

УДК 665.65

Е. И. Грушова, Г. Д. Блинецов, М. А. Горошко, М. В. Станько
Белорусский государственный технологический университет

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ПЕНТАЭРИТРИТА НА СВОЙСТВА НЕФТЯНОГО БИТУМНОГО ВЯЖУЩЕГО

Исследовано влияние на процесс окисления нефтяного гудрона добавки многоатомного спирта – пентаэритрита.

Показано, что пентаэритрит интенсифицирует процесс структурообразования в нефтяной дисперсной системе. Это позволяет проводить окисление при меньших энергозатратах, т. е. более низкой температуре в сравнении с традиционным окислением гудрона. На основе данных структурно-группового анализа проиллюстрировано, что при совместном окислении гудрона и пентаэритрита существенно возрастает содержание компонентов битумного вяжущего, отвечающих за твердость битума – асфальтенов, за его пластические свойства – смол.

Ключевые слова: окисление, гудрон, пентаэритрит, битумное вяжущее, структурно-групповой состав, свойства, энергозатраты.

E. I. Grushova, G. D. Bliznetsov, M. A. Haroshka, M. V. Stan'ko
Belarusian State Technological University

THE EFFECT OF ADDITION OF PENTAERYTHRITIS ON THE PROPERTIES OF OIL BITUMEN BINDER

The influence of the addition of a polyhydric alcohol, pentaerythritis, on the oxidation of petroleum tar, is researched.

Pentaerythrit has been shown to intensify the process of structure formation in the oil dispersion system; what allows to carry out oxidation at smaller energy consumption, i. e. lower temperature in comparison with traditional oxidation of tar. Based on the data of the structural-group analysis, it is shown that with joint oxidation of tar and pentaerythritis the content increases significantly of components of bituminous binder responsible for hardness – asphaltenes, for its plastic properties – resins.

Key words: oxidation, tar, pentaerythrit, bituminous binder, structural-group composition, properties, energy consumption.

Введение. Растущий автомобильный парк страны, строительство и реконструкция дорог с большими сроками эксплуатации дорожного покрытия обуславливают необходимость применения высококачественного битумного вяжущего для получения стойкого и долговечно-го асфальтобетона.

В настоящее время известен ряд технологий, позволяющих повысить качество битумных вяжущих до требуемого уровня: компаундирование гудрона с различными тяжелыми нефтяными остатками, использование в процессах компаундирования перекисленного гудрона, модифицирование окисленного гудрона полимерными добавками различной природы [1, 2]. При этом особое внимание уделяется технологии получения полимерно-битумного вяжущего, свойства которого можно регулировать за счет изменений состава (природы) полимерных модификаторов. Однако в этом случае в основном используют дорогостоящие полимеры, а процесс гомогенизации системы битум – полимерный модификатор существенно повышает затраты на нагрев смеси до температуры 160°C и более, ее перемешивание в течение 1,0–1,5 ч.

Основная часть. В связи с вышеизложенным для улучшения свойств битумного вяжущего в данной работе стояла задача разработать рациональный способ структурирования нефтяной дисперсной системы (НДС).

Объектами исследования служили образцы окисленных битумов, полученные при окислении нефтяного гудрона совместно с добавкой многоатомного спирта – пентаэритрита (ПЭ). ПЭ вводили в разогретый до 70°C гудрон при интенсивном перемешивании. Для оценки влияния ПЭ на формирование структуры НДС параллельно получали битумное вяжущее из гудрона, не содержащего ПЭ, а также исследовали процесс преобразования гудрона и гудрона с добавкой ПЭ только за счет термического воздействия. Термические и термоокислительные процессы проводили в керамическом реакторе объемом 500 мл, в котором при температуре 160 ± 2°C осуществляли или интенсивное механическое перемешивание, или перемешивание за счет барботажа воздуха, который вводили в сырье через маточник. Выбор данной температуры обусловлен тем, что образование полярных групп (гидроксильных, карбонильных,

