.

В связи с вышеизложенным, целью работы являлось исследование влияния модификатора, представляющего собой железные соли стеариновой кислоты, на процесс получения окисленных битумов и на качественные показатели готовых битумов.

Основная часть. В качестве сырья процесса окисления использовали гудрон производства ОАО «Нафтан» (Беларусь) (табл. 1), модификатором сырья являлся стеарат железа (III), синтезированный по схеме:



К растворенному в горячей воде хозяйственному мылу (587 г), содержащему 72 мас. % стеарата натрия, при нагревании и перемешивании постепенно приливали растворенный в воде шестиводный хлорид железа (III) (125 г). Образовавшийся клейкий осадок, состоящий, согласно данным ИК-спектроскопии (рис. 1), из целевого продукта и примесей стеариновой кислоты и ее натриевой соли, отфильтровали, промывали горячей водой. После высушивания и размельчения получали мелкозернистый порошок.

Таблица 1

**Свойства исходного сырья –
нефтяного гудрона (ОАО «Нафтан»)**

Показатель	Значение
Относительная плотность, ρ_{20}^{20}	1,007
Температура н. к., °С	>450
Пенетрация при 25°С, 0,1 мм	>290
Температура размягчения, °С	34,3
Групповой состав, мас. %:	
асфальтены	7,5
масла	68,4
смолы	24,1

Модификатор в количестве 0,5; 1,5; 3,0 и 5,0 мас. % вводили в подогретый до 60°С нефтяной гудрон при перемешивании. Окисление полученной сырьевой смеси проводили в лабораторном реакторе периодического действия при температуре 245°С, расходе воздуха 1400 мл/мин, продолжительности окисления 8 ч.

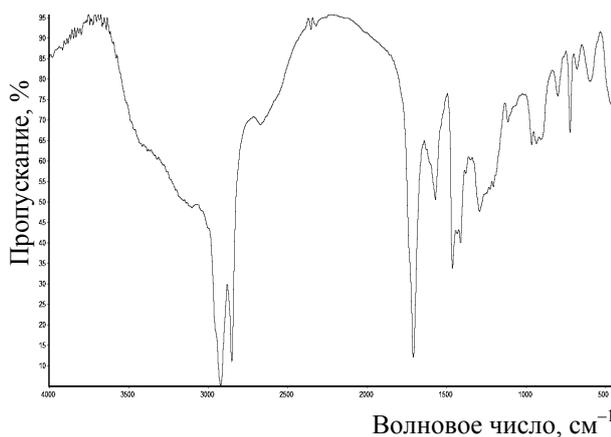


Рис. 1. ИК-спектр синтезированного стеарата железа (III)

Зависимости температуры размягчения окисленных битумов от продолжительности окисления при использовании немодифицированного сырья и сырья модифицированного стеаратом железа в количестве 0,5; 1,5; 3,0 и 5,0 мас. % представлены на рис. 2.

Согласно представленным зависимостям, введение в гудрон в качестве модификатора стеарата железа (III) оказывает каталитическое действие на процесс окисления, возрастающее с увеличением концентрации модификатора в сырье. Так, при использовании в качестве модификатора сырья стеарата железа (III) в количестве 5,0 мас. % время окисления может быть сокращено в 4 раза. Кроме того, при малых концентрациях модифицирующей добавки скорость окисления не изменяется, а при концентрации 5,0 мас. % изменяется вид и наклон прямой, характеризующей скорость изменения температу-

ры размягчения в процессе окисления. Это свидетельствует об изменении характера протекающих реакций деструкции и полимеризации.

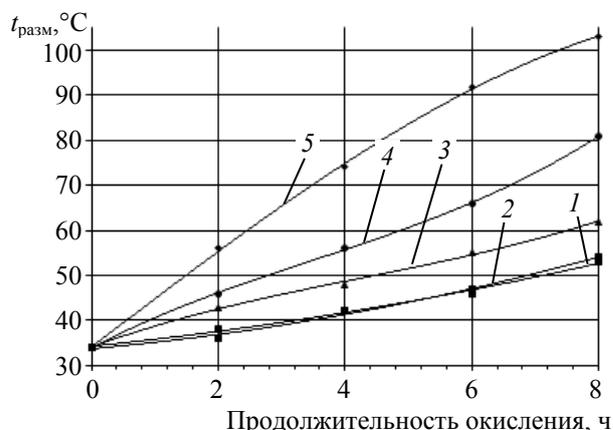


Рис. 2. Зависимость температуры размягчения окисленных битумов от продолжительности окисления:

1 – окисленный битум из немодифицированного гудрона;
2, 3, 4, 5 – окисленный битум из гудрона, модифицированного стеаратом железа (III) в количестве 0,5, 1,5, 3,0 и 5,0 мас. % соответственно

Согласно [1], введение в гудрон 2,0 мас. % хлорида железа катализирует процесс окисления и позволяет сократить время процесса в 1,74 раза. Как видно из рис. 2, при введении стеарата железа (III) в сырье в количестве 3,0 мас. % время окисления уменьшается в 1,7 раза, что свидетельствует о более высокой эффективности хлорного железа.

