



Ю.В.ПОКОНОВА

**НЕФТЯНЫЕ
БИТУМЫ**

**ПОЛУЧЕНИЕ СВОЙСТВА
СТРОЕНИЕ РЕОЛОГИЯ
МИНЕРАЛЬНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ
ПОЛИМЕРНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ
МАСТИКИ КОМПОЗИТЫ**



ББК 6117.43
УДК 665.6(075.8)

НЕФТЯНЫЕ БИТУМЫ.

Автор Поконова Юлия Васильевна. 2005.154 с.

В книге дано объяснение процессам, происходящим при получении, применении битумов в самых важных областях - в кровельных, дорожных, гидроизоляционных, специальных, связующих материалах. Дано описание деформационных, прочностных, тиксотропных свойств битумов. Приводятся свойства битумов различных отечественных и зарубежных марок, а также способы восстановления качества некондиционных битумов. Рассмотрены те основные характеристики, которые необходимы пользователям, производителям мастик, композитов. Описаны свойства минеральных наполнителей и полимерных модификаторов, охарактеризовано их поведение в битумных композициях. Даны рекомендации по правильному их использованию в битумных композитах. Приводится характеристика токсичности и пожароопасных свойств битумов. Книга предназначена не только специалистам, она будет полезна широкому кругу читателей, т.к. в ней много практических рекомендаций.

С такой совокупностью необходимых практических и теоретических вопросов книга издается впервые.

Она предназначена для производителей битумов и битумных композиций, работникам строительных компаний, менеджерам нефтяных и топливных компаний, для преподавателей, аспирантов и студентов нефтяных, технологических, строительных и архитектурных вузов.

ISBN 5-230-09624-6

© ПОКОНОВА ЮЛИЯ ВАСИЛЬЕВНА.2005г.

Светлой памяти моей горячо любимой матери посвящается

Введение

Природные битумы и асфальты - продукты естественного выхода на земную поверхность нефти, известны человечеству давно. В древнем Египте они служили вяжущими и гидроизоляционными материалами при строительстве. Битумы сопровождали человечество на всех этапах его развития и сейчас широко используются в целом ряде отраслей промышленности. Битумы это тонко сбалансированные физические системы, где каждая составляющая зависит от других. При этом поддерживается стабильность системы. Однако при изменении условий система перестает быть стабильной и начинает выделяться асфальтеновые вещества, содержащие смолистые фракции.

Несмотря на практическую важность битумов, литература не изобилует книгами по этому вопросу. Нужно отметить книги, которые внесли существенный вклад в наши знания о битумах: Крейцер Г.Д. Асфальты, битумы и пеки. 1952.; Битумные материалы./под ред. Хойберга.1974.; Колбановская А.С.Михайлов В.В.Дорожные битумы.1973.; Сергиенко С.Р., Высокмолекулярные неуглеводородные соединения нефти. 1959 и 1979; Руденская И.М. и Руденский А.В. Реологические свойства битумов. 1967; Грудников И.Б. Производство нефтяных битумов. 1983.

Настоящее время характеризуется изменениями в производстве битумов, увеличением исследований надмолекулярной структуры битумов, физическим и химическим методам воздействия на нее с целью предотвращения выпадения асфальтеновой фазы в процессе получения и эксплуатации. На протяжении всей истории применения битумов, их использовали с минеральными наполнителями и свойства улучшали разнообразными добавками, в первую очередь полимерами. В настоящее время это получило новый импульс в научной и производственной практике.

В предлагаемой читателям книге описаны многие глубинные процессы, показывающие влияние структуры, состава и способа получения битума на их свойства и реологию, а также вопросы, имеющие практический характер – свойства битумов и их составляющих, композиты на их основе, назначение и свойства модификаторов, наполнителей. Книга не рассчитана только на узких специалистов. Она будет полезна многим читателям т.к. в ней объясняется суть тех процессов, которые осуществляют многие производители битумов и композитов. Она будет полезна пользователям битумов, так как в ней изложено существо процессов, происходящих при эксплуатации. В книге больше практических советов, чем теоретических положений. Приведены рецептуры битумов с различными добавками, которые будут полезны производителям и пользователям битумов, мастик и композитов на их основе.

Поконова Ю.В

Глава 1. Терминология и классификация природных и искусственных битумов

По признаку получения или извлечения битумы делятся на природные и искусственные, т.е. полученные в результате деятельности человека. Многие тяжелые нефти по составу аналогичны природным битумам. К природным относятся битумы из битуминозных пород, асфальты. По отношению к природным битумам применяются три различных понятия:

- генетическое - каустобиолиты ряда нефти, до высших антраксолитов и неф-тяного кокса,
- аналитическое – сумма органических веществ, извлекаемых из горных пород органическими растворителями,
- техническое - вещества с определенными техническими свойствами, используемые в промышленности, включая и продукты переработки.

Классификационная граница устанавливается по содержанию масел, смол и асфальтенов.

Классификация нефтяного сырья по составу

Классы	Содержание компонентов, масс. %			
	асфальтены	смолы	масла	углеродный остаток
Нефти	≤0,1-12,0	3-22	67-97	0,2-10,0
Тяжелые нефти	11-45	14-39	24-64	10,0-22,0
Нефтяные остатки	11-30	29-40	49	18,0-22,0

Месторождения нефтяных битумов и асфальтов бывают следующих видов:

- 1.образовавшиеся в результате просачивания на поверхность земли асфальтовые или битумные озера, в которых содержание чистого битума или асфальта может достигать 50-90%,
- 2.Пластовые месторождения, образовавшиеся при пропитывании битумов или асфальтов пустот песчаников или известняков, содержащих последние 3-10%
- 3.Жильные месторождения, возникающие при проникновении битума или асфальта в трещины горных пород (почти лишены минеральных примесей),
- 4.Месторождения смешанного жильно-пластового характера.

ПРИРОДНЫЕ БИТУМЫ И АСФАЛЬТЫ – разнообразные вещества, окрашенные в красно-коричневые или черные цвета, имеющие консистенцию от вязких веществ до хрупких. При переходе от парафиновых битумов к асфальтам отношение С/Н возрастает до 6-7, а отношение С/О+S+N уменьшается от 800 до 150.

По литологии битуминозные породы и природные битумы делятся на три типа: терригенные, карбонатные, терригенно-карбонатные.

По содержанию битума в породе различают четыре типа (масс.%):
1 тип – 1-3 2 тип – 3-5 3 тип – 5-10 4 тип - более 10

По классам битумы подразделяются на четыре типа:

- 1- мальты,
- 2- асфальты, асфальтиты,
- 3- керриты, анкраксолиты,
- 4- озокерриты.

В природе процессы битумогенеза, заключаются в окислительных реакциях, приводящих к превращению первичных нефтей в непрерывный ряд: мальта→асфальт→асфальтит→озокеррит→керрит.

Для битумогенеза характерно образование битумов одного класса в ходе различных по своей природе процессов. Поэтому в классификации приняты следующие генетические ряды битумов:

1. гипергенный (окисленный)
2. фазово-миграционный
3. термально-метаморфический.

Окислительные процессы нефтей происходят в несколько этапов и под воздействием различных факторов. На ранних этапах основная роль принадлежит биогенному окислению (биодеградации), приводящей к утяжелению, осмолению нефтей, превращению нормальных алканов и в нафтеновые и ароматические углеводороды. Эти изменения сопровождаются потерей массы до 20% для нафтеновых и метано-нафтеновых нефтей, и до 50% для метановых нефтей с высоким содержанием нормальных алканов. В ходе биохимической трансформации качественные и количественные изменения так же претерпевают гетероатомные компоненты. Разрушаются азотистые основания, кислородсодержащие компоненты - нефтяные кислоты и кетоны.

Битумы окисленного типа составляют подавляющую массу продуктов преобразования нефтей. С ними связаны все известные в мире крупнейшие и гигантские месторождения битумов, в том числе и залежи пермских высоковязких нефтей - мальт Южно-Татарско-Мелекесской области России.

Они характеризуются низким содержанием парафинов, отсутствием сопутствующих газов, низким содержанием бензиновых фракций.

Свойства природных битумов изменяются в широких пределах:

Плотность при 20 °С, кг/м ³	915 – 1100
Содержание серы, %	1,0 – 13,5
Асфальтенов, %	6,0 - 25,8%
Смол силикагелевых, %	12,5 - 42,5
Ванадия, %	0,008 – 0,115
Никеля, %	0,002 – 0,42.

По плотности классификация следующая:

Наименование	диапазон плотности, кг/м ³ менее 934
Традиционная нефть	от (более чем) 934 до 1000
Тяжелая нефть	максимальная вязкость - более 1000
Сверхтяжелая нефть (температура кипения более 340 °С)	максимальная вязкость - более 1000
Природный асфальт или битум (температура кипения более 510 °С)	максимальная вязкость-более 1000

В большинстве природных битумов основную часть составляют компоненты, выкипающие выше 350 °С, примерно половину из них составляют углеводородные компоненты. В остатке выше 350 °С на долю парафино-нафтеновых (ПН) и моноциклоароматических (МЦА) приходится более половины углеводородов масляных фракций. В природных битумах и высоковязких нефтях практически отсутствует парафиновые углеводороды нормальной структуры, что снижает температуру застывания масел. Как правило, дизельные фракции природных битумов отличаются низкой температурой застывания -45 до -60 °С, что связано с низким содержанием нормальных парафинов. Поэтому природные битумы являются важным сырьем для производства авиационных и дизельных топлив с хорошими низкотемпературными свойствами. Кроме того, природному битуму, как сырью для получения высокоиндексных масляных компонентов, следует отдать предпочтение по сравнению с обычными нефтями.

В процессе образования природных битумов происходит обогащение рудными компонентами, в некоторых случаях, в промышленных концентрациях. Это явление объясняется несколькими причинами:

- выщелачивание металлов из пород вместе с органическим веществом,
- снос терригенного материала и связанного с ним растворимых соединений

ванадия с период образования нефтяных залежей,
- извлечением органическими компонентами металлов из пород.

Так, содержание ванадия может достигать 1500г/т.

В природных битумах большая часть ванадия и никеля находится в виде металлоорганических соединений непорфириновой структуры. На долю порфиринового ванадия приходится от 12 до 25% от его общего содержания в нефти. Выделение смолисто-асфальтовых веществ сопровождается одновременным удалением от 50 до 70% ванадия и никеля и от 26 до 57% ванадилпорфиринов. Никель, входящий в состав асфальтенов полностью представлен соединениями непорфириновой структуры. Практически все никельпорфирины концентрируются в бензольных смолах – это примерно 40-70% от общего содержания никеля. Количество ванадилпорфиринов в бензольных смолах не превышает 2,5% от их потенциального содержания в природных битумах. В спирто-бензольных смолах содержится от 30 до 50% ванадил-порфиринов. Ванадий находится также в виде сероорганических соединений и соединений с нефтяными кислотами и фенолами. В некоторых природных битумах в промышленных концентрациях встречается уран.

Асфальтены включают (мкг/100г): золота 219, ванадия 51900, хрома 2300 марганца 1460, железа 7500, никеля 26800 (для Самотлорского месторождения). Природные битумы могут использоваться для получения серы, так как они содержат в 20-25 раз больше серы, чем искусственные.

Состав природных битумов, извлеченных различными методами (Мордово-Кармальское месторождение)

Характеристика	Битум из скважины	Внутрипластовое горение
Плотность, кг/м ³	961	963
Вязкость при 50 °С, мм ² /с	247,5	46,7
Температура начала кипения, °С	150	131
Зольность, %	-	0,33
Содержание, %		
воды	25-30	25,0
серы	4,1	3,7
ванадия	0,050	0,038
никеля	0,025	0,010
механических примесей	-	2,49

Состав и свойства битумов зависят от метода добычи. В процессе внутрипластового горения происходят процессы диспропорционирования, приводящие к более резкой дифференциации молекулярных масс компонентов.

Резко возрастает содержание альдегидов, кетонов, спиртов. Эти соединения найдены в сопутствующей воде. Водные эмульсии природного битума, добытого при внутрислоевом горении обладают повышенной устойчивостью. Протекающие в ходе процесса добычи реакции термоокислительного крекинга снижают ценность полученного сырья. Эффективные разработки природных битумов проводятся в Канаде (провинция Альберта), где имеются заводы по извлечению нефти из нефтеносных песков, один из них дает более 140 тыс.баррелей нефти в сутки (1баррель=159л).

Для получения 1 барреля такой нефти требуется 2,5 т нефтяного песка, значительны также затраты по охране окружающей среды и поэтому стоимость 1 барреля нефти велика.

ТЯЖЕЛЫЕ НЕФТИ характеризуются низким содержанием светлых (20-40%) высоким – смолисто – асфальтеновых веществ (15-50%), высокой коксуемостью (5-8,5%). В тяжелых нефтях отмечается отсутствие легких алканов до C_{12} и, частично, до C_{16} нормального и изостроения. Преобладание нормальных парафинов над изопарафинами происходит за счет их более высококипящих составляющих. В тяжелых нефтях наблюдается более высокое содержание алкилароматических конденсированных структур. Суммарное содержание кислот и сульфоксидов увеличено. В США 35% тяжелых нефтей используются для производства битума. Прогнозы показывают, что природные битумы, тяжелая нефть и битуминозные пески станут значительными источником энергии. Тяжелые нефти после отгонки светлых фракций удовлетворяют свойствам дорожных битумов. Необходимость вовлечения в нефтепереработку тяжелых нефтей и природных битумов диктуется факторами, которые оказывают в настоящее время влияние на нефтепереработку - увеличением цен на сырую нефть, значительным удорожанием ее добычи и транспортирования. В Канаде и Венесуэле сосредоточено около 70% мировых запасов тяжелых нефтей. Около 20% запасов находятся в СНГ. Россия располагает большими запасами тяжелых нефтей - 267 месторождений. Крупнейшее месторождение – Русское (Ямало-Ненецкий автономный округ) имеет 1,8 млрд. В Республике Коми существуют разведанные запасы тяжелых нефтей, которые из-за высокого содержания серы пока не эксплуатируются.

В Татарстане запасы оцениваются в 7 миллиардов тонн, из которых разрабатываются 74 млн. тонн.

ПРИРОДНЫЕ И ИСКУССТВЕННЫЕ АСФАЛЬТИТЫ –темнокоричневые или черные твердые нелетучие вещества, которые отличаются от природных асфальтов большим содержанием асфальтенов. Они характеризуются высокой температурой плавления (115-330 °С), содержат до 30% капиллярно-конденсационной воды и до 10-12% золы. К природным асфальтитам относят *гельсонит*, который имеет яркий блеск,

конхоидальный излом и нелетучие углеродсодержащие вещества от 10 до 20%. Второй тип асфальтита – *грэелит*, который похож на гельсонит, но имеет большее содержание нелетучих углеродсодержащих соединений 30-55%, а также высокую температуру плавления, при которой происходит его вспучивание. Наиболее значительны запасы природного асфальтита представляют собой среднее между гельсонитом и грэелитом. При переходе от асфальтов к асфальтитам отношение C/H возрастает до 11-12, а отношение C/O+S+N уменьшается до 50

АСФАЛЬТОИДЫ – твердые коричневые или черные материалы, которые отличаются от асфальтитов более высокой температурой плавления, низкой растворимостью в сероуглероде. Эти вещества можно рассматривать как асфальтовые пиробитумы. Они не растворяются и не плавятся. При изотермическом нагревании они не разлагаются на битумоподобные материалы. Имеется четыре типа асфальтоидов:

элатерит, альбертит
импсонит, вуртцилит,

Они различаются по возрастанию плотности и содержанию нелетучих углеродсодержащих соединений.

ИСКУССТВЕННЫЕ БИТУМЫ классифицируются по способам производства и областям применения. Первые подразделяются на 4 вида:
Окисленные, остаточные, осажденные, компаундированные.

При одинаковых температурах размягчения искусственные битумы по сравнению с природными содержат больше летучих веществ и меньше карбенов и карбоидов (не более 5%), в них отсутствуют асфальтогеновые кислоты и их ангидриды. Наиболее часто битумы характеризуют по двум составляющим - мальтенам и асфальтенам. Первые растворимы в легких углеводородах и содержат в своем составе гетероатомные соединения, в т.ч. и асфальтогеновые соединения (циклические и не циклические органические кислоты с высокой молекулярной массой). При удалении гетероатомных составляющих получаются масляные фракции. Масляные и смоляные фракции составляют продукты, которые называются мальтены.

Классификация битумов по направлениям их использования и переработки целесообразна, поскольку отражает информацию, необходимую для практики. На этом принципе основано разделение битумов на следующие классы:

1. Битумы дорожные используют для строительства и ремонта дорожных и аэродромных покрытий.
2. Битумы строительные - кровельные и изоляционные.
3. Битумы специальные для лакокрасочных материалов.

4. Битумы специальные для заливочных аккумуляторных мастик и радиотехники.

5. Битумы высокоплавкие – рубраксы.

На перечисленных классах битумов основаны все ГОСТ ы и ТУ

Характеристика асфальта и асфальтитов различного происхождения

Показатель	Природный асфальтит Садкинский	Ромашкинское месторождение	
		Асфальт из гудрона	Асфальтит из гудрона
Плотность, кг/м ³	1177	1042	1109
Молекулярная масса	1436	430	1310
Коксуемость по Конрадсону, %	-	24,1	46,9
Температура размягчения по К и Ш, °С	203	62	172
Групповой состав, % масс.			
масла	14,95	41,5	16,2
асфальтены	30,3	20,7	70,6
смолы	19,05	38,8	13,2
карбоиды	35,7	-	-
Элементный состав, масс. %			
углерод	81,7	84,5	84,5
водород	8,48	9,4	8,66
сера	7,20	6,1	5,25
азот	1,63		1,2
кислород (по разности)	0,99		0,39
Металлы, % масс.			
ванадий	0,35	-	0,06
никель	0,056	-	0,06

Классификация нефтей для получения искусственных битумов разработана Горным бюро США. Она основана на зависимости плотности и углеводородного состава. Для сравнения рассматривают плотности двух фракций: легкой, выкипающей при 250-275 °С при атмосферном давлении и тяжелой, кипящей в пределах 275-300 °С. Для выбора технологии производства битума наиболее важная оценка фракции 275-300 °С. Если плотность узкой фракции не превышает 825 кг/м³, считают, что нефть парафинового основания, при плотности не ниже 860 кг/м³ – нафтенового основания, при промежуточных плотностях - промежуточного основания. Для фракции, выкипающей в вакууме, граничные цифры 876 и 934 кг/м³. По

этой классификации имеются семь типов нефтей: парафинового, парафино-промежуточного, промежуточно-парафинового, промежуточного, промежуточно-нафтенового, нафтено-промежуточного и нафтенового основания. Оценка нефтей делается также на основе фактора F для бензиновой и масляной фракции со средними температурами кипения 121 и 139 °С:

$$F = 1,26 \sqrt{T/d_{15}^{15}},$$

где T- средняя абсолютная температура кипения фракции, °С,
 d_{15}^{15} – относительная плотность фракции при 15 °С.

Граничные значения характеризующего фактора для бензиновой фракции 11,5 и 12,0, для масляной 11,4 и 12,2. При меньших значениях, нефти считаются нафтеновыми, при больших - парафиновыми и при промежуточных значениях – промежуточными. Подходящей нефтью для производства битума считают нефть промежуточного основания и лучшей-нафтенового основания. Битумы из этих нефтей имеют высокую дуктильность.

В основу технологической классификации нефтей в России положено содержание серы в нефтях и светлых нефтепродуктах, выход фракций, выкипающих до 350 °С, содержание и индекс вязкости базовых масел и содержание парафина, но использование такой классификации в битумном производстве затруднительно, т.к. она не дает конкретных рекомендаций. Выход битума можно рассчитать, используя эмпирические зависимости:

$$G = 4,9 K$$

$$G = V + 667/\rho - 1,020$$

где G -выход битума, %, с пенетрацией 100; K – коксуемость по Конрадсону, % V - выход остатка перегонки нефти, %; ρ - плотность остатка, кг/м³
 При использовании битума для выделения ванадия предложено соотношение:

$$R = 10^2 (C_V^0 - C_V^H) / C_S^0 - C_S^H$$

где C_V^0 и C_S^0 - содержание ванадия и серы в битуме;

C_V^H и C_S^H –содержание ванадия и серы в исходной нефти;

R – величина, равная тангенсу угла наклона между прямой, выражающей зависимость $(C_V^0 - C_V^H) = f(C_S^0 - C_S^H)$, и координатной осью абсцисс. Она зависит от значений выхода битума, содержания ванадия и серы в нефтях и серы в битуме. Для извлечения ванадия представляют интерес нефти с высоким значением R.

Выход дорожного битума при переработке большинства товарных нефтей принимается равный выходу гудрона, т.е. сырья окисления, так как потери при окислении невелики. На практике учитывается следующее соотношение:

Остаток перегонки, выше °с	350	400	450	500
Выход битума, % на остаток	80	87	93	98

Нефтеперерабатывающая промышленность России выпускает все виды битумов.

БИТУМЫ ДОРОЖНЫЕ. В основном используют для строительства и ремонта дорожных и аэродромных покрытий. Как дорожно-строительный материал битум должен сохранять в широком интервале температур комплекс упруго-вязких и прочностных свойств, обеспечивать прочное и устойчивое сцепление с поверхностью минеральных материалов, в смеси с которыми его употребляют. Дорожные битумы можно производить с поверхностно-активными веществами. В битумы добавляют катионоактивные вещества (высокомолекулярные алифатические амины и диамины) и анионоактивные (высокомолекулярные карбоновые кислоты и мыла тяжелых и щелочноземельных металлов этих кислот).

Дорожные битумы делятся на вязкие и жидкие.

Вязкие битумы выпускают нескольких марок, различающиеся по свойствам и областям применения. Маркировка осуществляется по первым буквам слов битум нефтяной дорожный, цифры обозначают нижний и верхний пределы пенетрации.

БНД - 200/300 применяют для поверхностной обработки покрытий в районах с холодным климатом, а также для приготовления теплых асфальтобетонных и битумно-минеральных щебеночных гравийных смесей.

БНД - 130/200 используют в дорожном и гидротехническом строительстве; для поверхностной обработки покрытий в районах с умеренным климатом; для пропитки щебеночных покрытий в районах с холодным и умеренным климатом; для приготовления горячих асфальтобетонных и битумно-минеральных смесей в районах с холодным климатом.

БНД - 90/130 употребляют для пропитки дорожных щебеночных покрытий в районах с умеренным климатом, для приготовления горячих асфальтобетонных и битумно-минеральных смесей в районах с умеренным климатом, а также и при поверхностной обработке покрытий в районах с теплым климатом.

БНД - 60/90 применяют для пропитки дорожных покрытий в районах с теплым климатом, а также для приготовления горячих асфальтобетонных и битумно-минеральных смесей в районах с теплым климатом.

БНД - 40/60 применяют для приготовления асфальтобетонных и битумно-минеральных смесей в районах с температурой выше 30 °С.

Жидкие битумы Делят на три класса в зависимости от скорости формирования структуры:

БГ- быстрогустеющие выпускают трех марок: **БГ 25/40**, **БГ 40/70** и **БГ 70/130**.

СГ- густеющие со средней скоростью, выпускают четыре марки: **СГ 25/40**,

СГ 40/70, СГ 70/130 и СГ 130/200.

МГ - медленно густеющие выпускают четыре марки: **МГ 25/40, МГ 40/70, МГ 70/130 и МГ 130-200.**

Жидкие битумы применяют в качестве вяжущего материала при строительстве дорожных покрытий и для следующих дорожных работ: обработки методом смешения на дороге грайдерами или другими простейшими механизмами связных (суглинистых) грунтов и несвязных (супесчаных) гравийных и щебеночных материалов; приготовления битумно-минеральных смесей без подогрева минерального материала (грунтов, гравийных и щебеночных материалов) с укладкой в холодном состоянии; приготовления смесей холодного асфальтобетона с малым сроком хранения смесей и смесей теплого асфальтобетона; поверхностной обработки гравийных дорог и щебеночных покрытий.

Температура нагревания для применения жидких битумов обоих классов следующая:

60 - 70 °С для марок БГ 25/40, БГ 40/70, СГ 25/40 и МГ 25/40;

70 - 80 °С для марок БГ 70/130, СГ 40/70 и МГ 40/70;

80 - 90 °С для марок СГ 70/130 и МГ 70/130;

90 - 100 °С для марок СГ 130/200 и МГ 130/200. В паспорте дополнительно указывают минеральный материал (песок, мрамор), с которым битум испытывали на сцепление. При маркировке битумов с поверхностно-активными веществами к марке битума добавляют букву п. Например, БГп 25/40.

БИТУМЫ СТРОИТЕЛЬНЫЕ вырабатывают трех типов: битумы нефтяные строительные, битумы нефтяные кровельные и битумы нефтяные изоляционные.

Битумы нефтяные строительные применяют при гидротехническом строительстве, а также в ряде отраслей народного хозяйства. Они представляют собой наиболее массовый вид продукции после дорожных битумов.

Выпускают три марки: **БН 50/50, БН 70/30 и БН 90/10.**

В числителе указана минимальная температура размягчения, в знаменателе - среднее значения пенетрации.

Битум БН 50/50 применяют в различных объектах строительства, в том числе и в гидротехнических сооружениях.

Битум БН 70/30 используют для создания кровли, для изготовления склеивающихся масс, в гидротехнике для получения стыковочных масс при укладке труб в землю, при изготовлении покрытий для трубопроводов и т.д.

Битум БН 90/10 применяют как покровный слой на картоне, при производстве рубероида, как покрасочный материал для обновления старых рубероидных и толевых кровель, для гидроизоляции трубопроводов и т.д.

Битумы нефтяные кровельные являются сырьем для производства мягких кровельных материалов (рубероида), их используют для пропитки картона, а также в кровельно-гидроизоляционной промышленности.

Выпускают три марки: БНК-45/180 – пропиточный битум; БНК - 90/40 и БНК 90/130- покровные битумы.

Битумы нефтяные изоляционные используют для изоляции трубопроводов, должны быть теплоустойчивы при нанесении изоляционного покрытия, пластичны при отрицательных температурах, водоустойчивы, а также иметь достаточную структурную прочность и силу сцепления с металлом.

БИТУМЫ СПЕЦИАЛЬНЫЕ ДЛЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Представляют собой чистые вещества, не содержащие искусственно введенных примесей. Получают окислением ухтинских нефтей или остатков от перегонки этих нефтей. Выпускают битумы трех марок: Б, В и Г, которые отличаются температурой размягчения, глубиной проникания иглы и температурой вспышки. Они должны обладать дополнительными качествами, обусловленными их способностью образовывать с определенными растворителями лаки. В таких битумах должны быть пониженные количества нерастворимых в горячем бензоле веществ и золы, что гарантирует чистоту битума. Температура размягчения и глубина проникания иглы характеризуют возможность получения лаковой пленки достаточной твердости и высокой плавкости. Одним из наиболее важных показателей является растворимость битума в льняном масле, гарантирующая образование на покрываемой поверхности лаковой пленки определенной толщины.

БИТУМЫ СПЕЦИАЛЬНЫЕ применяют для заливочных аккумуляторных мастик, а также в радиотехнике.

Битум нефтяной для заливочных аккумуляторных мастик должен хорошо сплавляться с трансформаторными и авиационными маслами, обладать кислотоустойчивостью, механической прочностью, тепло- и морозостойкостью, обеспечивать хорошие диэлектрические свойства, необходимую для прессования пластичность в нагретом состоянии и достаточную текучесть для заполнения пресс-формы.

Битумы высокоплавкие (рубраксы) имеют твердую консистенцию. Получают их окислением гудронов со щелочью, присутствие которой обеспечивает получение битумов со специфическими свойствами – эластичностью, мягкостью и мазеобразной консистенцией при высокой температуре размягчения.

Высокоплавкие битумы получают двух марок: **А** и **Б**, различающихся по температуре размягчения. Используют рубраксы главным образом в резиновой промышленности и для заменителей кожи. Высокоплавкий битум добавляют в морозостойкие замазки, предназначенные для стыков труб. Их используют также в металлургической промышленности для смазки горячих шеек валков прокатных станов. В резиновой

промышленности употребляют битум марки А. В резину битум вводят в качестве мягчителя и усилителя (для лучшего распределения в смеси других усилителей и сажи), а также для придания резине большей гладкости при каландровании. Его можно вводить в резину в значительном количестве без ухудшения механических свойств резины, что способствует экономии каучука. При производстве заменителей кожи битум улучшает смешение каучука с волокнистым наполнителем.

Рубраксы имеют низкую зольность. Ее повышение может нарушить однородность и прочность резины. Они характеризуются малой потерей массы при нагревании, т.к. легколетучие компоненты могут вызвать набухание резины.

Использованная литература.

1. Поконова Ю.В. Нефтяные остатки. СПб.: Изд. компания «Синтез». 2004. 170 с.
2. Поконова Ю.В., Спейт Дж. Использование нефтяных остатков. СПб.: ИК «Синтез». 1992. 291 с.
3. Гольдберг И.С. Природные битумы СССР. Л.: Недра. 1981. 195 с.
4. Халимов Э.М. Месторождения природных битумов. М.: Недра. 1983. 193 с.
5. Гун Р.Б. Нефтяные битумы. М.: Химия. 1973. 429 с.
6. Тяжелые нефти и природные органические вяжущие. Алма-Ата. 1983. 240 с.
7. Вигдергауз М.С. Продукты термического воздействия на битуминозный пласт. Саратов. Изд. Саратовского университета. 1986. 102 с.
8. Хуснутдинов И.Ш. Известия вузов. Серия «Химия и химическая технология». 2004. Т.47. №4. с.3-8.
9. Грудников И.Б. Производство нефтяных битумов. М.: Изд. Химия. 1983. 187 с.
10. Товарные нефтепродукты. Свойства и применение. Справочник. Под ред. В.М. Школьниковой. М.: Химия. 1978. 468 с.

ХАРАКТЕРИСТИКА ВЯЗКИХ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ (ГОСТ 22245-90)

ПОКАЗАТЕЛИ	БНД 200/300	БНД 130/200	БНД 90/130	БНД 60/90	БНД 40/90	БН 200/300	БН 130/200	БН 90/130	БН 60/90
Пенетрация иглой, 0,1 мм, при температуре:									
25°С	201-300	131-200	91-130	61-90	40-60	201-300	131-200	91-130	60-90
0°С	45	35	2В	20	13	24	18	15	10
Температура, °С:									
Размягчения, не ниже	35	40	43	47	51	33	38	41	45
Хрупкости, не выше	-20	-18	-17	-15	-12	-14	-12	-10	-6
Вспышки, не ниже	220	220	230	230	230	220	230	240	240
Дуктильность, см, не менее при температуре:									
25°С:	70	65	55	45	-	-	80	80	70
0°С	20	6,0	4,0	3,5	-	-	-	-	-
Изменение температуры размягчения после прогре- ва, °С. не бо- лее	7	6	5	5	5	8	7	6	6
Индекс пе- нетрации	От - 1,0 до +1,0					От - 1,5 до +1,0			

ХАРАКТЕРИСТИКА ВЯЗКИХ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ (ТУ 38.1011356-91)

ПОКАЗАТЕЛИ	БДУ 130/200	БДУ 100/130	БДУ 70/100	БДУ 50/70
Пенетрация при 25°С, 0,1 мм,	131-200	101-130	71-100	50-70
Температура, °С, не ниже:				
Размягчения	40	43	47	51
Вспышки	220	230	230	230
Дуктильность при 25°С, см, не менее	100	100	100	100
После прогрева: изменение массы, %, не более	0,3	0,3	0,3	0,3
Пенетрация при 25°С, %, от исходной, не менее	50	65	65	60
Дуктильность при 25°С, см, не менее	100	100	100	65
Температура хрупкости, °С, не выше	-20	-17	-15	-12

ХАРАКТЕРИСТИКА СТРОИТЕЛЬНЫХ БИТУМОВ (ГОСТ 6617-76)

ПОКАЗАТЕЛИ	БН 50/50	БН 70/30	БН 90/10
Пенетрация при 25°С, 0,1 мм	41-60	21-40	5-20
Температура, °С			
Размягчения	50-60	70-80	90-105
Вспышки, не ниже	230	240	240
Дуктильность при 25°С, см, не ниже	40	3,0	1,0

ХАРАКТЕРИСТИКА ВЯЗКИХ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ ПО СПЕЦИФИКАЦИЯМ NESTE

ПОКАЗАТЕЛИ	БИТ 500	БИТ 200	БИТ 120	БИТ 80	БИТ 65	БИТ 45
Пенетрация, 25 ⁰ С	120- 260	140- 210	100- 145	70- 100	50- 70	35 50
Тразмягчения, °С	31	40	44	48	52	56
Вязкость при 60°С, Па·с, не менее	12	25	40	80	160	280
Вязкость при 135°С, мм ² /с, не менее	110	135	170	225	280	340
Т вспышки, °С, не менее	180	200	200	200	230	230
После прогрева: потеря массы, %, не более	0,6	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Остаточная пенетрация, % не менее	-	60	65	65	70	75
Вязкость при 60°С, Па·с, не более	100	350	500	800	1300	2000
Хрупкости °С, не более	-22	-16	-14	-12	-10	-5
Дуктильность при 5 °С, см,	100	100	75	50	25	15

ХАРАКТЕРИСТИКА КРОВЕЛЬНЫХ БИТУМОВ

ПОКАЗАТЕЛИ	БНК 40/180	БНК 45/190	БНК 90/30
Пенетрация при 25°С, 0,1 мм	160-210	160-220	25-35
Температура, °С			
Размягчения	37-44	40-50	80-95
Хрупкости, не выше		-	-10
После прогрева:			
изменение массы, %, не более	0,8	0,8	0,5
Пенетрация при 25°С, % от исходной, не менее	60	60	70

Примечание. Для всех битумов: температура вспышки не ниже 240°С, для марки БНК-45/190 массовая доля парафина не более 5%.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗОЛЯЦИОННЫХ БИТУМОВ

ПОКАЗАТЕЛИ	БНИ –ЛГ-3	БНИ-IV	БНИ-V
Пенетрация 0,1 мм, при температуре: 25°С	30-50	25-40	20-40
0°С, не менее	15	12	9
Температура, °С			
Размягчения	65-75	75-85	90-100
Вспышки, не ниже	250	250	240
Дуктильность при 25 °С, см, не ниже	4	3	2
Изменение массы после прогрева, %, не более	0,5	0,5	0,5
Массовая доля парафина, %, не более	4	-	-

Характеристика битума для заливочных аккумуляторных мастик

Температура размягчения, °С	105-115
Пенетрация при 25°С, 0,1мм	10-16
Дуктильность при 25°С	1
Растворимость в толуоле или хлороформе, %. не менее	99,50
Изменение массы после прогрева, %. не более	0,50
Температура вспышки, °С, не ниже	260
Индекс пенетрации, не менее	4

ХАРАКТЕРИСТИКА ХРУПКИХ БИТУМОВ

ПОКАЗАТЕЛИ	Б	Г
Температура размягчения, °С	100-110	15-135
Пенетрация при 25°С, 0,1 мм, не более	2-10	0-5
Температура вспышки, °С, не ниже	240	260

Примечание. Для марок Б и Г: массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле, не более 0,20%; зольность не более 0,20%; растворимых в льняном масле и в смеси битумов с льняным маслом в уайт – полная.

ХАРАКТЕРИСТИКА РУБРАКСОВ

ПОКАЗАТЕЛИ	МАРКИ	
	А-10	А-30
Внешний вид	Неслипающиеся гранулы	
Глубина проникновения иглы при 25°С	20-40	Не нормируется
Температура размягчения, °С	125-135	135-150
Растворимость в CS ₂ , CHCl ₃ , CH ₃ CCl ₃ , %, не менее	99	99
Зольность, %, не более	0,8	0,8
Потеря массы при нагреве 2 ч, 150°С, %, не более	0,1	0,1
Содержание		
Водорастворимых кислот и щелочей	отсутствует	
Воды, не более	следы	

Характеристика специальных битумов для лакокрасочных продуктов (ГОСТ 21822)

Показатели	Марки		
	Б	В	Г
Пенетрация, 25 ⁰ С, не более	11,0	8,0	5,0
Вязкость усло- ная, ⁰ ВУ ₅₀ не более	18	18	18
Температура, ⁰ С размягчения	100-110	110-125	125-135
вспышки, не ниже	240	250	260
Зольность, %, не более	0,20	0,20	0,20
Содержание, %, не более веществ, нераство- римых в горячем бензоле воды	0,15 следы	0,15 следы	0,15 следы
Качество пленки лака блеск и гладкость сальность	Соответствует типовому образцу отсутствует		
Кислотное число, мг КОН/г, не более	2,0	2,0	2,0
Растворимость битума в льняном масле (1:1, 270-280 ⁰ С)	полная		
Растворимость битума с льняным маслом в уайт- спирите (2:1)	полная		

Глава 2. Методы извлечения природных битумов и тяжелых нефтей.

Основным ресурсом увеличения количества нефтепродуктов и углеводородного сырья является освоение, добыча и переработка природных битумов и тяжелых нефтей, запасы которых в недрах земли велики. Например, запасы тяжелых нефтей, залегающих на глубинах более 800 м в России составляют 5,2 млрд.т. Для извлечения битумов и тяжелых нефтей создаются технические средства и эффективные рентабельные, экологически чистые технологии с получением требуемых на рынке продуктов с высокой себестоимостью.

Мировой опыт показывает, что для разработки больших запасов наиболее пригодны термические методы. К ним относятся:

- закачивание пара (циклическая закачка пара) или паро-газовой смеси,
- дренаж под действием силы тяжести с помощью пара,
- внутрислоевого горение в сочетании с использованием горизонтальных скважин,
- химические и микробиологические методы

В этом направлении возникновение технологии горизонтального бурения открыло новые перспективы. Прогресс в области бурения с помощью горизонтальных скважин достигнут в Канаде. Замена обычных вертикальных скважин горизонтальными скважинами увеличивает объем дренажа, снижает затраты. При этом возрастает уровень контроля за процессом.

Предложен метод закачивания в пласт горячей воды при 200 °С в так называемом микроразорывном состоянии, т.е. раствора воды с небольшим количеством газа (азота, воздуха). На уровне лабораторных исследований показано, что такие системы обладают способностью к саморегулируемому перемещению по пласту, что приводит к увеличению охвата и нефтеизвлечению. Темп перемещения тепловой волны на 11-13% выше по сравнению с нагнетанием горячей воды. Коэффициент вытеснения увеличивается на 6-8 пунктов. Эта технология предназначена для разработки глубокозалегающих месторождений.

В тесной связи с этими вопросами является проблема увеличения нефтеотдачи, т.к. разработка месторождений тяжелых нефтей и битумов на естественных режимах составляет 6-12%.

В мире наиболее широко применяются термические (около 52%) и газовые методы (34%). Наиболее успешным является паро - тепловое воздействие. В газовых методах используют газы, на 89% состоящие из углеводородов. В химических методах преобладает полимерное заводнение - 73%. Технология повышения нефтеотдачи пластов предполагает применение полимер - дисперсных систем, принцип действия которого заключается в избирательном повышении фильтрационного сопротивления обводненных

зон коллектора, что приводит к увеличению охвата пласта заводнением и, как следствие, повышению нефтеотдачи. В пласт закачивают суспензии глин, полимерных материалов, что приводит к образованию полимер-минеральных комплексов в обводненной зоне пласта и увеличению ее фильтрационного сопротивления в 2-5 раз. Полимеры модифицируют хлоридами, неионогенными и катионоактивными ПАВ, щелочью, различными аминами, мочевиной и др.

Для извлечения битума битуминозные пески обрабатываются сернистым ангидридом, озоновой и кислородной смесью. Стоимость озона велика.

Влияние окислителей на извлечение битумов из нефтеносного песка

Окислитель	Т, °С	Время, ч	Элюент (водный раствор)	Извлечение битума		
				рН	мас. %	относительное значение
Отсутствует	21	-	0,01н NaOH	12,6	0,5	1
Воздух	4	240	0,5н NaOH	9,9	0,4	1
Кислород	4	240	0,5 NaOH	9,9	1,3	3
Озон	4	48	Вода	5,5	2,4	5
Озон	4	48	0,1н Na ₂ SO ₃	8,0	6,8	14
Озон	4	48	0,1нNa ₂ SO ₃ +0,5нNaOH	12,5	7,9	16

Диоксид* серы	21	24	0,1нNaOH	12,5	1,2	2
Диоксид* серы	21	72	0,1н NaOH	12,5	1,2	2
Воздух/Диок- сид серы	21	24	0,1нNaOH	12,5	1,7	3

* Преобладающей реакцией является окисление.

Разработаны реагенты комплексного действия марок СНПХ-7909, СНПХ-7963, СНПХ -7912М, применение которых позволяет снизить вязкость тяжелых нефтей от 1,5 до 3 раз при расходе 100г/т, а также ингибировать образование парафиноотложения на поверхности нефтепромыслового оборудования и нефтепроводов и стабилизировать на необходимом уровне реологические свойства добываемой тяжелой нефти.

В 80-х годах была разработана микробиологическая технология увеличения нефтеотдачи пластов. Микробиологические процессы проходят две стадии. На первой аэробно генерируются такие нефтевытесняющие агенты как органические кислоты, полисахариды, альдегиды и оксид углерода. На второй - в анаэробной зоне продуцируются метан, диоксид углерода и др. газы.

Технико-экономическая оценка показывает, что перспективными является создание битумодобывающих комплексов с упрощенной схемой первичной обработки сырья непосредственно на местах добычи с первичной промышленной переработкой по совмещенной схеме обезвоживания и деасфальтизации сырья.

В результате деасфальтизации можно вырабатывать до 90% деасфальтированного битума, имеющего на порядок меньшую вязкость (до 200 мПа/с), меньшее содержание серы на 30% и металлов на 50%. Его можно транспортировать по трубопроводам. Получаемый до 10% смолисто-асфальтовый концентрат можно использовать в качестве добавок в смазочные композиции, в резино-технические изделия, для получения ингибиторов коррозии и многое другое.

Использованная литература

- 1.Международная конференция «Проблемы комплексного освоения трудноизвлекаемых запасов нефти и природных битумов (добыча и переработка). Казань.1994.338с.
- 2.Поконова Ю.В.Нефтяные остатки. СПб.: ИК «Синтез».2004.176 с.
- 3.Насыбуллина А., Рахматуллина Г., Шарафутдинова Ф.//Технологии ТЭК. 2005.с.80-81.

ГЛАВА 3. ПРОИЗВОДСТВО ИСКУССТВЕННЫХ БИТУМОВ

Остаточные битумы получают вакуумной перегонкой остатков и тяжелых нефтей. Остаточные битумы получают из сырья с высокой концентрацией смолисто-асфальтовых веществ. При использовании в качестве сырья тяжелых нефтей, имеющих высокую коксуемость, битумы получают при неглубокой вакуумной перегонке. Используют также асфальт деасфальтизации, экстракты селективной очистки масел, крекинг-остатки. С целью избежания крекинга при перегонке в вакуумных колоннах непрерывного действия температуру предварительного нагрева мазутов в трубчатых печах, определяющих долю отгона, держат на уровне 400 °С. Остаточный битум отбирают снизу вакуумной колонны, температура на входе которой поддерживается не выше 425 °С и остаточном давлении 6,5-13,3 МПа. Глубину вакуума и максимальную температуру перегонки выбирают в зависимости от качества сырья и требований, предъявляемых к

готовому продукту. При увеличении температуры образуются карбены и карбоиды, ухудшающие свойства битумов.

При периодическом режиме температура должна быть ниже. Важное значение для сырья при получении остаточных битумов имеет содержание парафинов, т.к. они обладают малой термической стабильностью и получающиеся битумы имеют низкую дуктильность. Желательно, чтобы в сырье содержалось не более 6% парафинов. Наиболее подходит для производства остаточного битума нефть Русского месторождения, содержащая следовые количества парафинов.

Для высокопарафинистого мазута предложено проводить предварительную термическую обработку при 400-440 °С в адиабатическом реакторе при времени выдержки не менее 10 мин. При этом содержание твердых парафинов снижается на 10%. Производить остаточный битум при вакуумной перегонке, которая сопровождается крекингом нецелесообразно. Основное производство остаточных битумов находится за рубежом, где используют высокосмолистую нефть.

Осажденные битумы получают деасфальтизацией остатка перегонки нефти. Процесс ведут таким образом, что основная часть парафина остается в пропановом растворе. При деасфальтизации в асфальте концентрируются смолисто-асфальтеновые вещества, а масляная часть асфальта обогащается ароматическими углеводородами. Соотношение ароматических и парафино-нафтеновых углеводородов в гудроне составляет 2,5, в остаточном битуме увеличивается до 5-8. При утяжелении растворителя концентрация смолисто-асфальтеновых веществ повышается.