карбоксильных), способных реагировать с гидроксильными группами ПЭ, увеличивается с понижением температуры окисления [3]; константы равновесия реакций этерификации, алкоголиза не зависят от температуры [4]; при термической обработке ($t = 180\text{--}200^\circ\text{C}$) порошкообразных композиций борной кислоты и ПЭ получают полимеры [5]; в присутствии кислотных катализаторов этерификация протекает при $70\text{--}150^\circ\text{C}$ [4]; этерификацию спиртов карбоновыми кислотами, алкоголиз можно осуществлять в отсутствие катализаторов [6] или в присутствии протонных кислот.

Содержание ПЭ в гудроне составляло 3 мас. %, что сопоставимо с количеством полимерной добавки, вводимой в окисленный битум при получении полимерно-битумного вяжущего [7].

Полученные образцы битумных вяжущих анализировали известными методами [8] (табл. 1).

Согласно данным табл. 1, при термической обработке смеси гудрона с ПЭ несколько возрастает пластичность вяжущего. А если смесь состава гудрон + 3 мас. % ПЭ подвергать термоокислительному воздействию, то существенно повышается твердость получаемого продук-

та. При этом для получения вяжущего с такой же температурой размягчения, как и при термоокислительном воздействии на гудрон, длительность процесса можно сократить в два раза. Это говорит о том, что структурирование гудрона в присутствии многоатомного спирта протекает более интенсивно.

Результаты исследования структурно-группового состава полученных образцов вяжущих по данным ИК-спектров (табл. 2), выполненные согласно [9], по методу Маркусона [10] (табл. 3), подтверждают вышеизложенное. Окисление гудрона с модифицирующей добавкой обеспечивает образование более структурированного битумного вяжущего, чем процесс окисления гудрона, и в более мягких условиях (при температуре 160°C , вместо 200°C). В продукте возрастает содержание ароматических структур (C_A), доля заместителей в ароматических структурах ($C_{ар}$), снижается парафинистость. Все это отражается на содержании в битумах масел, смол и асфальтенов: доля дисперсионной среды снижается с 3,24 до 1,98, но доля асфальтенов возрастает с 0,23 до 0,31, почти в два раза растет содержание связующего компонента, т. е. смол [11].

Таблица 1

Характеристика битумных вяжущих

Показатель	Время воздействия, ч	Способ воздействия на гудрон			
		термический (1)		термоокислительный (2)	
		гудрон	гудрон + 3 мас. % ПЭ	гудрон ($t = 200^\circ\text{C}$)	гудрон + 3 мас. % ПЭ
Температура размягчения, $^\circ\text{C}$	0	43,1	–	43,1	–
	0,5	43,5	43,9	–	–
	1,0	44,1	44,5	–	–
	1,5	44,4	44,9	–	–
	2,0	44,8	45,2	45,8	48,4
	4,0	–	–	–	51,2
	6,0	–	–	–	54,4
	8,0	–	–	51	58,3
Пенетрация при 25°C , $\times 0,1$ мм	–	195	173	146	86
Индекс пенетрации	–	–1,81	1,1	2,5	2,2
Температура хрупкости, $^\circ\text{C}$	–	–32,8	–32,4	–28,5	–27,5
Интервал пластичности	–	77,6	65,4	49,5	64,1

Таблица 2

Структурно-групповой состав вяжущих по данным ИК-спектроскопии

Исходное сырье вяжущего и способ воздействия	Спектральные коэффициенты					
	$C_A = \frac{D_{1600}}{D_{720}}$	$C_{П} = \frac{D_{720}}{D_{1600}}$	$C_H = \frac{D_{960}}{D_{1465}}$	$C_O = \frac{D_{1700}}{D_{1465}}$	$C_S = \frac{D_{1600}}{D_{1465}}$	$C_{A3} = \frac{D_{814}}{D_{1600}}$
1 Гудрон	0,82	1,21	–	0,12	0,1	0,15
Гудрон (160°C , 2 ч)	1,12	0,89	–	0,14	0,12	0,71
Гудрон + 3 мас. % ПЭ (160°C , 2 ч)	1,09	0,94	0,06	0,10	–	0,43