В условиях жесткой эксплуатации дорожных битумов, т. е. при периодическом воздействии напряжений сдвига, сжатия и перепада температуры, происходит разрушение дорожного покрытия, и сопротивление дорожного полотна таким нагрузкам во многом зависит от пластичности и растяжимости дорожного битума. Одним из наиболее важных показателей пластичности и твердости нефтяных дорожных битумов является пенетрация, а для характеристики степени структурированности дорожного битума применяют такой показатель, как индекс пенетрации I_p , который характеризует устойчивость битума к температурным депрессиям и рассчитывается по эмпирической зависимости [2]:

$$I_p = \frac{20 \cdot t_{RaB} + 500 \cdot \log P - 1952}{t_{RaB} - 50 \cdot \log P + 120},$$

где t_{RaB} – температура размягчения, °С; $\log P$ – логарифм пенетрации (по основанию 10) при 25°С (в единицах 0,1 мм).

В табл. 2 представлены значения пенетрации и индекса пенетрации для полученных окисленных битумов.

Таблица 2

Пенетрация и индекс пенетрации

Используемое сырье для получения окисленного битума	Пенетрация	Индекс пенетрации
Нефтяной гудрон	57,1	0,6
Нефтяной гудрон + стеарат железа (III) (0,5 мас. %)	74,2	0,5
Нефтяной гудрон + стеарат железа (III) (1,5 мас. %)	43,8	1,8
Нефтяной гудрон + стеарат железа (III) (3,0 мас. %)	35,6	3,6
Нефтяной гудрон + стеарат железа (III) (5,0 мас. %)	29,2	5,6

Согласно табл. 2, введение стеарата железа (III) в нефтяной гудрон приводит к получению окисленных битумов с низкими значениями пенетрации и более высоким индексом пенетрации. Увеличение индекса пенетрации свидетельствует о меньшей тепловой чувствительности полученных битумов, что характерно для битумов типа гель [1]. Следовательно, введение стеарата железа (III) в качестве модификатора сырья приводит к структурированию дисперсной системы битума и образованию сплошного каркаса из агрегированных частиц дисперсной фазы с иммобилизованной внутри каркаса дисперсионной средой. Такие битумы могут найти применение при производстве кровельных и строительных материалов.

Кроме того, индекс пенетрации для окисленных битумов, полученных из модифицированного сырья с содержанием стеарата железа (III) более 1,5 мас. % при продолжительности окисления 8 ч, по всем показателям соответствует требованиям для кровельных и строительных битумов (ГОСТ 9548 и ГОСТ 6617).

Качество дорожного полотна зависит не только от свойств отдельных используемых материалов, но и от условий и качества их смешивания, укладки и уплотнения, которые во многом зависят от вязкости вяжущего. Измерение динамической вязкости полученных образцов битумов проводили на ротационном вискозиметре Brookfield DV-II+IV Pro (шпиндель SC4-21/13R, объем пробы 7,1 мл) при скорости вращения шпинделя 0,5 об./мин в интервале температур 50–120°C. Зависимость динамической вязкости полученных окисленных битумов от температуры представлены на рис. 3. Как видно из представленных зависимостей, с увеличением концентрации стеарата железа (III) в сырье процесса окисления динамическая

вязкость битумов возрастает, что, по-видимому, обусловлено образованием каркасной сетки из асфальтеновых комплексов.

Коллоидная структура и реологические свойства окисленных битумов во многом зависят от их группового химического состава.

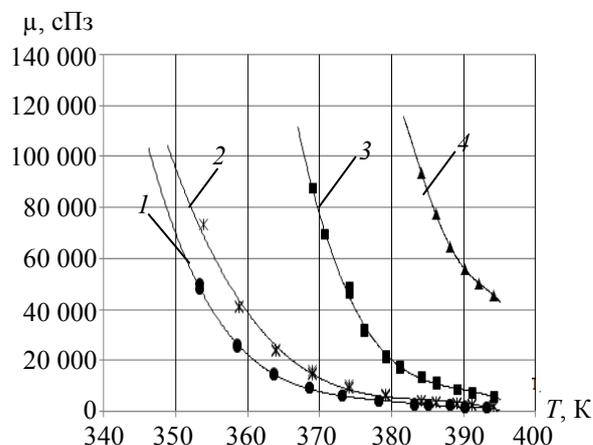


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости окисленных битумов от температуры: 1 – окисленный битум из немодифицированного гудрона; 2, 3, 4 – окисленный битум из гудрона, модифицированного стеаратом железа (III) в количестве 0,5, 1,5 и 3,0 мас. % соответственно

В зависимости от строения и химических свойств компонентов битума в последних могут образовываться структурные элементы, которые будут предопределять поведение битумного материала в условиях эксплуатации. Изменение в групповом составе в процессе окисления характеризуют скорость и степень превращения веществ за счет реакций полимеризации и деструкции. В табл. 3 представлены экспериментальные данные определения группового состава полученных окисленных битумов по методу Маркуссона [4].