Состав и свойства остаточных битумов из Арланской нефти

Показатель	Выкипает выше, °С		
	450	475	выше 475
Содержание, % масс.:			
асфальтенов	10,0	11,3	12,8
смоляных	36,5	36,7	38,0
масел	53,5	51,6	49,2
Температура размягчения, °С	37	40	155
Пенетрация при 25 °С, 0,1мм	250	155	115

Окисленные битумы производят окислением нефтяных остатков кислородом воздуха. Процесс осуществляется в кубах непрерывного и периодического действия, трубчатых и бескомпрессорных реакторах, в

реакторах барботажного типа. Для производства окисленных битумов используют российские прямоточные трубчатые реакторы. Битум лучшего качества получается при использовании барботажных реакторов колонного типа. Они просты по конструкции и удобны в обслуживании, легко поддаются автоматизации. Непрерывный барботаж газа через слой жидкости обеспечивает ее хорошее перемешивание и выравнивает концентрации исходных веществ и продуктов реакции во всем объеме.

Свойства осажденных битумов

Показатель	Для гудрона	Для битума
Содержание, % масс.:		
асфальтенов	9,2	10,8
смола	31,5	45,6
аренов	41,3	36,4
парафино-нафтенов	18,0	7,2
Температура размягчения, °С	39	-
Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм	53	34

Равномерное распределение газа по всему объему аппарата обеспечивает развитую поверхность межфазного контакта, но только при диаметре аппарата не более 3-х метров. Используемые барботажные аппараты колонного типа не отличаются большой эффективностью, поэтому приемлемая степень превращения кислорода (до 3-4 об. %) достигается при высоте слоя жидкости не менее 13-15м. Наиболее эффективным аппаратом является колонна. Для производства высокопластичных битумов могут быть использованы трубчатые реакторы. Лучшие сорта битумов получают из остатков высокосмолистых малопарафинистых нефтей, содержащих многокольчатые нафтено-ароматические соединения. При окислении ароматизированных остатков нефтей образуется повышенное количество асфальтенов и карбенов, вследствие чего битум становится хрупким. Наличие соединений серы улучшает качество окисленных битумов. Чем выше температура окисления, тем быстрее протекает процесс, но появляется возможность образования карбенов и карбоидов. Остатки высокосмолистых и смешанных нефтей окисляют при 250-280 °С, остатки парафинистых – при 270-280 °С. Так как реакция окисления экзотермична, то изменением расхода воздуха можно регулировать температуру. Расход воздуха, с учетом того, что часть расходуется на образование водяного пара, составляет от 50 до 400 м³/т в зависимости от химического состава сырья; давление – 0,3-0,8 мПа.

80% Окисленных битумов вырабатывается непрерывным процессом окисления в окислительной колонне. Редко применяются аппараты

змеевикового типа. Кубы периодического действия используют при малотоннажном производстве глубокоокисленных высокоплавких битумов (рубраксов, пластбитов)

Управление качеством окисленных битумов осуществляется:

- регулированием мольного соотношения между смолами и асфальтенами в сырье или продуктах превращения при получении битума;
- интенсификацией межфазного массообмена в дисперсной системе в реакторах;
- регулированием величины поверхности раздела фаз газ-жидкость.

По первому направлению улучшение процесса окисления и повышение качества битумов достигается предварительной термической обработкой исходного сырья, изменением глубины отбора дистиллятных фракций или введением специальных добавок, которые могут влиять на процесс мицеллообразования и растворяющую способность дисперсной среды.

Для производства окисленных битумов предложена классификация нефти по содержанию асфальтенов (А), смол (С) и твердых парафинов (П). Нефть считается пригодной, если выполняется условие:

$$A+C - 2,5П \geq 0 \quad \text{при } A + C > 6$$

Этот выбор для классификации основан на том, что содержащиеся в нефти смолисто-асфальтеновые вещества почти полностью, а твердые парафины преимущественно переходят в битум. Известно, что с уменьшением содержания серы в нефти повышаются температура размягчения, снижается температура хрупкости и увеличивается пенетрация при 0 °С битумов. Поэтому предпочтительно использовать более тяжелый гудрон при уменьшении его сернистости. Однако при использовании тяжелого гудрона с температурой выше 500 °С из малосернистых, но высокопарафинистых нефтей получающиеся битумы не имеют требуемого уровня дуктильности. Например, Котур-тепинская нефть содержит 6,6 % твердых парафинов, 10,3% силикагелевых смол и 0,7 асфальтенов. Поскольку для этой нефти $A+C-2,5П < 0$, то согласно классификации, она не пригодна для производства окисленных дорожных битумов.

При анализе характеристик битумов с пенетрацией при 25 °С, равной примерно 80 °С, полученных по трем, наиболее часто применяемым технологическим схемам производства битумов, видно, что ни одна из использованных технологий не позволяет получать стандартные битумы. Окисление ходового 28%-ного гудрона приводит к получению продукта с неудовлетворительной дуктильностью 16 см вместо требуемых 50 см. Деасфальтизация или вакуумная перегонка этого гудрона дает продукт с низкими показателями теплостойкости и морозостойкости.

Так, пенетрация при 0 °С осажденного и остаточного битумов составляет соответственно 15 и 10 вместо требуемых 20 единиц. Предварительное утяжеление сырья с последующим окислением также не дает удовлетворительных результатов: полученные битумы имеют приемлемую дуктильность (66 см), но не обладают достаточно высокой температурой размягчения (47 вместо 48 °С).

Имеется экспериментальная зависимость, по которой следует корректировать уровень содержания парафино-нафтеновых составляющих:

$$T_{\text{пр}} = T_p (1 - 0,6\text{ПН}),$$

$T_{\text{пр}}$ – приведенная температура размягчения сырья, $^{\circ}\text{C}$; T_p – температура размягчения сырья, $^{\circ}\text{C}$; ПН – массовая доля в сырье парафиновых и нафтеновых углеводородов, доли единицы.

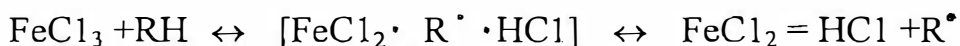
Интенсификация межфазного обмена достигается созданием локальных температурных градиентов за счет изменения направления движения потоков реакционной смеси и размещением в реакционных аппаратах адсорбционных поверхностей. В колонне с квинтинг-секцией (охлаждаемой) можно получать битум при уменьшенном расходе воздуха. Оснащение окислительного реактора инъекционной системой позволило получать вязкие дорожные битумы, превосходящие финский импортный битум. При этом исключаются проблемы закоксовывания, снижается затраты воздуха и таким образом капитальные затраты (см. Химия и технология топлив и масел. 2004. . №1-2)

В процессе окислительных превращений ($180-260^{\circ}\text{C}$) в реакционной среде накапливаются кислородсодержащие группы (%масс.): карбонильные 0,06-0,32; сложноэфирные 0,91-5,41, карбоксильные 0,03-1,41. Введение в реакционный объем элементов с охлажденными поверхностями способствует изменению мицеллярной структуры в сторону увеличения размеров частиц. Устройство в колоннах разделительных перегородок с выделением секции диспергирования воздуха позволяет уменьшить вероятность закоксовывания диспергатора.

Применение усовершенствованных инъекционных устройств дает возможность увеличить производительность колонны, сократить расход воздуха и получать качественные битумы. Для улучшения качества битумов предложена следующая последовательность процессов: окисление воздухом части мазута и вакуумная перегонка смеси окисленного и неокисленного мазутов.

Основные параметры процесса окисления - температура и расход воздуха должны быть индивидуальными для разных марок битумов. В качестве критерия оценки поведения сырья принимается его температура размягчения. Каталитическое окисление используется незначительно, хотя предложено большое количество катализаторов окисления. В небольшом количестве использовали хлорид железа и некоторые соединения фосфора.

Хлорид железа разлагается практически нацело уже в первую минуту окисления. Железо из трехвалентного переходит в двухвалентное, при этом образуется HCl , который значительно корродирует аппаратуру.



Образующийся при этом углеводородный радикал начинает образовывать продукты окисления и уплотнения. Получающиеся асфальтены имеют молекулярную массу в 2-2,5 раза большую, чем при окислении без добавок.

Влияние охлаждаемой поверхности на скорость образования битума

Условия окисления	Скорость изменения температуры размягчения, °С/ч			
	Температура размягчения битума, °С			
	35	40	50	60
В реакторе без охлаждающей поверхности	1,0	2,4	3,6	3,6
В реакторе с охлаждающей поверхностью	2,3	2,6	3,1	3,7

Свойства дорожных битумов, полученных окислением нефтей, пригодных для производства битумов

Показатель	Нефть		
	Ромашкинская	Кувейтская	Арланская
Пенетрация, 0,1мм при, °С:			
25	80	80	80
0	23	29	>20
Температура, °С:			
размягчения	48,5	48	48
хрупкости	-14	-20	-15
Дуктильность, см	>140	>140	>140
Групповой состав, % масс.			
асфальтены	20	20	22
смолы	29	31	27
масла, в т.ч.:			
всего	51	49	51
ароматических	36	34	30
нафтено-парафиновых	15	15	21

Предложены многие другие окислители, но наиболее изучен озон и обогащенный кислородом воздух. Рекомендованы также азотная и серные кислоты, селен, галогены, сера. Последняя получила распространение и как окислитель при получении битумов и как добавка в готовый битум. Препятствием для ее широкого использования в качестве окислителя является выделение сероводорода и летучих серосодержащих соединений.

На процесс окисления битумов влияет стальные поверхности реактора. На них адсорбируются наиболее полярные составляющие, что и определяет их преимущественное превращение. Ускоренной деструкции при окислительном превращении подвергаются наиболее высокомолекулярные компоненты образующихся асфальтовых мицелл. Поэтому в битуме оказывается значительно больше масел и меньше асфальтенов по сравнению с битумами, имеющими такую же температуру размягчения, но полученными в процессе некатализируемого окисления. Одинаковая температура размягчения битума при меньшем количестве смолисто-асфальтовых соединений объясняется их меньшей молекулярной массой и достигается за счет более равномерного распределения их в битуме. При этом увеличивается пенетрация и индекс пенетрации, понижается температура хрупкости и возрастает теплостойкость битума, возрастает его стабильность. Металлические катализаторы целесообразно использовать в виде кассет из стальной стружки. Промышленные испытания такого каталитического окисления в колонне диаметром 2,2 м показало, что уменьшается расход воздуха. Можно снизить температуру низа колонны и при этом повышается температура размягчения битума, но не на большую величину 3-4 °С, но температура хрупкости снижается до -28 °С для БНД 90/130 и до -23 °С для БНД 60/90. Положительным является то обстоятельство, что возрастает производительность окислительных колонн. Качественные показатели битума становятся почти не зависимыми от состава и консистенции сырья. Катализатор не нуждается в регенерации. За счет улучшения качественных показателей исключается выработка некондиционного битума. Битумы получают более стабильными и теплостойкими. Западно-Сибирская и Ромашкинская нефти наиболее массовые и перспективные для битумного производства. Арланская и Котур-тепинская по качеству представляют собой крайние группы нефтей. Арланская – высокосмолистая, высокосернистая, парафинистая, а Котур-тепинская – смолистая, высокопарафинистая, малосернистая.

Для кондиционных битумов отношение асфальтенов к смолам (А:С) колеблется от 0,25 до 0,4 – 1. При глубоком окислении А:С до 1,5-2,0:1; содержание суммы (А+С) колеблется от 35 до 70%. Когда технические свойства битумов различных марок *соответствуют требованиям ГОСТ*, групповой *состав битумов* характеризуется примерно такими величинами: *содержание асфальтенов 20-22%, смол 27-31%, парафино-нафтеновых углеводородов 15-20% и ароматических 30-35%*. Окисленные битумы,

полученные из Котур-тепинской нефти, содержат много парафино – нафтеновых углеводородов (30-35%), остаточные и осажденные - слишком мало асфальтенов, содержание остальных компонентов также отличается от оптимального. Различия в групповом составе обуславливают различие технических свойств. Повышенное содержание парафино - нафтеновых в окисленных битумах из Котур-тепинской нефти приводит к ухудшению дуктильности битумов, а недостаток асфальтенов в остаточных и осажденных битумах объясняет неудовлетворительные показатели теплостойкости и морозостойкости. Эффективным является рециркуляция части окисленного продукта. При 40-70% его добавке в исходное сырье улучшаются пластичные свойства битума: увеличивается температура размягчения битума в среднем на 20 °С, снижается пенетрация в среднем на 50 мм и его дуктильность от 100 до 10 см.; индекс пенетрации можно довести до – 0,5.

Настоящий уровень развития науки и технологии получения окисленных битумов характеризуется разработкой эффективных воздействий и на сырье и на дисперсную систему битумов, получающихся в процессе производства. На нефть и нефтяные остатки воздействуют механически, ультразвуком, полями - электрическим, магнитным, ультразвуковым; озонированием с последующей термообработкой. Все это приводит к получению различного состава и структуры дисперсной фазы ее равномерного (или неравномерного) распределения в дисперсионной среде. Это в свою очередь будет способствовать улучшению долговечности битума при эксплуатации.

Еще в 70-х годах Нейман Г. и Рослер Г.(Bitum, Teer, Asph., Ptch, und Stoffe.1970.№ 12.S. 532-533) показали, что многие полярные молекулы - фенолы, хлорфенолы, анилин, амиды, смеси нафтеновых кислот, нафтенаты кальция вовлекаются в надмолекулярные структуры и изменяют размеры и строение мицеллы. Они же показали, что введением смеси нафтеновых кислот или *n*-крезолов в количестве 1-5% в нефтяной остаток, из которого предварительно были удалены асфальтены, можно добиться образования новых асфальтенов. В настоящее время добавки различных веществ используют для интенсификации процесса окисления.

Исследованы различные по природе поверхностно-активные добавки, полиалкилбензолы, большое количество высокоароматизированных смесей углеводородов и смол, остатки производства алкилбензолов и диметилформамида, а также их смеси.

В каждом конкретном случае получается своя дисперсная система с различным по составу и строению асфальтеновых мицелл, влияющих на процесс окисления.

Групповой состав битумов, полученных из различных нефтей по различной технологии

Исходная нефть	Технология получения битума	Температура размягчения битума, °С	Групповой химический состав, %		
			асфальтены	смолы	ма - сла
Западно-Сибирская	Деасфальтизация	50	8	49	43
То же	перегонка	47	10	40	50
То же	окисление	49	21	31	48
То же	окисление	129	42	23	35
Ромашкинская	Деасфальтизация	53	11	44	45
То же	перегонка	48	13	37	50
То же	окисление	50	20	25	55
То же	окисление	130	38	27	35
Арланская	Деасфальтизация	52	14	38	48
То же	перегонка	50	15	36	49
То же	окисление	49	21	27	52
То же	окисление	132	45	22	33
Котур-тепинская	Деасфальтизация	45	6	50	44
То же	перегонка	48	9	43	48
То же	окисление	49	18	27	55
То же	окисление	135	34	21	45

Получение битумов компаундированием обеспечивает получение битумов с необходимым соотношением парафино - нафтенных и ароматических составляющих в конечном продукте. Компаундирование заключается в подборе определенных масляных фракций или их смесей, а количество асфальтенов и смол – использованием специально обработанных тяжелых нефтяных остатков, например, асфальта деасфальтизации гудрона бензином или перекисленного асфальта деасфальтизации гудрона пропаном.

Возможность производства дорожных битумов была проверена на двух схемах. Первая схема предполагала компаундирование асфальтовых концентратов с содержанием асфальтенов до 70% (получен при деасфальтизации асфальтов пропановой деасфальтизации бензином) с гудроном. При этом необходимое содержание асфальтенов в конечном

битуме достигается за счет асфальтенового концентрата. По одной из разработанных технологий для получения компаундированного битума, гудрон с асфальтитом бензиновой деасфальтизации в пропорции 80:20 смешивают при 160-200 °С в течение 0,5 час. При этом получается кондиционный битум.

Вторая схема-компаундирование переокисленного асфальта деасфальтизации гудрона пропаном с масляной фракцией определенного состава. При использовании второй схемы необходимый уровень асфальтенов в битуме достигается за счет асфальтенов переокисленного асфальта. Поскольку этот процесс одновременно снижает содержание ароматических составляющих в качестве разбавителя необходимо использовать масляный компонент с определенным количеством ароматических соединений.

Содержание асфальтенов, смол, ароматических и парафино - нафтеновых соединений в компаундах составляет соответственно 18, 31, 22 и 29%, что близко к соответствующим величинам (20-22, 27-31, 30-36, 15-21), характеризующим битумы из нефтей, признанных пригодным для битумного производства.

Стандартные дорожные битумы по ГОСТ могут быть получены компаундированием переокисленного асфальта до $T_{разм} 70$ °С со смесью экстракта и депарафинированного масла, содержащей до 60% масс. экстракта. При использовании асфальта, переокисленного до $T_{разм} 100$ °С, эта же цель достигается путем разбавления переокисленного компонента смесью экстракта и де-парафинированного масла, содержащего 80-90% экстракта. При использовании переокисленного асфальта до $T_{разм} 110-120$ °С возможно применять в качестве разбавителя чистый экстракт.

Групповой состав сырья, использованного при получении битумов из Котур-тепинской нефти

Показатель	Сырье			
	гудрон	асфальтит	асфальт	остаточный экстракт
Состав,% мас:				
асфальтены	3	64	8	-
смолы	30	26	42	11
масла:				
всего	67	10	50	89
ароматических	30	7	3	57
парафино-нафтеновых	37	3	18	32
Твердые парафины	6,7	-	-	-

Выбор тех или иных условий должен быть обоснован конкретными заводскими условиями.

Компаундированием можно из высокопарафинистых нефтей получать битумы, по техническим показателям соответствующим ГОСТ. Переход на заводах к технологии производства компаундированных неокисленных битумов – наиболее прогрессивный путь улучшения качества асфальтобетона.

При получении битумов компаундированием улучшается экология, т.к. отсутствуют жидкие и газообразные отходы, образующиеся в процессе окислительного получения битумов. Уфимская группа нефтеперерабатывающих заводов начала переход к таким битумам и это принесет пользу и экологии и индустрии дорожного строительства.

Групповой состав является только одним из показателей, который характеризует битум. Другая не менее важная составляющая - это изменение агрегатного состояния в результате образования дисперсных частиц, которые образуются в процессе получения битума окислением и формируются при других методах получения. Частично этот вопрос уже был рассмотрен в разделе получение битумов окислением.

Известно, что асфальтены образуют со смолами надмолекулярные структуры (см. главу 8).

Их появление и агрегативная устойчивость будет зависеть от соотношения смол и асфальтенов в получающемся битуме, температуры, природы среды и производства битума. Найдено, что при низкой температуре окисления, образование надмолекулярных пачечных структур минимально. Необходимую скорость окисления при низкотемпературном процессе можно поддерживать барботажным кислородным дегидрированием. В высокоароматизированной среде, при небольшой концентрации асфальтенов образуется истинный раствор.

Увеличение молекулярной массы и концентрации, снижение температуры и ароматичности дисперсионной среды приводит к появлению ассоциатов и образуется термодинамически неустойчивая лиофобная система. Образуют ли асфальтены дисперсную фазу и коллоидный раствор или, агрегируясь, образуют самостоятельную псевдофазу будет зависеть от концентрации и растворяющей способности смол, вязкости среды.

Смолистые фракции, играя роль поверхностно-активных веществ, образуют в ассоциате сольватный слой. Они ориентированы к асфальтеновому ассоциату полярными фрагментами, а углеводородными к дисперсионной среде. Сольватный слой представляют собой барьер, препятствующий укрупнению частиц. Если центр надмолекулярного мицеллярного образования имеет силовые параметры с

компенсированными прочными сольватными слоями, то такой частице обеспечено долгое неизменное состояние.

Групповой состав и свойства битумов из Котур-тепинской нефти, полученных компаундированием

Показатель	Технология получения битумов	
	Компаундирование гудрона с асфальтитом (80:20)	Компаундирование перекисленного асфальта с остаточным экстрактом (62:38)
Пенетрация, 0,1 мм при , °С	25	74
	0	24
Температура, °С, размягчения хрупкости	51	49
	-17	-18
Дуктильность, см	62	82
Групповой состав, % :	асфальтены	22
	смолы	24
	масла:	
	всего	54
	ароматических парафино-нафтеновых	29
Твердых парафинов,%	5	1,4

Мелкие частицы обладают более высокой растворимостью, чем крупные. Малые частицы из-за большой подвижности концентрируются вокруг крупных частиц и образуют на них своеобразную сферу, создавая таким образом мицеллу с высоким потенциальным барьером, что повышает устойчивость системы. Частицы достигают размера, при котором действующие в ассоциате силы начнут преобладать над силами, пытающимися вернуть эту частицу в раствор.

Неустойчивые системы стремятся к разделению фазы. Результатом может быть расслоение продукта за счет выпадения асфальтеновой фазы и в процессе хранения, и компаундирования, при перекачке, при нагреве в змеевиках и др. Например, битумы с большим содержанием асфальтенов (40%) и парафино - нафтеновых углеводородов (35%) агрегативно неустой-

чивыми становятся сразу после их охлаждения до 20 °С. В битуме, содержащем 40% асфальтенов и 25% парафино - нафтеновых углеводородов выпадение фазы происходит примерно через 2 суток, т.к. фазообразование происходит в среде с высокой вязкостью.

Фаза может образоваться гомогенным и гетерогенным способом. Первый способ определяется постепенным самопроизвольным образованием пачечной надмолекулярной структурой и связан с явлениями флуктуации. Гетерогенное образование зародышей новой фазы более общий случай фазового перехода, поскольку в условиях эксплуатации устранить влияние посторонних включений и поверхностей невозможно. Образование новой фазы происходит по достижении одинаковых значений критических радиусов зародышей – независимо от того, по гомогенному или гетерогенному механизму произошло их зарождение. Механизм зарождения центров новой фазы влияет на работу образования критического зародыша и его объем. При гетерогенном механизме центрами быстрого зарождения новой фазы служат посторонние примеси, например, NaCl, нафтены и др. Таким образом, введение новых веществ в формирующуюся битумную систему изменяет механизм и быстроту образования фазы. Чем ниже значения поверхностного натяжения между фазами и меньше значения энергии активации образования центров фазообразования, тем выше скорость образования центров новой фазы. Регулирование устойчивости дисперсных систем в широких пределах достигается введением веществ, действующих по одному или нескольким механизмам.

Так диссоциированные на ионы электролиты способны создавать или нейтрализовать заряды коллоидной частицы, повышать или понижать их электрокинетический потенциал и, таким образом, способствовать стабилизации или слипанию частиц дисперсной фазы. В углеводородных средах любое поверхностно - активное вещество может быть стабилизатором за счет ориентированной адсорбции полярной группой к поверхности частиц дисперсной фазы.

Оценкой физической устойчивости является параметр K_{cy} – *коэффициент седиментационной устойчивости*, мерой которой является величина, обратная константе седиментации. Этот коэффициент обеспечивается гидродинамическими факторами: вязкостью и плотностью среды и размерами частиц дисперсной фазы. Для количественной оценки этого параметра предложено следующее эмпирическое уравнение:

$$K_{cy} = g \cdot v \cdot 2r^2 / (\rho - \rho_0)^3$$

где ρ – плотность дисперсной фазы, кг/м³; ρ_0 – плотность дисперсионной среды, кг/м³; v – вязкость среды; r – средний радиус частиц дисперсной фазы; g – ускорение свободного падения ($g = 9,8 \text{ м}^2/\text{с}$).

Процессам седиментации противостоит стремление к равномерному распределению частиц вследствие броуновского движения в жидкости, поэтому весьма важно знать время седиментации, которое также

определяется вязкостью среды, температурой и размером частиц дисперсной фазы. Когда усиливаются процессы диспергирования и система стремится к состоянию истинного молекулярного раствора с бесконечной устойчивостью против расслоения, вводится понятие *термодинамическая устойчивость*, которая обусловлена законами диффузии, связана с диффузионно-седиментативным равновесием.

Термодинамическая устойчивость тем больше, чем меньше размер частиц и меньше разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды. Наличие фазы в латентном (скрытом) состоянии делает систему потенциально нестабильной. По образному выражению Ф.Унгера «появление пачечных структур соответствует появлению раковой опухоли в битуме».

Использованная литература

1. Крейцер Г.Д. Асфальты, битумы, пеки. М.: Стройиздат. 1952
2. Гун Р.Б. Нефтяные битумы. М.: Химия. 1973. 430 с.
3. Грудников И.Б. Производство нефтяных битумов. М.: Химия. 1983. 188 с.
4. Апостолов А.С. Научные основы производства битумов. Л.: Изд-во Ленинградского университета. 1988. 165 с.
5. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. Л.: Изд-во Ленинградского университета. 1980. 179 с.
6. Печеный Б.Г. Битумы и битумные композиции. М.: Химия. 1990. 256 с.
7. Гуреев А.А., Сюняев Р.З. Интенсификация процессов переработки нефтяного сырья на базе принципов физико-химической механики. М.: ЦНИИТЭ нефтехим. 1984. 44 с.
8. Камьянов В.Ф. // Технологии ТЭК. 2005. №4. с. 62-68.
9. Теоретические и практические основы физико-химического регулирования свойств нефтяных дисперсных систем. Томск. Институт химии нефти СО РАН. 1997. ч. 1.

Глава 4. Состав и строение битумов. Способы выражения состава компонентов.

Битумы являются стабильными системами со взаимосвязанными фракциями, если их компонентный состав и природа дисперсной фазы способствует сбалансированности системы. Смолы и асфальтены, выделенные из битумов, полученных в процессах высокотемпературной переработки, отличаются от нативных смол и асфальтенов, выделенных из природных битумов. Они характеризуются более низкими молекулярными массами и более низким отношением Н/С, т.к. в процессах температурной

обработки нативные асфальтены претерпевают процессы крекинга и дегидроконденсации. Смолы и асфальтены являются наиболее полярными составными частями битума, что обуславливается не только гетероатомами, но и наличием функциональных групп. Смолы и масла, выделенные из битумов не перегоняются без термического разложения. Сложность исследования битумов заключается в том, что они в своем составе содержат две разновидности компонентов нефти - углеводородную и гетероатомную часть.

Методы выделения и разделения смолисто-асфальтовых веществ

Существующие в настоящее время методы можно разделить на сольвентные, адсорбционные, термokatалитические, химические.

Сольвентные методы получили наибольшее распространение. Наиболее часто применяют разделение битумов на асфальтены и мальтены. Асфальтены осаждаются из нефтей и битумов при добавлении неполярного углеводорода, имеющего поверхностное натяжение ниже $25 \cdot 10^{-3}$ Н/м при 25°C (например, ожиженные нефтяные газы, низкокипящие бензино-лигроиновые фракции нефти, пентан, изопентан, гексан и другие аналогичные растворители). Мальтены (смолы + масла) разделяются на адсорбентах - обычно на глине или глиноземе. Масла (насыщенные + ароматические соединения) десорбируются из адсорбента легким углеводородным растворителем. Из него экстрагируются смолы.

На физические константы каждого из исследуемых материалов может влиять целый ряд факторов. Основная проблема-трудность четкого отделения асфальтенов основана на том, что асфальтены приходится выделять из многокомпонентных систем, содержащих бесконечное количество близких по химической природе веществ. Основная трудность сольвентного метода заключается в том, что асфальтены неограниченно растворяются в смолах, образуют надмолекулярные структуры и совместно осаждаются. Поэтому Пфайффер предложил перед словом асфальтены называть растворитель, которым они осаждались, например, «пентан-асфальтены». Чем выше концентрация смол в экстрактном растворе, тем больше соединений, обычно определяемых как асфальтены, переходит в раствор. Пептизация асфальтенов смолами наблюдается во всех случаях, для всех видов сырья, и может достигать 5% на экстрактный раствор. Существенное влияние на выход смолистой фракции в области низких кратностей оказывает захват асфальтенов экстрактным раствором. С увеличением кратности захват асфальтенов уменьшается.

Эффективность выделения асфальтенов в значительной степени зависит от природы и вытекающих отсюда сорбционных свойств асфальтенов. Известно, что все асфальтены обладают низкой сорбционной способностью к парафиновым и нафтеновым углеводородам. Чем выше ароматичность асфальтенов, тем выше их адсорбционная способность в

отношении высокомолекулярных ароматических и гетероциклических соединений.

Полнее отделяются асфальтены от смол при общем парафино-нафтеновом характере битума, труднее – при наличии выраженного ароматического характера. При повышении температуры выход смолистой фракции уменьшается. Селективность растворителя значительно зависит от температуры. Повышение температуры приводит к увеличению четкости отделения смол от асфальтенов. Количество смол в асфальтовых остатках снижается из-за ослабления адсорбции и уменьшения пептизирующей способности смол, ввиду чего в остаток возвращаются низкомолекулярные асфальтены с худшей адсорбционной способностью.

При сольвентном методе фракционирование достигается при отсутствии потерь материала на адсорбенте. По данному методу можно получить насыщенную фракцию с меньшим выходом, чем в адсорбционных методах, и она имеет более низкое содержание азота. Явным преимуществом данного метода является полная регенерация материалов, что обеспечивает точный количественный и качественный анализ.

Для предварительной оценки достаточно проводить сольвентное разделение на 4 широкие фракции. Сольвентное разделение снижает неточности, связанные с использованием адсорбентов или химических реагентов. По одной из схем разделения, вначале осаждаются асфальтены обработкой *n*-пентаном (40 мл *n*-пентана на 1 г битума) при периодическом перемешивании смеси с течением 16 ч. Асфальтены отделяются фильтрованием, их промывают свежим пентаном и высушивают при 100 °С 8 ч. Для более тщательной очистки асфальтены растворяют в бензоле (10 мл бензола на 1 г асфальтенов) и подвергают повторному осаждению обработкой *n*-пентаном (100 мл *n*-пентана на 1 мл бензола). Асфальтены отделяют фильтрованием, промывают свежим пентаном (100 мл *n*-пентана на 1 г асфальтенов) и сушат в вакууме. При испарении растворителей из пентанового и бензол-пентанового раствора растворенные в них вещества объединяют, получая «деасфальтированное масло». Дальнейшее разделение производят растворителями:

1. Ацетоном, который из деасфальтизата выделяет смолы;
2. Диметилформамидом, который из деасфальтизата выделяет фракцию с насыщенными веществами.

Сравнительная оценка сольвентного и адсорбционного методов показала преимущества первого т.к. при адсорбционном методе:

1. Распределение фракций существенно изменяется, особенно для относительного количества ароматических соединений;
 2. Имеет место невоспроизводимость по распределению азота.
- Эффективность выделения асфальтенов и смол в значительной степени зависит от природы растворителя

Состав асфальтенов, осажденных пентаном и гептаном

Осадитель	Атомное отношение			
	H/C	N/C	O/C	S/C
Пентан	1,21	0,013	0,036	0,035
Гептан	1,16	0,015	0,044	0,038
Пентан	1,07	0,014	0,021	0,022
Гептан	1,00	0,016	0,012	0,026

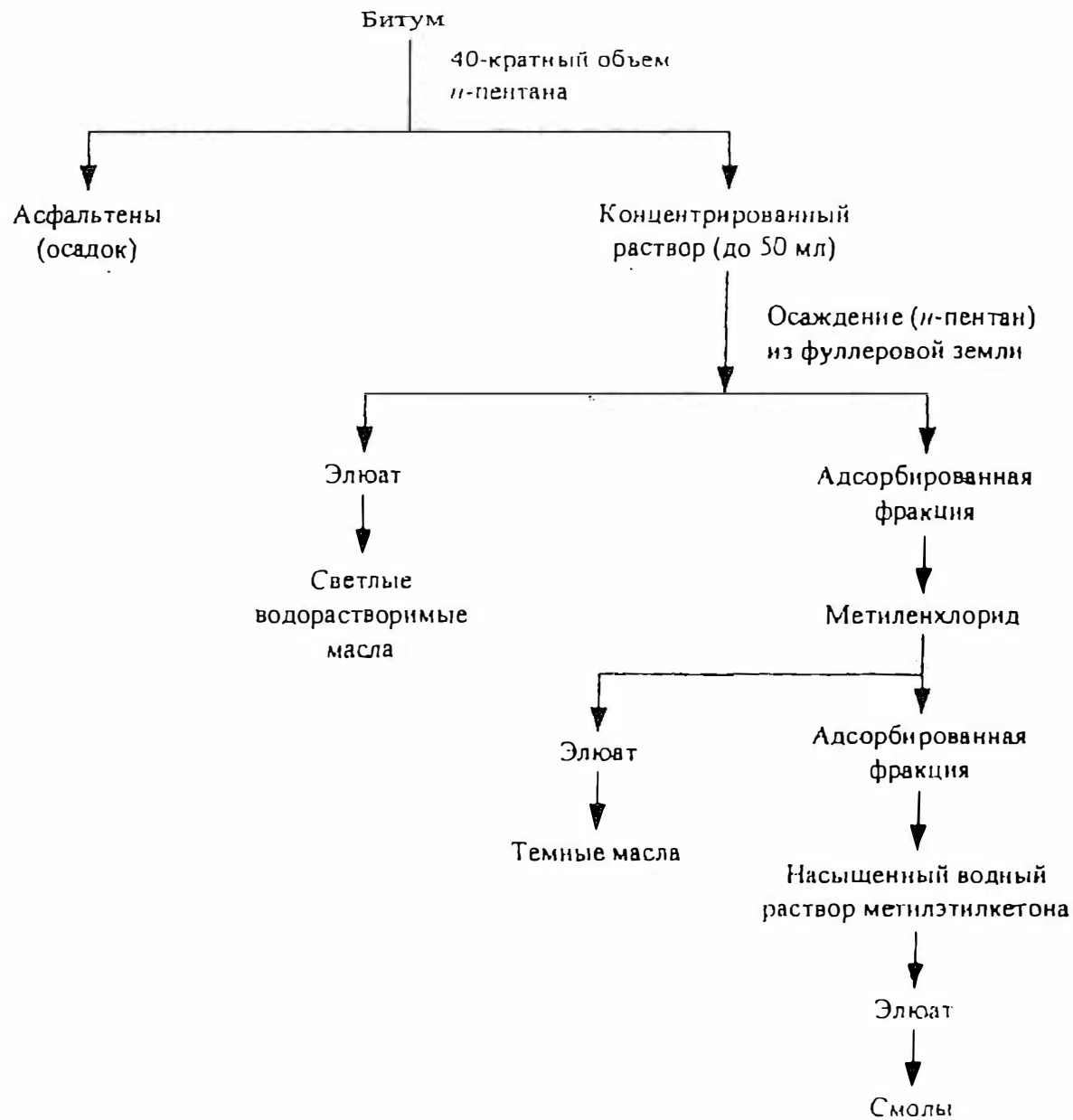
Влияние природы растворителя на выход смол

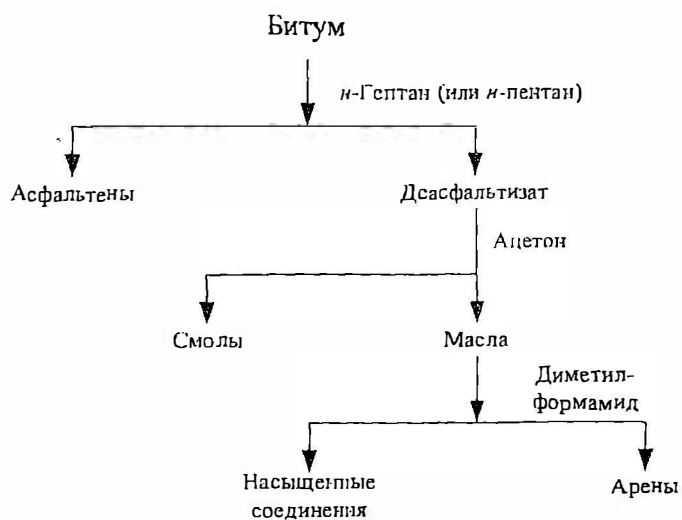
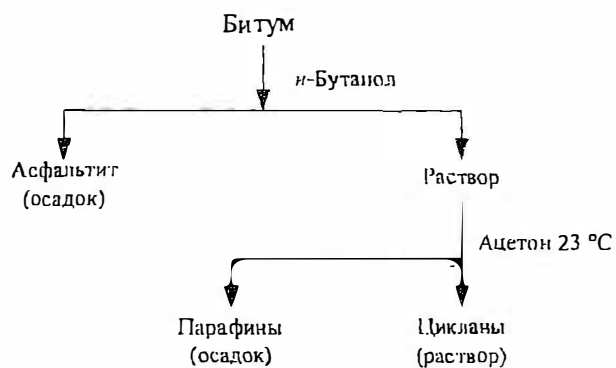
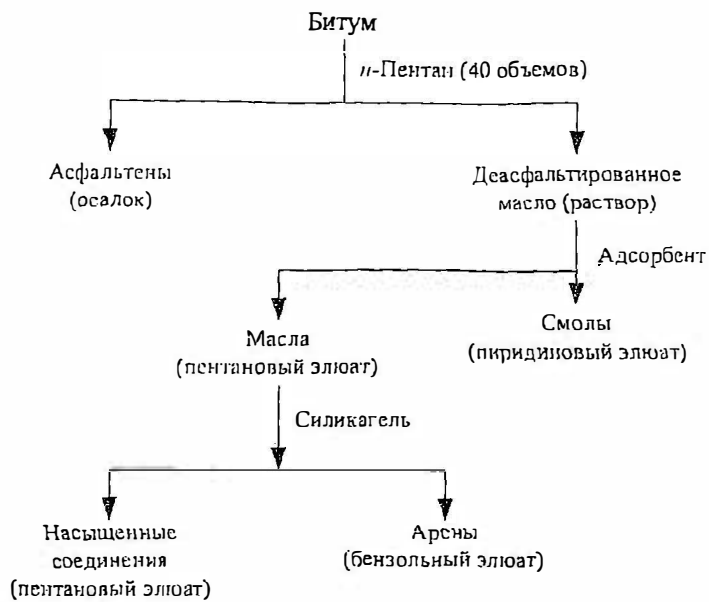
Растворитель	Выход смол, %
CCl ₄	52,5
Бензол	9,8
Ацетон	18,5
Спирто-бензольный раствор	18,7

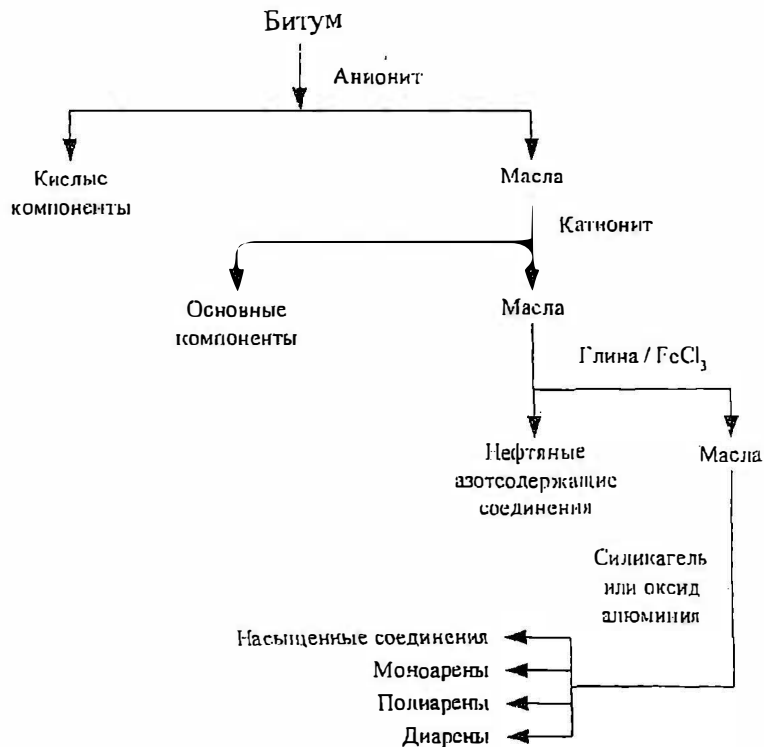
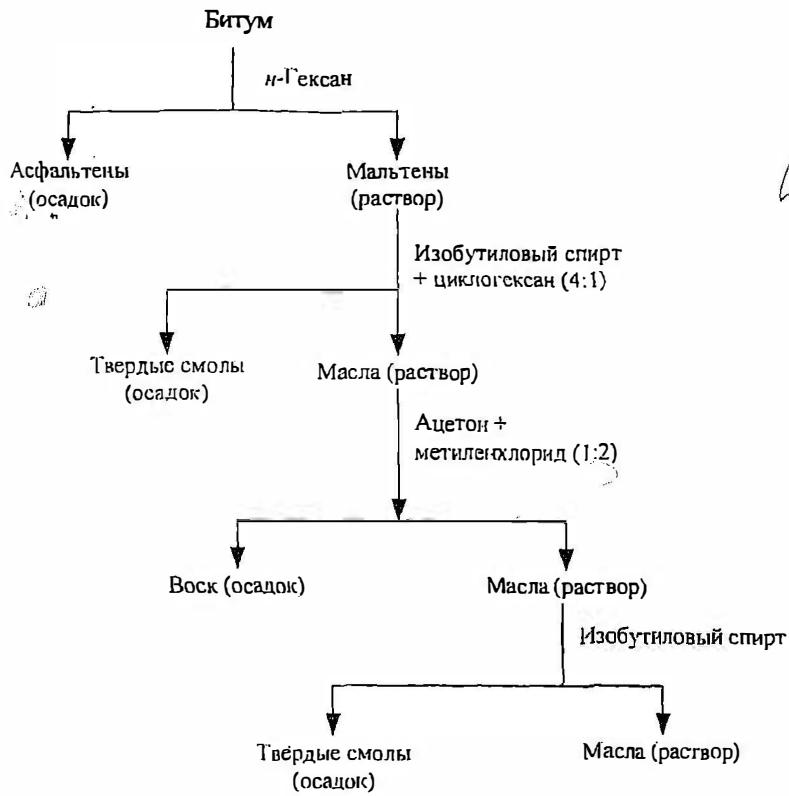
Количество осадка увеличивается по мере уменьшения числа углеводородных атомов в растворителе. После C₇ оно не зависит от числа углеродных атомов. Имеет значение также кратность растворителя. Увеличение отношения растворитель: образец, наиболее значительно только на начальной стадии от 1 до 25. В лабораторных условиях используется большое количество растворителей: петролейный эфир, очищенный бензин, алкилатная фракция, пентан, изопентан, гексан, гептан, циклогексан и др. Наиболее часто применяют метод Гольде. По этому методу осадок (асфальтены), полученный при растворении навески битума в 40-кратном объёме деароматизированного бензина после выдержки в течение 12 ч при 20 °С, переносят на фильтр и промывают холодным бензином до тех пор, пока фильтрат не будет оставлять никакого масляного пятна после испарения. Затем полученные асфальтены обрабатывают в аппарате Сокслета горячим бензином до полного удаления адсорбированных смол и выпавшего парафина. Это метод дает правильные и наиболее надежные результаты по содержанию асфальтенов.

Асфальтены можно разделить на полярную и неполярную часть экстракцией диметилформамидом, диметилсульфоксидом, ацетонитрилом, этиловым спиртом, ацетоном, с последующим деасфальтированием обеих частей углеводородными растворителями.

Развитие и углубление научных исследований потребовало разработки большого количества схем, пользуясь которыми можно селективно выделять практически любые классы соединений.







Адсорбционный метод. Используя химическую природу мальтенов, можно их разделять на фракции в зависимости от природы и количества функциональных групп, а также от степени ароматичности. Широкое распространение получили адсорбенты – силикагель и оксид алюминия как наиболее доступные с высокой адсорбционной способностью, обладающие механической прочностью и легкостью регенерации. Для разделения мальтенов применяют крупнопористые сорбенты. Преимуществом адсорбционных методов является большая производительность, простота, наличие силикагелевых адсорбентов. К недостаткам относятся возможность новообразования асфальтенов и смол при адсорбции, однако, несмотря на это, результаты хорошо воспроизводятся. По одной из схем разделения углеводородные масла от смол отделяют на хроматографической колонке, наполненной силикагелем АСК с последовательной экстракцией алкилатной фракций, бензиновой фракцией, смесями бензина и бензола (9:1,7 до 3), бензолом и спирто-бензольной смесью. Границы углеводородных фракций устанавливают по показателю преломления. Преимущества этого метода заключаются в возможности установления точной границы между маслами и смолами и значительном сокращении времени для разделения масел и смол (24 до 28 ч). Метод гель-проникающей хроматографии основан на том, что молекулы в зависимости от размера удерживаются в порах сорбента различное время. Растворителем вымываются молекулы большего размера в первую очередь. В качестве сорбентов для гель-фильтрования используют органофильные адсорбенты - стирагели и сефадексы, сорбционно не активные, полученные специальным синтезом. Растворитель должен обладать адсорбционной активностью и препятствовать взаимодействию молекул полярных компонентов с сорбентами. Поэтому при использовании в качестве элюента неполярных растворителей – бензола, толуола, хлороформа, добавляют 10% метанола. Более дешевые и доступные сорбенты – силикагели и макропористые стекла специально обрабатывают для того, чтобы их сделать адсорбционно пассивными - проводят этерификацию или силанизацию поверхности.