Окончание табл. 2

Исходное сырье вяжущего и способ воздействия	Спектральные коэффициенты					
	$C_A = \frac{D_{1600}}{D_{720}}$	$C_{II} = \frac{D_{720}}{D_{1600}}$	$C_H = \frac{D_{960}}{D_{1465}}$	$C_O = \frac{D_{1700}}{D_{1465}}$	$C_S = \frac{D_{1600}}{D_{1465}}$	$C_{A3} = \frac{D_{814}}{D_{1600}}$
2 Гудрон (200°C, 8 ч)	0,93	1,07	0,08	0,13	0,10	0,28
Гудрон + 3 мас. % ПЭ (160°C, 2 ч)	1,15	0,87	0,07	0,12	0,11	0,66
Гудрон + 3 мас. % ПЭ (160°C, 8 ч)	1,23	0,81	0,11	0,20	0,18	0,65

Таблица 3

Структурно-групповой анализ битумных вяжущих

Показатель	Исходное сырье	
	гудрон (200°C)	гудрон + 3 мас. % ПЭ (160°C)
Содержание в вяжущем, мас. %:		
масел (М)	76,4	66,5
смола (С)	4,7	9,6
асфальтенов (А)	18,9	23,9
М/(С + А)	3,24	1,98
А/(С + М)	0,23	0,31

Заключение. Установлено, что окисление гудрона в присутствии добавки пентаэритрита сопровождается интенсивным структурообразованием, так как при снижении температуры процесса в гудроне содержится больше способных к взаимодействию с гидроксильными группами

спирта реакционных групп. В результате создаются необходимые условия для более интенсивного структурообразования получения с меньшими энергетическими затратами полимерно-битумного вяжущего с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Литература

1. Производство окисленных дорожных битумов в соответствии с ГОСТ 33133-2014 на базе гудронов с различной вязкостью / А. С. Ширкунов [и др.] // Вестник ПНИПУ. 2018. № 2. С. 60–65.
2. Евдокимова Н. Г. Разработка научно-технических основ производства современных битумных материалов как нефтяных дисперсных систем: дис. ... д-ра техн. наук. М., 2015. 417 с.
3. Гун Р. Б. Нефтяные битумы. М.: Химия, 1973. С. 432.
4. Потехин В. М., Потехин В. В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2005. 912 с.
5. Пименов А. А., Васильев А. В. Особенности использования нецелевых продуктов нефтепереработки для повышения качества дорожных битумов // Журнал экологии и промышленной безопасности. 2016. № 2. С. 59–62.
6. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1988. 592 с.
7. Изучение влияния состава нефтяной основы на свойства дорожных полимербитумных вяжущих / А. С. Ширкунов [и др.] // Вестник Пермского государственного технического университета. Химическая технология и биотехнология. 2009. Т. 9. С. 154–161.
8. Модификация свойств дорожных вяжущих полимерными отходами / О. В. Куис [и др.] // Труды БГТУ. 2017. № 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. С. 64–68.
9. Аддитивы-модификаторы для интенсификации прямой перегонки нефти и процесса окисления тяжелых нефтяных остатков Е. И. Грушова [и др.] // Труды БГТУ. 2015. № 4: Химия и технология орган. в-в и биотехнология. С. 121–125.
10. Дияров И. Н., Хамидуллин Р. Ф., Солодова Н. П. Химия нефти: руководство к практическим и лабораторным занятиям. Казань: КНИТУ, 2013. 464 с.
11. Худякова Т. С. Количественная оценка сцепления дорожных битумов с минеральным материалом // Химия и технология топлив и масел. 1987. № 6. С. 35–36.