Таблица 3

Групповой химический состав

Используемое сырье для получения окисленного битума	Состав окисленного битума		
	Асфальтены	Мас-ла	Смо-лы
Нефтяной гудрон	18,8	61,5	19,7
Нефтяной гудрон + стеарат железа (III) (0,5 мас. %)	19,6	59,0	21,4
Нефтяной гудрон + стеарат железа (III) (1,5 мас. %)	25,7	54,9	19,4
Нефтяной гудрон + стеарат железа (III) (3,0 мас. %)	27,7	53,4	18,9
Нефтяной гудрон + стеарат железа (III) (5,0 мас. %)	33,7	52,7	13,6

Таблица 4

Термоокислительная стабильность окисленных битумов

Объект	Термоокислительная стабильность		
	Изменение массы, мас. %	Изменение температуры размягчения, °С	Остаточная пенетрация, %
Битум, полученный окислением нефтяного гудрона	0,13	4,6	76,5
Битум, полученный окислением нефтяного гудрона, содержащего 0,5 мас. % стеарата железа (III)	0,05	3,5	82,5
Битум, полученный окислением нефтяного гудрона, содержащего 1,5 мас. % стеарата железа (III)	0,05	4,1	81,1
Битум, полученный окислением нефтяного гудрона, содержащего 3,0 мас. % стеарата железа (III)	0,06	5,1	74,8
Битум, полученный окислением нефтяного гудрона, содержащего 5,0 мас. % стеарата железа (III)	0,1	5,7	74,5

Из представленных экспериментальных данных видно, что увеличение количества стеарата железа (III) в исходном гудроне, по-видимому, интенсифицирует скорость реакций полимеризации, поликондессации, так как происходит увеличение содержания асфальтенов в конечных продуктах за счет превращения масел и смол. При одинаковом времени окисления битумы, полученные из модифицированного сырья, содержат большее количество асфальтенов, а по содержанию масел и смол уступают битуму, полученного традиционным способом. Как известно, увеличение количества асфальтенов в окисленных битумах свидетельствует об образовании структурной сетки из асфальтенов и снижении термочувствительности полученного битума, что подтверждает выдвинутое нами предположение об образовании битумов типа «гель» при окислении модифицированного сырья. Такие битумы обладают жесткой структурой, низкой тепловой чувствительностью и могут найти применение в качестве строительных и теплоизоляционных материалов.

Долговечность службы битумного вяжущего зависит от его стойкости к термоокислительному старению. Устойчивость к старению определяется методом испытания при нагреве в тонком слое при 163°C в течении 5 ч [2]. Результаты определения устойчивости окисленных битумов к термоокислительному старению представлены в табл. 4. Исследование термоокислительной стабильности полученных окисленных битумов показало, что введение в нефтяной гудрон стеарата железа (III) приводит к уменьшению таких показателей, как масса и остаточная пенетрация, и увеличению температуры размягчения по сравнению с окисленным битумом, полученным по традиционной технологии. Наибольшей стабильностью обладает битум, полученный окислением гудрона, модифицированного стеаратом железа (III) в количестве 0,5 мас. %. При увеличении содержа-

ния стеарата железа (III) в сырье термоокислительная стабильность уменьшается незначительно и находится в пределах требований по термоокислительной стабильности битумов (СТБ EN 12591, ГОСТ 9548 и ГОСТ 6617).

Заключение. Таким образом, выполненные исследования позволили установить, что применение стеарата железа (III) в качестве модификатора сырья оказывает каталитическое действие на процесс окисления и позволяет сократить время окисления в 1,6–4,0 раза и, соответственно, снизить временные, материальные и энергетические затраты на производство. Показано, что в процессе окисления нефтяного гудрона, модифицированного стеаратом железа (III), происходит возникновение сложной структурной сетки из асфальтенов, в результате чего образуются битумы типа «гель». Полученные битумы соответствуют всем требованиям существующих стандартов и могут быть использованы в качестве дорожного, строительного и кровельного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант № X12M-051).

Литература

1. Грудников, И. Б. Производство нефтяных битумов / И. Б. Грудников. – М.: Химия, 1983. – 189 с.
2. Поконова, Ю. В. Нефтяные битумы / Ю. В. Поконова – СПб.: Синтез, 2005. – 154 с.
3. Способ получения окисленного битума: пат. 14164 Респ. Беларусь, МПК (2009) С 10 С 3/00 / А. И. Юсевич, В. М. Дашкевич, А. О. Шрубко, М. А. Тимошкина, Е. И. Грушова, Н. Р. Прокочук; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т. – № а 20091538; заявл. 28.10.09; опубл. 30.04.11 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2011. – № 2. – С. 98.
4. Исагулянц, В. И. Химия нефти / В. И. Исагулянц, Г. М. Егорова. – М.: Химия, 1965. – 517 с.

Поступила 25.05.2012