Наиболее полные методы для разделения мальтенов с учетом их химической природы и размеров включают комбинации ионнообменной хроматографии с гель-фильтрованием. Очередность применения хроматографии и гель-фильтрования не имеет значения. Из битумов ионнообменной хроматографией выделены кислые и основные фракции. В природных асфальтах, промышленных остаточных фракциях и окисленном битуме содержание основных компонентов выше, чем кислых. Содержание углерода в кислых фракциях больше. В содержании водорода не наблюдается закономерностей. Адсорбционный процесс с движущимся слоем адсорбентов позволяет проводить глубокое обессмоливание гудронов и глубокую деметаллизацию и деасфальтизацию. Процесс проводится при 200-500 °С, давлении 30 МПа.

Коагуляционные методы основаны на избирательном осаждении компонентов при использовании соответствующих растворителей. Разделение битумов (компонентный анализ) на три фракции можно проводить бутанолом и ацетоном. В данном методе предусматривается детальное разделение масляной фракции на циклические и алкановые (нерастворимые в обоих используемых агентах) углеводороды. На первом этапе фракционирования асфальтены и смолы осаждаются совместно. Методы разделения, основанные на однократной обработке сырья растворителем и последующего разделения мальтенов, чрезвычайно трудоемки и малопродуктивны.

Перегонка используется для смол. Она осуществляется при 250 °С в глубоком вакууме (0,013-0,004Па) в условиях, когда расстояние между испарителем и конденсатором меньше длины пробега испарившейся молекулы. Метод используется мало не только из-за сложности осуществления, но и из-за малого диапазона - смолы с молекулярной массой 1000 и выше не перегоняются. При перегонке происходят побочные процессы деструкции-конденсации, значительно искажающие первоначальное содержание исходных веществ.

Метод, устраняющий недостатки молекулярной перегонки - азеотропная дистилляция осуществляется с низкомолекулярным растворителем, стабильным при температуре перегонки и способным образовывать азеотропную смесь с перегоняемым продуктом, кипящую при более низкой температуре перегонки, чем высокомолекулярные составляющие исходного вещества. В качестве растворителей рекомендованы дихлорфенантрен или галогенированные алифатические соединения с числом углеродных атомов больше трех. Таким методом можно отогнать 70-80% исходного сырья.

Химические методы основаны на применении химических веществ - минеральных кислот (например, HCl, хлорсульфоновая, азотная, фосфорная кислоты) сероводорода, расплавов гидроксидов металлов, водного аммиака и др. Общим недостатком этих методов является высокая агрессивность реагентов, в некоторых случаях реагирование со смолисто-асфальтовыми веществами и невозможность их повторного использования. Наиболее изучен метод выделения хлоридами металлов в углеводородной среде. Образуется донорно-акцепторная связь, которая локализуется на атомах азота, кислорода и серы и на системе сопряжения конденсированных ароматических и гетероциклических фрагментов молекул смолисто-асфальтоновых соединений. По активности хлориды металлов располагаются в ряд:



Процесс комплексообразования протекает главным образом за счет основного азота, проходит с большой скоростью и не зависит от температуры. Для каждой системы существует соотношение с комплексообразователем.

При 20 °С удается выделить до 94-95% асфальтенов и 70% смол. С асфальтенами осаждаются 5-6% смол.

РАЗДЕЛЕНИЕ АСФАЛЬТЕНОВ

Для разделения асфальтенов применяют коагуляционные, селективно-экстракционные, адсорбционные методы, гель - фильтрацию и комбинирование последней с ионообменным разделением. Кроме того, используют ионообменную координационную, адсорбционную, тонкослойную хроматографию и др. При этом асфальтены делятся на фракции, различающиеся по молекулярной массе, содержанию гетероатомов и металлов. Разделение асфальтенов представляет собой трудную задачу. Предложенные методы позволяют получать фракции, отличающиеся друг от друга только по одному параметру, который плохо коррелируется с другими. Так, при разделении асфальтенов, выделенных петролейным эфиром методом дробного осаждения смесями бензола и изооктана, можно получить фракции различающиеся молекулярной массой и полярностью; с ростом концентрации *изо*-октана осаждаются наиболее низкомолекулярные и неполярные фракции.

Извлеченные нормальными алканами неполярные асфальтены можно в дальнейшем фракционировать неполярными растворителями. Растворяющая способность алканов следующая:

петролейный эфир < гептан ≤ нонан

Это позволяет разделять асфальтены на ряд фракций. Диоксановый экстракт асфальтенов можно разделять серным эфиром, ацетоном, этанолом и другими растворителями на ряд фракций с различным содержанием кислотных и сложноэфирных компонентов. При этом получены фракции с кислотным числом до 28 и эфирным числом до 87 мг КОН/г. Но при фракционировании вышеперечисленными растворителями во фракциях асфальтенов не наблюдается корреляции в содержании кислорода, серы и азота. При сочетании селективной экстракции и адсорбционной хроматографии достигается четкое разделение на фракции с различным отношением С/Н, содержанием азота и кислорода.

При фракционировании асфальтенов на полярные и неполярные было обнаружено, что полярные асфальтены отличаются от неполярных, меньшими на порядок молекулярными массами, повышенным содержанием углерода, азота, пониженным содержанием основного азота и более высокой степенью ароматичности. Например, можно получить фракции, в которых азот представлен практически одной формой. Однако фракции, различающиеся содержанием нейтрального азота, ванадия, никеля,

отношением С/Н получить не удалось. Наблюдается антибатность в изменении количества карбоксильных групп и ванадия по фракциям, что дало основание предположить их взаимосвязь, приводящую к уменьшению подвижности атомов водорода в карбоксильной группе. Разделение асфальтенов проводят гель-фильтрацией на стирогелях и сефадексах. Преимуществом метода гель-фильтрации является быстрота анализа и возможность получения фракций с отношением среднечисловой молекулярной массой к среднечисловой, близкой к единице. Однако асфальтены различных нефтей, выделенных на одном и том же геле имеют различные молекулярные массы. Наиболее полный метод – сочетание разделения на анионитах и катионитах с гель-фильтрованием. На ионитах асфальтены разделяют на кислую, основную и нейтральную фракции, затем каждую из полученных фракций гель-фильтрацией делят на фракции одинакового размера.

Свойства полярных и неполярных асфальтенов

Показатели	Асфальтены	
	полярные	неполярные
Отношение С/Н	12,9-13,40	10,30-10,60
Молекулярная масса (криоскопия в СНСl ₄)	1200-1350	10-12 тыс
T _{пл} , °С	160-170	290-300
Массовое содержание ванадия, %	(0,58-0,6) · 10 ⁻⁴	(1,13-2,16) · 10 ⁻⁴
Число свободных радикалов в 1 г вещества	5,3 · 10 ⁻¹⁹	15,5 · 10 ⁻¹⁹

Молекулярная масса смол и асфальтенов

Одной из важнейших характеристик смолисто-асфальтеновых веществ является молекулярная масса, сложность определения которой основана на бесконечном разнообразии химического состава, отсутствии возможности четкого фракционирования и методологической трудности определения истинной молекулярной массы из-за ассоциации даже в сильноразбавленных растворах. В зависимости от использованного метода были получены различные значения. При увеличении температуры от 100 до 130⁰С изменение молекулярной массы практически не происходит. Поэтому можно предположить, что измерению методом криоскопии подвергались асфальтеновые частицы с минимальной степенью ассоциированности. В растворителе с низкой диэлектрической постоянной (бензол) величины молекулярной массы не зависят от концентрации асфальтенов, тогда как в растворителе с большой диэлектрической постоянной (пиридин, нитробензол) зависимость

пропорциональная. Значения, полученные в нитробензоле, совпадают с таковыми, полученными эбуллиоскопией.

В пределах выбранного метода величина молекулярной массы также зависит от ряда факторов, среди которых важную роль играет природа растворителя:

растворитель	молекулярная масса (криоскопический метод):
бензол (37 °С)	4850
бромистый метилен (37 °С)	3430
пиридин (37 °С)	2655
нитробензол(37 °С)	2050
нитробензол(100 °С)	1890
нитробензол (115 °С)	1820
нитробензол (130 °С)	1825

На величины молекулярных масс влияет полидисперсность смол и асфальтенов. Для таких веществ молекулярная масса является средней статистической величиной и определяется видом молекулярно-массового распределения и способом усреднения.

В зависимости от способа усреднения различают среднечисловую (M_n) и средневесовую (M_w) молекулярные массы. Первая определяется по коллигативным свойствам раствора и зависит от числа молекул, растворенных в единице объема растворителя. Этот способ усреднения дает среднее арифметическое значение молекулярной массы. Ее находят методами осмометрии, эбуллиоскопии, криоскопии. Средневесовая молекулярная масса определяется методами ультрафугирования, светорассеяния, молекулярной пленки. Другие методы усреднения получаются исследованием гидродинамических свойств растворов асфальтенов. Соответствующие им средние молекулярные массы называются среднединамическими (M_z). Их определяют по вязкости растворов, константе седиментации или коэффициенту диффузии. Средние молекулярные массы, полученные различными методами, отличаются между собой в тем большей степени, чем шире молекулярно-массовое распределение. По относительному значению они располагаются в ряд:

$$M_n > M_w > M_z$$

Можно использовать вискозиметрический метод определения молекулярных масс, который прост в экспериментальном исполнении, но не является абсолютным, так как для каждой системы растворенное вещество-растворитель при определенной температуре необходимо определять значения коэффициентов K и α в уравнении Штаудингера:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha.$$

Применение констант, найденных для одной системы к другой дает искаженные результаты. Например, применение константы К, найденной для системы асфальтены - бензол, к системе асфальтены-мальтены приводит к получению молекулярных масс порядка 17000. При применении коэффициентов, найденных для масел и смол, к системе асфальтены-бензол были получены заниженные значения 1120-1600. Этот метод используют в практике макромолекулярной химии, а в данном случае необходимо помнить, что отличие асфальтенов от синтетических полимеров состоит не только в полидисперсности по размеру молекул, но и по химическому составу.

Для определения средневесовой молекулярной массы асфальтенов предложен метод, который, основываясь на эмпирических закономерностях, дает возможность устанавливать молекулярные массы по коэффициенту светопоглощения. Метод определения оптической плотности бензольных растворов прост. Основная экспериментальная трудность заключается в необходимости тщательной очистки раствора от пыли и взвешенных частичек. Для этой цели проводят фильтрование через стеклянные фильтры и центрифугирование. Между коэффициентом светопоглощения и молекулярной массой асфальтенов наблюдается линейная зависимость:

Молекулярная масса*	1790	1800	2400
Молярный коэффициент светопоглощения	16020	16747	213628

* найдена криоскопией из нафталина

Таким образом, использование растворителя с высокой диэлектрической проницаемостью, повышенная температура и перемешивание в известной мере исключает ассоциацию и дает возможность определить массу двух-четырёх молекул. Для получения объективного значения молекулярной массы асфальтенов необходимо сравнивать молекулярную массу, определенную одним из вышеуказанных методов с найденной на основе структурных параметров. Таким сравнением удалось установить, что для смол определяется молекулярная масса одной молекулы, для асфальтенов - 2 - 4 и более молекул в зависимости от метода определения.

Использованная литература

1. Поконова Ю. В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. Л.: Изд. Государственного университета. 1980. 179 с.
2. Поконова Ю. В. Спейт Дж. Г. Использование нефтяных остатков. СПб.: Изд. компания «Синтез». 1992. 291 с.
4. Сергиенко С. Р., Таимова Б. А., Талалаев Е. И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. 1979 320 с.
5. Россини Д. Д., Маейр Б. Д., Стрейф А. Д. Углеводороды нефти. Разделение, анализ, выделение, очистка и свойства. Л.: Гостептехиздат. 1957. 470 с.
6. Вигдергауз М. С., Семенченко Л. В., Язрец В. А. Качественный газохроматографический анализ. М.: Химия. 1975. 239 с.

7. Рабинович Г.Д., Гуревич Р.Я., Боброва Г.И. Термодиффузионное разделение углеводородных систем. Минск. Наука и техника. 1971. 244 с.
8. Мин Р.С., Сидоренко Т.Н., Плюснин А.Н. Методы выделения и концентрирования сернистых соединений нефтей и нефтепродуктов. Препринт. Томск. СО АН. 1987. №1. 55 с.
9. Бауэр Л.Н., Мин Р.С. Проблемы химии нефти. Новосибирск. Изд.: «Наука». 1992. 34 с.
10. Биккулов А.З. Растворимость компонентов нефти. Уфа. УНИ. 1979. 219 с.
11. Перри С., Амос Р., Брюер П. Практическое руководство по жидкостной хроматографии. М.: Мир. 1974. 260 с.

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА КОМПОНЕНТОВ БИТУМОВ.

Метод Ватермана разработан для масляных фракций и основывается на определении показателя рефракции, плотности, молекулярной массы и анилиновой точки. Ниже приведены принятые обозначения:

C_R – процентное содержание углерода в циклах любого типа;

C_A – процентное содержание углерода в ароматических циклах;

C_N – процентное содержание углерода в нафтеновых циклах;

C_P – содержание углерода в нециклической части;

R_T – общее число циклов;

R_A – число ароматических циклов.

Молекулярная рефракция r_m для углеводородов C_xH_y равна:

$$r_M = M \cdot n_D^{20} = x r_C - y r_H,$$

где r_C и r_H , являются атомной рефракцией углерода и водорода;

M – молекулярная масса, H – процентное содержание водорода.

$$y = M \cdot H / 100,8 \quad x = M \cdot (100 - H) / 1201,0$$

Процент водорода в углеводороде равен:

$$\% H = 100,8 \cdot 1201 \cdot n_D^{20} - 10080 r_C / 1201 r_H - 100,8 r_C$$

Соотношение между содержанием водорода и показателем рефракции для большого ряда нефтяных фракций определяется по зависимости:

$$\% H = 100,48 \cdot n_D^{20} - 22,078$$

Общее число циклов R_T можно определить из уравнения:

$$R_T = 1 + (0,08326 - 0,005793 n_D^{20}) \cdot M^l$$

Тогда

$$R_T = 1 + (0,2122 - 0,6401 \cdot n_D^{20}) \cdot M,$$

а так как

$$\% C_R = 240,200(2R_T + R_{TS}) / (100 - H)$$

то

$$\% C_R = 240,200 (2R_T + 2R_{TS}) / M \cdot (77,922 - 100,48 \cdot n_D^{20})$$

где $R_{TS} = R_T$, если $R_T < 1$;

$R_{TS} = 1$, если $R_T > 1$.

Соотношение между удельной рефракцией, молекулярной массой и процентом углерода в нафтеновых циклах для насыщенных углеводородов, или фракцией, не содержащих аренов или алканов, представлено на рисунке 1. Графические отношения между анилиновой точкой (АТ), удельной рефракцией (r_M) и молекулярной массой (М) насыщенных фракцией нефти можно найти по рис.2. Источником ошибок в методе Ватермана является удельная рефракция, молекулярная масса и анилиновая точка. Метод нашел широкое применение.

Денсиметрический метод. Метод аналогичен методу Ватермана для анализа циклов, но основная разница состоит в том, что используют величину плотности вместо анилиновой точки. Определяют плотность, молекулярную массу М и удельную рефракцию r_M (рис.3). в формулу входит разница между значением, найденным по рисунку и определенным по формуле:

$$\% C_A = 420 \Delta d / (1 + 3,2 \Delta d)$$

Из рис.3 получено: $\% C_R = 100 - \% C_n$

$$\% C_N = \% C_R - \% C_A$$

По сравнению с методом Ватермана экспериментальный процесс упрощен, и имеет более широкое применение, т.к. показывает лучшее совпадение с данными, полученными прямым методом. Недостатки, присущие анализу по Ватерману, заключаются в том, что порядок молекулярной массы ограничен от 200 до 500 и экстраполяция данных на более высокий порядок не надежна. Действительно, высокое содержание аренов вызывает падение удельной рефракции за пределы графика корреляции. Точность метода определения плотности достаточная. Метод применим для фракций С %:

$$C_A < 1,5 C_N \text{ или } R_A < 0,5 R_T.$$

n - d - M метод. Исследования Тадема привели к открытию в 1947 линейных зависимостей между составом фракций нефти, показателем рефракции n , плотностью d и молекулярной массой M , которые определяются экспериментально. Если содержание серы в образце больше, чем 0,206, это содержание серы должно быть также учтено. Данные, представленные в нижеследующей таблице дают основание рассчитать распределение углерода и содержание циклов.

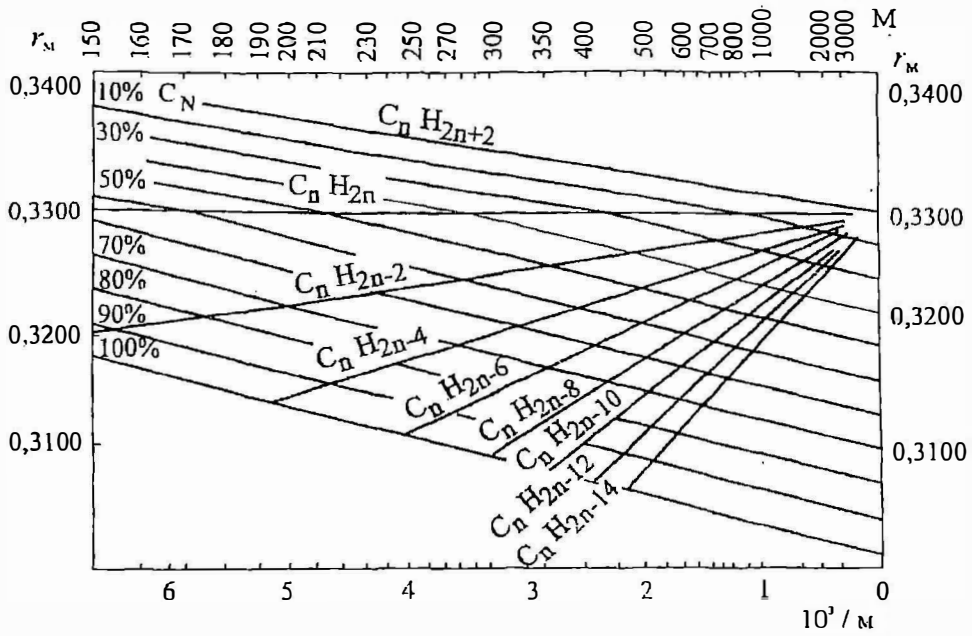


Рис.1. Зависимость между удельной рефракцией r_m и молекулярной массой M и процентом углерода в нафтеновых циклах $\% C_N$ для насыщенных фракций

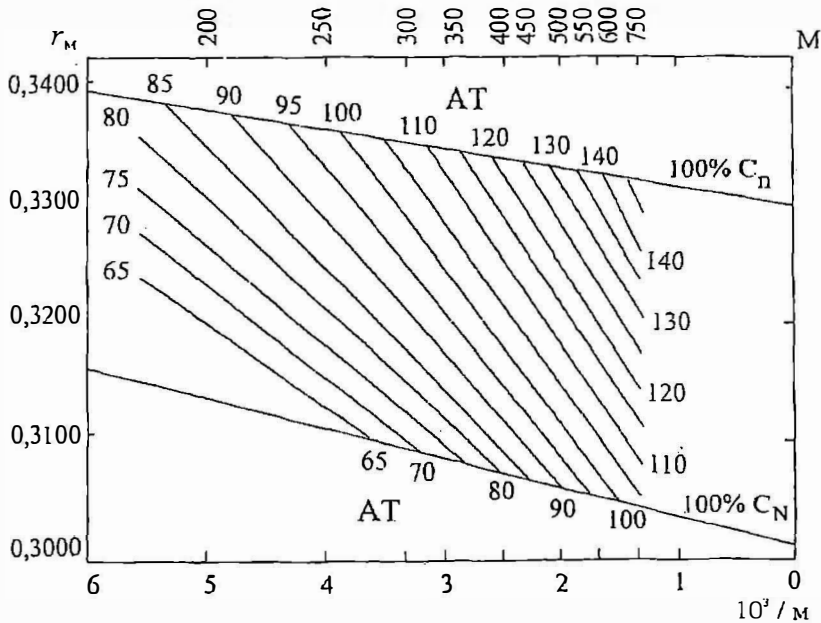


Рис.2 Зависимость между удельной рефракцией r_m и молекулярной массой M и анилиновой точкой AT насыщенных фракций

[Brook B.T., Boord S.S. The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons. New-York. 1954. V.1. P. 453, 454].

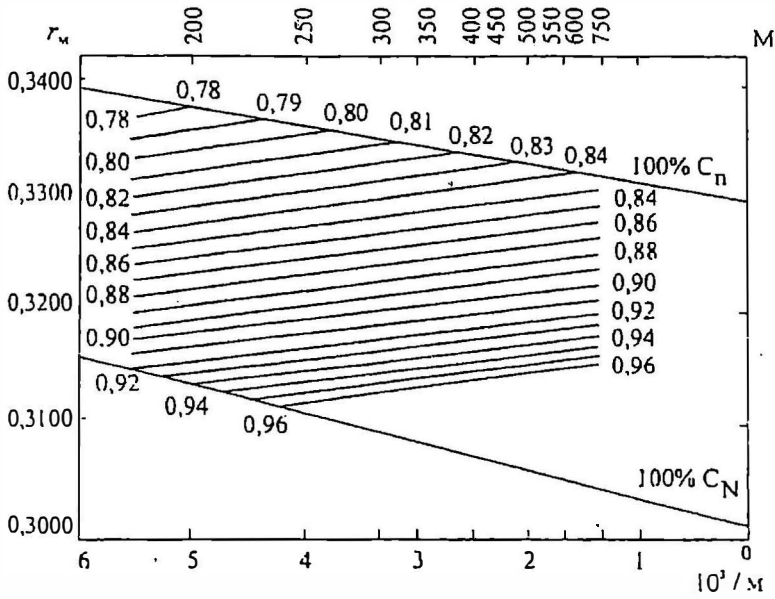


Рис.3. Зависимость между удельной рефракцией r_m и молекулярной массой M и плотностью d насыщенных фракций

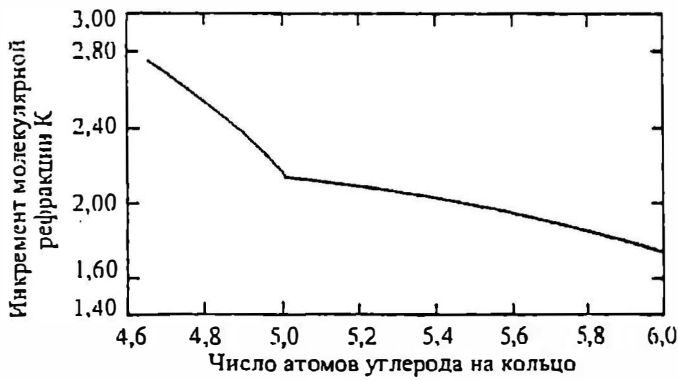


Рис.4 Установление числа углеродных атомов в цикле дисперсионно-рефракционным методом

n-d-M метод распространяется на нефтяные фракции, кипящие выше бензинов. Метод пригоден для нефтяных фракций с содержанием углерода (%C) выше 75 (арены + циклоалканоарены).

Формулы расчета для *n - d - M* метода

Пояснение. Для «предельного» алкана приняты следующие физические константы: $n_D^{20} = 1,4750$ $\rho = 0,8510$; $n_D^{20} 1,4600$ $\rho_4^{70} = 0,8280$

Измерения при 20 °С Рассчитано: $X = 2,51(n-1,475) - (d-0,8510)$ $y = (d - 0,85) - 1,11(n-1,4750)$		Измерения при 70 °С Рассчитано: $x = 2,42(n-1,4600) - (d - 0,8280)$ $y = (d - 0,8280) - 1,11(n - 1,4600)$	
%C _A	Если x положительно: $\%C_A = 430x + 3600/M$ Если x отрицательно: $\%C_A = 670x + 3660/M$	%C _A	Если x положительно: $\%C_A = 410x + 3660/M$ Если x отрицательно: $\%C_A = 720x + 3660/M$
%C _R	Если y положительно: $\%C_R = 820y - 3S^* + 10000/M$ Если y отрицательно: $\%C_R = 1440y - 3S + 10600/M$	%C _R	Если y положительно: $\%C_R = 775y - 3S + 1150/M$ Если y отрицательно: $\%C_R = 1400y - 3S = 12100/M$
R _A	Если x положительно: $R_A = 0,44 + 0,055M \cdot x$ Если x отрицательно: $R_A = 0,44 + 0,080 M \cdot x$	R _A	Если x положительно: $R_A = 0,41 + 0,055M \cdot x$ Если x отрицательно: $R_A = 0,41 + 0,080M \cdot x$
R _T	Если y положительно: $R_T = 1,33 + 0,146 - (y - 0,005S)$ Если y отрицательно: $R_T = 1,33 + 0,180M - (y - 0,005S)$	R _T	Если y положительно: $R_T = 1,55 + 0,146M - (y - 0,005S)$ Если y отрицательно: $R_T = 1,55 + 0,180M - (y - 0,005S)$

*S – содержание серы в массовых процентах.

(Ван-Нес К., Ван-Вестен Н. Аспекты строения минеральных масел. 1951г)

Метод также применим для образцов, содержащих более четырех циклов в молекуле, при условии, что не более половины из них являются ароматическими. Исследование масляных фракций с относительно высоким содержанием циклоалканов не повлечет серьезных ошибок. Однако присутствие значительного количества гетероатомов неблагоприятно влияет на точность, т.к. метод применим к образцам, содержащим около 2% серы, около 0,5% кислорода и около 0,5% азота.

Метод по плотности - температурному коэффициенту. При анализе алкано-циклоалкановых смесей с плотностью ниже 0,861 г/см³ (лимитирующее значение плотности парафинов) было найдено, что в диаграмме плотность – температурный коэффициент плотности, пересеченная часть

между алканами и циклоалканами (при постоянной плотности) делится образом на части, пропорциональные содержанию парафинов и нафтенов.

рис.5. Выведено следующее уравнение для смесей парафинов и нафтенов в области ниже плотности $0,861 \text{ г/см}^3$:

$$\text{масс. \% циклов} = \frac{190,0 d - 217,9 - 10^5 \frac{dd}{d^2}}{0,593 d - 0,249},$$

d – плотность при $20 \text{ }^\circ\text{C}$, а dd/dt^0 – изменение плотности на градус изменения температуры.

Для смесей с плотностью выше $0,861 \text{ г/см}^3$ было принято допущение, что конденсированные и неконденсированные нафтены распределены поровну. Точка для образца разделяет линию между лимитирующей точкой алканов и точкой на линии нафтеновых колец свыше $0,861 \text{ г/см}^3$ на части, пропорциональные содержанию нафтенов и алканов. Для этой области была выведена следующая формула:

$$\text{масс. \% циклов} = \frac{102,8 d - 142,8 - 10^5 \frac{dd}{d^2}}{0,262}.$$

Упрощение экспериментального процесса может быть достигнуто выведением коэффициента плотности с учетом молекулярной массы, который, в свою очередь, может быть установлен из других физических свойств, таких как плотность и средняя точка кипения, или вязкостей при 100 и $201 \text{ }^\circ\text{F}$. Было установлено:

$$-10^5 \frac{dd}{d^2} = 53,5 + \frac{3360}{M},$$

если $d < 0,861 \text{ г/см}^3$, то:

$$\text{масс. \% циклов} = \frac{190,0d - 164,4 - \frac{3360}{M}}{(0,593 - 0,249)},$$

если $d > 0,861 \text{ г/см}^3$, то

$$\text{масс. \% циклов} = \frac{102,8d - 89,3 - \frac{3360M}{M}}{0,262}.$$

Упрощение экспериментального процесса может быть достигнуто выведением коэффициентов плотности с учетом молекулярной массы, Для анализа ароматических смесей, не содержащих нафтеновых циклов, предлагается методика, аналогичная описанному выше анализу циклов для нафтенов. В этом случае предполагается, что линия между лимитирующей точкой парафинов и точкой ароматических циклов в диаграмме «плотность-температурный коэффициент плотности» разделена точкой образца на части, пропорциональные содержанию ароматических циклов и парафиновой цепи. Отношения между масс. % ароматических циклов, коэффициентом

плотности и плотностью представлены только графически; графики использованы для конденсированных ароматических циклов, неконденсированных ароматических циклов и для смесей с равным распределением этих двух типов (рис.5-8). Применимость метода для анализа ароматических фракций ограничена фракциями, не имеющими нафтеновых циклов вместе с ароматическими. Так как в настоящее время общепринято, что ароматические молекулы в высококипящих нефтяных фракциях почти все содержат нафтеновые циклы, то метод, разработанный для алкилароматических соединений, вероятно, не применим к фракциям масел.

Дисперсионно-рефракционный метод. Этот метод основан на данных, полученных на чистых углеводородах, имеющих меньше 18 углеродных атомов в молекуле и требует следующих определений: содержание углерода и водорода, показатели рефракции, плотности, дисперсности, молекулярной массы и бромного числа

Данные дисперсионно-рефракционного метода

Экспериментальные показатели	Точность	Пример
Показатель рефракции n_D^{20}	0,0001	1,5123
Плотность d_{20} , г/см ³	0,0001	0,9293
Дисперсность $(n_F^{20} - n_C^{20}) \cdot 10^4$	0,5	123,2
Содержание С	0,1%	87,93
Содержание Н	0,05%	11,61
Бромное число, Br ₂ /100г образца		0,0
Молекулярная масса, М	2% от найденного значения	250,0
Расчеты:		Пример
1. Удельная рефракция	$r = n^2 - 1/d(n^2 + 2)$	0,3231
2. Удельная дисперсность	$S = (n_F - n_C) \cdot 10^4/d$	131,6
3. Исправленное содержание водорода	$y = 100H/C + H$	11,66
4. Произведение hk	$hk = 201,6(r - 0,2084 - 0,008421y)$	3,32
5. Ненасыщенность	$h = \left[\frac{hk}{0,811(S - 98)} - 0,202 \right]^{1,412}$	1,72
5. Инкремент молекулярной рефракции	$k = hk/h = 3,32/1,72$	1,93
7. Ненасыщенность олефинов	$h_0 = \text{Бромное число}/79,3$	0,0
Ароматическая ненасыщенность	$h_A = h - h_0$	1,72

9.Процент ароматических углеродов	$\% C_A = 1191h_A/100-y$	23,2
10.Процент олефиновых углеродов	$\% C_0 = 1191h_0/100-y$	0,0
11.Общее содержание циклов	$R_T = 1 + \frac{M(2,016 - 0,1403 y)}{24,212} \cdot \frac{Mh}{201,6}$	2,80
12.Число атомов углерода на цикл N_R	N_R^*	5,64
13.Процент углерода в циклах	$\% C = 120,100R_T \cdot N_R / M(100-y)$	85,9
14.Содержание ароматических циклов	$R_A = \frac{C_A}{N_A} = \frac{h_A M M}{N_p \cdot 100,8}$	0,76
Результаты: $\% C_A = 23,2$ $\% C_N = \% C_R - \% C_A = 62,7$ $\% C_p = 100 - \% C_R = 14,1$	$R_T = 2,80$ $R_A = 0,76$ $R_N = R_T - R_A = 2,04$	

*Определяется по рис.3.

Метод молекулярной массы – показателя рефракции. Образцы, анализируемые этим методом, должны быть предварительно разделены на ароматические и парафино-нафтендовые фракции, например, адсорбционной хроматографией на силикагеле. Требуемыми исходными параметрами являются молекулярная масса и показатель преломления. Применяя данные, полученные при использовании чистых углеводородов, получают следующие соотношения:

Ароматические несконденсированные циклы:

$$\% C_A = \frac{1060[(n_D^{20} - 1,4750)M + 8,79]^{-0,83}}{M - 2 + 1,01[(n_D^{20} - 1,4750)M + 8,79]^{-0,83}}; \quad R_A = 0,126[(n_D^{20} - 1,4750)M + 8,79]^{0,83}$$

Ароматические катаконденсированные циклы:

$$\% C_A = \frac{2150[(n_D^{20} - 1,4750)M + 8,79]^{-0,36}}{M - 3 + 2,3[(n_D^{20} - 1,4750)M + 8,79]^{-0,36}};$$

$$R_A = 0,165[(n_D^{20} - 1,4750)M + 8,79]^{0,74}.$$

Смеси конденсированных и неконденсированных циклов:

$$\% C_A = \frac{1650[(n_D^{20} - 1,4700) + 8,79]^{-0,07}}{M - 2 + 1,65[(n_D^{20} - 1,4750)M + 8,79]^{-0,07}};$$

$$R_A = 0,151[(n_D^{20} - 1,4750)M + 8,79]^{0,77}.$$

Неароматические масла, конденсированные и неконденсированные циклы:

$$\% C_A = \frac{2920[(n_D^{20} - 1,4750)M + 8,79]^{-0,73}}{M - 2 + 0,57[(n_D^{20} - 1,4750)M + 8,79]^{-0,73}};$$

$$R_A = 0,284[(n_D^{20} - 1,4750)M + 8,79]^{0,86}.$$

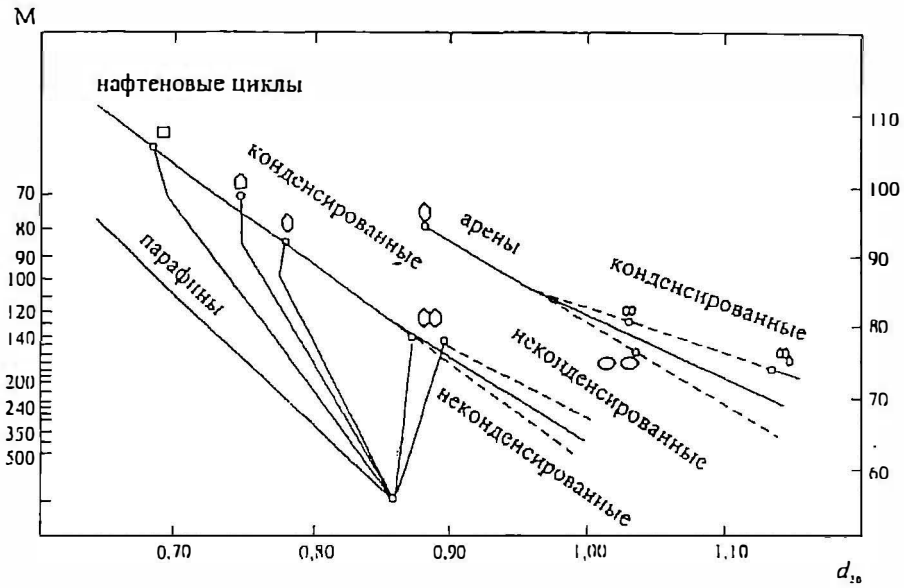


Рис.5. Коэффициенты плотность — температура для различных серий углеводородов

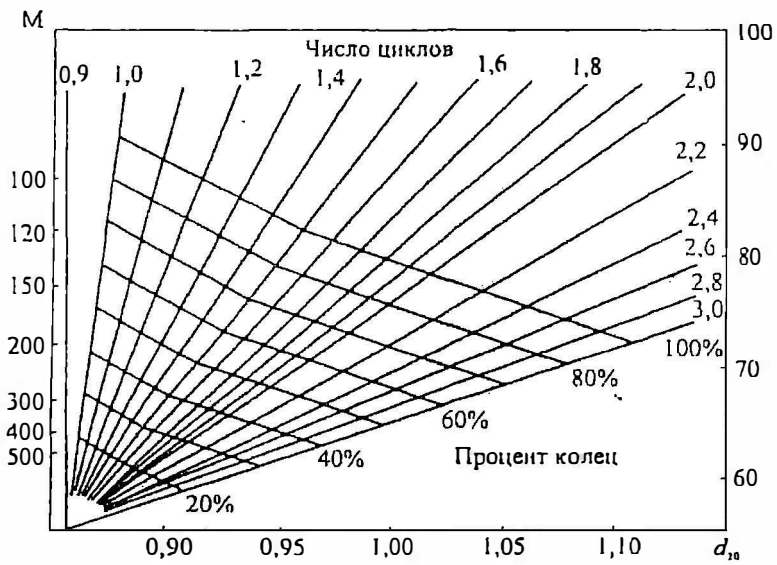


Рис.6. Количество циклов в молекуле и доля циклов (масс. %) у ароматических соединений с конденсированными циклами [Ван-Нес К., Ван-Вестен. Н. Аспекты строения минеральных масел. 1951]

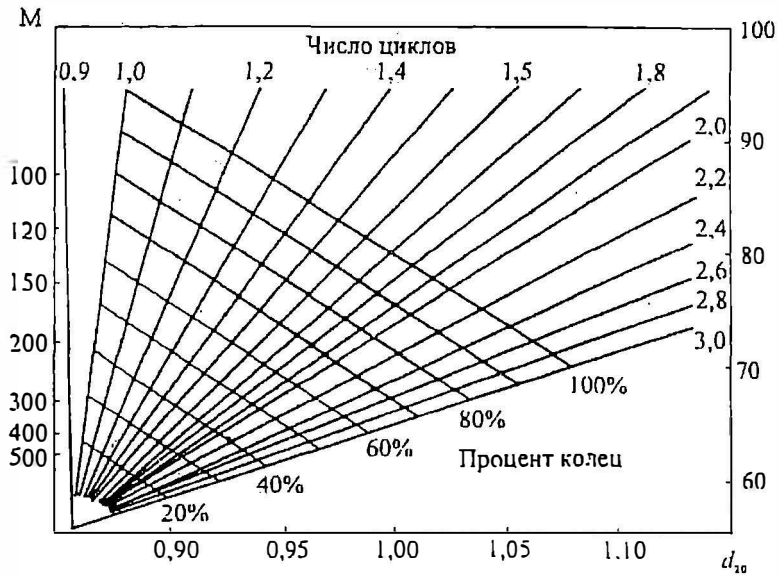


Рис.7. Количество циклов в молекуле и процент циклов (масс. %) у ароматических соединений с неконденсированными циклами

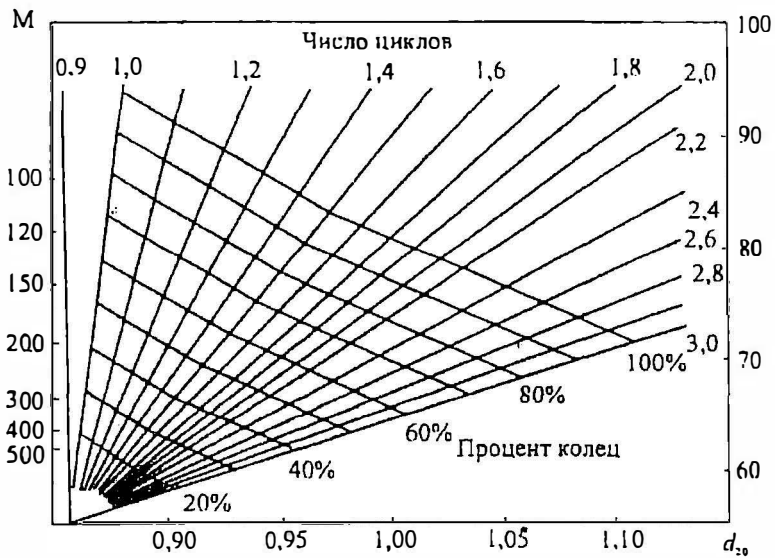


Рис.8. Количество циклов в молекуле и процент циклов (масс. %) для смеси конденсированных и неконденсированными ароматических соединений

Применение метода молекулярной массы-показателя преломления к насыщенным углеводородам дает результаты, которые хорошо совпадают с таковыми, полученными другими методами.

Смешанные методы. Был предложен также метод определения числа ароматических R_A и нафтеновых R_N циклов в ароматических фракциях нефти, включающий измерения молекулярной массы M , плотности d и дисперсии рефракции S . На основании данных измерений были рассчитаны функции $F(s, M)$:

$$F(s, M) = (s - 98) \cdot (M + 12) \cdot 10^{-3}$$

$$F(d, M) = (d - 0,854) \cdot (M + 12),$$

а R_A и R_N определяются графически (см.рис.)

Метод обеспечивает ценное дополнение к существующим методам анализа структурных групп. Методика простая и быстрая. Метод предлагается для определенных ароматических концентратов, полученных как неdestructивной перегонкой, так и крекингом фракций нефти; среднее отклонение обычно составляет 0,1 для ароматических циклов и около 0,2 – для нафтеновых циклов. Если имеется более трех ароматических циклов в молекуле, то результаты ненадежны из-за отсутствия основных данных, относящихся к типам нафтеновых углеводородов сконденсированных с четырьмя и более ароматическими циклами. Насыщенные углеводороды, олефины, некоторые неконденсированные полициклические ароматические соединения, например, антрацены и неуглеводородные соединения считаются причиной серьезных ошибок в анализе.

Другие методы включают развитие линейных отношений между процентом углерода в ароматической структуре $\%C_A$, показателем рефракции, плотностью и анилиновой точкой (АТ):

$$\%C_A = 1039,4 n_D^{20} - 470,4 d^{20} - 0,315 AT - 1094,3$$

Эта формула справедлива только, если $\%C < 30$. Если рассчитанное значение $\%C_A$ превышает 30, то скорректированное значение может быть найдено по формуле:

$$\%C_{A(\text{корр.})} = 0,5\%C_{A(\text{расч.})} + 15$$

Определение молекулярной массы в $n - d - M$ методе может быть заменено изменением кинематической вязкости, так как появился $n - d - V$ метод. Было найдено уравнение, применимое к масляным фракциям с температурой 350°C , не подвергнутым термическому крекингу. Если содержание нафтенового углерода составляет от 25 до 75% от общего углерода, то существует связь между интерцептом рефракции и числом углерода в нафтеновых фрагментах (C_N).

$$\text{Интерцепт рефракции} = 1,0502 - 0,00020 \cdot \%C_N$$

Для веществ, подобных асфальтенам, содержащих системы конденсированных циклов, R может быть найдено из следующего соотношения:

$$R = 0,11 (9,9C - 3,1H - 3,70N + 14S - M/d)$$

где R - количество циклов; C, H, O, N и S - количество атомов C, H, O, N и S соответственно, M - молекулярная масса и d - плотность.

Если невозможно определить молекулярную массу, то отношение можно преобразовать в следующий вид:

$$C/R = 9,2 / 9,9 + 3,1H/C - 3,70O/C + 1,5N/C + 14S/C - (1200/\%C) \cdot d,$$

где C/R - коэффициент конденсации циклов, H/C, O/C, N/C, S/C - различные атомные отношения, рассчитанные на основании элементного анализа, d - плотность.

Метод применим, если гетероатомы не являются основными компонентами, ненасыщенность отсутствует, число циклов больше единицы и циклы конденсированы по типу нафталина, а не по типу бифенила.