References

1. Shirkunov A. S., Ryabov V. G., Rudelev E. A., Fadeev S. A. Production of oxidized road bitumen in accordance with on the basis of tars with different viscosity. *Vestnik PNIPU* [Bulletin of PNRPU], 2018, no. 2, pp. 60–65 (In Russian).

2. Evdokimova N. G. *Razrabotka nauchno-tehnicheskikh osnov proizvodstva sovremennykh bitumnykh materialov kak neftyanykh dispersnykh sistem. Dis. dokt. tekhn. nauk* [Development of the scientific and technical basis for the production of modern bitumen materials as oil disperse systems. Doct. Diss.]. Moscow, 2015. 417 p.
3. Gun R. B. *Neftyanyye bitумы* [Petroleum bitumen]. Moscow, Khimiya Publ., 1973. 432 p.
4. Potekhin V. M., Potekhin V. V. *Osnovy teorii khimicheskikh protsessov tekhnologii organicheskikh veshchestv i neftepererabotki* [Fundamentals of the theory of chemical processes of the technology of organic substances and oil refining]. St. Petersburg, Khimizdat Publ., 2005. 912 p.
5. Pimenov A. A., Vasil'yev A. V. Features of the use of non-target products of oil refining to improve the quality of road bitumen. *Zhurnal ekologii i promyshlennoy bezopasnosti* [Journal of Ecology and Industrial Safety], 2016, no. 2, pp. 59–62 (In Russian).
6. Lebedev N. N. *Khimiya i tekhnologiya osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza* [Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis]. Moscow, Khimiya Publ., 1988. 592 p.
7. Shirkunov A. S., Ryabov V. G., Degtyannikov A. S., Karmanova M. Yu. Study of the effect of the composition of the oil base on the properties of road polymer-bitumen binders. *Vestnik Permskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya* [Bulletin of Perm State Technical University. Chemical technology and biotechnology], 2009, vol. 9, pp. 154–161 (In Russian).
8. Kuis O. V., Grushova E. I., Pakhomchik A. S., Yusevich A. I., Dikut' M. V., Shrubok A. O. Modification the properties of road binders polymeric waste. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2017, no. 2: Chemical Engineering, Biotechnology, Geoecology, pp. 64–68 (In Russian).
9. Grushova E. I., Yurkevich A. Yu., Yusevich A. I., Malevich N. N., Sharif A. S. Additives-modifiers for invesisation of oil straight-run distillation and heavy petroleum residues oxidation. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 4: Chemistry and Technology of Organic Substances and Biotechnology, pp. 121–125 (In Russian).
10. Diyarov I. N., Khamidullin R. F., Solodova N. P. *Khimiya nefi: rukovodstvo k prakticheskim i laboratornym zanyatiyam* [Chemistry of Petroleum: A guide to practical and laboratory studies]. Kazan', KNITU Publ., 2013. 464 p.
11. Khudyakova T. S. Quantifying adhesion of road bitumens with mineral material. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and Technology of Fuels and Oils], 1987, no. 6, pp. 35–36 (In Russian).

Информация об авторах

Грушова Евгения Ивановна – доктор технических наук, профессор кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: grushova.e@mail.ru

Блинецов Геннадий Дмитриевич – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: genabliznecov177@gmail.com

Горошко Марк Александрович – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: geg-iiuxto@ya.ru

Станько Марина Викторовна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: marishka.stanko@yandex.ru

Information about the authors

Grushova Evgeniya Ivanovna – DSc (Engineering), Professor, the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grushova.e@mail.ru

Bliznetsov Gennadiy Dmitriyevich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: genabliznecov177@gmail.com

Haroshka Mark Aleksandrovich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: geg-iiuxto@ya.ru

Stan'ko Marina Victorovna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: marishka.stanko@yandex.ru

Поступила 10.04.2019