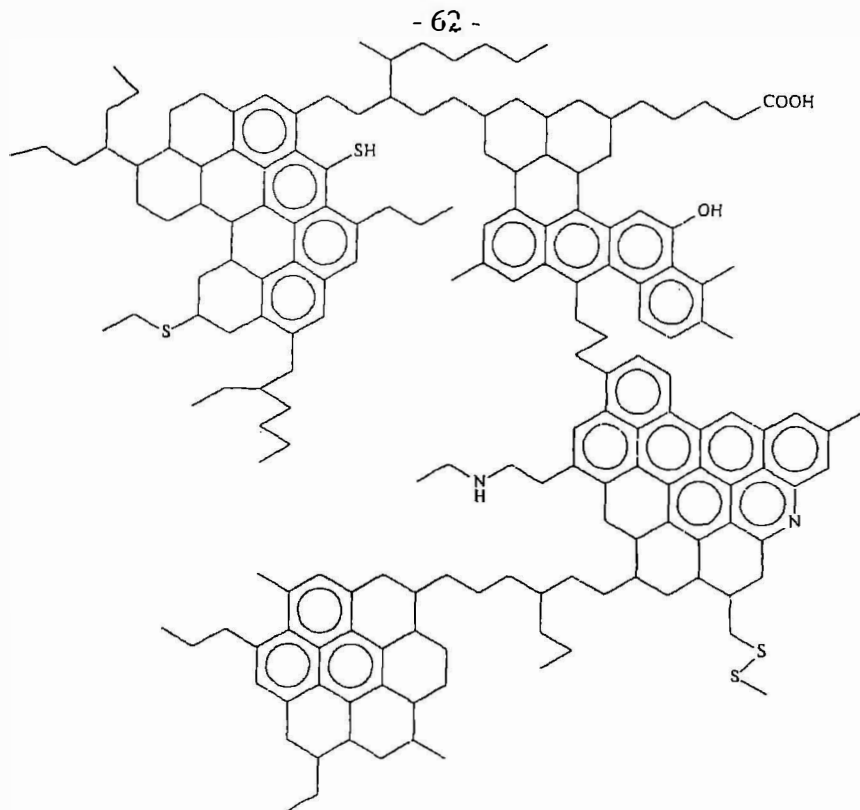
При переходе к нефтяным остаткам (битумам) значительно возрастает сложность их исследования и методы выражения группового состава по следующим принципиальным причинам - большое разнообразие в структуре компонентов, многочисленные перестановки структурных фрагментов, их значительные молекулярные массы, способность к ассоциации и ограниченность получаемой количественной информации.

Только благодаря успехам, достигнутым по фракционированию на относительно узкие фракции близких по структуре и молекулярной массе веществ, развитием чувствительности спектральных методов, наличием высокоразвитых компьютеров, появилась возможность разработать систематический метод, который следует ниже. Он учитывает не только состав, но и структуру вещества; дает возможность получить средние структурные параметры сложных органических смесей, для которых невозможен детальный анализ, полностью основанный на экспериментальных данных. С его помощью получают более подробную информацию о структуре нефтяного углерода по сравнению с ранними методами.

Интегральный структурный анализ

Метод разработан Хиршем и Альтгельтом. Описание метода дано в статье авторов Hirsh E., Altgelt K., *Analytical chemistry*. 1970. Vol. 42. № 12. P. 1330).

Ключом к методу является замена четырех переменных величин «плавающими параметрами». Величины выбираются в узких пределах и могут быть определены достаточно точно. Методика разработана на модельной молекуле (молекула приведена на рисунке) и рассчитанные результаты достаточно точно соответствуют структуре модели.
















Гипотетическая молекула

Для проведения расчетов необходимы исходные аналитические данные: экспериментальные значения средней молекулярной массы, элементного состава, плотности при 20 °С, информация о распределении гетероатомов по функциональным группам и найденное по данным ЯМР распределение атомов водорода: $\equiv\text{CH}$, $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$; в алифатических группах, а также во всех оставшихся атомах водорода (нафтеновых и алифатических $-\text{CH}_2$ и $\equiv\text{CH}$).

Метод основан на том, что средняя молекула должна быть только углеводородной. Поэтому гетероатомные группы заменяются углеводородными, тем более, что методом ИКС гетероатомные функциональные группы определяются не очень точно. Если их количество невелико, то и ошибка будет незначительной. Однако верхняя граница значений гетероатомов не установлена. Авторы дали перечень функциональных гетероатомных групп, их углеводородные эквиваленты и соответствующие изменения в молекулярном объеме (ΔV), числе атомов водорода (ΔAPM_C) в каждой из пяти групп, определяемых ЯМР (ΔHF_i).

Необходимо решить три уравнения относительно трех неизвестных. Значения других структурных величин могут быть получены из этих результатов. Обработка данных по специально разработанной программе показала хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных применительно к модели, представленной на рисунке. Относительно широкий ряд значений плотности (1,1271 – 1,180 г/см³), для которых все расчетные структурные результаты положительны, еще более широкий ряд самих результатов (т.е. общего числа нафтеновых атомов углерода) указывает на необходимость точного определения плотности.

Структурные поправки на гетероатомы

Гетероатомная группа	Соответствующая углеводородная группа	Изменение в углеродных и водородных атомах на молекулу	Изменения в молекулярном объеме (см ³ · моль ⁻¹)	Изменение в водородном атоме на молекулу
Ph—OH	Ph—H	0	+1,0	0
=C=O	=CH ₂	+2H	+5,2	+2HF _c
—COOH	—CH ₃	+2H	+4,2	-1HF _c + 3HF _d
—COOR	—CH ₂ —R	+2H	+4,2	+2HF _c
		+1C + 2H	+4,1	+2HF _c
		+2C + 2H	+9,8	+2HF _d
		+2H	-5,8	+2HF _c
		+1C + 2H	+3,1	+2HF _c
R—S—R	R—CH ₂ —R	+1C + 2H	+3,1	+2HF _b
Ph—SH	Ph—H	0	-11,0	0
Ph—S—R	Ph—CH ₂ —R	+1C + 2H	+3,1	0
		+1C + 1H	+10,0	+1HF _c
		+1C + 1H	+10,0	+1HF _c
	R—CH ₂ —R	+1C + 1H	+8,0	+1HF _c

Хорошее совпадение не должно вызывать иллюзий у исследователей. Метод имеет ряд недостатков, основанных на отсутствии точных аналитических данных. Метод можно усовершенствовать, получив любую независимую экспериментальную информацию для плавающих параметров, что должно уменьшить количество предположений и допущений. Такая информация получается при применении ¹³C ЯМР, но остается не доведенная до совершенства техника разделения.

Распространение метода интегрального структурного анализа.

Метод Хирша и Альтгельта позволяет рассчитывать около 40 средних структурных параметров для сложных органических молекул, к которым относятся смолисто-асфальтеновые соединения битумов. К числу первых исследователей, использовавших интегральный структурный анализ после его опубликования, принадлежат Спейту и Халею. Затем метод был использован многими исследователями. Итог этому был подведен Камьяновым В.Ф. и Большаковым Г.Ф. (Нефтехимия. 1984. т.24. №4. с.443.), которые написали: «На наибольшую детальность и глубину претендует схема интегрального структурного анализа, которая опубликована в виде учебного пособия (Розенталь Д.А., Посадов И.А. и др. Методы определения

и расчета структурных параметров фракций тяжелых нефтяных остатков.1981, а затем то же самое в виде статьи (Нефтехимия.1984.т.24.2№).

Она объединяет многие ранее предлагавшиеся идеи и подходы к расчету со всеми их достоинствами и недостатками. При этом они претендовали на то, что повторяя интегральный структурный анализ Хирша и Альтгелта, вычисляют 50 структурных параметров, хотя получали неверные результаты, так как «корректность результатов вычисления структурных параметров по любой схеме интегрального анализа, определяется степенью количественного соответствия исходных экспериментальных данных и допущений, использующихся при выводе расчетных уравнений фактическим структурным характеристика исследуемых объектов».

На современном уровне исследования невозможно получение объективного значения молекулярной массы из-за ассоциативных явлений в асфальтенах. Сравнивая молекулярную массу, определенную эбулиоскопией, осмометрией, криоскопией, с найденной на основе структурных параметров, удалось установить, что для асфальтенов определяется масса 2-4 и более молекул (в зависимости от метода определения). Основопологающим в интегральном структурном анализе является вычисление средних величин фактора ароматичности $f_A = C_A/C$ (доли ароматических атомов углерода C_A от общего количества углеродных атомов) и атомных отношений H/C в группах, находящихся в α -положениях к ароматическим циклам, $X = H_{\alpha,a}/C_{\alpha,a}$, в остальных насыщенных фрагментах или во всей неароматической части молекул в целом. Розенталь Д.А. предлагает определять f_A смолисто-асфальтеновых веществ исходя их средней интегральной интенсивности K_{CM} поглощения на ИКС ароматических связей C-C в интервале частот $1568-1652 \text{ см}^{-1}$ по формуле:

$$f_A = (2,1 K_{CM} + 0,47)\%$$

Эта формула, выведенная для масляных фракций, приводит к значительным отклонениям для углеводородов с повышенной степенью ароматичности (f_A более 30) и совершенно неприемлема для сложных смесей с конденсированными гетероатомными и ароматическими соединениями. При оценке степени ароматичности асфальтенов получаются значения, превышающие 100%, что подтверждает полную непригодность метода Розенталя Д.А. и Посадова И.А. Малоубедительна попытка детализации сведений о структуре насыщенных фрагментов молекул путем привлечения отношений интенсивностей поглощения при 2926 и 2957 см^{-1} , поскольку не ясно, что отражают эти отношения: пропорции метиленовых групп в пяти- и шестичленных нафтеновых циклах или пропорции метильных и метиленовых групп в составе вещества вообще.

Поэтому данные ИКС не могут служить надежной основой количественного структурно-группового анализа. Единственным методом, позволяющим непосредственно измерить величину f_A , является спектроскопия ^{13}C ЯМР. Сочетая результаты интегрирования полос поглощения протонов и атомов, содержащихся в насыщенных структурах молекул, в

спектрах ПМР (0,8-0,40 млн.д. в единицах δ) и ^{13}C ЯМР (10-50 млн.д.) соответственно, можно экспериментально найти значение:

$$U = N_{\text{НАС}}/C_{\text{НАС}}$$

Ни один из современных методов не дает возможности определить величину $X = N_{\text{аа}}/C_{\text{аа}}$. Эта трудность во всех существующих схемах структурного анализа обходится принятием произвольных допущений относительно величины этого параметра. Причем для получения корректных данных спектры ^{13}C ЯМР смолисто-асфальтеновых веществ необходимо снимать при малых концентрациях и повышенных температурах для исключения ассоциации молекул. Однако и при этом нельзя гарантировать точное соответствие между количественными характеристиками получаемых спектров и действительными структурными параметрами макромолекул. Способов преодоления этой трудности нет.

Одним из допущений в методе Хирша и Альтгельта является линейное расположение кольцевых систем. В качестве основополагающего параметра они использовали фактор компактности, который отражает характер конденсации колец в структурной единице, в котором используется теоретические значения количества периферийных атомов углерода в полностью катаконденсированной и полностью периконденсированной системах, имеющих одно и то же число углеродных атомов.

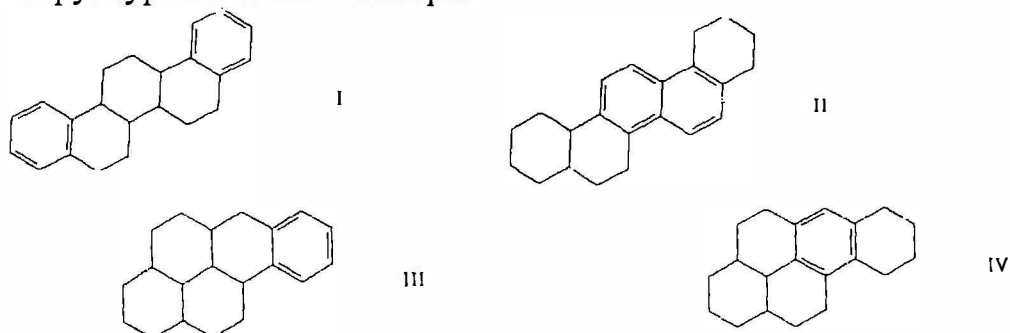
Не решен вопрос о количестве связей между структурными единицами в макромолекуле. Одни исследователи считают, что структурные единицы попарно связаны одним алкильным заместителем или гетероатомным мостиком, другие считают, что число таких мостиков должно быть не менее двух. Но в последнем случае должны быть межблоковые макроциклы, вносящие некоторый вклад в общий дефицит атомов водорода. А экспериментальных данных о таких макроциклах не имеется. Расчетные уравнения для интегрального структурного анализа выводятся из условия гексагональности всех содержащихся в молекуле колец. Распространенные пятичленные гетероциклы формально заменяются на углеводородные шестичленные. Не учитывается наличие двойных связей. Предполагается, что в рамках каждой структурной единицы статистически равновероятны расположения ароматических и насыщенных колец. При соблюдении этого условия выполняется равенство:

$$K_A/K_0 = C_{AP}/C_P,$$

где C_{AP} и C_P — количество периферийных атомов углерода в ароматических кольцах и в структурной единице в целом. K_A и K_0 — число ароматических колец в структурной единице соответственно.

Это соотношение является основой при выводе уравнений для расчета K_0, K_A и распределения атомов углерода между различными позициями в циклических структурах. Естественно о равновероятности в реальных объектах говорить не приходится. А в зависимости от размещения ароматических колец в полициклической системе C_{AP} может меняться в широких пределах при неизменных K_0, K_A и C_P . Значения C_{AP} для структур 1,11,111,1У ра-

вны 8,4,4, и 1 соответственно, т. е. для структур I и II они разнятся вдвое, а для структур III и IV вчетверо:



Поэтому количественных результатов получить невозможно. Один из важных источников ошибок заключается в том, что параметры средней структурной единицы рассчитываются делением величин, характеризующих макромолекулу в целом, на найденное число ароматических ядер в молекуле. Но в расфракционированных нефтяных остатках (битумах) имеются от 6 до 47% нафтеновых фракций, присутствующих в смолисто-асфальтеновых соединениях или в изолированными блоками, или в общей системе. Предугадать степень погрешности, вызываемую наличием этого фактора, невозможно. Хирш и Альтгельт, а затем и все последующие исследователи, не учитывали наличие четвертичных атомов углерода, хотя они типичны для нафтенов, особенно полициклических, и могут составлять до 20% от общего числа атомов углерода.

Розенталь Д.А. и Посадов И.А. предлагают «средний заместитель», предполагая, что он имеет линейное строение и малую длину. При этом допущении среднее количество алифатических заместителей в молекуле приравнивается найденному числу метиленовых групп, исключая разветвленные алифатические структуры, например, изопреноидные цепи. При таком подходе стираются различия между реальными алкильными фрагментами молекул, нивелируется важнейшая информация о химической природе объекта. Для изучения истинной структуры смолисто-асфальтеновых веществ концепция Розенталя и Посадова бесполезна.

Камьяновым В.Ф. и Большаковым Г.Ф. и др. сделаны выводы о том, что «углубление структурно-группового анализа высомолекулярных соединений нефти путем увеличения количества вычисленных параметров на базе одних и тех же исходных экспериментальных данных неминуемо создает необходимость введения новых допущений, повышающих условность получаемых так называемых «детальных» характеристик. Расчет и реальный объект сильно удаляются друга. Лучше меньше формально рассчитанных структурных деталей, но лучше, выше их степень их обоснованности, их соответствия природе исследуемого вещества.

Для проведения химических превращений необходимо вычислить 15-18 структурных параметров, на основе которых можно рассчитать степень замещения, предложить и обосновать механизм реакции. Аналогично при определении истинной молекулярной массы необходимы 12-15 структурных параметров.

ГЛАВА 5. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИТУМОВ

Вязкость является одним из основных показателей, от которого зависят условия нагревания, транспортирования и эксплуатационные характеристики битумов, скорость осаднения механических примесей при хранении, а также способность отстаиваться от воды.

Вязкость битумов при температуре размягчения приблизительно одинакова и составляет от $8 \cdot 10^2$ до $3 \cdot 10^3$ н·сек/м² (пенетрация при температуре размягчения лежит в пределах 800-1000).

При температурах 50 и 80 °С условную вязкость для маловязких битумов, растворов битумов и битумных эмульсий можно ориентировочно определять по ГОСТ 6258-85 с помощью вискозиметра ВУМ. В США для определения вязкости пользуются вискозиметром Сейболта универсальным и Сейболта - Фуrolа. В Англии применяют вискозиметр Редвуда. Между единицами вязкости, определенными на различных приборах, имеется корреляция, которая представлена в нижеследующей таблице. Можно использовать зависимость вязкости от температуры, которая приближенно описывается уравнением Вальтера. Она используется для мазутов:

$$\lg \lg(\eta \cdot 10^{-6} + 0,8) = A - B \cdot \lg T$$

где η - кинематическая вязкость, мм²/с; А и В - коэффициенты, Т - абсолютная температура, К.

Вязкость не является аддитивным свойством. При **восстановлении** вязкости **некондиционных битумов** после смешения вязкость следует определять экспериментально. Расчет вязкости может быть проведен по формуле:

$$\lg \lg(\eta_{\text{см}} + 0,8) = x \cdot \lg \lg(\eta_1 + 0,8) + (1-x) \cdot \lg \lg(\eta_2 + 0,8),$$

где $\eta_1, \eta_2, \eta_{\text{см}}$ - кинематическая вязкость компонентов 1,2 и смеси, мм²/с; x - содержание одного из компонентов, %.

Так как битумы являются структурирующимися системами, для них характерна аномалия вязкости: после термической обработки или механического воздействия повторно определяемая вязкость при той же температуре оказывается ниже начальной. Объясняется это присутствием высокомолекулярных парафиновых углеводородов и смолисто-асфальтеновых веществ; чем их больше, тем выше вязкость и начальное напряжение сдвига:

$$\lg \eta_{20} = 0,0227\Pi \cdot A_c$$

где Π - содержание парафиновых углеводородов, A_c - содержание смолисто-асфальтеновых веществ.

Перевод вязкости в различные единицы

Кинемати- ческая, мм ² /с	Услов- ная, ВУ	по Сейболту, с (130 °F)	по Редвуду (R), с (140 °F)	Кинемати- ческая, мм ² /с	Услов- ная, ВУ	по Сейболту, с (130 °F)	по Редвуду (R), с (140 °F)
2	1,119	32,66	30,95	95	12,51	439,7	387,8
4	1,307	39,17	35,95	100	13,17	462,9	408,2
6	1,479	45,59	41,05	105	13,83	486,1	428,6
8	1,651	52,10	46,35	110	14,48	509,2	449,0
10	1,831	58,91	52,00	115	15,14	532,3	469,4
11	1,924	62,42	55,00	120	15,80	555,4	489,8
12	2,020	66,03	58,10	125	16,45	578,7	510,3
13	2,118	69,73	61,30	130	17,11	601,8	530,7
14	2,218	73,54	64,55	135	17,77	624,8	551,1
15	2,32	77,35	67,95	140	18,43	648,1	571,5
16	2,43	81,25	71,40	145	19,08	671,2	591,9
17	2,53	85,26	74,85	150	19,74	694,4	612,3
18	2,64	89,37	78,45	155	20,40	717,5	632,7
19	2,75	93,48	82,10	160	21,06	740,6	653,2
20	2,87	97,69	85,75	165	21,71	763,8	673,6
22	3,10	106,2	93,25	170	22,37	786,9	693,9
24	3,34	114,8	100,9	175	23,03	810,2	714,4
26	3,58	123,5	108,6	180	23,69	833,3	734,8
28	3,82	132,4	116,5	185	24,35	856,4	755,2
30	4,07	141,2	124,4	190	25,00	879,5	775,6
32	4,32	150,0	132,3	200	26,3	925,8	816,4
34	4,57	159,0	140,2	210	27,6	972,0	857,2
36	4,82	168,0	148,2	220	28,9	1018,4	898,0
38	5,08	177,0	156,2	230	30,3	1064,7	938,9
40	5,33	186,0	164,3	240	31,6	1111,0	979,7
42,5	5,66	197,4	174,4	250	32,9	1157,3	1020,5
45	5,98	208,8	184,5	260	34,2	1203,5	1061,4
47,5	6,30	220,3	194,6	270	35,5	1249,8	1102,2
50	6,62	231,8	204,7	280	36,8	1296,1	1143,0
52,5	6,95	243,4	214,8	290	38,2	1342,4	1183,8
55	7,28	254,9	225,0	300	39,4	1388,7	1224,6
57,5	7,60	266,4	235,2	320	42,1	1481,3	1306,2
60	7,93	277,9	245,3	340	44,7	1573,8	1387,9
65	8,58	301,0	265,7	360	47,4	1666,4	1469,6
70	9,23	324,0	286,0	380	50,0	1759,0	1551,2
75	9,89	347,1	306,1	400	52,6	1852	1633
80	10,54	370,3	326,6	450	59,2	2083	1837
85	11,20	393,4	347,0	500	65,8	2315	2041
90	11,86	416,6	367,4	1000	131,6	4629	4082

Приведенную вязкость растворов битумов можно определить по формуле Штаудингера, которая рассматривается в разделе по определению молекулярных масс :

$$\eta_{пр} = K \cdot M^{\alpha}$$

где M - молекулярная масса, α и K - постоянные, зависящие от свойств битума.

Зависимость приведенной вязкости от состава определяется следующей формулой:

$$\eta_{пр} = \eta - \eta_0 / \eta_0 \cdot C$$

где η - вязкость битума; η_0 - вязкость мальтенов; C - содержание асфальтенов.

Тиксотропия это снижение вязкости битума при механическом воздействии и частичное восстановление структуры его после прекращения. Битум претерпевает разрушение структуры в результате перемешивания или сдвига и последующего отдыха.

Тиксотропные свойства битума при 25 °С

Продолжительность механической обработки, мин	Скорость сдвига $\cdot 10^{-4}$, c^{-1}	Кажущаяся вязкость, $10^5, н \cdot сек / м^2$
1	5,51	3,67
5	4,83	4,19
10	3,31	6,11
30	2,89	6,99
60	2,76	7,33
100	2,76	7,33

При механическом воздействии в битумах разрушаются коагуляционный каркас, т.е. связи, обусловленные силами Ван-дер-Ваальса, и водородные связи, но надмолекулярная структура битума не в состоянии разрушиться до истинного раствора. В восстановлении структуры после механического разрушения будут участвовать одни структурные элементы, а в формировании равновесных структур другие. Поэтому тиксотропно восстанавливаются структуры лишь частично. Найдено, что первоначальное напряжение сдвига у образца, подвергнутого механическому разрушению через 2 суток изотермического выдерживания выше исходного и ниже, чем у образца подвергнутого механическому разрушению после 4 суток выдерживания. Значение предела текучести после тиксотропного восстановления более низкое у образца, разрушенного через 2 суток. Формирование равновесных надмолекулярных структур в битумах – это переход в упорядоченное состояние, близкое к кристаллическому. Зарождение и рост центров образования дисперсной фазы подобны кристаллизации в растворах пересыщенных охлаждением. Однако

степень упорядоченности и совершенство образующихся структур новой фазы невысоки. Степень тиксотропного восстановления в значительной степени зависит от природы асфальтенов. Битумы с лиофильными высокомолекулярными асфальтенами имеют более высокие тиксотропные свойства, чем битумы с низкомолекулярными асфальтенами.

Возрастание вязкости при перемешивании называется *реопексией*. При неоднократном нагревании битум претерпевает так называемый процесс *отступления*, когда уменьшается вязкость и изменяются другие параметры. Вязкостные характеристики битума более подробно рассмотрены в разделе «Реология битумов».

Термоокислительное старение определяют в соответствии с ГОСТ 18180-72, согласно которому образцы в тонком слое нагреваются при 160 °С в течение 5 час в термостате. Затем определяют основные характеристики по ГОСТ и температуру хрупкости по Фраасу. Контролируют изменение массы, температуры размягчения. При хранении вязкость битумов изменяется, происходит повышение его консистенции. Зависимость вязкости от продолжительности старения в логарифмических координатах имеет прямолинейный характер, а наклон прямой характеризует скорость старения. Зависимость выражается уравнением Трекслера (Proc.Am.Soc.Testing Mater. 1936. vol. 36 №11 p.544):

$$\eta = bt^m$$

где η – вязкость при 25 °С; t – продолжительность старения, ч; m - наклон прямой в логарифмических координатах; b - отрезок, отсекаемый на оси вязкости.

Для сравнения различных битумов предложено принять продолжительность старения равную 100 ч. Вязкость можно определять после двух сроков старения и затем рассчитать скорость старения за 1200 ч. Индекс старения битумов (ИСБ) определяется по формуле:

$$\text{ИСБ} = m$$

где m - наклон кривой зависимости логарифма вязкости от логарифма продолжительности старения.

Под старением понимается вся совокупность необратимых изменений всех свойств битума, наблюдаемая при хранении, переработке и эксплуатации. Основными факторами влияющими на битум, находящийся в тонком слое, являются кислород воздуха, высокая температура, вода и поверхность минерального наполнителя. Эти факторы наиболее сильно влияют на процесс старения. Приготовление битумо-минеральной смеси на практике производится путем перемешивания битума с минеральным (каменным) материалом при 160-170 °С.

Влияние старения битума на изменение его вязкости (битум получен окислением)

Температура размягчения по К и Ш, °С	Пенетрация при 25 °С	Индекс старения битума (ИСБ)	Степень аномалии течения,с
52,8	61	0,023	0,95
51,1	57	0,073	0,85
72,2	49	0,183	0,50

При температурах 160-170 °С изменяются все, в первую очередь, реологические свойства битумов. Изменения выражены в значительно большей степени, чем при последующем 19-летним сроком эксплуатации. Старение битума тем больше, чем больше пористость покрытия превышает 3% и тоньше слой битума на поверхности минерального наполнителя. Активаторами процесса старения являются свет, температура и кислород. В процессе эксплуатации в битуме происходит структурирование системы за счет процессов дегидроциклизации, взаимодействия функциональных групп, сшивания за счет возможных ненасыщенных связей. При регенерации отработанного битумного покрытия требуется наиболее возможное восстановление первоначальных связей. Для этой цели рекомендованы специальные *регенерирующие добавки* – пластификаторы комбинированного действия, при которых и групповой состав и структура по возможности нормализуется. В качестве таких пластификаторов можно использовать госсиполовую смолу, экстракты селективной очистки масел, антраценовое масло, мазут, гудрон, фракции C₂₁ – C₂₆ синтетических жирных кислот.

Вторичное использование битумов, а также асфальтобетона как добавки к новому асфальтобетону всегда вредно, если не подвергнуть его декристаллизации т.е.удаления пачечных надмолекулярных структур. Для определения скорости термоокислительного старения при различных температурах можно использовать следующее эмпирическое уравнение:

$$K = (1/T_{xp}^6 - 1/T_{xp0}^6)/t$$

где K определяется по уравнению Аррениуса; T_{xp} и T_{xp0} - это значения температуры хрупкости до начала испытания и в момент времени t.

У битума со структурой, близкой к гелю энергия активации имеет сравнительно малое значение, равное 41,5 кДж/моль, что обуславливает высокую скорость термоокислительного старения при любых температурах. При структуре битумов золь-гель энергия активации термоокислительного старения составляет 53,6 - 60 кДж/моль, для структуры золь 44,8 кДж/моль. При УФ - воздействии части солнечного спектра происходит элементарный акт переноса электрона в конденсированных системах при поглощении кванта света. Энергия поглощенного фотона может стать соизмеримой с

прочностью С-С связей. При термоокислении и действии УФ-света поверхность битумной пленки карбонизируется, становится хрупкой и растрескивается. При механическом воздействии этот слой истирается. Вода способствует ускорению химических реакций, растворяет и вымывает низкомолекулярные компоненты. Замерзающая вода приводит к дополнительному растрескиванию битума за счет расклинивающего эффекта. При старении битумы в небольшом количестве образуют газообразные продукты, которые при тепловом расширении будут создавать давление, способствующее росту пор и образованию капилляров, нарушающих целостность покрытия, что облегчает их расклинивание.

На старение битумов оказывает влияние формирование надмолекулярных структур, стремящихся перейти в равновесное термодинамическое состояние. В битуме со структурой золь - гель и структурой, близкой к золю, температура максимальной скорости формирования равновесной структуры составляет 50°C .

Битумы, полученные из остатков первичной перегонки, имеют большую термоокислительную стабильность, чем из крекинг-остатков. Последние склонны к быстрому старению. Однако у них повышенная адгезионная прочность и морозостойкость. Для замедления старения битумов используют *замедлители старения*, например, БП-3 и ионол. В количестве 2% эти присадки изменяют первоначальные свойства битумов в незначительной степени. Коллоидная стабильность битумов с введением присадки БП-3 увеличивается, а ионол мало влияет на коллоидную стабильность.

Введение присадок замедляет старение почти всех битумов. Но это невозможно объяснить только изменением коллоидной стабильности битумов. Присадка БП-3 улучшает адгезию к поверхности каменного наполнителя, значительно меняя структуру битумной пленки. Ионол замедляет свободно-радикальные реакции, которые происходят при старении.

Хрупкость битумов это его разрушение под действием кратковременного приложения нагрузки. Определение температуры хрупкости имеет большое значение, так как устанавливают нижнюю границу применимости битумов. Температура хрупкости определяется по Фраасу, а также аналитически по номограмме. Длительность нагружения пластинки с битумом при испытании по Фраасу составляет примерно 11 сек. Разрушения пленки битума не происходит, когда значения модуля упругости вследствие понижения температуры достигает примерно 1100 кг/см^2 , а вязкость битумов составляет приблизительно 10^{12} Ст. Поскольку упругие деформации играют большую роль при низких температурах, значительное внимание следует уделять деформативным свойствам битума при низких температурах и нагрузках малой продолжительности.

Значения *удельной теплоемкости и теплопроводности* битумов необходимы для расчета количества тепла, затрачиваемого на нагрев битума до нужной температуры. Удельная теплоемкость при 0°C

составляет в среднем 1,670 кДж/кг и мало зависит от способа получения искусственного и метода извлечения природного битумов.

Теплопроводность битумов различается незначительно, с повышением температуры в области от 0 до 70 °С она слегка снижается. Среднее значение теплопроводности битумов составляет 0,14 до 0,25 Вт/м·град. Коэффициент теплопроводности колеблется (от 7 до 16,0)·10⁴. Коэффициент **температуропроводности** имеет порядок 10·10⁻⁴.

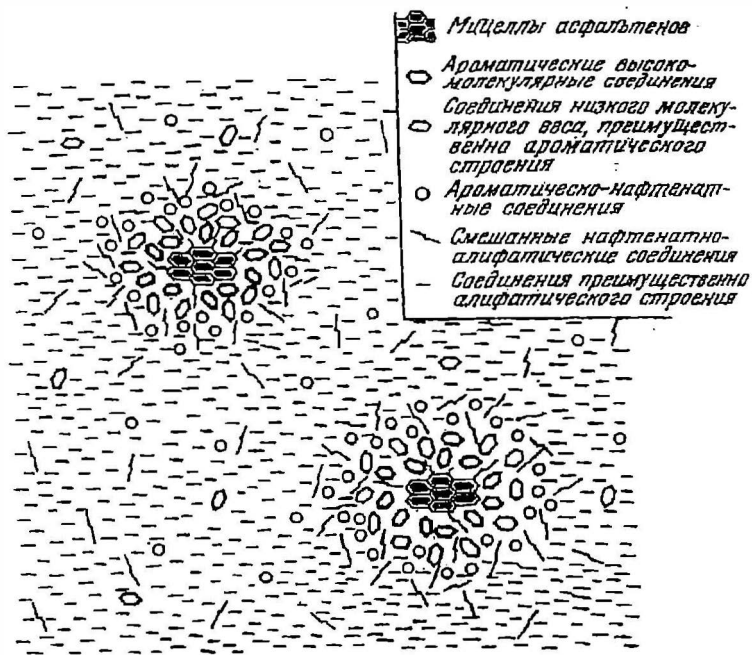
Диэлектрическая постоянная битумов имеет значения от 2,5 до 3,3 при напряженности поля 20 000 Вт/см и частоте 50 гц, при температурах от 5 до 100 °С.

Основные **технические характеристики** битумов – пенетрация, температура размягчения по кольцу и шару (К и Ш), дуктильность, определяется по ГОСТ 111501-73, ГОСТ 11506-73 и ГОСТ 11505-75 соответственно. **Большинство гостированных показателей битумов не имеет физического смысла и слабо зависит от их компонентного состава**; они могут рассматриваться в качестве условных величин для сравнительных характеристик битумов при различных условиях эксплуатации.

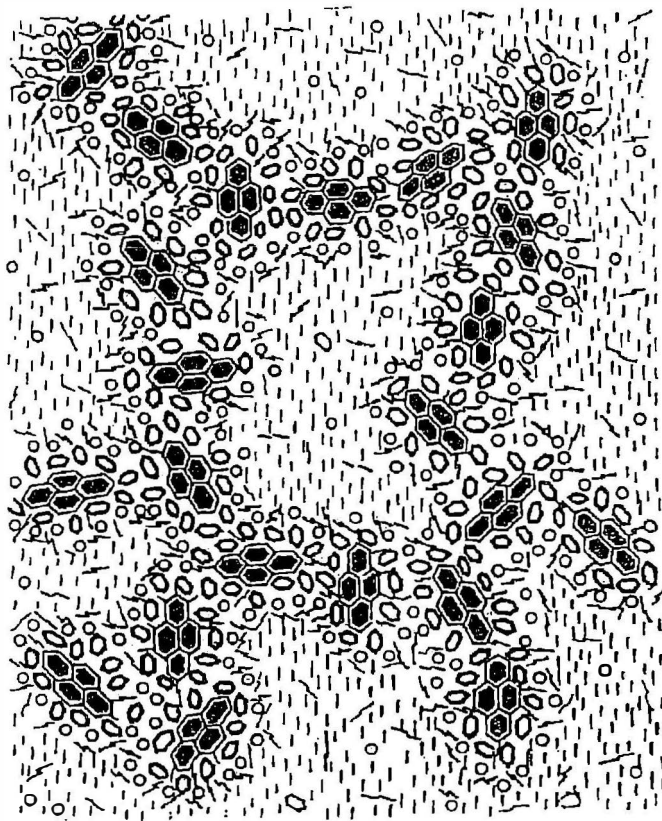
ГЛАВА 6. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИТУМОВ

Изучение коллоидных и реологических свойств битумов дает ценную информацию для прогнозирования свойств при использовании, а также для характеристики их поведения в технологических процессах, например, их поведение в нагревательных печах, при каталитической переработке. При повышении коллоидной стабильности будет снижаться количество кокса на катализаторе.

Битумы относятся к вязко-упругим материалам, которые при работе в сооружениях сочетают как обратимые (упругие), так и необратимые (пластические) деформации. В зависимости от типа деформации битумы относятся к трем типам. В первый входят битумы золь-типа. Они обладают незначительной упругостью при отсутствии тиксотропных свойств. Ко второму типу относятся битумы, обладающие заметными упругими свойствами и незначительной тиксотропией. При приложении любых нагрузок битумы второго типа претерпевают упругие и необратимые деформации. Это битумы смешанного золь-гель типа. К 3 типу относятся гель-битумы, проявляющие после сравнительно малых деформаций почти полное упругое восстановление. При больших деформациях полного упругого восстановления не происходит, так как наблюдается быстрый рост остаточных деформаций. Гель-битумы обладают заметными тиксотроп-



Битум типа золь-гель



Битум типа гель-золь

ными свойствами. Для того, чтобы характеризовать реологический тип битума используют индекс пенетрации, который вычисляют по формуле:

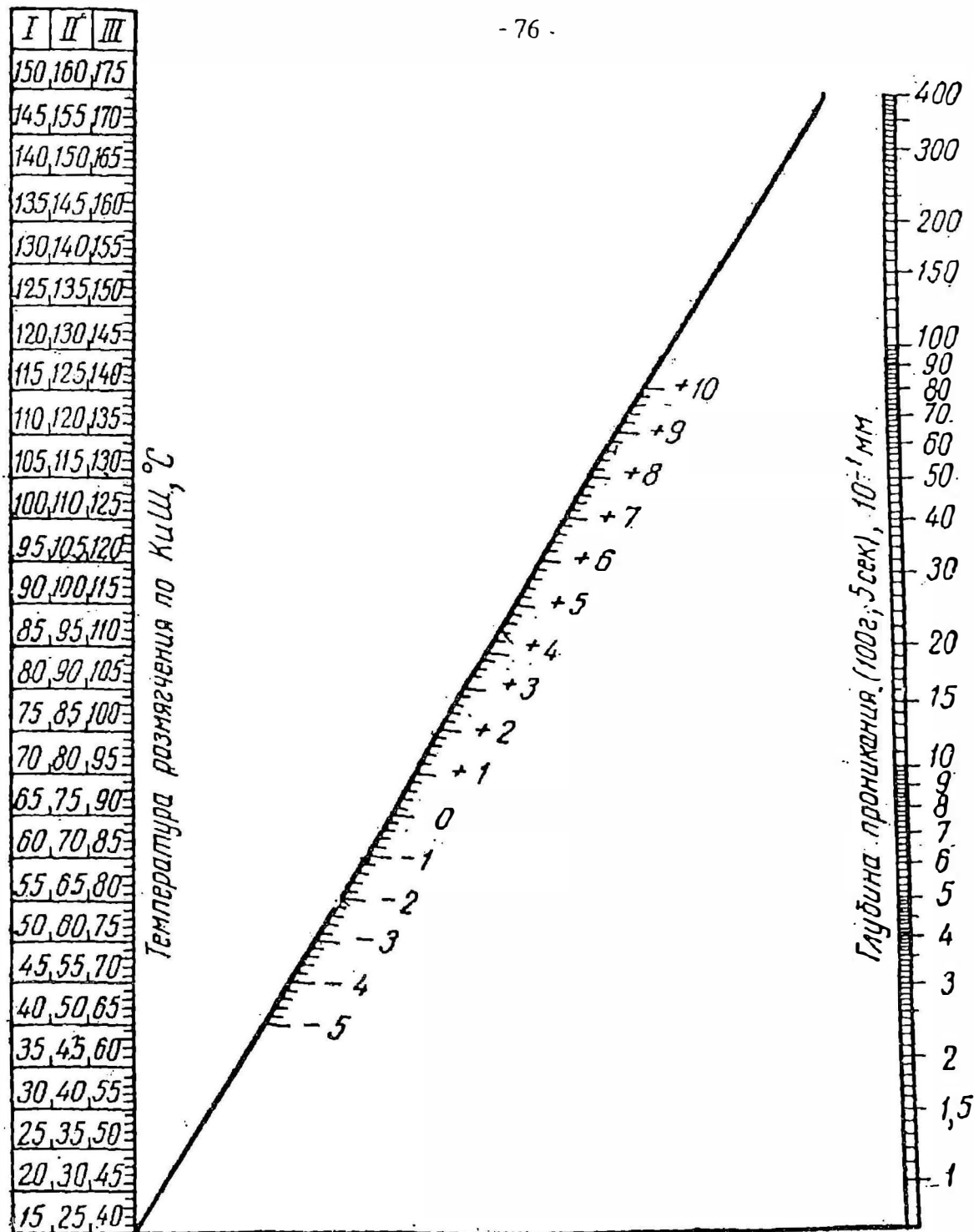
$$\text{ИП} = 1,15 \cdot \text{ИС}^{-1,5},$$

где ИС – индекс структурирования

Битумы с индексом пенетрации в пределах от -2 до 2 менее чувствительны к изменениям температуры, обладают характерными вязкоупругими свойствами, менее хрупки. Их относят к промежуточному типу. Эти битумы часто применяют для дорожного строительства. Битумы с индексом пенетрации более 2 мало чувствительны к изменениям температуры, отличаются малой хрупкостью и проявляют ярко выраженную запаздывающую упругость. Их относят типу геля. Чем выше индекс пенетрации битумов, тем меньше тепловая чувствительность вязкости, т. е. больше теплоустойчивость битума. Битумы могут рассматриваться с позиций акад. П. А. Ребиндера, согласно которой в коллоидной химии все дисперсные системы делятся на 2 группы: неструктурированные и структурированные дисперсии. Они отличаются отсутствием или наличием неупорядоченной пространственной сетки, образованной либо сцеплением частиц дисперсной фазы в жидкой дисперсионной среде, либо взаимодействием макромолекул, растворенных в среде. Наличие пространственной структуры обнаруживается по возникновению структурной вязкости, т.е. по падению эффективной вязкости с возрастанием сдвига в узком зазоре прибора. Дисперсные структуры делятся на два класса: 1. коагуляционные и 2. конденсационные. Первые обладают низкой прочностью и высокой подвижностью - пластичностью, ползучестью, релаксационной способностью и полной тиксотропией во времени. Конденсационные относительно прочны и не восстанавливаются после механического воздействия, т.е. разрушаются необратимо.

Битумы могут быть *ньютоновскими и неньютоновскими жидкостями*. Для первых (простая жидкость), имеющих вязкость менее 10^3 Пз , скорость сдвига пропорциональна напряжению сдвига; для вторых (сложная жидкость) скорость сдвига непропорциональна напряжению сдвига. При увеличении температуры все битумы становятся ньютоновскими жидкостями и наоборот - при понижении температуры многие битумы становятся неньютоновскими жидкостями. При изменении температуры изменяется сольватация и растворимость дисперсной асфальтеновой фазы. Наиболее часто исчезновение неньютоновского характера течения битума наступает после 70°C . При понижении температуры соответствующих вязкости $10^{11}-10^{12} \text{ н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$ наступает хрупкое разрушение битумов без течения.

Консистенция может не влиять на эти свойства и поэтому твердый битум может быть ньютоновской жидкостью. Влияние оказывает сырье, из которого получается битум, способ и глубина технологической переработки. Продолжительность окисления, необходимая для достижения



Номограмма для определения индекса пенетрации

- 1- при определении пенетрации при 15 °С
- 2- при определении пенетрации при 25 °С
- 3- при определении пенетрации при 40 °С

данной консистенции битума, оказывает большое влияние на развитие аномалии его течения. Наиболее выраженным аномальным характером течения обладает битум, полученный окислением из наиболее вязкого нефтяного остатка. Битум, полученный из невязкого остатка будет обладать наименьшей аномалией. Это обусловлено тем, что чем ниже вязкость исходного сырья, тем более продолжителен процесс окисления, в течение которого будет формироваться оптимальная структура битума. Таким образом, в процессе окисления возрастает степень аномалии вязкостных свойств битума. Вязкость не зависит от величины нагрузки (ньютоновская жидкость); при больших нагрузках (более $0,3 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$) проявляется зависимость вязкости от условий нагружения (неньютоновская жидкость). При получении битумов методом компаундирования может получиться более сложная смесь, чем при окислении исходного остаточного сырья до одинаковой температуры размягчения:

Метод получения	Компаундирование	Окисление
Пенетрация битума 0,1 мм при 25 °С	94	77
Вязкость при 25 °С и скорости сдвига $0,1 \text{ с}^{-1}, 10^6, \text{П}$	3,0	5,4
Степень аномалии течения	0,70	0,85

Битумы, полученные компаундированием в большей мере отличаются по свойствам от ньютоновских жидкостей, чем битумы, получаемые окислением.

Стеклование битумов (T_C) начинается при температурах перехода из истинного раствора в дисперсный и заканчивается при температуре стеклования всей системы (от -16 до -117 °С). Температурный интервал стеклования от температуры, при которой битум будет находиться в состоянии истинного раствора ($T_{и}$) до T_C составляет 110-300 °С и определяется растворимостью дисперсной фазы в дисперсионной среде. Переход структуры из неравновесного состояния в равновесное является переходом первого рода, что подтверждается аналогией кинетики этого процесса и кристаллизации. В равновесном состоянии дисперсная фаза битумов является предкристаллической, так как не достигает упорядочения, характерного для кристаллов, а дисперсионная среда представляет собой насыщенный раствор относительно высокомолекулярных соединений в низкомолекулярных компонентах битума. При изотермическом выдерживании в интервале от $T_{и}$ до T_C в формировании равновесных структур (фазовых превращениях) участвуют структурные элементы, сохранившие подвижность при наступлении равенства энергий их контактного взаимодействия и теплового движения.

Эластичность имеет большое значение при использовании, особенно при высокой вязкости и в случае приложения кратковременных нагрузок. При высоких температурах, невысокой вязкости и длительных нагрузках, деформация носит почти полностью характер вязкого течения.

Поведение битумов при различных условиях эксплуатации может характеризоваться отношением сопротивления сдвигу к напряжению сдвига. Это и есть **прочность битума** (S_E):

$$S_E = V^2/C$$

где V - резонансная частота, C - постоянная, связанная с размерами и другими характеристиками прибора.

Эластические свойства битумов связаны с их разрушением. Поэтому изучение эластичности является практически важным.

Структурные характеристики битумов выражают через **индекс структурирования**, который вычисляют по формуле:

$$ИС = I_g \eta_0 / \eta_m$$

где η_0 и η_m вязкость неразрушенной и полностью разрушенной структуры. Выражение связи структуры с составом битумов дано в нижеследующей формуле, где структурная характеристика ξ может быть найдена по формуле:

$$\xi = A / (C:H) \text{ асфальтенов} \cdot (C:H) \text{ мальтенов.}$$

Растяжимость битумов определяет деформативные свойства. Известно, чем больше битум отклоняется от ньютоновского типа течения, тем меньше его растяжимость при 25 °С; но сохраняется при 0 °С. При испытании деформирование происходит со скоростью 5 см/мин, и величина растяжения образца может достигать 100 см и более. Эти условия существенно отличаются от эксплуатационных, когда продолжительность единичного воздействия при проходе автомашины составляет около 0,1 - 0,01с. При этом скорость деформирования примерно равна 600-100 см/мин.

Поэтому более показательной характеристикой деформационных свойств битума в условиях динамических нагрузений является модуль упругости. При температурах ниже температуры размягчения для битумов характерно уравнение:

$$H = A \cdot e^{E/RT}$$

где A – постоянная; R – константа Больцмана; T – абсолютная температура; E – энергия активации.

Энергия активации определяется по наклону прямой зависимости $\lg \eta$ от $f(1/T^\circ \cdot K)$ и равна:

$$E = - 4,576 \operatorname{tg} \alpha$$

Влияние продолжительности нагрузки на относительную прочность битума с пенетрацией 100

Продолжительность нагрузки	Практические условия приложения нагрузки	Эффект	Относительная прочность*, при, °С		
			-10	25	50
1 месяц	Оседание дорожного полотна	Растрескивание	$7 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-9}$
1 день	Стационарная нагрузка	Деформация	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$
1ч	То же	То же	$7 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
10^{-2} с	Медленно движущийся транспорт	То же + деформация	$1,3 \cdot 10^3$	3,3	$4 \cdot 10^{-2}$
10^{-2} с	Быстро движущийся транспорт	Волнообразные рытвины + деформация + растрескивание	$2,7 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^1$	$3,3 \cdot 10^{-1}$

*Прочность битума при различных условиях выражена по отношению к его же прочности в условиях определения пенетрации при 25 °С

Деформационные и прочностные свойства битумов характеризуется следующими независимыми друг от друга показателями:

η_0 –наибольшая предельная ньютоновская вязкость, т.е. условно-постоянная вязкость практически неразрушенной структуры;

η_m - наименьшая вязкость практически предельно разрушенной структуры.

Переходными между этими двумя вязкостями являются значения эффективной (структурной) переменной вязкости, убывающей с ростом напряжения (или градиента скорости);

$$\eta_0 > \eta_0(P) > \eta_m$$

η^*_0 - наибольшая пластическая вязкость (шведовская);

η^*_m -наименьшая пластическая вязкость (бингамовская);

R_m -прочность, после которой битум разрушается;

ϵ_m - наибольшая деформация, являющаяся мерой деформируемости битума, т.е. способности битума перед разрушением необратимо изменять форму и размер;

R_k - предел текучести;

$P_{к2} > P_{к1}$ – условный динамический (бингамовский) предел текучести;

$\eta = \eta(P)$ – эффективная вязкость, сохраняющая постоянное значение при малых напряжениях сдвига, когда структура практически не разрушена η_0 и при высоких напряжениях сдвига, когда структура предельно разрушена η_m ;

G_1 - условно - мгновенный модуль упругости (сдвига);

G_m - истинный равновесный модуль.

Θ_1 – период релаксации = η_0/G_1 , характеризующий релаксацию упругих напряжений;

Θ_2 - η_0/G_m – период, характеризующий релаксацию упругих и эластических напряжений в системе.

Для битумов 1 типа при 20 °С период релаксации условно-мгновенных упругих напряжений находится в пределах 500-1500 сек, в то время, как период релаксации всех упругих и эластических напряжений выше и составляет 1500-3700 сек. Для битумов 3 типа период релаксации условно-мгновенных упругих и быстроэластических напряжений $\Theta_1 = 130-650$ сек, $\Theta_2 = 400-1200$ сек.

Для битумов 2 типа значения периодов релаксации начальных упругих и общих равновесных упругих и эластических напряжений практически совпадает ($\Theta_1 = \Theta_2$) и находится в пределах 500-1000сек. Повышение температуры даже на 10 °С приводит к снижению периодов релаксации для битумов всех типов. При 50 °С почти все битумы находятся в состоянии вязкого течения.

Так как в интервале температур +160 до -35 °С вязкость битума меняется приблизительно на 14 десятичных порядков, то для изучения реологических свойств битумов в различных температурных областях используются различные приборы.

На практике для определения вязкости разрушенной и неразрушенной структуры применяются вискозиметры Хепплера, ротационные вискозиметры реотесты, которые предназначены для определения динамической вязкости неньютоновских жидкостей и проведения реологических исследований в диапазоне - 60 до +300 °С. Принцип измерения основан на регистрации напряжений сдвига при постоянной скорости сдвига (метод $dU/dt = \text{const}$). Исследуемый материал помещается в кольцевой зазор между двумя коаксиальными цилиндрами или в клинообразную щель между пластиной и конусом при использовании конусо-пластинчатого устройства. Внутренний цилиндр или конус, вращающиеся с постоянной скоростью, соединены через измерительный вал с динамометром, который включен в мостовую схему. Напряжение сдвига, соответствующее гидравлическому сопротивлению материала, пропорционально вращающему моменту, который преобразуется в аналогичный электрический сигнал, регистрируемый измерителем. Для проведения реологических исследований помимо вязкости неразрушенной и разрушенной структуры, определяют равновесный модуль, прочность структуры.

Температурная область, в которой работает битум, можно разделить на три интервала. Интервал от +160 до 50-60 °С, в котором битум подвергается технологической переработке (перемешивание с минеральными наполнителями, укладка смеси в дорожное покрытие и др.). Интервал от 60 до 20 °С связан с работой битума в покрытии. В этой области битум характеризуется механическими свойствами неразрушенной и разрушенной структуры. Интервал от 20 до -35°С также связан с работой битума в процессе эксплуатации.

Для оценки механических свойств битумов особый интерес представляет интервал 20-60 °С, где реологические свойства битумов различных структурных типов проявляется в чистом виде.

Статический предел текучести $P_{т}$ при 20 °С очень высок у битумов первого типа, имеющих коагуляционную структуру. У битумов 3 типа предел текучести ниже примерно в 10 раз, чем у битумов 1 типа, а у битумов 2 типа предел текучести отсутствует. Битумы 2 типа представляют собой жидкообразные структуры. У битумов 3 типа выражены твердообразные свойства.

При повышении температуры до 30 °С значения статического предела текучести у битумов 1 и 3 типов падают и в некоторых случаях для битумов 3 типа становятся равными нулю. При 50 °С предел текучести исчезает и у битумов 1 типа. Равновесный модуль упругости битумов 1 типа при 20 °С находится в пределах $4 \cdot 10^4$ н·сек/м², при этом условно-мгновенный модуль G_1 больше чем вдвое превышает равновесный модуль. Это свидетельствует о наличии у битумов заметно развивающихся во времени эластических деформаций. У битумов 2 типа оба модуля одинаковы. Все обратимые деформации битумов 2 типа относятся к упругим и быстрорелаксирующим эластическим деформациям. При повышении температуры до 30 °С значения модулей сдвига возрастают, т.е. уменьшаются упругие деформации. Наступление хрупкого состояния битума происходит при резком уменьшении предельной относительной деформации и мгновенному разрушению образца при приложении критических напряжениях сдвига. Для битумов 2 типа это происходит при более высоких температурах, чем для битумов 1 типа. Так как температура перехода в хрупкое состояние в большой степени обусловлена скоростью приложения нагрузки, то это не является показателем свойств материала. Структурно-реологические свойства битумов при отрицательных температурах имеют следующие характеристики. Для битумов 1 типа в интервале температур -10 до -30 °С вязкость на 1-2 порядка ниже таковой для битумов 2 типа, в то время как модуль сдвига битумов 1 типа в 2-3 раза меньше, чем модули сдвига битумов 2 типа. Для битумов 2 типа значения модуля сдвига и величина равновесного модуля близки, что свидетельствует о наличии эластических свойств битумов при низких температурах. Для битумов 1 типа даже при -30 °С значения начального модуля сдвига превышает равновесный модуль в 5 и более раз. Для битумов

разных типов начальный модуль сдвига G_1 и равновесный G_2 не зависят от приложенного напряжения.

Реологические состояния битумов всех типов:

1 тип в упруго-хрупком состоянии, т.е. -30°C и ниже, имеют высокие значения модуля упругости - приблизительно 10^8 н·сек/м², малые предельные деформации изгиба и сдвига. Структура относится к конденсационным и определяется застеклованной дисперсионной средой. В эластическом состоянии в интервале от -15 до -30°C они дают обратимые деформации, полностью исчезающие после снятия напряжения. Структура определяется коагуляционным каркасом из асфальтенов, фиксированным вокруг положения равновесия. Она способна лишь к обратимым упругим деформациям.

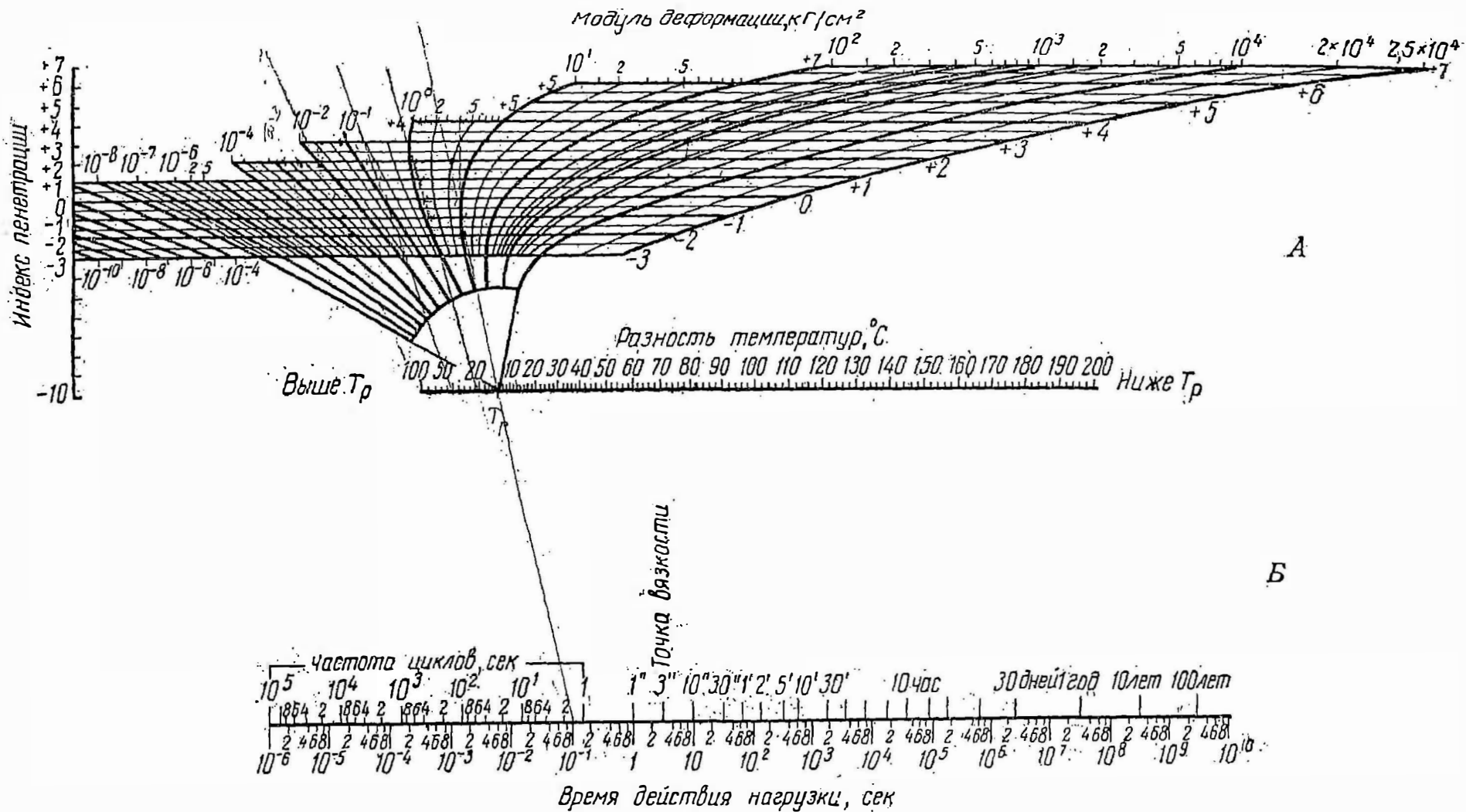
Упруго-пластическое состояние от $45-50$ до -15°C характеризуется наличием предела текучести, заметные эластические свойства и высокую степень неразрушенной структуры, превышающей вязкость в 10^3 раз. Структура относится к коагуляционным, асфальтены взаимодействуют лиофобными участками поверхности через тонкие прослойки дисперсионной среды. На лиофильной поверхности адсорбируются в виде пленки смолы.

Упруго-вязкое состояние в пределах от $40-50$ до $80-90^{\circ}\text{C}$ характеризуется отсутствием предела текучести, заметной разницей в значениях разрушенной и неразрушенной структуры. В вязком состоянии эти битумы вязкие ньютоновские жидкости. Структура битумов в этом состоянии представляет собой отдельные легкоподвижные обломки коагуляционной структурной сетки или агрегаты асфальтенов в маловязкой дисперсионной среде. В истинно вязком состоянии структура битумов может рассматриваться как концентрированная суспензия в маловязкой среде.

2 тип в упруго - вязком состоянии в интервале от -14 до $+40 - 45^{\circ}\text{C}$ характеризуется отсутствием предела текучести и наличием быстрорелаксирующих эластических деформаций, т.е. являются жидкообразными системами.

Структура в этом состоянии представляет собой дисперсную надмолекулярную структуру смол в узлах которой находятся асфальтены. В упруго-вязком состоянии структура представляет разбавленную суспензию в углеводородах, образованную асфальтенами в растворе смол. Механическое воздействие значительно меньше разрушает структуру, чем у битумов 1 типа: вязкость неразрушенной структуры битума лишь в 1000 раз превышает вязкость предельно разрушенной структуры. После 45°C они характеризуются ньютоновским течением, но значения вязкости различаются в зависимости от температуры.

3 тип битумов характеризуется высокими модулями упругости и малой предельной деформацией в области низких температур, т.е. в упруго-хрупком состоянии. Структура относится к конденсационной и опре-



Номограмма для определения модуля деформации и динамической вязкости битумов в зависимости от длительности действия нагрузки и температуры

А (вверху) – шкала температур,

Б (внизу) – шкала времени действия нагрузки

деляется агрегатами коагуляционной сетки асфальтенов, фиксированными застеклованной дисперсионной средой.

Деформационные характеристики битумов трех типов

Тип битума	$R_{к}, \text{Н/м}^2$	$\eta_0 \cdot 10^8, \text{Н} \cdot \text{сек/м}^2$	$G_m \cdot 10^{-5}, \text{Н} \cdot \text{сек/м}^2$	$G_1 \cdot 10^{-5}, \text{Н} \cdot \text{сек/м}^2$
1	1850	0,80	0,48	1,1
1	2050	1,48	0,49	1,2
1	500	1,56	0,45	1,0
2	0	0,30	0,29	0,29
2	0	0,14	0,21	0,21
2	0	0,11	0,21	0,22
2	0	1,01	0,58	0,60
3	150	0,53	1,30	4,20
3	100	0,35	0,26	0,70
3	30	0,23	0,26	0,49
3	50	0,18	0,18	0,29
При температуре 30 °С				
1	100	0,140	0,12	0,24
1	90	0,350	0,09	0,19
1	80	0,120	0,11	0,32
2	0	0,075	0,56	0,56
2	0	0,038	0,84	0,004
2	0	0,029	0,27	0,90
2	0	0,048	1,60	1,80
3	0	0,048	0,06	0,12
3	100	0,210	0,20	0,22
3	35	0,080	0,25	0,50
3	0	0,036	0,13	0,25

В упруго-пластическом состоянии от -20 до +50 °С проявляются эластические свойства и предел текучести. Тиксотропные свойства отсутствуют. В упруго-вязком состоянии от +45 до 70 °С битумы не имеют предела текучести, но имеется граница между разрушенной и неразрушенной структурами. Когезия и деформационная устойчивость достаточно высоки.

В истинно вязком состоянии это ньютоновские жидкости. Тиксотропные свойства отсутствуют. Структура превращается в суспензию асфальтенов в неструктурированной углеводородной среде.

В целом, независимо от температур, явления *тиксотропии* у битумов *различных типов* выражается следующим образом: вязкость битумов 2 типа мало изменяется при механическом воздействии, сохраняя 90-96% первоначального значения, т.е. структура битума разрушается слабо. Структура битумов 3 типа разрушается больше. Вязкость составляет 40-65% от вязкости неразрушенной структуры. Для 3 типа битумов после выдерживания в покое в течение трех суток вязкость не изменяется, что свидетельствует об отсутствии тиксотропных свойств и необратимости разрушения коагуляционного каркаса. Восстановить последний после разрушения в процессе нагревания также затруднено вследствие высокой вязкости дисперсионной среды. Для битумов 1 типа наблюдается резкое падение вязкости после механического воздействия. Вязкость разрушенной структуры составляет от 6,5 до 12% исходной вязкости неразрушенной структуры. При выдерживании в покое структура восстанавливается через 1-2 суток. Таким образом битумы 1 типа обладают высокотиксотропными свойствами.

ГЛАВА 7. ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ И КОЛЛОИДНЫЕ СВОЙСТВА БИТУМОВ

Битумы являются поверхностно-активными веществами, так как содержат поверхностно-активные центры: систему сопряженных ненасыщенных связей, гетероатомы и функциональные группы различной природы. К последним относятся: кислородсодержащие – эфирные, карбонильные, карбоксильные, гидроксильные, азотсодержащие – амино-, амидоимидогруппы; серосодержащие – сульфидные, тиольные, сульфонатные и др. группы. Битумы понижают поверхностное натяжение на границе раздела с водой и стабилизируют эмульсию типа «вода в масле». Межфазное натяжение меняется при изменении концентрации битума.

Так, например, при увеличении концентрации битума в растворе от 10^{-3} % до 10^{-2} % угол смачивания растет от 76° до 112° , а межфазное натяжение изменяется от 35 мН/м^2 до 2 мН/м^2 у битума и асфальтенов, а у масел и смол до 4 мН/м^2 и 3 мН/м^2 соответственно. Сравнение изотерм смачивания битума и его компонентов указывает на ведущую роль асфальтенов в поверхностной активности, которую можно измерить методом обращенной хроматографии, основанной на том, что асфальтены служат в качестве неподвижной фазы в газожидкостной колонке. Она характеризуется путем измерения удерживаемых объемов ряда эталонных веществ. Электроноакцепторная активность образца асфальтенов по отношению к основным реагентам составляет:

Формаид	78	Пиридин	43
Бутилацетат	4	Тетрагидрофуран	21
Бутанол	23	2-Метилтиофен	25

Наибольший эффект по уменьшению межфазного натяжения достигается введением сульфогрупп. Сульфопродукты имеют более высокие диспергирующую и эмульгирующую способность. Водорастворимые окисленные битумы снижают поверхностное натяжение, что приводит к усилению флотации битума при его извлечении из битуминозных пород, но сульфопроизводные в несколько раз более эффективны.

Многие коллоидные характеристики битумов, а именно температурный коэффициент вязкости, текучесть, мицеллярная стабильность определяется их структурой, которая зависит от природы асфальтеновых ассоциатов и их величины.

Поверхностное и межфазное натяжение битумов, асфальтенов и их производных (в 0,1% NaOH – *n*-декан)

0,1%-я концентрация вещества	Поверхностное натяжение, мН/м	Межфазное натяжение, мН/м
Битум	69	43
Озонированный и сульфированный битум	32	11
Окисленные растворимые асфальтены	51	22
Окисленные и сульфированные асфальтены	45	19
Метанольный экстракт битума	42	8
Асфальтогеновые кислоты	42	8

Зависимость поверхностного натяжения от природы и концентрации битума

Продукт	Поверхностное натяжение битума, мН/м, при его концентрации в 0,1% NaOH		
	0,1	0,5	1,0
Озонированный битум	62	62	52
Озонированный и сульфированный битум	48	41	39
Асфальтогеновые кислоты	47	44	42
Сульфированные асфальтены	54	45	45
Сульфометилированные асфальтены	55	47	47

Характеристика коллоидной структуры является показателем, определяющим стабильность битумов и может быть охарактеризована **коэффициентом коллоидной стабильности** ($K_{кс}$), который можно найти экспериментально и вычислить по формуле:

$$K_{кс} = 0,182 \cdot C + 0,075 \cdot K_{рс} - 2,5,$$

где C - содержание смол в битуме, % $K_{рс}$ - коэффициент растворяющей способности масла:

$$K_{рс} = C_A + 1/3C_H$$

Экспериментально коэффициент коллоидной стабильности определяется по количеству *n*-гептана, пошедшее на титрование 1 мл 30% раствора битума в толуоле, мл (до коагуляции всего количества асфальтенов).

Определение коллоидной структуры, а именно определение размера частиц дисперсных систем кондуктометрическим методом, разделение дисперсных систем ступенчатой экстракцией, определение коллоидной устойчивости дисперсных систем при обычной и высоких температурах описано в «Руководстве к лабораторным занятиям по химии нефти» Авторы И. Диарова, И.Ю. Батуевой и др. Л.: Химия.1990.240 с.

Показатель дисперсности, который зависит от состава битумов, имеет следующее выражение:

$$D_a = C + Ц/A + H,$$

где C - содержание смол, %; $Ц$ - циклических ароматических углеводородов; A - асфальтенов; H - насыщенных метано-нафтеновых углеводородов.

Коэффициент дисперсности по Трекслеру позволяет с большой надежностью использовать его для оценки свойств битумов. Его аналитическое выражение:

$$K_d = C + M \cdot 0,01 \cdot K_{рс} / A + M \cdot (1 - 0,01 \cdot K_{рс}),$$

где A , C , M - содержание асфальтенов смол и масел соответственно, %.

Использованная литература

1. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика. М.: Знание.1958.230с.
2. Руденская И. М., Руденский А.В., Реология битумов. М.: Изд. «Высшая школа».1967.120 с.
3. Руденский А.В., Руденская И.М. Реология битумо-минеральных смесей. М.: Высшая школа.1971.180с.
4. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. Л.: Изд. Ленинградского университета.1980.179 с.

5. Поконова Ю.В. Спейт Дж. Использование нефтяных остатков. СПб.: ИК «Синтез».1992.291 с.
6. Печеный Б.Г. Битумы и битумные композиции. М.:Химия.1990.240 с.
7. Уилкинсон У.Л. Неньютоновские жидкости. М.: Мир.1964.240с.
8. Битумные материалы (Асфальты, смолы, пеки)/Под ред. А.Дж.Хойберга. М.:Химия.1974.241с.
9. Speight J.G. The Chemical and technology of petroleum. New York. Marsel Dekker Inc.1980. 491 p.
10. Колбановская А.С., Давыдова, Сабсай О.Ю. Физико-химическая механика дисперсных структур. М.: Наука.1966.
11. Туманян Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. М.: Техника.200.336с.
12. Rogel T. Colloids and Surface. A phisico - chemical and Engineering Aspect. 1995.vol. 104. P. 85.

ГЛАВА 8. Свойства компонентов битума.

Масла. Масла, выделенные из битумов, состоят из углеводородов, которые не перегоняются без разложения. Они бесцветны и оптически активны; вместе со смолами или самостоятельно они являются дисперсионной средой, пептизирующей асфальтены. Масла растворимы в пентане, пропане и в большинстве органических растворителей, они могут быть разделены на различные типы углеводородов растворами спирта и эфира. Масла могут состоять из единичного нафтенового цикла, имеющего одну или больше боковых цепей различной длины. Чем больше количество алифатических боковых цепей, тем ближе молекула к истинным парафиновым углеводородам. Чем длиннее боковые цепи, тем выше температура затвердевания углеводородов. К нафтеновым циклам могут быть присоединены алкилароматические циклы.

Вязкость масел сильно зависит от температуры. Показателем этой зависимости является индекс вязкости. Из-за межмолекулярного взаимодействия вязкость быстро нарастает при снижении температуры, особенно ниже 20 °С. При температуре 200-250 °С зависимость вязкости масел от температуры становится такой же, как у низкомолекулярных углеводородов. Составляющие масла проявляют склонность к ассоциации под влиянием сил Ван-дер-Ваальса. Ассоциация парафиновых углеводородов приводит к взаимной ориентации, молекулы иногда располагаются параллельно друг другу. Если взаимная ориентация молекул ограничивается одной или несколькими плоскостями, то такие ассоциаты называются жидкими кристаллами. Жидкие кристаллы могут быть зародышами трехмерных кристаллов

Характеристика масел

Элементный состав, %			Молекулярная масса	Атомное отношение	
С	Н	S		H/C	S/C
81,7	11,4	5,6	520	1,67	0,026
74,3	9,6	3,9	335	1,55	0,020
78,0	10,6	3,1	388	1,63	0,015
83,7	12,1	1,4	428	1,73	0,006
85,2	13,1	0,1	265	1,85	0,001
87,5	12,1	0,1	318	1,66	0,001
84,4	11,0	4,2	380	1,56	0,019
84,8	12,8	1,4	295	1,74	0,006

Ассоциаты равномерно распределяются в жидкости. При понижении температуры в такой системе увеличивается концентрация таких ассоциатов и может возникнуть псевдодисперсная фаза, которая исчезает при повышении температуры.

Молекулярные массы масляных фракций обычно находятся в пределах 250-600, в редких случаях более 600. Природа растворителя и температура не оказывает влияния на молекулярную массу масел. Поэтому молекулярная масса является истинной. Высокое отношение H/C указывает на большое содержание алканов и циклоалканов. В маслах в малых количествах присутствуют серосодержащие соединения.

Масла химически активны, под действием химических, температурных и микробиологических воздействий образуют разнообразные кислородсодержащие соединения, которые представляют практический интерес.

Смолы. Это гетероатомные компоненты мальтенов, отделенные от масел и асфальтенов. Смолы выделяются сольвентной экстракцией или элюируются из адсорбентов полярными растворителями. Рекомендуется к слову смола прибавлять название использованного для их выделения растворителя. Смолы растворимы в жидкостях, которые осаждают асфальтены, и растворимы в большинстве органических растворителей, кроме низших спиртов и ацетона. Смолы часто осаждаются вместе с асфальтенами и процессах деасфальтизации. Продукты, которые называются «пропановые асфальты», содержат заметные количества смол и обладают свойствами низкоплавких асфальтов.

Смолы составляют от 70 до 90% всех гетероорганических соединений нефти, отличаются между собой по консистенции, молекулярной массе, содержанию микроэлементов, гетероатомов, что определяется месторождением нефти. Элементный состав ряда нефтяных смол показывает, что отношения количеств углерода и водорода близки таковым для

асфальтенов и меняются в очень узких пределах: $\approx 85\%$ углерода, $\approx 10,5\%$ водорода. Азот содержится в количествах $\approx 0,5\%$, кислород $\approx 1,2\%$. Количество кислорода и азота меняется незначительно. Количество серы меняется в пределах от 0,4 до 5,1%. ПМР исследования смол показали, что у них имеются от 1 до 6 циклов, не обязательно конденсированных между собой. Заместители имеют длинные цепи. ИКС установлено наличие гидроксильных групп, связанных водородной связью, сложноэфирных, карбонильных и карбоксильных групп, пиррольных и индольных группировок.

Молекулярная масса смол выше, чем масел. При измерении в одних и тех же растворителях, при той же температуре и тем же методом и исследовательской аппаратуре молекулярные массы смол одинаковы. Межмолекулярная ассоциация в смолах значительно больше, чем у масел, что дает погрешность при определении молекулярных масс.

Смолы химически активны. Они подвергаются окислению, сульфированию, нитрованию, вступают в реакции конденсации с формальдегидом, с серой и др.

Асфальтены. Представляют собой наиболее высокомолекулярные гетероатомные битумные составляющие. Это продукты от бурого до черного цвета. Асфальтены лиофобны по отношению к растворителям с поверхностным натяжением ниже $25 \cdot 10^{-3}$ Н/м при 25°C , т.е. низкомолекулярным алканам, петролейному эфиру, пентану, изопентану, гексану и пр. Мальтены, находящиеся в дисперсионной среде в виде раствора, вызывают коагуляцию асфальтенов вместе с некоторой частью смол. Асфальтены являются продуктами конденсации смол. Существует тенденция возрастания доли азота, кислорода и серы в смолах по отношению к асфальтенам. Имеются исключения в содержании серы, присутствующей в асфальтенах и смолах.

Свежеприготовленные асфальтены растворимы в жидкостях, имеющих поверхностное натяжение свыше $25 \cdot 10^{-3}$ Н/м – пиридине, дисульфиде углерода, CCl_4 и бензоле. Со временем, особенно под действием солнечного света, асфальтены теряют способность растворяться в бензоле. Элементный состав асфальтенов, выделенных 40-кратным избытком *n*-пентана показал, что количество углерода и водорода в них колеблется в узких пределах: ≈ 82 и ≈ 8 %. Этим величинам соответствует атомное отношение $\text{H/C} \approx 1,15$. Иногда наблюдается и отклонения от этого значения. Постоянство атомного отношения H/C указывает, что при большом разнообразии месторождений нефти, большом разнообразии количества перестановок структурных фрагментов, асфальтены являются конечным, сформированным и имеющим незначительную свободную энергию продуктом конденсации нефтяных компонентов. Это является наиболее веским доказательством того, что нефтяные асфальтены осаждаются углеводородными растворителями в соответствии со сформированным составом. Атомное отношение H/C осадка, полученного с использованием в

качестве осадителя гептана, значительно ниже, а N/C, O/S и S/C выше, чем для пентана. В содержании гетероатомов, особенно кислорода и серы, наблюдается заметные различия. Содержание кислорода изменяется в пределах 0,3 до 4,9%, а атомное отношение O/C от 0,003 до 0,045. Содержание серы меняется от 0,3 до 10,3 % и соответственно S/C изменяется от 0,00012 до 0,049. Содержание азота в асфальтенах, наоборот, относительно постоянно и изменяется от 0,6 до 3,3. N/C обычно составляет $\approx 0,015\%$.

Необходимо отметить, что содержание кислорода в асфальтенах может существенно изменяться при контакте с кислородом воздуха, а контакт с серой или серосодержащими минералами может привести к увеличению ее количества. Для асфальтенов пропорционально увеличению количества серы повышается содержание водорода. При термическом разложении асфальтенов теряется 80% кислорода, 1% азота, около 23,5 % серы. Это свидетельствует о наличии термостойких азот-и серосодержащих конденсированных фрагментов.

При нагревании асфальтенов получают следующие продукты:

Продукт	Количество, %, при нагревании со скоростью	
	20 °С, мин ⁻¹	2 °С, мин ⁻¹
Легкое масло	35,2	43,9
Смолы	4,5	4,5
Кокс	48,4	49,0
Газы	11,9	2,3

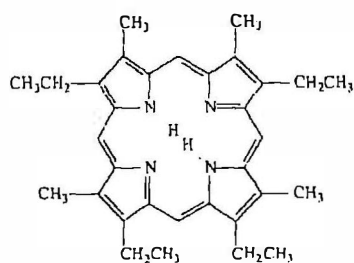
В асфальтенах содержатся карбонильные, карбоксильные, фенольно-гидроксильные, сложнэфирные кислородсодержащие функциональные группы. Имеются также простые эфирные связи. Серосодержащие соединения (фрагменты молекул) представлены сульфидами, дисульфидами, тиофеновыми структурами, тиольными, сульфоксидными и сульфогруппами. Азот входит в состав пиррольных, индольных и др. группировок.

Практически все металлы, находящиеся в нефти, концентрируются в остатках. При фракционировании асфальтенов ванадий в большой степени концентрируется в полярной части молекулы. Количество атомов ванадия на усредненную молекулу асфальтенов составляет 1,18 – 2,16 в полярной ее части по сравнению с 0,58-0,6 в неполярной. Одной из наиболее важных форм являются металлоорганические порфириновые и непорфириновые комплексы. Порфирины концентрируются в азотсодержащем концентрате с азотом нейтрального характера. В структурной упаковке асфальтенов имеются возможности для координации ионов ванадия и никеля с гетероциклическими структурами, включенными в общую полициклическую систему с образованием соедине-

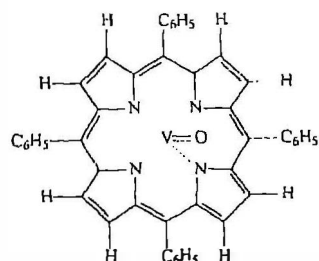
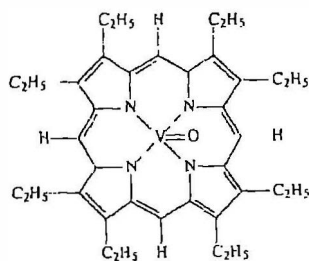
ний типа ванадилпорфирина и ванадилфталоцианина. Порфириноподобные ванадиевые комплексы представлены в структурной организации асфальтенов двумя типами. Комплексы первого типа (около 25%) при расслоении надмолекулярной структуры разрушаются и перестают быть парамагнитными, а комплексы с внутрислоевым размещением, являясь более устойчивыми, сохраняются при последующих воздействиях. Ванадийпорфирины могут присутствовать и в виде составной части асфальтеновой молекулы и в качестве сольватирующего компонента.

Простейшим порфирином является порфин. Он состоит из четырех молекул пиррола, к которым присоединяется метиновые ($\equiv\text{C}$ -) мостики. Метиновые мостики включаются в сопряженную систему между пирроловыми ядрами и образуют обширную резонансную систему. Такая структура придает молекуле порфина ароматические свойства.

Два связанных класса соединений порфиринового типа — дегидропорфины и тетрагидропорфины. Первые имеют два дополнительных атома водорода, тетрагидропорфины — четыре.



Этиопорфирин



Наиболее часто встречающиеся металлические комплексы порфиринов образуются замещением катионом по размеру. Основными структурными фрагментами асфальтенов являются конденсированные полициклические системы, включающие гетероциклические и негетероциклические соединения азота, кислорода и серы. В асфальтенах присутствуют парафиновые цепи нормального строения, в основном, C_1 - C_4 , но встречаются длинные алкильные цепи до C_{16} - C_{20} . В разделе «Интегральный структурный анализ» приведена гипотетическая молекула асфальтенов, на основе которой произведен расчет структурных параметров по Хиршу и Альтгельту.

Надмолекулярная структура смолисто-асфальтеновых веществ.

Характерной особенностью асфальтенов является их пространственная надмолекулярная организация, аналогичная таковой для синтетических и природных полимеров. Применительно к асфальтенам наиболее распространенным термином является «пачки», т.е. слоистые образования, в которые объединяются 40,50 и более процентов от общего количества углеродных атомов. На основе спектров дифракции рентгеновских лучей определяется фактор ароматичности по формуле:

$$f_a = A_{(002)} / A_{(002)} + A_T$$

Эту формулу можно коррелировать с количеством ароматических и насыщенных атомов углерода, если допускать, что доля ароматических ядер, участвующих в ассоциации в пачечные структуры от общего количества ароматических ядер постоянна. В кристаллоподобные структуры организованы не все ароматические кольца.

Расчет структурных параметров идентифицированных кристаллоподобных систем позволил сделать следующие обобщающие выводы:

1. Структура асфальтенов характеризуется организованными полициклическими системами – двухмерными дискообразными слоями (гроздьями), имеющими диаметр L_a от 0,05 до 1,5 нм.
2. Полиядерные пластины ассоциируются в кристаллоподобные образования (пачки) толщиной L_c 1,5-2,0 нм, состоящие из 5-6 слоев.
3. Расстояние $d_{(002)}$ между слоями от 0,355 до 0,370 нм.
4. Расстояние между звеньями в насыщенных структурах от 0,555 до 0,6 нм.

Асфальтены различных нефтей имеют сходные характеристики. Количество слоев в пачках, расстояние между слоями в пачках и количество углерода, организованное в пачки, близки между собой. Асфальтены имеют близкие значения степени компактности. Величины d_r смолистых фракций не выходит за рамки интервала 5,7-5,9 нм, а для асфальтеновых составляет 5,8-6,1 нм. Межслоевые расстояния в пачках меняются в столь же узком диапазоне $d_m = 0,35-0,37$ нм. Величины d_m , в основном, составляют от 0,352 до 0,360 нм.

Среднее количество ароматических ядер (слоев) и, следовательно, толщины пачек с ростом энергии ассоциации, которая, естественно, повышается с увеличением размеров полиареновых систем (числа конденсированных колец) и с уменьшением степени их экранированности, обрамляющими насыщенными фрагментами молекул.

Величины L_a для всех фракций смол не превышают 1,29 нм, для асфальтенов – 1,0-1,6 нм.

Структурные параметры нефтяных смол

Эра	Структурные характеристики					
	$\frac{C_P}{C_A}$	$\frac{C_{SA}}{C_P}$	$\frac{C_S}{C_{SA}}$	$\frac{C_S - C_{me}}{C_{me}}$	R_A	f_a
Верхний меловой	1,00	0,52	5,0	7,9	1,0	0,28
	0,65	0,45	4,6	5,6	5,2	0,43
	0,74	0,53	5,3	7,0	3,5	0,32
Нижний меловой	0,92	0,51	4,4	4,7	1,8	0,33
	0,86	0,44	4,0	5,6	2,8	0,39
	0,80	0,48	4,5	6,1	2,3	0,34
	1,00	0,51	4,0	8,0	1,0	0,31
	0,73	0,50	4,5	5,8	3,9	0,38
	0,75	0,53	3,7	6,3	4,1	0,33
	0,79	0,46	5,2	5,3	3,9	0,35
Каменноугольный	0,88	0,52	4,5	5,5	2,1	0,30
	0,89	0,48	4,2	4,8	1,5	0,31
	0,92	0,50	4,3	6,3	1,8	0,33
Верхний девон	0,60	0,46	4,7	6,1	6,5	0,32
	0,93	0,59	3,9	4,8	1,6	0,35
	0,90	0,39	3,9	5,4	1,3	0,44
Нижний девон	0,93	0,45	4,1	5,3	1,8	0,37
	0,83	0,54	4,1	5,9	2,3	0,30
	0,67	0,46	4,6	5,9	5,6	0,41
	0,90	0,56	4,3	6,5	2,0	0,32
	0,85	0,53	4,7	5,3	2,1	0,35

Пояснения. $\frac{C_{SA}}{C_P}$ – степень замещения ароматического слоя; $\frac{C_S}{C_{SA}}$ – число углеродных атомов присоединенных по периферии ароматического слоя; $\frac{C_P}{C_A}$ – характеристика вида ароматического слоя; $\frac{C_S - C_{me}}{C_{me}}$ – оценка степени разветвленности в насыщенных структурах.

Структурные параметры асфальтенов

Эра	Молекулярная масса	Структурные характеристики						
		$\frac{C_P}{C_A}$	R_A	R_A^*	f_a	$\frac{C_A}{C_P}$	$\frac{C_S}{C_A}$	$\frac{C_S - C_{Me}}{C_{Me}}$
еловой	4251	0,31	56,8	13,4	0,51	0,56	5,7	6,7
	4117	0,36	54,6	13,3	0,51	0,58	4,7	6,6
	2092	0,34	29,1	13,9	0,51	0,57	4,9	6,8
Нижний меловой	6669	0,33	74,3	11,1	0,48	0,39	8,4	9,2
	6415	0,49	58,5	9,1	0,51	0,47	4,2	5,1
	5768	0,38	60,6	10,5	0,50	0,51	5,2	6,3
	3977	0,45	40,2	10,1	0,52	0,57	3,7	7,8
	2333	9,45	24,8	10,6	0,51	0,57	3,8	7,1
	3782	0,31	48,2	12,7	0,53	0,55	5,2	5,8
	4804	0,36	56,5	11,5	0,51	0,56	4,7	6,6
	6583	0,41	69,7	10,6	0,52	0,60	3,8	5,6
	5886	0,34	59,4	10,1	0,49	0,58	4,5	5,5
Каменноугольный	4766	0,48	40,2	8,4	0,46	0,61	4,0	8,6
	6672	0,36	77,4	11,6	0,51	0,55	4,9	7,5
	4174	0,31	60,4	14,5	0,59	0,50	4,5	5,7
Верхний девон	4075	0,34	54,1	13,3	0,55	0,55	4,3	5,5
	3524	0,54	25,9	7,3	0,43	0,62	4,0	7,8
	4266	0,55	34,2	8,0	0,49	0,49	3,9	6,4
Нижний девон	3602	0,35	43,4	12,0	0,52	0,65	4,1	6,5
	3694	0,38	45,6	12,3	0,55	0,48	4,5	8,0
	4457	0,34	61,6	13,8	0,57	0,49	4,6	5,3
	2669	0,40	32,2	12,1	0,54	0,39	5,5	8,1

* Среднеарифметическая молекулярная масса 1000.

Степень компактности (C_{AK}) и ароматичности (C_A) асфальтенов

Месторождение	Периконденсированные структуры		Катаконденсированные структуры	
	C_A	C_{AK}	C_A	C_{AK}
Норд Бел-ридж	38,2	0,45	18,3	0,50
Вест-Брук	44,6	0,43	19,6	0,49
Боксан	54,1	0,33	21,4	0,39
Атабаска	38,2	0,31	18,3	0,37
Бакстервиль	64,2	0,20	33,1	0,26
Бахачеро	64,6	0,05	21,1	0,11

Природа межмолекулярных взаимодействий в асфальтенах.

В 1980г автором (Поконова Ю.В.Химия высокомолекулярных соединений нефти».1980)предложено объяснение природы надмолекулярных образований в асфальтенах с учетом всех видов взаимодействий и их вкладов в суммарную энергию. Наиболее общий вид взаимодействия – дисперсионное, которое проявляется между неполярными фрагментами асфальтеновых молекул и относится к силам, действующим на расстоянии 0,3-0,4н.

К электростатическим взаимодействиям относятся:

- 1.Ориентационное – между фрагментами, содержащими диполи – гетероатомы и функциональные группы;
- 2.Деформационное – между полярными фрагментами и неполярными, но поляризующимися в поле диполя (наведенный диполь);
- 3.Электростатическое – комплексы с переносом заряда, возникновение которых энергетически выгодно в том случае, если разность между потенциалом ионизации донора и сродством к электрону акцептора меньше энергии кулоновского взаимодействия.

Индукционные взаимодействия также относятся к близкодействующим силам, энергия которых обратно пропорциональна шестой степени расстояния между молекулами.

Перечисленные виды взаимодействия могут проявляться только при наличии дальнедействующих сил, заставляющих сближаться асфальтеновые пластины:

1. π –взаимодействие ареновых фрагментов асфальтенов и молекул смол, совместно формирующих пачечную структуру;
- 2.радикальное взаимодействие между двумя неспаренными электронами, а также за счет радикалов и системы π – электронов соседних молекул асфальтенов и, в меньшей степени, смол (неспаренные электроны ассоциированы с делокализованными π –электронами конденсированной ароматической структуры.

3. взаимодействие за счет водородных связей между гетероатомами и соседними атомами водорода.

Суммарная энергия всех взаимодействий должна привести к тому, что циклоалкановые структуры будут располагаться параллельно друг другу. Кроме того, молекулы смол, по всей вероятности, могут нивелировать изогнутость рельефа асфальтеновой молекулы.

Таким образом, асфальтеновый ассоциат можно рассматривать как плоскую пачечную структуру, состоящую из молекул асфальтенов и смол, пронизанную непрерывной цепью межмолекулярных взаимодействий дальнего порядка по суммарной схеме:

π – электроны (радикалы) асфальтеновой пластины \rightarrow π – электроны (радикалы) смол \rightarrow диполи смол \rightarrow диполи асфальтенов и т.д.

Эта цепь взаимодействия усиливается силами ближнего порядка.

Затем Ф.Унгер конкретизировал эти положения в виде зависимости, где суммарная энергия равна следующему выражению:

$$E = \pm K_0 e^{KR} \pm K_1 r^{-1} \pm K_2 r^{-2} \pm K_3 r^{-3} \pm K_4 r^{-4} \pm K_5 r^{-5} \pm K_6 r^{-6}$$

где e -заряд электрона, K_0 - K_6 – постоянные коэффициенты, r - расстояние между взаимодействующими областями молекул.

Первый член уравнения отражает обменные взаимодействия двух молекул, содержащих неспаренный электрон. Знак \pm для параллельных и антипараллельных спинов или свободных радикалов. В предельном случае этот член заставляет два свободных радикала рекомбинировать.

Если какие-либо стерические затруднения препятствуют рекомбинации, а кинетическая энергия молекул невелика, то сила притяжения свободных радикалов ведет к их ассоциации или сольватации.

Второй и третий члены уравнения учитывают зарядовые взаимодействия ионов (знак «+» для одноименно заряженных ионов, знак « - « для разноименных). В жидких системах, с преобладанием ковалентных связей, какими являются нефти, они равны нулю. Четвертый член описывает резонансные взаимодействия молекул, содержащих неспаренный электрон, и диамагнитных молекул. Благодаря этому члену ассоциаты парамагнитных молекул окружены сольватными оболочками из диамагнитных молекул. Пятый и шестой члены соответствуют различным мультипольным взаимодействиям – как зарядовым, так и магнитным. Этот вид взаимодействия между молекулами имеет место в любых системах. Последний член уравнения представляет Ван-дер-Ваальсовские силы. Доминирующие взаимодействия, видимо, это обменные резонансные и мультипольные. Ф.Унгер считает, что главным отличительным признаком асфальтенов является парамагнетизм, а при осаждении асфальтенов происходит концентрирование парамагнитных молекул и стабильных свободных радикалов.

Типы взаимодействия между асфальтовыми молекулами

Вид взаимодействия	Взаимодействующие частицы	Выражение энергии взаимодействия	Порядок энергии взаимодействия (на совокупность связей), кДж/моль
Обменное, ковалентная связь	Атомы молекулы с одним или более неспаренных электронов	$E = \pm K_0 e$	До 4000
Зарядовое с образованием ионной связи	Ионы*	$E = \pm K_1 r^{-1}$	До 4000
Резонансное, диполь-дипольное	Парамагнитная, диамагнитная молекулы, два диполя	$E = \pm K_2 r^{-2}$ $E = \pm K_3 r^{-3}$	До 400
Мультипольное	Молекула с дипольными и квадрупольными моментами	$E = \pm K_4 r^{-4}$	До 40
		$E = \pm K_5 r^{-5}$	До 20
Ван-дер-Ваальса	Молекулы без моментов	$E = \pm K_6 r^{-6}$	До 4

Энергия взаимодействия свободных радикалов очень велика, но их общее количество в нефтях и остатках сравнительно невелико. Кроме того, отсутствует пропорциональная зависимость между количеством парамагнитных молекул и массой осажденных асфальтенов.

Необходимо остановиться на квалификационных признаках, которые позволяют относить высокомолекулярные неуглеводородные соединения к асфальтенам и смолам. К смолам нужно отнести гетероатомные соединения нефти, которые возможно разделить на узкие фракции, например, парафино-нафтенновые, моноциклические, полициклические, бензольные, спирто-бензольные. Несмотря на значительное количество гетероатомов и функциональных групп межмолекулярное взаимодействие в смолах не имеет такой суммарной энергии, которая дает возможность им образовывать упорядоченную структуру. Однако при длительном хранении и контакте с адсорбентами, их показатели могут меняться.

Смолы можно называть *олигоасфальтенами* или *преасфальтенами*.

Смолы могут многократно растворяться не зависимо от сроков их хранения, давать повторяющиеся значения молекулярных масс. Само

определение молекулярных масс не вызывает трудностей. Асфальтены имеют бóльшую степень ароматичности, благодаря чему межмолекулярное взаимодействие, способствующее образованию надмолекулярных структур, выявляется рентгеноструктурным анализом или ЭПР. В 1980 г автором предложено в основу термина «асфальтены» положить структуру. Это нашло понимание среди ученых, которые в своих книгах цитирует это положение. Устойчивая структура смолисто-асфальтеновых веществ начинает реализовываться при наличии в пачке в среднем трех $\pi - \pi$ или сочетанием двух, например, $\pi - \pi$ связей и одной C - H водородной связи.

Увеличение энергии межфрагментных связей не приводит к повышению устойчивости надмолекулярной структуры, так как при этом термодинамически выгодное соотношение между объемной и поверхностной энергией нарушается. Причины образования ассоциативных комбинаций заключается в температурно-зависимых стерических затруднениях для близкого подхода молекул (возникновение поперечных колебаний отдельных фрагментов металлоорганических фрагментов).

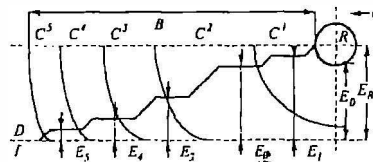
Сравнительная характеристика смол и асфальтенов (приведены усредненные и наиболее часто встречающиеся значения)

Критерии	Смолы	Асфальтены
Растворимость в низкомолекулярных алканах	имеется	нет
Возможность фракционирования	имеется	нет
Полидисперсность	значительная	незначительная
Степень ароматичности	0,2-0,4	0,45 – 0,58
Молекулярная масса	400-1800	1800 - 2500
Количество, % (от содержания в нефти):		
серы	42 - 46	15 – 20
азота	52 - 63	37 -42
Отношение C/H	7 - 9	9 - 11
Значение протонодефицитности z в общей формуле $C_n H_{2n-z} N_p S_q O_r$	40-50	130-140

Асфальтеновые ассоциаты имеют плоское строение с хорошо сформированными пластинами со средним поперечным размером до 1-3 мкм,

обнаруженные методом электронной микроскопии. Плотная упаковка надмолекулярных структур проявляется в том, что растворы асфальтенов ведут себя аналогично компактным ассоциированным полимерам, причем они имеют меньший молекулярный объем, чем молекулы полимеров с той же молекулярной массой.

Благодаря межмолекулярным взаимодействиям асфальтены проявляют свойства высокоэластичности. Зависимость деформации от температуры указывает на наличие фазовых переходов, характерных для полимерных систем. Апостоловым С. установлено, что наблюдается периодическое изменение свойств ассоциатов, что проявляется в изменение светопоглощения, электропроводимости и мольной поляризации. Такие частицы формируются при мольном соотношении между асфальтенами и смолами равном 0,25 и далее - кратном 0,4 моль. По этой причине при образовании асфальтенов (смол), процессы обычно развиваются в виде чередующихся этапов. Переход компонентов нефти в ассоциированное состояние (дисперсную фазу) сопровождается изменением реакционной способности по отношению к кислороду. Определенное мольное соотношение в ассоциате соответствует минимальной величине свободной энергии. Ассоциированные комплексы, состоящие из нескольких пачечных структур, могут иметь молекулярную массу от 50 до 100 тыс. Распределение минимумов свободной энергии имеет регулярный характер.



Нефтяная дисперсная система в дисперсионной среде

R - ядро; B-межфазный слой, состоящий из «сольватных» слоев;
 $C_1 - C_5$ - сольватные слои, образованные диамагнитными соединениями с убывающими спиновыми дипольными моментами (индексами свободной валентности); D - дисперсионная среда; I - ступенчатая диаграмма распределения потенциалов парных взаимодействий между молекулами в радиальном направлении от ядра к периферии;
 $E_1 - E_5$ - уровни потенциалов парных взаимодействий между молекулами отдельных слоев среды; r -расстояние от центра ядра до соответствующего уровня потенциалов парных взаимодействий;
 E_D, E_R - потенциал парных взаимодействий, соответственно между ядром и периферией.

Методом фотонной корреляционной спектроскопии показано, что размеры частиц в различных растворителях зависят от концентрации асфальтенов:

Концентрация асфальтенов, %	размер ассоциатов в растворителе, нм	
	толуоле	циклогексане
2	5,0	2,0
4	5,0	2,0
6	10,0	10,0
10	13,5	13,5

При изменении мольного соотношения между смолами и асфальтенами наблюдается периодическое изменение размера ассоциата и толщины поверхностной пленки. По диэлектрическим характеристикам найдено, что полное взаимное растворение смол и асфальтенов в битумах происходит при 280-300 °С.

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ ВЕЩЕСТВ.

Автором предложено, обосновано и реализуется на практике *новое направление в нефтехимии - изучение реакционной способности смолисто-асфальтеновых веществ в новых реакциях:*

- хлорметилирование и последующие реакции с хлорметильными производными – аминирование, фосфорилирование, эпоксидирование;
- сульфирование;
- нитрование;
- конденсация с ароматическими соединениями, содержащими различные функциональные группы;
- радиационно-химическое окисление;
- конденсация с альдегидами – фурфуролом и формальдегидом.

Реакции с участием смолисто-асфальтеновых веществ проходят за короткий промежуток времени (иногда завершаются за 12-15 мин), без подогрева, с низкими значениями энергий активации.

Конденсацией с ароматическими соединениями, имеющими функциональные группы можно получить одностадийным, безотходным неэнергоёмким методом (без подогрева) разнообразные функциональные продукты - иониты всех классов, амфолиты, ингибиторы коррозии, стабилизаторы.

Полученные с альдегидами конденсаты, в свою очередь, представляют собой новый вид сырья, который стал родоначальником целого ряда новых продуктов - радиационнстойких пластиков, радиационнстойких ионитов всех классов.

Открыт новый тип скрытой реакционной способности, проявляющийся под действием гамма – излучений, благодаря которому получены привитые сополимеры с распространенными промышленными

мономерами-акриловой кислотой, стиролом, метилметакрилатом, акрилонитрилом и др. Это дало возможность безостаточным методом получать иониты, гидроизоляционные и электроизоляционные радиационностойкие материалы.

Благодаря этим исследованиям разработаны научные основы безостаточного использования всех компонентов нефти, обоснована необходимость применения уникального природного сырьевого источника с большими потенциальными возможностями. Смолисто-асфальтеновые вещества стали родоначальниками большого количества практически важных продуктов, подобно целлюлозе.

Исследовались в основном 60-78% концентраты асфальтенов – искусственные асфальтиты, полученные бензиновой деасфальтизацией.

Автором предложена классификация реакционной способности смолисто-асфальтеновых веществ по следующим признакам:

По типу взаимодействия:

1. Реакции, не приводящие к деструкции первоначальной структуры молекул: хлорметилирование, реакции с альдегидами и др.
2. Реакции, приводящие к полному разрушению изначальной и образованию новой структуры: термодеструкция,
3. Реакции, сопровождающиеся изменением первоначальной структуры: окисление, сульфирование, гидрирование, нитрование и др.

11. По типу реакционных центров:

1. Реакции замещения ароматического кольца: хлорметилирование, конденсация с альдегидами,
2. Реакции замещения алифатических и циклоалифатических фрагментов: галогенирование и др,
3. Реакции функциональных групп: силицирование, этерификация и др,
4. Реакции свободных радикалов: привитая сополимеризация, рекомбинация, и др.

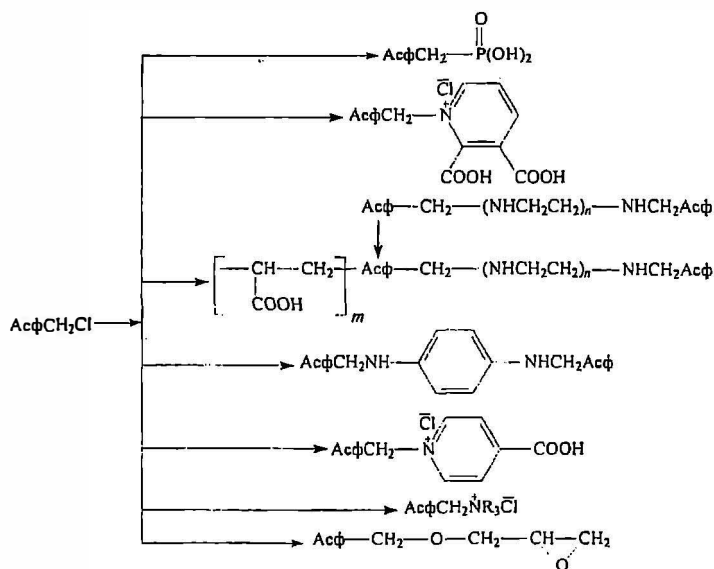
Преобладает смешанный тип реакций, протекающий по многим направлениям.

Ниже приведены схемы с химическими реакциями, исследованные к настоящему времени.

Все полученные производные на 50-200% дешевле аналогичных промышленных, но имеют ряд преимуществ – высокую термическую и радиационную стойкость, в некоторых случаях превышающую таковую для аналогичных продуктов из синтетических веществ в 1-3 раза.

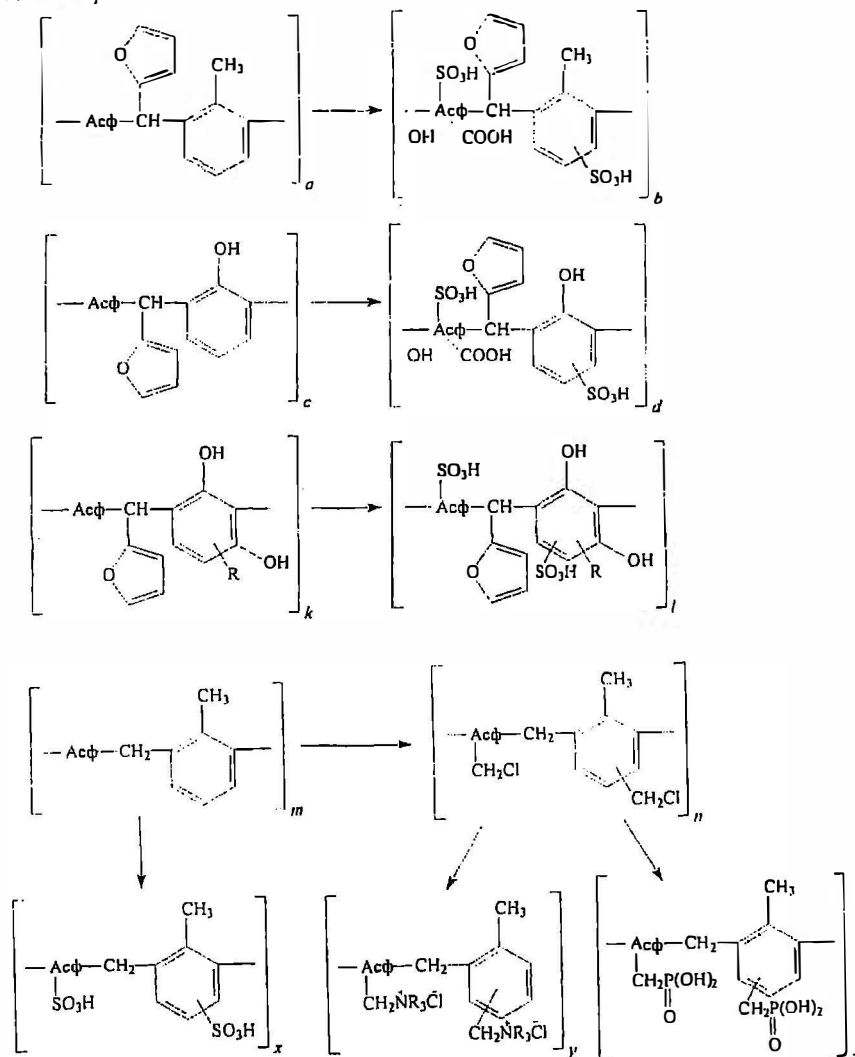
В настоящее время разработана технология получения и исследованы свойства следующих практически важных продуктов:

1. Радиационностойких катионитов, анионитов, амфолитов в порошковом, гранулированном, вспененном и формованном виде;
2. Радиационностойких теплозащитных материалов с малой плотностью;
3. Агентов бессерной вулканизации каучуков;
4. Термостойких отвердителей поликонденсационных мономеров;

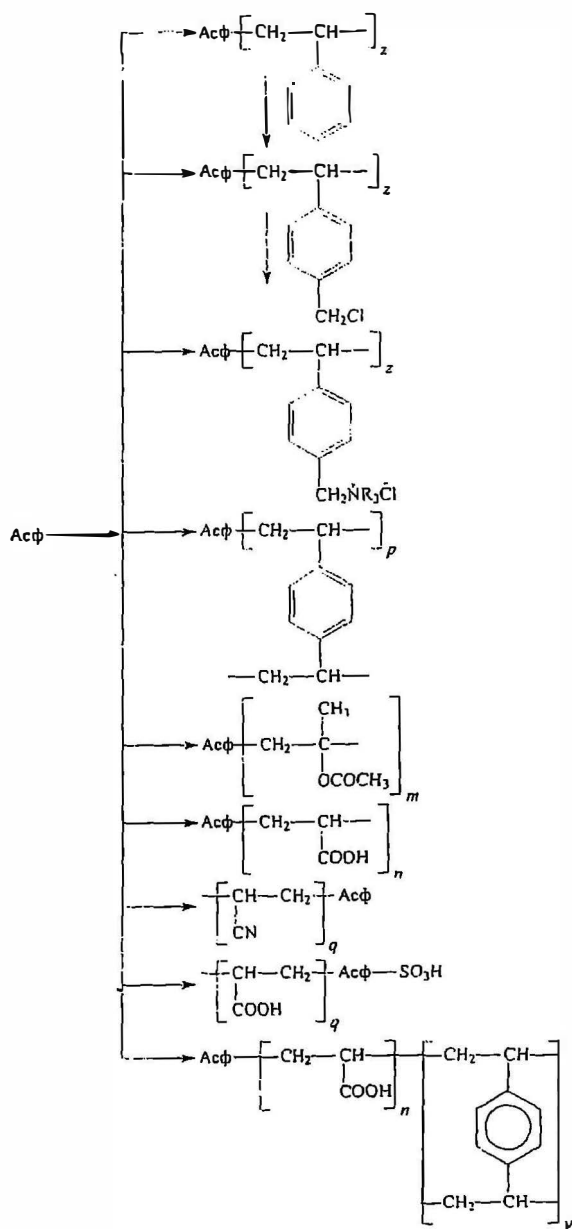


Химические превращения хлорметилованных асфальтитов

- поли- и сополиконденсаты, на основе которых получены различные монообменные материалы:



где Acф — молекула смолисто-асфальтенового вещества.



. Продукты радикальной привитой сополимеризации

5. Термостойких модификаторов эпоксидных смол;
 6. Радиационностойких клеевых материалов;
 7. Импрегнаторов при шлифовании;
 8. Связующих для брикетирования углей, добавок для битумов;
 9. Химстойких пластиков и лаков с малым водопоглощением;
 10. Электроизоляционных и негорючих гидроизоляционных материалов;
- Созданы малозольные, высокоселективные (коэффициент селективности равен единице), механические прочные углеродные адсорбенты нового поколения:
- газовые, осветляющие сорбенты, молекулярные сита;
 - гемосорбенты;
 - сорбенты для гидрометаллургии благородных металлов из многокомпонентных полиметаллических растворов, превосходящие по сорбционной способности и селективности отечественные и зарубежные в 2-4 раза;
 - сорбенты для извлечения тяжелых и ядовитых металлов из сточных вод;
 - сорбенты для сбора нефтяных загрязнений с поверхности воды.

Использованная литература

1. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. Л.: Изд. Ленинградского университета. 1980. 179 с.
2. Поконова Ю.В., Спейт Дж.Г. Использование нефтяных остатков. СПб. ИК «Синтез». 1992. 291 с.
3. Поконова Ю.В. Нефтяные остатки. СПб. ИК: «Синтез». 2004. 160с.

ГЛАВА 9. Влияние группового состава на технические, реологические и коллоидные свойства битумов

Влияние компонентного состава на технические свойства битумов

В зависимости от технологии получения битумы имеют различный компонентный состав.

Битумы полученные вакуумной перегонкой или деасфальтизацией пропаном имеют: отношение асфальтенов к смолам (А:С) = 0,25 до 0,41:1

Битумы полученные при глубоком окислении: А:С = 1,5 – 2,0 :1.

Содержание суммы (А+С) для битумов всех методов получения колеблется от 35 до 70 %.

Анализ влияния масляного компонента на свойства битумов было подробно исследовано в работах Фрязинова В.В. с сотр., которые не устарели до настоящего времени. Был использован продуктивный и часто встречающийся в научно-исследовательской практике метод составления модельных смесей. В качестве масляных компонентов были

взяты масляные фракции с молекулярной массой от 420 до 610. Молекулярная масса не характеризует компонентный состав, но изменяет консистенцию масла. Основной характеристикой масляного компонента является коэффициент растворяющей способности, который определяется по формуле:

$$K_{pc} = C_a + 1/3 C_n,$$

где C_a и C_n содержание углерода в ароматических и нафтеновых кольцах.

Определяющим параметром качества масляного компонента является его растворяющая способность по отношению к асфальтенам и зависит от соотношения структурных звеньев. При одинаковой молекулярной массе увеличение K_{pc} приводит к возрастанию вязкости масляного компонента. С ростом вязкости увеличивается маслосодержание у битумов с одинаковой пенетрацией, т.к. при добавлении масел, имеющих различную растворяющую способность, имеет место не только разбавление, но и межмолекулярные взаимодействия.

Так, при добавлении высоко-ароматизированных масел преобладают процессы разбавления. При этом пропорционально содержанию масла снижается температура размягчения битума. Чем выше вязкость масла, тем медленнее идет это снижение. Температура размягчения тем выше, чем ниже K_{pc} масла. Эта зависимость проявляется при повышенных значениях A/C . При добавлении масел с низкой ароматичностью наряду с разбавлением происходит снижение ароматичности дисперсионной среды, что приводит к новому построению структуры. Если концентрация асфальтенов в дисперсной фазе будет расти, то будет повышаться температура плавления и температура размягчения битума. Одновременно происходит снижение количества дисперсной фазы в системе, что приводит к понижению температуры размягчения системы. Независимо от природы, содержание масляного компонента в битуме каждой марки должно тем больше, чем выше молекулярная масса (или температура кипения) масляного компонента битума, при определенном отношении асфальтенов и смол.

Увеличение количества масла с высоким K_{pc} (более 27-30) приводит к монотонному снижению температуры размягчения битума. При этом битумы с повышенным значением A/C имеют более высокую температуру размягчения при одинаковом содержании масла. Так, при увеличении содержания масла от 30 до 60%, имеющего $K_{pc} = 36$ и молекулярную массу 600 температура размягчения монотонно уменьшается от 120 до 53 °С при $A/C = 2$. Температура размягчения снижается от 92 до 44 °С при A/C равном 0,5. Для образцов битумов, содержащих масла с $K_{pc} = 26-28$, температура размягчения снижается монотонно. Для образцов битумов на основе масел с низким K_{pc} (менее 27-30) зависимость температуры размягчения от количества масла превращается в экстремальную, что особенно заметно при увеличении A/C битума и моле-

кулярной массы масла. Так, если для битумов на масле с молекулярной массой 400 аномалии наблюдаются лишь при А/С около 2 и не наблюдаются при меньших А/С (1 или менее), то для битумов на масле с молекулярной массой 600 эти аномалии могут быть получены при всех А/С (больших или равных 0,5).

Влияние природы масляного компонента на структуру битума может быть охарактеризовано зависимостями индекса пенетрации битума от содержания и K_{pc} масла.

Увеличение содержания в битуме масла с высоким K_{pc} приводит к уменьшению индекса пенетрации, причем для систем с большим отношением А/С индекс пенетрации выше. Как и следовало ожидать, при увеличении количества масла структура битума приближается к типу золь. Увеличение содержания масла в битуме приводит к возрастанию индекса пенетрации, т.е. к созданию структуры битума типа «гель».

Коэффициент растворяющей способности масла мало сказывается на свойствах битумов с низким соотношением асфальтенов к смолам ($\leq 0,5$) и очень сильно для битумов с высоким А/С.

Увеличение K_{pc} масла способствует понижению температуры размягчения, уменьшению пенетрации при 0°C и увеличению дуктильности. При $A/C \leq 0,5$ увеличение K_{pc} масла вызывает повышение температуры хрупкости, а при $A/C = 1$ или 2 и при уменьшении K_{pc} от 41 до 27 температура хрупкости снижается, достигая минимума и затем резко повышается.

При высокой ароматичности масел изменение А/С сказывается на свойствах битумов менее резко, чем при низкой ароматичности, но общая известная закономерность сохраняется:

рост А/С повышает температуру размягчения, увеличивает пенетрацию при 0°C и уменьшает дуктильность,

т.е. способствует переходу структуры битума типа золь к типу гель. При низком $A/C = 0,25$ изменение K_{pc} масла почти не сказывается на индексе пенетрации и остается в пределах (-2) до (-1). При повышении А/С индекс пенетрации более интенсивно возрастает при уменьшении K_{pc} масла. Так, при $A/C = 2$ и $P_{25} = 80$ единиц, происходит уменьшение K_{pc} от 41 до 14. При этом увеличивается индекс пенетрации от 0 до +8.

Таким образом при увеличении количества асфальтенов увеличивается индекс пенетрации, т.е. уменьшается степень температурной чувствительности битумов.

Например, для битумов с пенетрацией $P_{25} = 80$, А/С от 0,25 до 2,0 и K_{pc} масла от 14 до 41, изменения свойств выглядят следующим образом:

T_p изменяется от 0 до 140 °С,

Дуктильность от 0 до 140 см,

Пенетрация при 0 °С от 15 до 85

T_{xp} от 0 до -35 °С.

Полученные данные открывают возможность направленного регулирования свойств битумов путем выбора сырья, характеризующегося необходимым количеством и качеством составляющих компонентов, а также технологии, изменяющей эти параметры в нужном направлении. Битум оптимального качества должен иметь определенное соотношение асфальтенов, смол и масел требуемого состава.

Влияние компонентного состава на реологию битумов.

Структурно-механические свойства битумов и их изменения будут зависеть не только от качества масляного компонента, но и от содержания этого компонента, отношения асфальтенов к смолам и т.д. Реологическое поведение битумов разных структурных типов проявляется в интервале температур 20 - 60 °С при малых (до 10^{-6} сек $^{-1}$) и при высоких (до 10^2 сек $^{-1}$) скоростях сдвига (т.е. нагрузок). Определив скорость сдвига при разных напряжениях сдвига, можно построить зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига. $\dot{\epsilon} = f(P)$, т.е. реологическую кривую системы.

При этом можно определить наличие и величину истинного предела текучести $P_{к1}$, величину предельного напряжения, при котором начинается лавинное разрушение структуры P_r^1 и наибольшую вязкость практически неразрушенной системы (ньютоновскую или пластическую шведовскую). Для характеристики битумов большой интерес представляют их вязкости – предельная вязкость неразрушенной структуры, т.е. наибольшая пластическая шведовская вязкость, которая определяется из соотношения:

$$\eta = P - P_{к1} / \dot{\epsilon}$$

Наименьшая пластическая бингамовская вязкость, которая определяется из соотношения:

$$\eta = P - P_{к2} / \dot{\epsilon}$$

где $P_{к2}$ – динамический предел разрушения структуры.

Практически все битумы не имеют статического предела текучести при 30 °С. При этой температуре и градиентах скоростей 10^{-5} до 10^{-6} см $^{-1}$ все битумы текут даже при очень небольших нагрузках. Поэтому наибольшую вязкость можно принять за наибольшую ньютоновскую вязкость. Наибольшая вязкость по своему физическому смыслу является харак-

теристикой физического состояния неразрушенной структуры, образуемой дисперсной фазой. Наименьшая вязкость, наоборот, характеризует физические свойства полностью разрушенной структуры, т.е. в основном свойствами дисперсионной среды. Различие в свойствах этих фаз и будет определять физико-химическую механику системы в целом. Отношение логарифма вязкостей наибольшей к наименьшей это есть индекс структурирования. Наибольший индекс структурирования равный 7,9 имеет битум, у которого отношение $A/C = 2$, масла с молекулярной массой 500 и $K_{pc} = 14$.

Наименьший индекс структурирования, равный 0,27 имеется у битума с соотношением $A/C = 0,5$, масло с молекулярной массой 500 $K_{pc} = 41$. Но битум с соотношением $A/C = 2$ практически не существует, так как асфальтены полностью не растворяются в среде, расслоение происходит в момент смешения.

При высокой ароматичности масел системы близки к ньютоновским, а при уменьшении ароматичности до нуля индекс структурирования возрастает до нескольких десятков. Индекс структурирования (ИС) связан с индексом пенетрации простой зависимостью:

$$\text{ИП} = 1,5\text{ИС} - 1,5,$$

где $\text{ИС} = 1g\eta_0/\eta^*_m$

Эта зависимость является прямым подтверждением того, что температурная чувствительность битумов обуславливается их степенью структурированности. Указанная зависимость верна для $\text{ИП} \geq 1,0$. В этом случае $\text{ИП} = -12,5$. В битумах бывают индексы пенетрации и ниже: до 2,5. Битумы с $\text{ИП} = -1,0$ имеют отношение вязкостей равную 1,3, т.е. близки к ньютоновским жидкостям. Битумы с $\text{ИП} < -1,0$, будут иметь практически одинаковые эксплуатационные свойства. Индекс структурирования для ньютоновских жидкостей равен 0.

Индекс пенетрации очень прост в определении и может быть рекомендован в качестве показателя, характеризующего реологический тип битумов.

Равновесный модуль упругости и период релаксации для систем с отношением A/C больше единицы (т.е. высоким) зависит от ароматичности масел: чем ниже K_{pc} , тем выше модуль и период релаксации. Битумы с $A/C = 2$ и маслами, имеющими $K_{pc} 12,5-13,5$ имеют периоды релаксации >1000 сек. Их можно рассматривать как твердопластичные системы. У битумов с высокими значениями периодов релаксации можно объяснить некоторые особенности поведения под действием постоянных напряжений сдвига. У этих битумов происходит ньютоновское течение с очень малыми скоростями $10^{-5} - 10^{-7}$ сек⁻¹. Системы с разнородными фазами равновесно текут не разрушаясь при малых скоростях сдвига под действием больших нагрузок, но разрушившись, текут при

таких же скоростях уже при меньших нагрузках. Таким образом реологические свойства битумов в большой степени зависят от свойств масел, особенно при высоких отношениях асфальтены/смола.

Влияние компонентного состава на коллоидную стабильность битумов.

Коллоидная стабильность является важным показателем качества и структуры битумов. Показателем коллоидной стабильности является момент выпадения асфальтенов из битумов или их растворов с концентрацией выше 10%. В качестве системы растворитель – высадитель используется толуол и *n*-гептан. Это малолетучие углеводороды с близкими молекулярными массами. Коллоидную стабильность определяют количеством *n*-гептана, необходимого для осаждения асфальтенов из 1 мл 30% битумного раствора в толуоле.

При увеличении ароматичности и растворяющей силы масла растет коллоидная стабильность битумов.

Молекулярная масса масел не играет существенной роли, а основным является соотношение асфальтенов к смолам в битуме. Чем оно выше, тем ниже коллоидная стабильность. При соотношении А/С = 0,5:1 даже с неароматическим маслом получают битумы с высокой коллоидной стабильностью.

Зависимость коэффициента коллоидной стабильности ($K_{кс}$) от коэффициента растворяющей способности масел ($K_{рс}$) выражается следующим уравнением:

$$K_{кс} = 0,182C + 0,075 K_{рс} - 2,5$$

$K_{кс}$ – коэффициент коллоидной стабильности битума равен мл *n*-гептана на г мальтенов; С-содержание смол в битуме, %;

$K_{рс}$ – коэффициент растворяющей способности масла (см. стр. 106).

Эта зависимость верна для битумов, содержащих примерно одинаковое количество масла. Более общий вид имеет зависимость, выраженная для состава мальтенов:

$$K_{кс} = 15 \cdot N_{см} + (0,08 \cdot K_{рс} - 3) \cdot N_m$$

где $K_{кс}$ – гептановый эквивалент мальтенов; $N_{см}$ – доля смол в расчете на мальтены; N_m – доля масел в расчете на мальтены.

При $N_m = 0$ $K_{кс}$ становится равным количеству смол, увеличенный на 15, т.е. для нейтрализации пептизирующего действия смол нужно пятнадцатикратное количество гептана. Нормальные парафины с молекулярной массой 400 - 500 вызывают коагуляцию в 3 раза сильнее, чем гептан, а

ароматические углеводороды с этой же молекулярной массой требуют пятикратного количества гептана.

Характеристику коллоидной стабильности можно определять по коэффициенту дисперсности, предложенному Трекслером, определяющийся отношением суммы смол и ароматических углеводородов к сумме асфальтенов и насыщенных углеводородов.

При увеличении коэффициента дисперсности по Трекслеру возрастает и коэффициент коллоидной стабильности, но прямой корреляции нет. Возможно, что коэффициент дисперсности Трекслера дает приблизительную характеристику структуры и коллоидных свойств битумов, т.к. в формуле не учитывается строение ароматических углеводородов. Более точно коллоидную стабильность можно определить по зависимости, предложенной Фрязиновым В.В.:

$$K_{дл} = C + 0,01K_{рс} \cdot M/A + (1-0,01K_{рс}) \cdot M$$

где А, С, М, - соответственно содержание асфальтенов, смол и масел в битуме, %.

Между $K_{кс}$ битума и $K_{дл}$ существует линейная зависимость:

$$K_{дл} = 0,15(1 + K_{кс})$$

Эта зависимость устанавливает связь между групповым составом битума и его коллоидной стабильностью.

Степень дисперсности системы характеризуется также величиной обратной размеру частиц, которые можно измерить седиментацией с применением центрифугирования, в также методом микроскопии, рентгеноструктурного анализа. Степень дисперсности в коллоидной системе имеет такое же значение, как молекулярная масса в химии простых веществ. Весьма важным является также определение в битумах компонентов, из которые состоит дисперсная фаза и дисперсионная среда.

Влияние компонентного состава на дисперсность и эксплуатационные свойства битумов

Для битумов в пределах одной марки, т. е. с одинаковыми значениями пенетрации при 25 °С, имеется такая зависимость: чем больше коэффициент дисперсности битума, тем выше его температура хрупкости и меньше интервал пластичности. Однако такие зависимости не носят корреляционного характера. При уменьшении малого значения коэффициента дисперсности резко возрастает температура хрупкости битумов, при одновременном уменьшении интервала пластичности. При этом наступает аномальное изменение свойств битума, система становится гетерогенной и имеет жесткий коагуляционный каркас из асфальтенов. Мальтены, состоящих из углеводородов, не растворяют асфальтены. Аналогичные аномалии, свидетельствующие о гетерогенности системы, прослеживаются также при анализе зависимости свойств битумов от коэффициента растворяющей способности масел и соотношения асфальтенов и смол.

Предложена зависимость максимальной вязкости неразрушенной структуры, наименьшей вязкости разрушенной структуры и коэффициента дисперсности:

$$\eta_0/\eta^*_m = 10(0,6/K_{д1}),$$

где, η_0 - максимальная вязкость неразрушенной структуры битума;

η^*_m - наименьшая вязкость разрушенной структуры;

$K_{д1}$ - коэффициент дисперсности битума с учетом $K_{рс}$ масел.

Зависимость от коэффициента коллоидной стабильности следующая:

$$\eta_0/\eta^*_m = 10(0,586/0,15 + 0,142 \cdot K_{кс})$$

Представленные зависимости позволяют определить соотношение показателей вязкостей битумов, определяющих их технологические и эксплуатационные свойства, в зависимости от соотношения компонентов, выраженного коэффициентом дисперсности $K_{д}$ с учетом растворяющей способности масел $K_{рс}$ или от $K_{кс}$. С уменьшением показателей дисперсности температура стеклования битумов одной марки снижается. Интенсивность изменения температуры стеклования в зависимости от коэффициента дисперсности определяется растворяющей способностью масел - чем ниже $K_{рс}$ масел, тем ниже температура стеклования. Снижение температуры стеклования происходит в битумах только до определенного предела, при котором еще не наблюдается перехода структуры битума в двухфазную гетерогенную систему.

С помощью показателей дисперсности можно иллюстрировать влияние структуры битума на свойства битумно-минеральных систем, в частности на их устойчивость к тепловому старению. По методу определения, который разработан в БашНИИ НП, за показатель устойчивости к тепловому старению битума принято время в сутках в течение которого ударная прочность битумо-песчаных образцов, прогреваемых при температуре 80 °С, достигает значения 30 ударов. Устойчивость битумо-минеральных образцов на кварцевом песке к тепловому старению достигает максимальной величины при значениях коэффициентов дисперсности $K_{д1} = 0,5-0,7$. При других показателях коэффициента дисперсности устойчивость к тепловому старению имеют более низкие показатели, которые при значениях $K_{д1} = 0,4-1,2$ снижается до нуля. Устойчивость битумов к тепловому старению более четко описывается коэффициентом коллоидной стабильности $K_{кс}$.

Наиболее устойчивыми к тепловому старению являются битумы с показателями коллоидной стабильности равными 3-4,5.

Битумы с высокой степенью ароматичности масел имеют низкие значения показателей устойчивости к тепловому старению; при малых соотношениях асфальтенов к смолам и с его повышением, устойчивость к старению возрастает. Битумы с малой степенью ароматичности масел, наоборот при малом соотношении А/С имеют более высокие показатели устойчивости к старению, которые снижаются с увеличением отношения асфальтены/смола. Битумы со средним значением степени арома-

тичности имеют максимальное значение показателей устойчивости к тепловому старению при соотношении асфальтены/смола равно 1,0.

Выбор сырья и технологии производства битумов на основании компонентного состава

Для производителей битумов Фрязинов В.В. делает следующие выводы:

1. Российские битумы, которые в большинстве имеют малое отношение асфальтены/смола, необходимо получать с максимально высоким содержанием парафино-нафтеновых углеводородов.

2. При повышении ароматичности масляного компонента необходимо обеспечивать более высокое соотношение асфальтены/смола в битумах, например, окислением сырья с добавлением масляного компонента.

3. Из асфальтов пропановой деасфальтизации, характеризующихся низким отношением асфальтенов к смолам и содержащих высокоароматизированный масляный компонент, можно получать устойчивые к старению дорожные битумы при глубоком окислении.

С целью увеличения отношения асфальтенов к смолам нужно добавление масляного компонента. При этом глубина окисления будет зависеть от ароматичности масляного компонента. Чем выше ароматичность, тем глубже нужно окислять асфальт. В зависимости от сферы применения битумы отличаются по своим свойствам. Битумы бывают *хрупкими, пластичными и высокопластичными*. Они различаются также по твердости: *мягкие, твердые и высокоплавкие*. Фрязинов В.В. сформулировал основные требования к компонентному составу каждой перечисленной классификационной группы.

Хрупкие битумы должны содержать большое количество смол и при высоком содержании ароматических углеводородов ($K_{pc} > 30$) в них может содержаться сравнительно большие количества асфальтенов. Чем выше температура размягчения, тем больше должно быть отношение асфальтены/смола. Для получения таких битумов необходимо использовать глубоковакуумные остатки высокосмолистых нефтей, а также асфальты пропановой деасфальтизации, экстракты Дуосол - процесса или крекинг-остатки.

Высокопластичные битумы должны иметь высокое отношение асфальтены/смола и малоароматические масла ($K_{pc} = 20-25$) с высоким их содержанием в битуме. Для получения таких битумов желательны легкие остатки малосмолистых, нафтеновых нефтей.

Пластичные битумы по своему составу могут иметь более широкий диапазон, чем битумы хрупкие и высокопластичные. Их можно получать из нефтей разного типа. Для получения пластичных дорожных битумов следует подвергать окислению гудроны сравнительно неглубокой вакуумной перегонки, но желательно использовать в качестве добавки

высококонтрированные асфальтеновые концентраты бензиновой деасфальтизации.

Лаковые битумы должны быть высокоплавкими, отличаться высокой однородностью. Сырье для получения таких битумов должно быть высокосмолистым с минимальным содержанием парафино-нафтеновых углеводородов. Пропановая деасфальтизация остатков прямой перегонки смолистых парафинистых нефтей и последующее окисление асфальта деасфальтизации до заданной температуры размягчения обеспечивает получение битумов для лакокрасочной промышленности.

Использованная литература

1. Фрязинов В.В. Исследование влияния углеводородного компонента на свойства битумов. Диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук. Уфа. 1975.
2. Печеный Б.Г. Битумы и битумные композиции. М.: Химия. 1990. 256 с.
3. Руденский А.В., Руденская И.М. Реологические свойства битумов. М.: Изд. Высшая школа. 1976. 120 с.

ГЛАВА 10. БИТУМНЫЕ КОМПОЗИЦИИ.

Модифицирующие и полимерные добавки.

Наличие эластических свойств у битумов натолкнул исследователей и производителей более 120 лет тому назад на идею использовать высокоэластические материалы – каучуки в качестве добавки к битумам. За прошедшие годы интерес к этому только увеличился, так как потребность в битумах диктуется огромными потенциальными возможностями современного рынка. Большое количество фирменных продуктов, состав которых представляет ноу хау фирм, применяется в виде мастик, защитных, изоляционных материалов, замазок, герметиков и др., с другой стороны битумы используются как добавки в эластомеры для их удешевления. В настоящее время увеличилось использование не только эластомеров, но полимерных материалов самого широкого профиля в качестве модифицирующих добавок. Модификация свойств битумов эластомерами заключается в следующем:

1. Расширяется интервал эластично-пластического состояния за счет увеличения температура размягчения и снижения температуры хрупкости, т.е. увеличивается морозостойкость;
2. Возникает способность к обратимым эластическим деформациям;
3. Заметно повышается сопротивление деформации под действием напряжений при различных температурах;
4. Уменьшается зависимость пенетрации от температуры;
5. Повышается прочность и жесткость;
6. Повышается дуктильность, в том числе и при низкой температуре;
7. Появляется легкость монтажа на поверхности зданий и сооружений.

Наиболее изучены и наиболее часто применяются следующие эластомеры: сополимеры бутадиена и стирола (БСК), сополимеры бутадиена и акрилонитрила (СКН), изобутилена с изопреном (бутилкаучук), дивинилстирольный термоэластопласт (ДСТ) и др.

Использование дивинилстирольного термоэластопласта официально рекомендовано на территории РФ.

В битумы эластомеры вводятся в виде крошек, гранул, пластин, листов, растворов в жидких углеводородах, порошков, латексов, дисперсий в неводной среде. Применяются отходы термопластичных полимеров - старые полиэтиленовые кульки, пленка в количестве от 8 до 15% от объема битума. Смешение с полимерами происходит в смесителях, в которых находится расплавленный битум при температурах выше 100 °С.

Большое распространение получило диспергирование резиновой крошки (измельченные отработавшие шины и резино - технические изделия) в битуме, которые хорошо набухают в расплавленном битуме и при остывании образуют видимый монолит. Однако никакого растворения резиновой крошки в битуме не происходит, смесь не гомогенна, частицы остаются дискретными, но они находятся в сильно разбухшем состоянии. Возможно предварительное набухание резиновой крошки в лигроине, керосине. Так готовят растворы каучуков в названных растворителях, при этом образуются клеи, которые легко вводятся при перемешивании в расплавленный битум. Однако концентрация растворителя получается достаточно большой так как раствор каучука должен быть не более 20% - ным. Этот способ целесообразен в том случае, если битумный композит используется в дальнейшем с растворителем.

Введение латексов является распространенным методом. Латекс добавляют к расплавленному битуму при 100 °С. Специальные устройства регулируют выход и прием вытекающей пены. Турбулентное перемешивание смеси, возникающее при испарении воды, в значительной степени способствует диспергированию эластомера. Композиты получают в виде качественных дисперсий. Прямым введением латекса при температуре ниже 100 °С можно получить битумную эмульсию («вода в масле»).

Действие каучуков на битумы в большей степени физическое, нежели химическое. Для достижения оптимального результата необходимо, чтобы каучуки хорошо набухали и были хорошо диспергированы в битуме. Каучуки, растворимые в битуме могут не быть эффективными модификаторами, так как композит не приобретает такие важные свойства как эластичность и жесткость.

Разнообразно используются в качестве модификаторов полимеры, более жесткоцепные, чем эластомеры. В известной степени по добавкам полимеров в битумы можно проследить историю промышленности эластомеров и полимеров. Полимеры, обладая высокими механическими характеристиками, передают свои свойства битумной композиции. При их введении на несколько порядков изменяется эффективная вязкость системы.

Широкое применение в качестве модификаторов нашли полиолефины – полиэтилен, полипропилен, их двойные и тройные сополимеры (например, этиленпропиленовый сополимер) и стереоизомеры, которые изменяют следующие свойства битумов:

1. Улучшаются механические свойства, в том числе прочность и когезия;
2. Предотвращается образование трещин;
3. Улучшается сопротивление усталости;
4. Появляется высокоэластичность, а также способность к многократным эластическим деформациям под действием напряжений;
5. Повышается дуктильность;
6. Уменьшается восприимчивость к колебаниям температуры;
7. Расширяется интервал эластично - пластического состояния.

Полиэтилен с молекулярной массой (ММ) 19000 -70000 увеличивает интервал эластично-пластического состояния на 80 - 110 °С, поливинилацетат с ММ 60000 до 75 °С, поливинилхлорид с ММ 50000 –до 93 °С (везде концентрация полимера 10 %).

Наиболее эффективными модификаторами битума являются полимеры, в составе которых имеется кристаллическая фаза. Наличие такой фазы - необходимое условие для проявления эффекта снижения (депрессии) вязкости при низких температурах. Депрессорные свойства определяются молекулярной массой полимера.

При диспергировании в битумах полимеры претерпевают необратимые физические превращения с образованием вещества с гомогенной морфологией. Для получения материала с оптимальными свойствами необходимо создание дисперсий субмикронных размеров. На первой стадии макросмешения происходит выравнивание пространственных неоднородностей распределения компонентов, а на стадии микросмешения взаимная молекулярная диффузия с соответствующим увеличением мгновенных значений градиентов концентраций. Полимерный материал, вводимый в битум, растворяется в его дисперсионной среде и одновременно взаимодействует с надмолекулярными асфальтовыми структурами. Это взаимодействие можно рассматривать как процесс «адсорбции» макромолекул полимера на поверхности частиц дисперсной фазы битума с образованием адсорбционного слоя, который увеличивает размер дисперсных частиц. Аналогичное явление происходит в структуре полимеров, имеющих кристаллическую фазу. Такая структура рассматривается как блок - сополимер, где углеводородная часть мальтенов «наматывается» на кристаллический участок полимера. Любой углеводород при температуре, близкой к температуре застывания, можно рассматривать как дисперсную систему, в которой зародыши центров кристаллизации (молекулы высших *n*-алканов) также представляют собой заряженные сферы. На поверхности этих сфер может происходить адсорбция «свернутых» макромолекул.

Несмотря на широкое применение модифицированных битумов на практике, критерии их применения до сих пор носят эмпирический характер. Но такие эмпирические зависимости очень нужны для получения би-

тумных композиций оптимального соотношения, при которых проявляются оптимальные качества.

Модифицированный битум представляет собой коллоидный раствор фрагментов полимера в непрерывной термопластичной матрице. Эту матрицу образуют высокомолекулярные соединения смолисто-асфальтеновой части битума, квазиполимерные продукты, а также продукты прививки этих двух составляющих. В модифицированной композиции **суммарное максимальное содержание полимера и дисперсной фазы битума не должно превышать 25%**. Для придания модифицированному битуму свойств полимерного материала необходимо образование пространственной каркасной сетки полимера, это возможно при критической концентрации структурообразования. Таким образом, диспергирование полимера не сводится к его растворению и полученный материал не является в общем случае раствором полимера.

Вместе с тем, некоторые закономерности течения растворов полимеров могут быть применены и для этого процесса (в частности, имеется аналогия с течением концентрированных растворов некоторых полимеров в области больших скоростей сдвига). Описание кинетики процессов мицеллообразования неньютоновских реологических сложных сред, какими являются дисперсии полимеров в нефтяных остатках, представляет необходимое условие, обеспечивающее получение сведений о поведении системы на разных этапах приготовления композиционного материала. Влияние релаксационных явлений и тиксотропии на оптимальное прохождение процесса является основополагающим.

Снятие реокинетических кривых целесообразно на всех этапах высокотемпературного диспергирования полимеров в нефтяных остатках. В случае вынужденной остановки процесса на любом этапе можно по кривым определить режим и продолжительность дальнейшего процесса. В литературе рассматривается такой пример (Попов М. Химия и технология топлив и масел.1988.№8.С.34): модификация битума БНД 60/90 двумя промышленными эластомерами - тройным сополимером этилена, пропилена и дициклопентадиена (СКЭПТ) и бутадиен-стирольным термоэластопластом ДСТ-30р-01. Эффективная динамическая вязкость реакционной среды определяется по ходу диспергирования от начального момента времени через равные дискретные промежутки времени. При температурах 120, 160 и 180 °С кривые зависимости вязкости материала от времени процесса показали продолжительный участок от 60 до 180 мин, на котором вязкость возрастает весьма незначительно. Истинное время окончания процесса должно приближаться к тому времени, когда вязкость системы наиболее близка к предельной, но заметной деструкции еще не происходит. При этом нужно помнить, что разрушение структуры композита может произойти при его эксплуатации, даже, несмотря на специально вводимые стабилизаторы.

Только реокинетические зависимости позволяют оптимизировать продолжительность диспергирования полимеров в битуме для получения

композиционного материала требуемого качества. Наряду с определением оптимального времени пребывания продукта в реакционной зоне, при моделировании различных технологических ситуаций, необходимо простое математическое описание процесса.

Добавками улучшается любое свойство битума. Например, предложена битумная композиция для изготовления дорожных покрытий, имеющая хорошую стабильность, высокую прочность и ударную вязкость. Добавка каучука (состав: 40-95% бутадиена или изопрена и 50% стирола) вводилась в количестве 3% при 150⁰С. Сравнение свойств показало следующее:

Показатели	Исходный битум	Битумный композит
Пенетрация 0,1мм при 0 ⁰ С	81	70
Ударная вязкость, кг/см ²	35	51
Битумный композит имел прочность при растяжении 37 кг/см ² и T _{разм} 51 ⁰ С.		

Характеристика резино-битумных композиций

Показатель	Битум БНД 130/200 при T, 0 ⁰ С		Битум БНД 40/60 при T, 0 ⁰ С	
	180	250	180	250
T _{разм} , 0 ⁰ С по К и Ш	51	62	72	79
T _{хр} , 0 ⁰ С	-19	-20	-22	-24
T растрескивания, 0 ⁰ С	-40	-41	-41	-46
Пенетрация, 01мм при 0 ⁰ С:				
25	69	64	38	37
0	18	19	3	4
Растяжимость, см, при T, 0 ⁰ С:				
25	-	-	6	7
0	-	-	1	3

Для повышения устойчивости к термоокислительному старению добавляют алкилендитиокарбаматы. Для снижения текучести – оксиды и сульфаты магния 5Mg O · 8 H₂O или MgSO₄ · 5Mg(OH)₂ · 3H₂O и т.д.

Для установления эксплуатационных температурных и механических свойств можно использовать функциональные зависимости, учитывающие природу и молекулярную массу полимера, добавляемого в битум. Для композитов, содержащих до 9% атактического полипропилена (АПП) с молекулярной массой 26000 зависимости следующие:

$$T_k = T_n + 8,6;$$

$$T_{L,F} = T_{LT} - 2,4;$$

$$T_{LF} = 3,907 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 - 25,422 T_M$$

$$T_M = -0,664 \cdot 10^{-2} \cdot x^2 + 0,859x + 313,3$$

$$T_K = -2,503 \cdot 10^{-2} \cdot x^2 + 0,729x + 322,7,$$

где T_M – температура размягчения по К и Ш; T_L – температура хрупкости по Фраасу, T_K – температура каплепадения по Убеллоде; T_{LF} – температура хрупкости по изгибу на шпинделе, x – содержание полимера АПП.

При содержании более 20% АПП:

$$T_K + T_M + 6,3; \quad T_{LF} = T_{LT} - 1,7.$$

$$T_{LF} = -2,324 \cdot 10^{-2} \cdot T_M^2 + 19,327 T_M - 3761,3$$

$$T_M = -2,390 \cdot 10^{-4} \cdot x^2 + 0,099x + 418,9$$

$$T_K = -9,24 \cdot 10^{-4} \cdot x^2 + 0,186x + 422,8.$$

Значения твердости, определяемой методом Шоппера (Н) и Хеплера (F_K), описаны следующими уравнениями:

$$F_H^{293} = (4,339 + 121,65 + H) \cdot 10^{-4} \text{ Н/м}^2$$

где $x = 4 \dots 70\%$ АПП

$$F_K^{293} = (7,08x - 232,66 + H) \cdot 10^{-4} \text{ Н/м}^2$$

Где $x = 80 \dots 100\%$ АПП

Для композиций, содержащих изотактический полипропилен (ИПП) с молекулярной массой 80000 получены следующие зависимости:

$$T_K = T_M + 1,8; \quad T_{LF} = T_{LT} - 4,2 (\geq 6\% \text{ ИПП})$$

$$T_K = T_M + 11,7;$$

$$T_M = -3,686 \cdot 10^{-3} \cdot x^2 + 0,273x + 313,4;$$

$$T_K = 4,713 \cdot 10^{-3} \cdot x^2 + 1,128 \cdot 10^{-2} \cdot x + 326,3;$$

Для композиций с $\leq 9\%$ поливинилхлорида (ПВХ):

$$T_{LF} = T_{LT} - 5,6$$

При содержании ПВХ $\leq 20\%$

$$T_{LF} = T_{LT} - 1,9$$

Перечисленные зависимости могут быть использованы для оценки следующих термических и механических свойств полимер-битумных композиций:

- определение температуры размягчения и каплепадения для смесей, содержащих до 95% АПП и до 9% ИПП, до 50% ПВХ;

- определение температуры хрупкости, прежде всего, для смесей, содержащих до 9% АПП и ИПП, а также всего диапазона концентраций ПВХ;

- определение твердости методами Шоппера и Хеплера для композиций, содержащих $\geq 40\%$ АПП.

Полученные композиции имели высокую термостойкость и повышенную прочность в зависимости от рабочих нагрузок, например, с добавкой АПП.

Третья группа добавок – жесткоцепные полимеры - полистирол и его сополимеры. На их основе готовятся формованные изделия. Используют в количестве от 5 до 50%, отходы, получающиеся при изготовлении полистирольных изделий. Их вводят в нагретый до 130-270 °С битум или асфальт и после получения гомогенной смеси ее заливают в форму требуемой конфигурации.

Для приготовления формованных изделий битум может служить добавкой к полистиролу, повышающей температуру начала разложения композитов.

Для модификации битумов используют полисульфидные олигомеры (тиоколы), которые отверждаются в битуме.

Еще один класс полимерных модификаторов – уретановые олигомеры, которые при введении с последующим вспениванием дают возможность получать пенобитумы или пеноасфальты, обладающие высокой водо- и шумопоглощающей способностью, более дешевые, чем поролон.

Обычно композиция содержит, помимо уретанового олигомера, сшивающий агент, дающий возможность получать прочную композицию. Вспенивание осуществляется водой.

Осуществляют модификацию битумов диизоцианатами (ДИЦ), т.е. исходными мономерами при получении уретанов. Для этой цели проводят взаимодействие с толуилендиизоцианатами в течение 3-5 ч при 100-115 °С и при постоянном перемешивании (Химия и химическая технология. 2004.Т.47.№4). Протекание реакций происходит за счет активных атомов водорода функциональных групп, битума - гидроксильных, карбоксильных, тиольных и аминных. Взаимодействие приводит к образованию уретановых и полимочевинных групп и сшиванию компонентов битума, в том числе смолисто-асфальтовых соединений. Полученные продукты отличаются максимальной температурой размягчения, минимальной глубиной проникания иглы и минимальной растяжимостью. При увеличении ДИЦ выше стехиометрического и обработкой полученного продукта взаимодействием водяным паром, можно достичь более высоких показателей. Эти показатели можно увеличить добавлением элементной серы (суммарно ДИЦ+ S = 2%). В том и другом случае получается сшитый структурированный материал с выраженными прочностными свойствами и с увеличенной адгезией (от 3 до 1 балла).

В настоящее время разрабатываются научные и практические вопросы модифицирования битумов серой, которую смешивают с битумами в количествах от 0,5 до 2% при температурах выше 100 °С. Сера в количестве от 2 до 8 атомов соединяется с компонентами битума и становится структурирующим компонентом. Битум, модифицированный серой, приобретает улучшенные показатели прочности, устойчивости к деформациям и лучшую адгезию к минеральным наполнителям.

В литературе приведены многие исследования по модифицирующим добавкам, влияющих на то или иное свойство битума, в том числе и на уменьшение горючести. В качестве последних использованы фосфазены – трифосфонитрилхлорид (ТФНХ) и полифосфонитрилхлорид (ПФНХ). Эти добавки оказывают многофункциональное действие – они расширяют интервал эластично-пластического состояния битумов на 115 °С, уменьшают пенетрацию и дуктильность, что показывает повышение механической прочности.

Реологические характеристики указывают на высокую степень структурированности. Добавление хлорида алюминия еще в большей степени изменяет свойства композиций. Для каждой композиции имеется свое оптимальное количество $AlCl_3$, использование которого дает наиболее широкий интервал эластично-пластического состояния.

Характеристика битумных композиций с добавками полифосфонитрилхлорида

Показатель	Модификатор и его количество, %						
	ПФНХ			ПФНХ/ $AlCl_3$			
	0	1	5	1/0,3	1/3	5/5	5/1,5
$T_{разм}, ^\circ C$	50	64	96	74	70	120	102
Пенетрация, 0,1 мм, 25 ⁰ С	42	34	19	22	12	6	10
Дуктильность, см, 25 ⁰ С	28	7,6	2,6	3,4	3,2	2,0	3,0
$T_{хр}, (-^\circ C)$	5	10	19	4,5	11	10,5	9
Реологические константы							
$\eta \cdot 10^{-7}, Pa \cdot c$	-	7,2	15	58	31,4	21	38
$Pr \cdot 10^{-5}, MPa$	-	24,3	36,6	108	98,1	132	108
$E \cdot 10^{-5}, MPa$	-	35,7	55	125,7	124	202	186

Реологические характеристики позволили выбрать композиции, которые могут быть рекомендованы как негорючие покрытия высокого качества, имеющие модуль упругости $E = (35,7 - 93,8) \cdot 10^6$ МПа и значения вязкости $2,4 \cdot 10^9$ Па.с.

Модифицированные полимер-битумные композиции могут быть использованы или уже применяются в качестве:

- вибро-, звуко- и водопоглощающих, коррозионнозащитных материалов, получаемых заполнением перегородок;

- погодоустойчивых мастик для заделки стыков и швов, получаемых из модифицированных каучуко-битумных композиций с пластификатором (30-50%);
- для изготовления кровельного, листового, рулонного материала, который может быть использован для гидроизоляционных работ или в качестве упаковки. Получается он пропиткой раствором или расплавом модифицированного битума хлопчатобумажных и синтетических тканей, а также стеклоткани или стекловолокна;
- для получения безосновного рулонного гидроизоляционного материала сделанного по типу сэндвича: сверху слой рулонного эластопласта, возможно рулонный резиновый материал, снизу модифицированный битум, имеющий адгезию к первому слою. Это позволяет заменить кровельные многослойные покрытия на однослойные;
- для дорожных покрытий, в которые входят минеральный наполнитель, битум, содержащий 0,12-5% каучука и пластификатора (30-80% минерального масла);
- для дорожных покрытий, в которые входит минеральный наполнитель, битум, содержащий 0,1-5% каучука и пластификатор (30-80% минерального масла).

Ниже представлены конкретные битумные композиции и области их использования:

1. Для получения формованных изделий смешивают при 170-270 °С 5-50 мас.ч полистирола, 10-100 битума, 5-20 неорганического карбоната (Са, Na, Mg, Ba) и 100 пеноасфальта. Последний получают из водной эмульсии асфальта с низкомолекулярным уретаном. Смесь заливают в формы и выдерживают при 80 °С до затвердевания.

2. Для получения звукоизоляционного материала водную эмульсию битума с соотношением битум: вода = 1 : 0,3-2 смешивают с 10-25 масс. ч. уретана, 0,5 -3 силиконового масла и 10-80 масс. ч. порошка каучука. 3. Для получения упаковочного материала смешивают (масс. ч): 100 поли-олефина, 20-70 асфальтовой композиции, состоящей из вспененного асфальта, получаемого добавлением уретанового форполимера в водную эмульсию асфальта и неорганический карбонат.

4. Для получения ремонтного материала смешивают 1 мас. ч битумной эмульсии, 1 часть цемента марки М 400-500 , 5 ч мелкого речного песка (можно использовать золу ТЭЦ, молотый шлак) и 2-4 мас. ч. воды. Смесь необходимо использовать в течение 2-3 часов.

Битумные эмульсии. Эмульсии имеют большое экономическое значение. Большая часть эмульсий идет на строительство и ремонт дорожных покрытий.

Их консистенция определяется тремя основными элементами:

1. Содержанием битума;
2. Распределением и размерами частиц битума;
3. Природой дисперсионной среды - воды с правильно подобранными эмульгаторами и стабилизаторами.

Эмульсии готовят в коллоидной мельнице (диспергаторе).

Распределение частиц по размерам оказывает большое влияние на вязкость. Промышленные эмульсии – это окруженные водой сферические битумные частицы, которые не могут занимать более 74% всего объема эмульсии.

При увеличении степени полидисперсности битумных частиц, вязкость при данной концентрации битума уменьшается, снижается также и степень аномалии вязкости. Этот эффект является следствием менее плотной упаковки, так как меньшие по размерам частицы внедряются в пустоты между крупными:

Число точек контакта между частицами	объем пустот, %
4	66,0
5	47,6
8	39,6
9	30,3
12	25,9

Вязкость эмульсии можно определять на вискозиметрах Сейболта-Фуrolа, Брукфилда и на вискозиметрах ВУМ (по ГОСТ 6258-85).

Глава 11 . Минеральные наполнители

Минеральные материалы добавляют в битумы для регулирования многих характеристик, таких как деформация, уменьшение усадки и хрупкости, повышения вязкости, прочности и уменьшения цены. При добавке асбеста повышается сопротивляемость к воспламенению. Вместе с тем наполнители вызывают ряд нежелательных эффектов: повышается влагоемкость, увеличивается доступность кислорода к тонкому слою битума, что приводит к уменьшению долговечности и снижается пластичность. Поэтому к природе и размеру наполнителей нужно подходить с большой тщательностью.

Влияние наполнителей на реологические свойства. Введение наполнителей позволяет регулировать способность битумных материалов оказывать сопротивление деформации, которая классифицируется как холодное течение, скольжение или сдвиг (вдавливание) под действием нагрузки.

Вязкость. При введении наполнителей до 40-50% повышается вязкость и снижается вязкостно-температурная чувствительность битумов. При высоких концентрациях наполнителя у смеси появляется предел текучести и изменяются основные свойства битума. В жидких смесях появляется тиксотропия.

Сопротивление холодному течению достигается введением наполнителей в количестве, достаточном для придания смеси необходимого предела

текучести или вязкости. Предел текучести возрастает с увеличением количества и тонкости помола наполнителя.

Водопоглощение возрастает и это зависит от формы частиц наполнителя или от объема пустот, которые образуются между частицами наполнителя. Водопоглощение возрастает при добавке к наполнителю известняка.

Сопротивление удару и прочность. При оптимальной степени наполнения и правильно подобранной природе наполнителя сопротивление удару и прочность возрастает. Сопротивление удару особенно увеличивается при введении асбеста. При небольшом количестве наполнителя пластичность твердых и высоковязких битумов снижается, для всех других битумов - повышается.

Соскальзывание и сопротивление вдавливанию зависят от предела текучести и от вязкости:

Наполнитель	Соскальзывание при наклоне 45° в течение 45 мин, мм
Известняк	108
Сланец	108
Тонкоизмельченный асбест	53

Минеральный наполнитель должен обладать следующими основными свойствами:

- инертностью по отношению к битумам;
- иметь хорошую прочность;
- не разрушаться при смещении или эксплуатации;
- не растворяться в воде, не быть гигроскопичным;
- иметь адсорбционную способность по отношению к битуму.

Нежелательно использование наполнителей, пропускающих активную часть спектра солнечного излучения, так как это будет способствовать ускоренному фотоокислению битума.

Помимо природы, наполнители должны иметь оптимальные физические характеристики:

- площадь поверхности;
- форму частиц;
- структуру поверхности
- распределение частиц по размеру, плотность их упаковки и свободный объем (объем пустот в % в заданном объеме наполнителя).

Первостепенное значение имеет **свободный объем**, который выражается следующей зависимостью:

$$V = \frac{v}{(v + f)} \cdot 100$$

где V – свободный объем; v – объем имеющихся пустот; f – объем твердых частиц наполнителя.

Свободный объем может быть вычислен по двум, легко измеряемым свойствам наполнителей – насыпной плотности (НП) и истинной плотности (d_f):

$$V = (1 - \text{НП}/d_f) \cdot 100$$

Адсорбционные свойства наполнителя можно определить по следующей зависимости:

$$V = 100(1 - \text{КОСП}),$$

где КОСП – критическое объемное содержание пигмента.

Пористость может быть найдена по адсорбции масла(АМ):

$$V = \text{АМ} \cdot d_f / d_m$$

где d_f - истинная плотность наполнителя, d_m - истинная плотность использованного масла.

Однако, эти зависимости не всегда описывают истинное положение дел. Так, наполнители, обладающие необычной формой частиц, например, асбестовое волокно или слюда, значительно эффективнее по сравнению с обычным щебнем. Поэтому наполнители с волокнистым и пластинчатым строением имеют преимущество в эксплуатации.

Характеристика некоторых минеральных наполнителей

Свойства	Сланец	Известняк	Диабаз	Асбест	Диатомит
Плотность, г/см ³	2,94	2,71	2,96	2,54	2,15
Потери при прокаливании					
538 °С	2,1	0,6	-	4,1	-
982 °С	5,4	42,4	-	13,8	0,4
Содержание влаги, %	0,2	0,1	0,4	1,5	<1,0
Насыпная плотность, г/см ³	0,73	0,93	1,13	0,22	0,12
Свободный объем, %	75,2	65,7	61,5	91,3	94,4
Состав, %:					
SiO ₂	56	1	46	40	90
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	32	2	38	5	5
CaO + MgO	-	54	8	41	-
K ₂ O + Na ₂ O	4	-	8	-	-
Ситовой анализ: доля, %, частиц, проходящих через сито с диаметром, мм					
3,36	-	-	-	100	-
2,00	-	-	-	96	-
0,84	-	100	-	52	-
0,42	100	-	-	24,0	-
0,25	99,8	99,1	100	19,4	-
0,177	99,3	97,9	99,9	-	-
0,149	97,9	96,2	98,0	-	100
0,074	86,9	89,2	73,0	-	99,5
0,044	76,7	83,0	-	-	98,5

Наиболее распространенным наполнителем является почти любой щебень, но может быть использован любой из перечисленных материалов: песок, гранит, доломит, зола, полевой шпат, асбест, сланец, диабаз, известняк, слюда и др. Температура размягчения при введении наполнителя повышается. Для обычных наполнителей между температурой размягчения и содержанием наполнителя существует почти линейная зависимость в интервале концентраций от 40 до 50 %.

Исключительно эффективные наполнители типа асбеста сохраняют линейную зависимость только при содержании наполнителя до 5-20%. Выше этой линейной зависимости скорость повышения температуры размягчения возрастает. При введении наполнителей пенетрация битума снижается. Действие наполнителей может приводить и к увеличению и уменьшению долговечности битумов, что объясняется различными причинами.

	Содержание наполнителя, %		
	0	1	2
Асбест	0	1	2
Известняк	60	49	45
Максимальная температура под покрытием, °С	538	482	371
Сползание слоя покрытия, мм	114,5	76,5	50,5

Усиление битумной смеси под влиянием наполнителей приводит к повышению сопротивляемости к растрескиванию в результате теплового расширения, сжатия и усадки битума. Поэтому изменения под действием атмосферных условий происходят в меньшей степени. Значительно увеличивается сопротивление растрескиванию при добавлении в битум асбеста. Наполнители служат частичной защитой от разрушающего действия солнечных лучей, вызывающих фотоокисление. Менее эффективны полупрозрачные наполнители типа кварца.

Однако, наполнители приводят тому, что на их поверхности образуется тонкая пленка битума, которая подвержена воздействию кислорода воздуха, УФ - облучению, температуры, что приводит к уменьшению его долговечности. Введение в битум негорючего наполнителя приводит к образованию композита менее подверженного возгоранию.

Для *создания огнестойкой смеси* желателен, чтобы наполнитель при горении вспучивался. Образующиеся при этом пустоты могут служить защитным, изолирующим барьером для покрываемой поверхности. Наиболее ценным огнестойким наполнителем является асбестовое волокно. Оно снижает текучесть битума в широком температурном интервале, образует скелетную сетку, которая связывает другие наполнители и остающиеся после выгорания битума углеродные соединения, имеет эндотермическую потерю связанной воды в широком температурном диапазоне, начиная с 315 °С. По последнему свойству асбест уникален, т.к. потеря воды происходит постепенно при увеличении температуры. Другие наполнители способны выделять CO₂ и поэтому эффективны при более высокой температуре.

В качестве огнезащитных добавок к битумам можно использовать хлорированные полимеры отдельно или в смеси с окисью сурьмы, сульфатом аммония и сульфатом алюминия. Перечисленные неорганические добавки не являются наполнителями.

Известно, что наилучшим образом совмещаются с наполнителями битумы из высокоароматизированных нефтей, например, ухтинских. Наихудшие свойства для совмещения имеют битумы из парафиновых нефтей (например, западно-сибирских).

Характеристика наполнителей для битумных композиций

Наполнитель	Плотность, кг/м ³	Удельная теплоемкость при 293 - 298К, кДж/(кг·К)	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)
Листовой асбест	2800	0,816	0,1163
Асбест	2400-2600	0,836 - 0,1090	0,1437 - 0,210
Асбестовое волокно (антофиллит)	2950	0,836	0,147-0,210
Хризолитовый асбест	2420	0,836	0,147
Известняк: средней плотности	2600-2750	0,836	1,050
Плотный	2900	0,836	2,185
Карбонат кальция	26000	0,860	2,350
Каолин	2580	0,836-0,920	0,150-1,970
Тальк (марка А)	2400	0,872	2,100
Слюда	290	0,879-0,863	0,582-2,510
Глинозем	3400-4000	0,816	0,970
Аэросил	2650	1,124	1,080
Вспененный перлит	1000-2000	1,01	0,080
Полевой шпат(нефелин)	800-1300	0,880	2,350
Гидроксид алюминия	2420	0,800	2,838

Каменные наполнители имеют так называемые «основные» свойства, при которых их парамагнетизм соответствует парамагнетизму битума, что способствует хорошему совмещению материалов.

Многие кислые породы обладают высоким парамагнетизмом, порядка 10^{21} спин/г.

Поэтому при их введении в битум произойдет следующее: из ассоциатов, расположенных близко к поверхности камней, наибольшая часть сольватных слоев асфальтеновой мицеллы перераспределится на поверхность каменного материала, т.е. произойдет переструктуризация битума. При этом стабильность асфальтеновой мицеллы будет нарушена и начнется выпадение фазы. На границе битум – каменный материал появится слой порошка асфальтенов, что может привести к увеличению хрупкости, а, возможно, несовместимости или потере гомогенности при эксплуатации. Для устранения этого предлагается вводить окисленные полиолефины, например, окисленный атактический полипропилен.

Характеристика битума, модифицированного атактическим полипропиленом

Показатели*	Количество АПП в битуме, %				
	2,5	1,8	2,2	2,0	2,0
Пенетрация, 0,1 мм при $^{\circ}\text{C}$					
25	75/60	67/64	61/81	95/76	85/72
0	17/28	20/25	12/25	20/24	16/32
Температура, $^{\circ}\text{C}$					
размягчения	43/50	41/45	44/51	44/47	44/46
хрупкости	-15/-30	-16/-24	-9/-19	-16/-23	-9/-20
Индекс пенетрации	-2,2/0,1	-1,9/-0,8	-1,6/0,9	-1,3/-0,9	-1,5/-1,6
Увеличение температуры после прогрева, град	5/3	5/3	4/3	5/2	6/2
Соответствие марке					
БНД	-/+	-/-	-/+	-/+	-/-
БН	-/+	-/+	-/+	-/+	-/+

- В числителе показатели для битумов без АПП, в знаменателе для битума, модифицированного АПП.

По данным ЭПР при введении окисленного атактического полипропилена интенсивно убираются электроны проводимости, таким образом из битума убираются пачечные структуры. При этом не увеличивается адгезия к кислым наполнителям, но улучшаются механические свойства композиций.

Окисленный атактический полипропилен (АПП) назван авторами *модификатор блокировки роста микрокристаллических зародышей* пачечных структур. С таким модификатором длительность работы асфальтобетона на дорогах при прочих равных условиях возрастает в 2-3 раза (Химия и технология топлив и масел. 2002. №4. с.7.).

С окисленным АПП сцепление битума с кислыми минеральными материалами увеличилось от 15 до 45%, с основными минеральными материа-

лами от 45 до 70%. Окисленные битумы обладают удовлетворительной адгезией к мрамору и плохой – к песку. Соединения основного характера, входящие в неокисленный компонент, обеспечивают адгезию битума к кислым породам, а соединения кислого характера, первоначальные и образовавшиеся в процессе окисления – к основным.

Имея результаты кинетических исследований старения битумов можно рассчитать ориентировочную *долговечность битумных покрытий* (t_g):

$$t_g = (1/T_{xp}^6 - 1/T_{xpo}^6)/K,$$

где K определяется по уравнению Аррениуса; T_{xp} , T_{xpo} температура хрупкости начальная и в момент времени t .

Битум со структурой золя имеет *долговечность* (t_g), близкую к нулю, для битумов гелевой *структуры* - 4,6 года, а со структурой *золь-гель* более 30 лет. По приведенным данным очевидно, что такой расчет по эмпирическим зависимостям имеет ценность скорее для определения тенденции, нежели получения точных данных. Реальная долговечность определяется рядом и других факторов: УФ- воздействием, действием воды и др. При старении битумы, в том числе, находясь вместе с минеральным наполнителем, формируют новые надмолекулярные пачечные структуры. Это возможно благодаря увеличению концентрации асфальтенов и за счет дегридрициклизации, происходящей на свету, и за счет испарения масляных фракций. Скорость зарождения надмолекулярной структуры может быть определена из эмпирического соотношения:

$$W = K \exp(-E/RT) \exp -V\sigma^3/T(\Delta T)^2,$$

где K -константа протекающих процессов; V – эмпирический коэффициент, зависящий от температуры и теплоты кристаллизации; σ – коэффициент поверхностного натяжения; ΔT – температурный интервал переохлаждения.

Первоначальные надмолекулярные пачечные структуры могут переформировываться при переплавлении, при соприкосновении с минеральным наполнителем в процессе получения асфальтобетона. Затем структуры переформировываются при эксплуатации. В определенных температурных интервалах имеются максимумы скоростей формирования новой структуры. При формировании надмолекулярных структур возрастает их плотность и уменьшается объем, что способствует увеличению усадки битумов при старении.

При повышенных температурах появляются деформации ползучести, при низких - растягивающее напряжение. Оба процесса приводят к преждевременному разрушению покрытий. В битумно-минеральных композициях степень отклонения от равновесного состояния структуры больше, чем у ненаполненных битумов. Образующиеся новые структуры, включающие наполнитель, оказываются более плотными и обеспечивают более высокую прочность контактов – композиция имеет меньшую усадку.

Важным свойством битумов является хорошая адгезия битумов к минеральным наполнителям. Для увеличения адгезии рекомендуется добавлять различные *адгезионные добавки*: например, сополимеры поли-

этилена, имеющие карбоксильные группы или карбоксильные каучуки, которые применяют в сочетании с различными добавками. Например, бутадиен-стирольные каучуки смешивают с фениловыми эфирами моноили диалкилфосфорной кислоты.

Для улучшения адгезионных свойств битумов наилучшими добавками к кислым породам являются полиэтиленполиамины и их производные.

Из продуктов взаимодействия хлорированных гудронов с полиэтиленполиамином получают добавку, увеличивающую адгезию битумов с гранитом:

Количество аминпродукта, %	0	1	2	3
Сцепляемость, %	60,0	90,0	94,6	94,9

Рекомендованы и другие адгезионные добавки, например, акриламид, алкиламидамины и др.

Добавки улучшают качество битума, но не всего асфальтобетона.

В связи с тем, что каменный наполнитель обычно специально не подбирается, а используются материалы, имеющиеся в наличии в той или другой области, в которой производится асфальтобетон, актуальным является **модифицирование поверхности минерального наполнителя**.

Для такого модификатора важными свойствами являются:

- хорошая растекаемость по поверхности;
- химическое взаимодействие с поверхностью минерального наполнителя с образованием структурированного продукта, прочно сцепленного с поверхностью минерального наполнителя;
- хорошая совместимость пленки модификатора на поверхности минерального наполнителя с битумом.

Для этой цели могут быть использованы ненасыщенные мономеры и олигомеры, способные с высокой скоростью полимеризоваться на поверхности минерального наполнителя. Полученная пленка полимера не должна разрушаться до 160 °С, т.е. до температуры приготовления асфальтобетона.

Автором исследованы для этих целей реакционноспособные композиты - альтины на основе мономерных алкилрезорцинов (возможно смеси алкилрезорцинов сланцепереработки) с альдегидом и низкомолекулярным каучуком, имеющим конечные сульфгидрильные группы. Отвердителем служат функциональные группы кислых пород. На поверхности кварцевого наполнителя имеются группы $\approx \text{SiOH}$. Для увеличения активности поверхности минерального наполнителя рекомендуется его предварительное измельчение. Это значительно увеличивает количество $\approx \text{SiOH}$ групп, а модификатор можно вводить в процессе помола. Для увеличения скорости взаимодействия поверхности наполнителя с модификатором можно рекомендовать нагрев наполнителя. За критерий оптимальности модификатора принимается степень гидрофобности (коэффициент водостойкости), которую определяли по величине сорбции паров воды на модифицированной поверхности на весах Мак-Бена. По этим данным установлено, что оптимальное количество модификатора составляет 0,9 – 1,1% от массы напол-

нителя. При использовании растворителя - кубовых остатков органических жирных кислот в растворе уайт-спирита, расход модификатора снижается до 0,5 – 0,6% без ухудшения гидрофобности наполнителя. Адгезия модифицированного наполнителя к битуму превышает таковую для необработанного наполнителя на 50 -55%. Ряд фирм начинают разрабатывать и выпускать модифицированные каменные наполнители, которые добавляются в битум, например, «Вентопласт» или «Элвакс - Б».

Использованная литература

1. Битумные материалы (Асфальты, смолы, пеки) /Под ред .А. Дж. Хойберга. М.: Изд. «Химия» .1974. 246 с.
2. Поконова Ю.В., Спейт Дж. Использование нефтяных остатков.Л.:1992.291
3. Леоненко В.В., Сафонов Г.А.//Химия и технология топлив и масел. 2001. №5. с. 43-45.
4. Эфа К.А. Цыро Л.В., Андреева Л.Н. и др.//Химия и технология топлив и масел. 2002. №4. с.5-9.
5. Хуснутдинов И.М., Петрухин Е.В., Лутфуллин М.Ф.//Химия и химическая технология. 2004. Т.47. №4. с.156-158.
6. Рыбьев И.А. Технология гидроизоляционных материалов. М.: Высшая школа.1984.120 с.
6. Закирова Л.Ю., Вольфсон С.И., Хакимуллин Ю.Н.// Химия и химическая технология.2004. Т. 47. №4. с.81-85.
7. Надежность и долговечность строительных материалов и конструкций. Материалы 3 Международной научно-технической конференции. Волгоград. 2003г.
8. Химия нефти и газа. Материалы 5 международной конференции. Томск. 2003 г.
9. Дороги Башкирии-2003. Доклады специализированной конференции. Уфа. 2003г.
10. Современное состояние процессов переработки нефти: Материалы научно-практической конференции. Уфа.2004г.
11. Проблемы проектирования, строительства и эксплуатации автомобильных дорог: Материалы научно-технической конференции. Пермь.2004г
12. Печеный Б.Г. Битумы и битумные композиции. М.: Химия.1990.255с.
13. Поконова Ю.В. Краткий универсальный справочник. СПб. ИК. «Синтез» 2005.345 с

Глава 12. Использование битумов и их композиций

Покрытия дорог и полов. 60% всех производимых битумов в стране используется в виде наполненных композиций для дорожных покрытий. Они содержат от 75 до 97% минеральных добавок. Наполнитель должен иметь различный гранулометрический состав, так как мелкие фрак-

кции действуют как заполнители пустот более грубых фракций. В результате увеличения числа точек контакта между частицами повышается и увеличивается прочность дорожного покрытия. При этом получается более плотная структура и весь слой асфальтобетона представляет единое целое. При этом снижается подвижность связующего.

Дорожные битумы целесообразно получать вакуумной перегонкой мазута и окислением гудрона воздухом до битума. Для улучшения качества битумов предложена обратная последовательность процессов: окисление воздухом части мазута и вакуумная перегонка смеси окисленного и неокисленного мазутов до битума. Окисление мазута приводит к превращению ароматических углеводородов в более конденсированные соединения, которые при последующей перегонке не выкипают и переходят в остаток. Поэтому при равной глубине отбора дистиллятов битум характеризуется большим содержанием соединений ароматической структуры и большей дуктильностью, что позволяет вовлекать в битумное производство ряд высокопарафинистых нефтей, непригодных для получения битумов по обычной технологии. Так как влияние на структуру и свойства таких покрытий многообразно, то для прогнозирования эксплуатационных свойств необходимо иметь теоретический и экспериментальный материал, позволяющий квалифицированно подбирать состав, определять качество и долговечность покрытий. Многие выведенные зависимости носят частный и эмпирический характер, но они привлекают тем, что дают возможность проследить тенденции, по которым можно составить прогноз о качестве. Чем выше прочность при растяжении и чем ниже значения модулей упругости, тем больше коэффициент линейного расширения.

Температура хрупкости дает возможность определять трещиностойкость битумно-минеральных дорожных покрытий. Трещиностойкость зависит от многих факторов: вода оказывает сильное воздействие, увеличивая трещины из-за расклинивающего эффекта при замерзании в пределах сезонного и суточного изменения температуры. Трещиностойкость зависит также от количества масляных фракций в битуме т.к. масла в известной степени «залечивают раны» битумов, они затекают в образовавшиеся при эксплуатации трещины.

Срок службы асфальтобетонных покрытий можно оценить по **вероятности растрескивания P_p** : $P_p = P(T_{xp}^n - T_n > 0)$
где T_n – наиболее низкая температура покрытия, будет на 4°C выше температуры воздуха

$$T_n = T_v + 4$$

Растрескивание произойдет при условии, когда $T_{xp}^n > T_n$.

Битумно-минеральные композиции, используемые в дорожных покрытиях, подвергаются многократному механическому воздействию, приводящему к усталости, снижающей долговечность.

Свойства битумов, используемых для дорожных покрытий

Технология получения	Пенетрация, 0,1мм при 25 °С	Сцепление, баллы	
		с мрамором	с песком
<i>Западно-Сибирские нефти</i>			
Перегонка-окисление	76	2	3
Окисление-перегонка	80	1	1
<i>Смесь Западно-Сибирских и Ухтинской нефтей</i>			
Перегонка-окисление	82	2	2
Окисление-перегонка	93	1	1

Характеристика асфальтобетона из различных битумов

Марка битума	ОП, %	W, %	R _c , МПа, при T °С			T _p , °С	Д, условных лет
			50	20	0		
БНД 90/130	4,00	2,1	1,8	4,1	8,2	-36	26,7
БНД 40/60	3,99	1,8	3,1	5,4	9,6	-34	25,4
БНД 90/130	4,02	1,9	1,7	4,0	8,0	-34	26,0
БНД 40/60	4,01	1,7	3,0	5,1	9,7	-32	25,2

*Примечание. ОП – остаточная пористость; Д- предполагаемая долговечность в климатических условиях средней полосы России.

Усталостное разрушение (N) зависит от многих факторов. Одна из найденных эмпирических зависимостей для битумно-минеральных композиций имеет следующий вид:

$$N = 6,03 \lg [100 \cdot V_{\sigma}(V_{\sigma} + V_n)] + 5,99 \cdot \lg T_p - 16,34,$$

где V_{σ} - объемное содержание битума, %; V_n - остаточная пористость, % (определяется при замораживании); T_p – температура размягчения.

В зависимости от амплитуды прикладываемой деформации (ϵ) *усталостная долговечность* описывается эмпирическим уравнением:

$$M = K (1/\epsilon)^n$$

M-число циклов разрушения; K – коэффициент, зависящий от свойств материала; n – константа; ϵ –деформация.

В специальных дорожных смесях, предназначенных для покрытия спортивных площадок, теннисных кортов и полов промышленных предприятий, наполнителя может быть больше, чем в обычных смесях для шоссежных дорог. Большую часть спортивных площадок покрывают так называемым «щит-асфальтом», имеющим на 10% больше наполнителя.

Покрывают также из песчаного асфальтобетона. Для получения гладкой поверхности и повышения эластичности иногда применяют нетрадиционные и неминеральные наполнители, такие как древесные опилки.

Холодные жидкие композиции битума, предназначенные для восстановительного ремонта покрытий или для декоративных целей содержат большое количество мелкого однородного наполнителя, без грубодисперсного, а иногда и асбестовое волокно.

Покрывают полов на промышленных предприятиях обычно наносят в виде холодной и горячей мастики. Такие составы аналогичны щит-асфальту, но содержат значительно больше наполнителя (до 20-25%). Это необходимо для придания битумному покрытию достаточной прочности, чтобы обеспечить его способность выдерживать очень высокие удельные нагрузки от различных механизмов. Готовые плиты для полов промышленных предприятий обычно содержат от 50 до 70% наполнителя и не содержат грубодисперсного каменного материала. При производстве готовых плит для полов или блоков выбор наполнителя диктуется необходимостью получения материала особо высокой прочности и лучшего сопротивления вдавливанию и износу. В кислотостойких мастиках для полов химических предприятий инертным наполнителем служит песок. В настоящее время в ряде случаев для химических предприятий готовят заливные полимерные полы.

Ремонтные материалы. Для проведения ремонта на дорожных, кровельных и гидроизоляционных покрытиях используют различные виды стеклотканей. Можно использовать и другие тканые наполнители, а также стекложгуты, стеклонити. При ремонте трещины, ее заливают разогретым битумом, затем накладывают лист ткани вдоль трещины, следующий лист поперек. После накладки тканого наполнителя, снова заливают битумом. При этом стеклоткань пропитывается битумом и создается целостный материал. Стеклоткани, стекложгуты и стеклонити можно использовать и для гидроизоляционных работ.

Кровельные материалы.

Холодные битумные композиции используются в качестве кровельных материалов, в т.ч. для покрытий дощатой кровельной (боковой) обшивки строений. Для наполнителей в холодных мастиках важно содержание влаги. Оно устанавливается на минимально допустимом уровне. Быстро твердеющие мастики содержат больше наполнителя. Добавка асбеста в защитные покрытия позволяет укрепить покрытие, регулировать толщину пленки, уменьшать текучесть битума и его способность к сползанию. В

присутствии асбеста лучше заделываются трещины и шероховатости. Для повышения прочности кровельных покрытий, наносимых методом распыления, применяют стекловолокно.

Характеристика основных видов стеклотканей для применения в ремонтных работах.

Марка ткани	Вид переплетения	Стекло	Метрический номер нити основа/уток	Плотность нитей основа/уток
Т	Плотняное	Е	9,3	16/10
Э-0,1	Плотняное	Е	40,0	20/22
АСТТ(б) - С	Сатиновое 8/3	Е	9,3	22/13
АСТТ(б)-С _{2P}	Сатиновое 5/3	Е	9,3	22/13
АСТТ(б)-С ₂₋₀	Сатиновое 8/3	Е, обработанное ГВС-9	9,3	22/13
ТС-8/3-250	Сатиновое 8/3	Е	19,8	36/20
УК-Т	Плотняное	№11	19,8	10/14
ТС-8/3-Т	Сатиновое 8/3	№11	19,8	36/20
КТ-11-Э-0,2	Плотняное	№11, обработанное кислотой	10	10/10
УК-1	Плотняное	Е	18/6	10/12
Э-0,12	Плотняное	Е	23/23	17/17
КТ-11	Плотняное	№11, обработанное кислотой	9,1	9/8
ГСЖ - 0,7 (жгутовая)	Плотняное	Е	0,6/1,2	2/3
ГЖС -0,56-0 (Жгутовая)	Плотняное	Е, обработанное ГВС - 9	1,0	4/3
УТС	Плотняное	Сатин	-	20/12
Э-40	Плотняное	Е	80/150	20/28
ТЖСК - 0,4 (кордная)	Плотняное	Е	2/24	3/8

Для таких мастик используются тонкодисперсные сорта наполнителя, которые обеспечивают получение материала с требуемым пределом текучести или тиксотропными свойствами и дают возможность наноситься кистью.

Низкая скорость оседания достигается применением измельченного наполнителя. Это очень важно, так как кровельные покрытия расплавляются в небольших по размеру котлах без перемешивания. В мастики,

наносимые кистью, вводят наполнители в небольших концентрациях (около 5%), достаточных только для получения требуемых эксплуатационных характеристик. Для кровельных материалов используются наполнители, имеющие следующие показатели:

Кажущаяся плотность, кг/м ³	1200
Содержание влаги, %	до 0,5
Ситовой анализ, %	
остаток на сите с диаметром отверстия, мм	
0,833	отсутствует
0,290	не более 2
0,147	не более 30
прошло через сито с диаметром отверстия	
0,074 мм	40-90

В нашей стране выпускаются следующие кровельные материалы.

Пергамин получают, пропитывая кровельный картон плотностью 300-350г/м² мягкими битумами с температурой размягчения не ниже 40 °С. При изготовлении кровельного картона в целлюлозу добавляют измельченный нетканый материал, что обеспечивает впитываемость. Пергамин применяют в кровельных и гидроизоляционных покрытиях в качестве пароизоляции или подкладочного материала для нижних слоев многослойного кровельного ковра при укладке на горячей мастике и под асбоцементный шифер. Он обладает большим водопоглощением, имеет малую устойчивость к действию УФ-лучей, пожароопасен.

Рубероиды марок РКП-350 РКК изготавливали путем пропитки кровельного картона битумом с покрытием с обеих сторон тугоплавкими битумами с пылевидной и крупнозернистой посыпкой.

Основные недостатки рубероидов низкая пластичность и низкая устойчивость к температуре. Разрушение рулонных ковров идет по трем направлениям: гниение основы, старение битума и расслаивание самого кровельного ковра. Рубероиды в массовом строительстве запрещены.

Изол (ТУ-66-30.019-93). Это рулонный резинобитумный материал на основе вяжущего из девулканизированной утильной резины в битумной среде с введением волокнистых наполнителей в виде асбестовых волокон и других добавок. Он вдвое долговечнее рубероида, эластичен, гнилостоек. Он рекомендован для проведения оклеечной гидроизоляции, в том числе подземных каналов для трубопроводов, изоляции конструкций зданий и сооружений, пароизоляции.

Бризол (ТУ 66.30.019-93). Представляет собой безосновный рулонный материал, изготовленный из битума или смеси битумов, измельченной резины от изношенных автомобильных шин, минеральных наполнителей и пластификатора. Его состав: битум до 55%, резина до 30%, пластификатор 2-3%,

асбест до 12%. Аналогичен изолау, применяется для гидроизоляции подземных сооружений, изоляции стыков труб и газовых сетях. Он имеет водопоглощение за сутки не более 0,3-0,5% по сравнению 25 г/м² за 24 ч для рубероида. Внутреннюю поверхность полотна бризола припудривают минеральным порошком для предохранения от слипания.

Характеристика кровельных материалов

Показатель	Кровельный материал		
	Пергамин	Бризол	Изол
Плотность, кг/м ²	0,75	-	1,0-1,5
Прочность, Н/50мм	14	150-800	400
Водопоглощение, %, за 24 ч	22	0,3-0.5	1,0
Гибкость, град·с/Рмм	+5/R25	-15/ R10	-30
Теплостойкость, град·с	40	-	150
Длина рулона, м	1x20	0,425x50	18м ²

Гидростеклоизол представляет собой стеклоткань (для обеспечения гибкости и стойкости к биологическому разрушению), с обеих сторон покрытую слоем битума. Он применяется для устройства плоских кровель общественных и промышленных зданий. Полотна гидроизола приклеиваются к основанию клеящими резино-каучуковыми композитами, мастиками или оплавлением его поверхности.

Полимер-битумные материалы (ПБМ) создаются на негниющей синтетической основе. Битум, смешанный с полимером не окисляется, остается химически стабильным, что позволяет в несколько раз повысить долговечность кровли. Основа ПБМ – стеклохолст, стеклоткань или нетканое полиэфирное полотно (полиэстер). Они имеют относительно большую толщину от 3 до 5 мм. Это позволяет уменьшить число слоев покрытия до одного - двух, уменьшается трудоемкость работ, количество пор в покрытии. Заливка горячего битума заменяется разогревом нижнего слоя материала пропановой горелкой. Наиболее устойчивы к УФ-излучению битумные композиты с атактическим полипропиленом (АПП) и потому рекомендуются для южных районов. Для северных районов рекомендован композит, состоящий из битума и стирол-бутадиенового каучука. Он обладает отличной гибкостью, морозостойкостью, имеет хорошую адгезию и прекрасное сопротивление циклическим знакопеременным нагрузкам. ПМБ это материалы нового поколения.

Левизол (ТУ 5774-058-113221100-95) – это наплавляемый рулонный кровельный материал, который получают непрерывным двухсторонним нанесением на стеклоткань расплавленной битумной массы с минеральным порошковым наполнителем и пылевидной присыпкой. Левизол используют для устройства мягких кровель и гидроизоляции подвальных и полуподвальных помещений. Он укладывается на любую поверхность традиционным способом или методом наплавления в два слоя.

Петрофлекс – это битумно-полимерные наплавляемые и гидроизоляционные мембраны, а также мягкая черепица (гонт). Его производят путем двухстороннего нанесения битумного композита с СБС и наполнителя на основу из каркасной стеклоткани, армированного стеклохолста или нетканого полиэфирного полотна. Для формирования верхнего слоя используется сланцевая посыпка, гранулят или вермикулит золотистого цвета. Маркировка производится следующим образом: «Петрофлекс В-110-4,5» В - внешняя посыпка вермикулит, покрытие пленкой, 110-прочность в десятках ньютонов (т.е.1100Н на полосу 50 мм), что обеспечивается применением каркасной стеклоткани (400Н при армированном стеклохолсте и 800Н при мате из полиэфирного волокна). Мембраны укладываются с боковым нахлестом 100мм и концевыми -150 мм.

Технические характеристики: температура размягчения 150 °С, прочность на разрыв в продольном направлении 750Н в поперечном 650Н, относительное удлинение 45%, диапазон эксплуатационных температур от -45 °С до + 150 °С, срок службы 20 лет.

Мягкая черепица это полимер-битумные кровельные материалы последнего поколения. Получаются на основе стекловолокна, пропитанного и покрытого резинобитумом (СБС модифицированного). Нижняя сторона – из самосклеивающегося битума с защитной пленкой.

Они представляют собой плоские листы, полученные вырубкой из рулонных битумных материалов. Верхняя сторона листов имеет посыпку минеральной крошкой. Плитка пригодна для скатных крыш любой сложности с уклоном не менее 11 град. При уклоне более 18 град он укладывается только в наиболее ответственных местах – в торцевых частях крыши, на карнизных свесах. Полностью водонепроницаема, не требует ухода, бесшумна при дожде. Нижняя кромка листа – фигурная имитация 3-4 штук черепицы различной формы: шестигранника, прямоугольника, полукруга. Укладка плиток-гонтов, нарезанных из полимер-битумного материала, позволяет выполнить очень красивую и легкую кровлю. Для повышения герметичности на основу должен быть настлан подкладочный слой.

Они обладают уникальным комплексом свойств, который ранее не был у кровельных материалов-легкость, долговечность и высокая эстетичность. При укладке не требуется инструментов, плитка настиляется на сплошной обрешетке и фиксируется гвоздями. В нижней части плитки покрыты самосклеивающимся битумом, который после укладки спекается под воздействием солнечных лучей, образуя монолитный слой. Цвет и шероховатость фактуры мягкой черепицы достигается минеральной посыпкой.

Плитки выпускают практически любого цвета. Прогнозируемая долговечность 30 лет, гарантия 10 лет. Для увеличения долговечности и улучшения внешнего вида на мягкую черепицу наносят тонкий слой чистой меди (99,7%) (итальянская фирма Tegola) толщиной 70 микрон. Отделить ее от кровельного покрытия невозможно. При этом создается эффект сверкающей чешуи. Такая кровля относится к разряду слабогорючих. Она обладает шумопоглощением, имеет широкий диапазон рабочих температур, и очень эстетична.

Гидроизоляционная защита трубопроводов. Наполнители для этих целей должны удовлетворять следующим требованиям:

- устранять хладотекучесть битума;
- толщина покрытия должна оставаться равномерной во время всего срока службы трубопровода;
- обеспечивать максимальное сопротивление удару покрытия при укладке и засыпке, а также транспортирования трубы из завода;
- обеспечивать достаточное сопротивление вдавливанию и деформации, вызываемыми камнями и напряжениями в почве;
- не способствовать повышению водопоглощению битума;
- быть нерастворимым и инертным не только по отношению к битуму, но и при воздействии сильно изменяющихся окружающих условий;
- быть достаточно измельченными, чтобы бумажный или стекловолоконный защитный слой не нарушался.
- степень дисперсности должна обеспечивать необходимую проницаемость битумной композиции в стеклоткань.

Обычно используют наполнители в количестве до 25%, которые должны проходить через сито с отверстиями 0,074 мм.

Для гидроизоляции наружной поверхности стальных труб тепловых сетей при температуре до 140 °С применяется изол и бризол. Последний имеет растяжимость не менее 70-72%, остаточное удлинение 15-35%, водонасыщение за сутки не более 0,3-0,5%, эластичность не менее 10-12 двойных перегибов. К изолируемой поверхности бризол приклеивают битумно-резиновой мастикой.

Специальные покрытия и цементы. Для использования битумов в качестве гидроизоляции, в замазках для холодильных установках, в звукоизоляционных и кислотостойких мастиках, в автомобильных и грунтовочных составах, наполнители должны быть таковыми, чтобы была возможность наносить композиции на вертикальные стены в виде толстых равномерных и несползающих слоев. Важно также, чтобы количество битума в таких композициях было достаточно большим, чтобы обеспечивать приемлемую адгезию. Известняк и песок непригодны для этих целей, так как количество битума в композициях с их использованием достаточно малое. Для таких мастик желательно использовать асбест или его смеси с пластинчатыми наполнителями - сланцем или слюдой, которые

способны снизить температурную хрупкость композиции при достаточно малом содержании наполнителя. Для термо- и звукоизоляции в качестве наполнителя применяют пенопласты, возможно пробку в сочетании с асбестом. Для кислотостойких мастик используют песок.

Связующие материалы. Благодаря комплексу физико-механических свойств и низкой стоимости битумы давно и многообразно используются в качестве связующих. Для этого имеются все необходимые предпосылки – доступность, дешевизна, хорошие реологические характеристики, лиофильность ко многим материалам.

Связывание радиоактивных отходов. Битумы как исходный материал для включения радиоактивных отходов дешев и достаточно распространен. Процесс битумирования осуществляется при 130-220 °С и сопровождается полным удалением влаги из отходов, что не приводит к увеличению объема захораниваемых отходов. Удельная активность отходов, включаемых в битум может достигать $4 \cdot 10^{10}$ Бк/л. Стойкость битумных материалов к выщелачиванию радиоактивных изотопов в 120-100 раз выше, чем для цемента. Определяющим фактором при использовании битумов является возможность подбора необходимой вязкости в области рабочих температур процесса, т.е. выше температуры кипения жидких радиоактивных отходов (ЖРО) и ниже температуры вспышки битума. Впервые битум для этих целей был использован в 1961 г в Бельгии. Этому способствовало помимо широкой сырьевой базы и низкой цены, пластичность, позволяющая при нагревании полностью включать концентраты с получением гомогенного продукта; Совместимость битума с компонентами отходов:

Растворы борной кислоты	хорошая
Растворы сульфата натрия	хорошая
Щелочные растворы	хорошая
Органические отходы	отличная
Шламы фильтрации	хорошая

Степень включения, т.е. отношение объема включенных отходов и отверженного продукта достаточно высокая и составляет $>2,0$ при плотности блока 1000-1500. Расплавленная смесь битума вместе с отходами имеет хорошую текучесть, она по трубопроводам подается в хранилище, состоящее из битумных колодцев.

В настоящее время битумирование применяют в основном для отверждения различных материалов среднего уровня активности, в том числе химических шламов, концентратов испарителей, регенерационных растворов от ионообменных колонн, органических растворителей, отработавших естественных и синтетических сорбентов, золы и др. Привлекательность битумирования заключается в том, что оно не приводит к увеличению объема отходов и обеспечивает получение водостойких

продуктов со скоростью выщелачивания радионуклидов от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ г/см²·сут. Наибольшее ограничение на применение битумирования накладывают радиационные эффекты присутствующих радионуклидов, так как в битуме содержится значительное количество углеводородов, которые легко подвергаются радиолизу, сопровождающимся газообразованием. При радиолизе происходят следующие реакции: изомеризация алканов, циклизация алканов, дегидрирование циклоалканов до ароматических углеводородов, циклоконденсация. Благодаря депротонированию слабых связей, происходит образование новых конденсированных ароматических соединений. При радиолизе компонентов битума образуются газообразные продукты, в основном водород и оксид углерода, которые могут нарушить целостность блока.

Известно, что облучение углеводородов может служить методом получения водорода. Одновременно с водородом образуются различные (и в меньшем количестве) углеводороды. Из алканов и циклоалканов выделяется газообразные насыщенные и ненасыщенные углеводороды, выход которых составляет 0,1% от выхода водорода.

При облучении наблюдается тепловыделение. При низкой теплопроводности битума (0,25 Вт/м·град) это может привести к разогреву битумной смеси и ее расплавлению. Такие явления наблюдаются только при удельной активности $4 \cdot 10^{11}$ Бк/л в пересчете на ⁹⁰Sr. В этом случае требуется организация специального отвода тепла и уменьшения размеров блоков, чтобы не допустить их расплавления. При удельной активности менее $4 \cdot 10^{10}$ Бк/л, которая соответствует тепловыделению 3 Вт/м³, самонагрев битумных блоков уже не играет существенной роли. Однако при хранении смеси в железобетонных отсеках наливом в виде монолитов в десятки или даже сотни кубических метров взаимодействие битума с наполнителем, особенно при повышенной температуре приводило на практике к случаям самовозгорания. Поэтому серьезной проблемой является присутствие в битуме нитратов и других окисляющих веществ, которые могут при определенных условиях привести к пожару или взрыву. При температурах выше 400 °С нитрат натрия и битум взаимодействуют при любых соотношениях с экзотермическим эффектом и заметным газовыделением. Установлено, что нитраты понижают температуру возгорания битумов. Нитрат марганца реагирует с битумом уже при температуре ниже 200 °С. В целом при битумировании этих солей требуется осуществлять тщательный контроль температуры, при этом нагрев не должен превышать 200 °С. Плохая совместимость с битумом у солей, образующих гидраты. В отходах отечественных АЭС такие соли присутствуют в ограниченном количестве. Влагу из гомогенных концентратов удаляют в ходе битумирования при температуре кипения и выше. При этом происходит полная или частичная дегидратация солей. Поверхностно-активные вещества (сульфонол, ОП-7, ОП-10) содержащихся в концентратах отходов АЭС, пластифицируют битум, делают его более текучим, изменяют его мицеллярную структуру, что приводит к нарушению его гомогенности

(сплошности). Поэтому содержание в отходах более 4% ПАВ нежелательно. Фильтрматериалы (перлит, ионообменная смола) включают в битум в различной степени. Вязкостные свойства допускают значительное наполнение битум смолами. Однако в этом случае степень наполнения лимитируется склонностью смол к набуханию и наблюдается вспучивание. Поэтому степень включения в битум ионообменных смол не превышает 40%. Степень наполнения битума фильтрперлитом составляет не более 10%, а диатомитом не более 30%.

В целом битум обладает высокими гидроизолирующими свойствами, характеризующимися скоростью выщелачивания из него солей на уровне значений от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ г/см² · сут.

На Ленинградской АЭС с 1984г принята первая нитка битумирования для переработки кубовых остатков, а с 1986г вторая нитка битумирования для переработки фильтрующих материалов. Для битумирования использовали битум Киришского завода марки БНД 90/130. Проводят битумирование при 120-140 °С. Битумирование на АЭС и спецкомбинатах «Радон» используют установки непрерывного действия с роторно-пленочными битуматорами типа РБ и периодического действия с трубчатыми типа ТБ или котловыми битуматорами типа КБ.

Характеристика битумного компаунда с соленополнением 40%
(битум марки БНД 90/130)

Влажность битумного компаунда, %	Удельная активность битумного компаунда, Бк/кг	Удельная активность конденсата, Бк/кг	T _{вспышки} компаунда, °С
1,8	$3,7 \cdot 10^6$	11,0	133
2,6	$3,7 \cdot 10^6$	10,0	130
6,0	$3,7 \cdot 10^6$	9,2	125
8,9	$3,7 \cdot 10^6$	5,6	122

Установки РБ-1000 эксплуатируются на Ленинградской АЭС с 1984г, РБ-800 на Калининской и Балаковской АЭС. На установках битумная смесь закачивается в бетонные отсеки, где и застывает. На Ленспецкомбинате «Радон» хранилища битумной смесью заполняют наливом.

Недостатком битумирования является увеличение объема блоков и газообразование. Этого можно избежать, если для битумирования использовать асфальтит, преимуществом которого является возможность уменьшения объема за счет прессования блока. В зависимости от закрепляемых отходов объем блоков может быть уменьшен почти в 2 раза. Такие спрессованные блоки без изменения механических свойств выдерживают дозу облучения на 1-1,5 порядка выше, чем битумные блоки. Процессы радиационно-химического окисления у них протекают со скоростью на порядок меньше, чем у битумных. Недостатком является: более высокая температура плавления асфальтита, меньшая текучесть, меньшая промышленная

доступность и более высокая цена. Все это можно нивелировать применением разбавителя, в качестве которого можно использовать зеленое масло, отход производства жирных кислот и др.

Брикетирование угля. Наиболее старым методом брикетирования угля является его связывание и прессование с нефтяными остатками, в том числе битумами. Битумы имеют хорошую лиофильность и адгезию по отношению к угольной основе. Леофильность способствует хорошему смачиванию и образованию однородной пасты. Мерой для количественного определения лиофильности по отношению к основе при взаимодействии со связующим служат величины краевого угла смачивания, адсорбционной способности и теплоты смачивания. Так, более высокая лиофильность связующих достигается на поверхности антрацитов и тощих углей, меньшая – на поверхности шероховатых и мало метаморфизированных углей. После смачивания твердых мелкодисперсных частиц связующего происходит адсорбция его составных частей на поверхности частиц. Наиболее технологически приемлемым в качестве связующих являются битумы с температурой размягчения 40-60 °С.

Прочность угольных брикетов

Показатель	Связующее		
	Битум	АБ-сплав	
Содержание связующего, %	7	7	8
Температура, °С смешения прессования	90	120	120
	50	80	80
Механическая прочность брикетов на истирание, % точечное сжатие, см ²	84	84	91
	87	148	182
Испытание на слипание и раздавливание	35 % раздавленных и 31 % слипшихся	раздавленных и слипшихся нет	

В зависимости от природы угольной основы для брикетирования отбираются композиции, способные упрочить структуру брикетов, интенсифицировать их воспламеняемость, водоустойчивость и др. В качестве связующих для брикетирования угольной мелочи используется также сплав АБ, для получения которого применяются асфальтиты с температурой размягчения 140-150 °С. Их вводят в битум, нагретый до температуры 200-210 °С в течение 15 мин.

Наиболее подходящим для брикетирования угля является сплав с содержанием 20% асфальтита для зимнего периода и 30-35% для летнего. Брикетирование осуществляется перемешиванием связующего и угольной пыли при 80-140 °С с последующим прессованием при давлении 200 кг/см².

Наибольшая прочность брикетов на истирание достигается при добавке 8% связующего. Брикеты с 7-8% АБ - сплава обладают достаточно высокой термической устойчивостью и хорошими теплотехническими свойствами – в топке горят до полного озоления. Потери тепла составляют 1,8-2,7 % и КПД топки равен 83-85%.

Ингредиенты резин. Одним из первых классов ингредиентов, использованных для приготовления резиновых смесей, были асфальты и битумы, которые вводили в натуральный каучук. В настоящее время асфальтовые и битумные мягчители используются в основном для бутадиенстирольных каучуков. В резиновые смеси вводят 30-35 % мягчителя на 100 мас. ч. каучука. Компоненты мягчителей сравнительно инертны по отношению к вулканизации, но они улучшают распределение ингредиентов – серы и ускорителей и не замедляют вулканизацию. Нефтяные мягчители облегчают каландрование и шприцевание, улучшают поверхность каландрованной резиновой смеси. Наиболее известным нефтяным мягчителем является рубракс. Нефтяные мягчители облегчают обработку каучуков, снижают продолжительность и температуру смешения. Вулканизаты становятся более мягкими, эластичными, уменьшается гистерезисные потери, но прочность снижается. Повышается морозостойкость, сопротивление утомлению, износостойкость, усталостная выносливость резин при многократных деформациях. Повышается производительность смесительного оборудования на 40-50% снижается расход энергии на изготовление резиновых смесей на 20-30%. Состав нефтяных мягчителей влияет на пластифицирующее действие. В наибольшей степени улучшают морозостойкость резин алканы и циклоалканы, но они плохо совмещаются с полярными полимерами, замедляют вулканизацию каучуков и склонны к выпотеванию. Ароматизированные нефтяные пластификаторы хорошо совмещаются с каучуками, улучшают их обрабатываемость, повышают адгезию и прочностные свойства смесей, но ухудшают эластичность и морозостойкость. Наиболее высоким пластифицирующим эффектом характеризуются арены с длинными алкановыми заместителями. Последние обеспечивают хорошую совместимость нефтяных пластификаторов с полярными полимерами. Наиболее широко используют в качестве пластификатора при производстве шин и маслonaполненных каучуков ароматизированное масло ПН-6, содержащее до 14% алканов и алканоциклоалканов, 6-8% смол, а остальное – арены. Нефтяные пластификаторы обычно применяются в резине - технических изделиях, работающих при температуре до -45°C . В настоящее время нефтяные пластификаторы потеряли первостепенное значение, т.к. значительно возрос ассортимент каучуков, имеющих специальные свойства.

Модификаторы эпоксидных смол. С целью удешевления эпоксидных смол можно использовать добавку битумов. В присутствии битумной добавки эпоксидную смолу отверждают 15% полиаминами, затем 8 часов при 100°C . Свойства таких смесей ниже, чем не модифицирован-

ных, поэтому такое модифицирование можно использовать ограниченно. Битум является нейтральным по отношению к компонентам эпоксидной смолы. При увеличении его количества от 50 до 100% время отверждения изменяется от 69 до 163 мин (при 25 °С) и при этом наблюдается уменьшение экзотермического эффекта. При добавлении к эпоксидным смолам асфальтита, имеющего значительно больше асфальтенов и металлов, картина меняется и по характеру отверждения и по свойствам конечных продуктов. Металлы, входящие в состав металлосодержащих комплексов являются каталитическими системами, ускоряющими процесс отверждения. Эпоксидно-асфальтитовые композиции имеют ряд преимуществ перед эпоксидными: уменьшается в 3 раза водопоглощение, увеличивается твердость и на порядок улучшаются диэлектрические характеристики.

Свойства модифицированных эпоксидных смол

Показатель	Количество битума, %, на 100 мас. ч. эпоксидной смолы	
	50	100
Время жизнеспособности при 25 °С, мин	95	163
Температура экзотермической реакции, °С	140	110
Предел прочности при растяжении, МПа	55	37
Удлинение, %	3,4	3,8
Твердость	69	44
Прочность при изгибе, МПа	88	46
Диэлектрическая проницаемость при 60Гц	3,23	3,09
Тангенс угла диэлектрических потерь при 60 гц	0,010	0,012
Водопоглощение после 2 ч кипячения в воде, %	0,75	0,76

Свойства эпоксидно-асфальтитовых композиций

Показатели	Композиции с содержанием асфальтита, масс. ч.	
	5	10
Адгезия к ст.3, МПа	15	13
Водопоглощение через сутки, %	0,30	0,20
Теплостойкость по Вика, °С	60	62
Удельное электросопротивление, Ом · см	$1,1 \cdot 10^{15}$	$1,8 \cdot 10^{14}$
Относительное удлинение, %	2,3	1,9
Твердость по Роквеллу	115	113

Теплостойкость увеличивается примерно на 20 °С. Адгезионная прочность при добавлении 5-10% асфальтита и 10-25% битума сохраняется такой же, как у исходной эпоксидной смолы.

Извлечение ванадия и никеля из природных битумов. В природных битумах многих месторождений концентрация ванадия сопоставима с его концентрацией в рудах. Промышленное значение может иметь также извлечение молибдена из природного битума, что осуществляется в Мексике. Актуальность извлечения ванадия и никеля из битумов определяется дефицитом этого металла, уникальностью его рудных месторождений и низкой концентрацией в самых богатых из них (1000 – 1500 г/т). На первой установке, построенной в Канаде, оксид ванадия получали из венесуэльской нефти (содержание ванадия 130 г/т). В коксе, полученном из этой нефти, содержалось 4000 г/т, в летучей золе – 84000 г/т. Общее количество выделенного петоксида ванадия в Канаде достигло 1660 т/год. Объем выработки в два раза превосходит потребность Канады в этом металле.

Металлы экстрагируют серной кислотой (рН = 0,2-0,3). Раствор отфильтровывается, низшие оксиды ванадия доокисляют перхлоратом натрия и высаживают аммиаком при температуре 82-98 °С и рН = 1,7-2,1. Степень извлечения ванадия составляет 90%. Оксид ванадия можно извлекать из суспензий кокса, коксовой золы.

Битумные лаки и пластики. Битумно-асфальтитовые лаки используют для краткосрочного покрытия металлов, хранящихся на складе, и для защиты подводной части морских судов, подземных кабелей. Маломасляные (тощие) лаки применяют для изготовления атмосферостойкой алюминиевой краски по металлу; масляные лаки «средней жирности» и «жирные» - для покрытий аккумуляторных ящиков с целью защиты их от серной кислоты, для электроизоляционных покрытий. В связи с широким

применением синтетических полимеров потребление и ассортимент битумно-асфальтовых пластиков и лаков и асфальто-пексовых материалов значительно сократился, что объясняется их сравнительно низкой температурой размягчения (около 70 °С) и низкой механической прочностью. Поэтому изделия на их основе имеют толстые стенки, значительный объем и относительно большую массу. Однако все эти материалы обладают хорошей кислото- и щелочестойкостью, малым водопоглощением и относятся к категории дешевых материалов. Поэтому в ряде отраслей, таких как машиностроение, радиопромышленность, электромобилестроение они сохраняют свое значение.

Физико-механические и диэлектрические свойства асфальтовых пластиков

Показатель	Асфальтито-полиэтиленовые	Асфальтито-полистирольные	Асфальтито-скэптовые
Плотность, кг/м ³	1070 - 1077	1080-1088	1085-1095
Прочность при сжатии, МПа	6,3-9,6	1,0-1,4	3,2-4,4
Твердость по Хешплеру, кг/см ²	720-1120	900-1200	120-350
Диэлектрическая проницаемость, при 10 ⁶ Гц	2,2-2,3	2,4-2,8	2,0-2,7
Тангенс угла диэлектрических потерь при 60Гц	(1-2,8) · 10 ⁻³	(1,3-1,9) · 10 ⁻³	(1,1-1,8) · 10 ⁻³
Удельное электросопротивление, Ом · см			
поверхностное	(2,4-16) · 10 ¹⁴	(4-11) · 10 ¹³	(0,5-10) · 10 ¹³
объемное	(1-1,5) · 10 ¹⁵	(5,3-68) · 10 ¹³	(0,25-1,3) · 10 ¹⁵

Из асфальтитов получают асфальто-битумные сплавы (сплав АБ), которые используются в качестве основы для покрытий по дереву, металлу, для дорожных покрытий специального назначения. Битумно-асфальтовые пластики используют для изготовления аккумуляторных баков – автомобильных – в сочетании с другими пластмассами, например, винипластом, из которого изготавливают внутреннюю часть бака и различных деталей электро- и радиоаппаратуры. Асбопеколит применяют для изготовления листовых материалов и труб, не подвергающихся при эксплуатации сколько-нибудь значительным механическим нагрузкам. Изделия получают прессованием при 150-160 °С, давлении 150-300 кг/см³ в течение нескольких минут.

Использованная литература

1. Поконова Ю.В., Спейт Дж.Г. Использование нефтяных остатков. СПб.: ИК «Синтез». 1992. 291 с.
2. Соболев И.А., Хомчик Л.М. Обезвреживание радиоактивных отходов на централизованных пунктах. М.: Энергоатомиздат. 1983.
3. Поконова Ю.В., Ившина О.А., Ильина О.В. // Журнал прикладной химии. 1993. Т.66. №5. с. 1187.
4. Колычев Б.С. и др. // Атомная энергия. 1969. Т.26. №6. с. 530-536.

Глава 13. Экологические аспекты использования битумов.

Токсическое действие битумов.

Животные. Пороговая концентрация битума для морских ракообразных – 0,1 мг/л. При вдыхании аэрозоля битума по 30 мин/день 5 дней в неделю на протяжении 17 месяцев у мышей найдены застойные явления в легких, расширение бронхов и острый бронхит, пневмония, круглоклеточная инфильтрация. Ингаляция охлажденного дыма, образующегося при нагревании битума до 120 °, по 6 -7,5 ч/день в течение 21 месяца вызывала у мышей более значительные изменения в легких (потеря ресничек, атрофия и некроз эпителия, абсцессы), наблюдалась гиперплазия, редко – плоскоклеточная метаплазия. Дым продутого битума не вызывал рака легких у крыс и морских свинок при действии в течение 2 лет.

Человек. Контакт с битумом у рабочих асфальтовых производств нефтеперерабатывающих заводов и дорожно-строительных фирм не выявил существенной опасности для здоровья контакт с битумом. Однако имеются данные о том, что работа с битумом увеличивает риск онкологических заболеваний. Смертность среди рабочих производства битумов была выше -385 против 113 в контрольной группе. При укладке асфальта (70% битума, 30% гудрона) в воздухе обнаружены в среднем (мкг/м³): бензпирен -0,7; индено- (1,2,3 cd) пирен - 0,2; хризен - 9,3; бензо (bj+k)флуорантен – 2,5; дибензо(a, h) антрацен -0,3. Концентрации бензпирена в ряде случаев превышали эту среднюю величину (12,5 и 17,8 мкг/м³). Наличие в воздухе канцерогенных полиароматических углеводородов представляет опасность для дорожных рабочих.

Гигиенические нормативы. ПДК_а лака битумного 5,0 мг/л.

Зарубежные стандарты. Пары битума TWA имеют -5 мг/м³, марки STEL – 10 мг/м³.

Битумы в окружающей среде

Основным источником попадания битумов в окружающую среду являются:

1. Разливы и утечки при наливке в железнодорожные и автоцистерны;
2. Нефтебитумная грязь, выгружаемая из резервуаров.

Растворимость компонентов битумов в воде различна. Компоненты масел – высокомолекулярные алканы до C_{25} имеют низкую растворимость равную 0,004 масс.% и ниже. Они могут всплывать на поверхность, образуя пленку. Цикланы до C_{25} имеют растворимость 0,5 – 0 масс.%; арены до C_{18} имеют растворимость 1,0-0 масс.%.

Нужно учесть, что эти цифры показывают скорее тенденцию, чем истинные значения. Перечисленные компоненты в индивидуальном состоянии находятся в масляной фракции, а в остальной части битумов они представлены в виде гибридных молекул, когда одна молекула содержит и алкановую часть в виде заместителей и циклановую и ароматическую часть в конденсированном виде. Самые высокомолекулярные компоненты битумов имеют нулевую растворимость. Наиболее тяжелая часть битумов не растворяется в воде, захватывает и концентрирует другие загрязнения, например, пестициды, моющие средства и др. Большую опасность представляют арены, которые достаточно растворяются в воде. Смерть взрослых морских организмов может наступить при контакте с ароматическими углеводородами, растворенными в морской воде. В течение нескольких часов их содержание может составлять от 10^{-4} до 10^{-2} %. Смертельные концентрации таких компонентов для икринок и мальков ниже и равны 10^{-5} %. Высокомолекулярные ароматические соединения, обладающие канцерогенными и мутагенными свойствами, представляют при этом особую опасность. Так, при исследовании после катастрофы содержание составляло (мкм/л): 3,4- бензпирена в водорослях Черного моря 3,2; в моллюсках 15; в медузах 71.

Происходит значительное накопление бензпирена в планктоне. Содержание бензпирена в различных объектах морского региона:

поверхностный слой воды - 0,0001- 0,003 мкг/л;

образцы планктона 2,3-129 мкг/л;

асфальто-смолистые агрегаты 0,13-22,8 мкг/л.

Битумы в воде находятся в виде агрегатов-шариков. Стабилизации такого состояния способствуют то обстоятельство, что стабилизаторы поверхностно-активные центры находятся в асфальто-смолистых компонентах битумов. Это гетероатомы и функциональные группы. Смолисто-асфальтеновые вещества благодаря своей протондефицитности (ненасыщенности), наличию свободных радикалов, способны вовлекать в свои агрегаты металлы. Лигандами являются сами смолисто-асфальтеновые вещества, которые прочно удерживают металлы. Концентрирование металлов увеличивает токсичность битумных агрегатов. Такие агрегаты долго находятся в воде, затем выбрасываются морской волной на берег, загрязняя приливную почву.

Битумы в почве достаточно стойки. Находясь в почве, они подавляют жизнедеятельность азотфиксирующих, олигонитрофильных, нитрофицирующих и целлюлозоразрушающих бактерий, снижается содержание азота и фосфора, исчезают нитраты. Все это сказывается на питательной ценности почв.

Полициклические конденсированные ароматические углеводороды (ПАУ), которые содержатся в битумах, являются наиболее токсичными компонентами для почвенной микрофлоры. При загрязнении почвы быстрее всего погибают крупные виды (насекомые, черви), более устойчивы мелкие членистоногие, но и их жизнедеятельность значительно угнетается. ПАУ из-за токсических и канцерогенных свойств внесены в список веществ, по которым осуществляется мониторинг окружающей среды.

Алкилзамещенные ПАУ более канцерогенны, чем незамещенные аналоги. Содержание ПАУ в битумах составляет более 50%, включая конденсированные нафто-ароматические соединения. После попадания в почву ПАУ происходит изменение их состава. Скорость изменения состава ПАУ зависит от природно-климатической зоны. В первый год в 2-4 раза снижается относительное содержание ПАУ всех групп, в последующее время эти изменения не столь существенны.

Наиболее быстро снижается содержание малокольчатых углеводородов - нафталинов, бензфлуоренов, фенантронов, медленней - пиренов и совсем без изменений 3,4 - бензпирена.

Следовательно, содержание и относительное распределение ПАУ в экстрактах из загрязненных почв может служить показателем деградации битумов в почве. 3,4-Бензпирен может образоваться в результате жизнедеятельности галофильных бактерий.

Приведенные данные позволяют оценить также экологические допустимые концентрации битумов при использовании в качестве дорожных покрытий, для укрепления грунтов, устройстве гидроизолирующих покрытий на трубопроводах. Известно, что в образовании аэрозолей, туманов, смогов в атмосфере участвуют нефтепродукты с низкой летучестью. Попадая в атмосферу, они начинают окисляться за счет реакций фотолиза с атмосферным кислородом и азотом. В результате этих реакций образуются вредные вещества, такие как формальдегид, акролеин и др.

Самым опасным является 3,4- бензпирен, который не растворяется в воде, не окисляется микроорганизмами, поэтому необратимо загрязняет атмосферу, водоемы и почву.

В России установлены жесткие нормы на 3,4- бензпирен: ПДК = 0,1 мкг/100м³ воздуха.

Деградация высокомолекулярных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) изучена только для ПАУ с четырьмя кольцами. До настоящего времени не выделены микроорганизмы, для которых источником углерода являлись бы ПАУ с пятью и более кольцами.

Интенсивность дыхания почвы (мг CO₂ на 100 г почвы за 5 часов)

Варианты опытов	Незагрязненная почва	Почва + ароматические углеводороды, 0,5%	Почва + нефть		
			0,5 %	8 %	20 %
Почва	2,4	2,8	2,6	2,0	1,8
Почва + культура дрожжей	9,1	21,4	36,0	32,0	24,3
Почва + культура дрожжей и бактерий	14,2	32,6	46,4	42,1	38,2
Почва + культура дрожжей и бактерий	9,4	20,8	35,8	31,4	25,0
Почва + суспензии культур микроорганизмов	16,0	42,2	52,8	50,2	40,2
Почва + активный ил 10 т/га	18,0	44,4	54,0	51,1	45,3
Почва + активный ил 20 т/га	19,0	43,4	54,6	52,8	48,8

Однако в природе естественные процессы самоочищения почвы от соединений этого класса медленно, но происходят. Смешанная культура, состоящая из 9 штаммов (родов *Rhodococcus*, *Aquaspirillum*, *Pseudomonas*), разрушила до 20-40% ароматической фракции битумов за 2 недели. Микроорганизмы, входящие в состав ассоциации штаммов, утилизируют широкий круг ароматических соединений, в том числе нафталин, фенантрен. *Rhodococcus* использует фенантрен в качестве единственного источника углерода, а в условиях отсутствия роста разрушает фенантрен, дибензотиофен, нафталин, флюорен со скоростью 12,10,4 и 8 мкг/ч на 1 мг абсолютно сухой биомассы.

Основными средствами борьбы с загрязнениями битумами, попавшими в воду, является скорейший сбор загрязнений, а не их осаждение. Осажденные битумные ассоциаты будут более опасными, так как их гораздо труднее убрать, они будут подавлять придонную флору, поглощаться мальками, икринками, рыбами, и как следствие отравлять человека, который будет использовать рыбопродукты. Перспективным является использование эффективных штаммов нефтеокисляющих бактерий, водорослей. Внесение зеленой массы сиде-

ратов (донника, клевера, рапса) в загрязненную почву активизирует процессы микробиологического разложения.

Использованная литература

1. Химия окружающей среды./ Под ред. Дж. Бокриса М.: Химия. 1982. 670с.
2. Ягафарова Г.Г. Экологическая биотехнология в нефтегазодобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности. Уфа. УГНУ. 2001. 230 с.
3. Квасников Е.И., Ключникова Т.М. Микроорганизмы – деструкторы нефти в водных бассейнах. Киев. «Наукова думка» 1981. 132 с.
4. Мониторинг нефти и нефтепродуктов в окружающей среде. Материалы конференции Уфа. 1985. 185с.
5. Арнс В.Ж., Гридин О.М. Проблема нефтяных разливов и роль сорбентов в ее решении.// Нефть, газ и бизнес. 2000. №5.
6. Киреева Н.А. Микробиологические процессы в нефтезагрязненных почвах. Уфа. Изд-во БашГУ. 1994. 171 с.
7. Вредные химические вещества. Природные органические соединения. Справочник. СПб.: Химия. 1998. Т.7. 498 с.

Глава 14. Пожароопасные свойства битумов

Характеристика пожароопасных свойств битумов, °С:

Температура вспышки 232-299; Температура воспламенения 285-351.

Температурные пределы воспламенения, °С:

нижний 368-370; верхний 397-401.

Битумы способны прогреваться при горении на глубину, образуя все возрастающий гомотермический слой. Скорость выгорания битума – 6 см/ч; скорость нарастающего прогретого слоя 24-42 см/ч.

Температура прогретого слоя 230-300 °С,

Температура пламени при горении 1000 °С.

Битум, нанесенный на развитую поверхность, например, шлаковату, склонен к тепловому самовозгоранию. Чем больше твердость битума, тем он легче самовозгорается. Температура самовозгорания 53 °С, температура тления 195 °С.

Формулы для расчета условий самовозгорания:

$$1g t = 1,7241 + 0,2591g S$$

$$1g t = 2,2912 - 0,1221g \tau$$

где S-площадь, м²; τ – время, с.

Для тушения битума может применяться распыленная вода с интенсивностью подачи 0,2 л/см². При загорании небольших количеств битума применяют ручные огнетушители. При разливе на значительной площади, эффективно тушить воздушно-механической пеной, особенно высокоскоростной.

Использованная литература

Пожарная опасность веществ и материалов, применяемых в химической промышленности. Справочник./Под ред. И. В. Рябова. М.: Химия. 1970. 334 с.

ратов (донника, клевера, рапса) в загрязненную почву активизирует процессы микробиологического разложения.

Использованная литература

1. Химия окружающей среды. / Под ред. Дж. Бокриса М.: Химия. 1982. 670 с.
2. Ягафарова Г. Г. Экологическая биотехнология в нефтегазодобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности. Уфа. УГНУ. 2001. 230 с.
3. Квасников Е. И., Ключникова Т. М. Микроорганизмы – деструкторы нефти в водных бассейнах. Киев. «Наукова думка» 1981. 132 с.
4. Мониторинг нефти и нефтепродуктов в окружающей среде. Материалы конференции Уфа. 1985. 185 с.
5. Арнс В. Ж., Гридин О. М. Проблема нефтяных разливов и роль сорбентов в ее решении. // Нефть, газ и бизнес. 2000. №5.
6. Киреева Н. А. Микробиологические процессы в нефтезагрязненных почвах. Уфа. Изд-во БашГУ. 1994. 171 с.
7. Вредные химические вещества. Природные органические соединения. Справочник. СПб.: Химия. 1998. Т. 7. 498 с.

Глава 14. Пожароопасные свойства битумов

Характеристика пожароопасных свойств битумов, °С:

Температура вспышки 232-299; Температура воспламенения 285-351.

Температурные пределы воспламенения, °С:

нижний 368-370; верхний 397-401.

Битумы способны прогреваться при горении на глубину, образуя все возрастающий гомотермический слой. Скорость выгорания битума – 6 см/ч; скорость нарастающего прогретого слоя 24-42 см/ч.

Температура прогретого слоя 230-300 °С,

Температура пламени при горении 1000 °С.

Битум, нанесенный на развитую поверхность, например, шлаковату, склонен к тепловому самовозгоранию. Чем больше твердость битума, тем он легче самовозгорается. Температура самовозгорания 53 °С, температура тления 195 °С.

Формулы для расчета условий самовозгорания:

$$\lg t = 1,7241 + 0,2591 \lg S$$

$$\lg t = 2,2912 - 0,1221 \lg \tau$$

где S – площадь, м²; τ – время, с.

Для тушения битума может применяться распыленная вода с интенсивностью подачи 0,2 л/см². При загорании небольших количеств битума применяют ручные огнетушители. При разливе на значительной площади, эффективно тушить воздушно-механической пеной, особенно высокоскоростной.

Использованная литература

Пожарная опасность веществ и материалов, применяемых в химической промышленности. Справочник. / Под ред. И. В. Рябова. М.: Химия. 1970.

СОДЕРЖАНИЕ

Глава 1. Терминология, классификация природных, искусственных битумов.....	4
Таблицы с характеристиками всем марок битумов по ГОСТ и ТУ.	
Глава 2. Методы извлечения природных битумов, тяжелых нефтей.....	22
Глава 3. Производство искусственных битумов.....	24
Получение остаточных, окисленных, компаундированных, осажденных битумов	
Глава 4. Состав и строение битумов. Способы выражение состава компонентов.....	37
Разделение битумов на мальтены и асфальтены. Разделение и молекулярная масса асфальтенов.	
Глава 5. Основные характеристики битумов.....	67
Вязкость, <i>восстановление вязкости некондиционных битумов</i> . Тиксотропия. Термоокислительное старение, хрупкость. Стеклование. Тепловые, электрические свойства.	
Глава 6. Реологические свойства битумов.....	73
Ньютоновские и неньютоновские битумы. Структурные, деформационные и прочностные свойства. Эластичность, растяжимость. Характеристика реологических типов битумов	
Глава 7. Поверхностная активность и коллоидные свойства.....	83
Глава 8. Свойства компонентов битумов.....	88
Масла. Смолы. Асфальтены (Свойства, строение и структура)	
Глава 9. Влияние группового состава на технические, реологические и коллоидные свойства битумов.....	105
Выбор сырья и технологий получения битумов на основе компонентного состава.	
Глава 10. Битумные композиции. Модифицирующие и полимерные добавки.....	114
Глава 11. Минеральные наполнители.....	123
Свойства, практические рекомендации по применению.	
Глава 12. Использование битумов и их композиций.....	131
Покрытия дорог и полов. Кровельные, ремонтные, гидроизоляционные, специальные материалы. Дорожные покрытия. Битумные лаки и пластики. Связующие материалы для радиоактивных отходов, для брикетирования угля. Ингредиенты резин, модификаторы эпоксидных смол. Извлечение ванадия и никеля.	
Глава 13. Экологические аспекты использования битумов.....	148
Глава 14. Пожароопасные свойства битумов.....	152
С о д е р ж а н и е.....	154

Формат издания 60x90x8. Бумага офсетная, плотность 80 г/м²

Усл. печ.л. 14,5. Тираж 50 экз

Заказ 123

Лицензия ПЛД №69-307 от 12.11.98. Санкт-Петербургская издательская компания «Синтез»

198013. Санкт-Петербург. Московский пр. 26.