

# РАЗРАБОТКА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО МОДИФИКАТОРА

## ДЛЯ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ

Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А., Петров С.М.  
Муллахметов Н.Р., Фаттахов Д.Ф., Галиев А.А., Идрисов М.Р.  
Бадретдинов Р.Ш., Файзрахманов А.Т.

*Казанский государственный технологический университет, г. Казань  
Научно-технологический центр «Природные битумы»*

Нефтяные битумы относятся к одному из самых многотоннажных продуктов нефтепереработки. Одновременно являясь и дефицитным, поскольку качество битума служит определяющим фактором в обеспечении долговечности материалов на их основе.

Особенно это актуально в связи с резко обострившимися в последнее время проблемами битумного производства в России. Это существующая система ценообразования, при которой цена полученного битума составляет 60 – 80% от цены сырья (нефть); сезонность выработки битумов дорожного назначения, связанная с чётко определёнными периодами выполнения дорожно-строительных работ порождает проблемы для непрерывно функционирующих нефтеперерабатывающих предприятий; неконтролируемый разброс показателей качества поступающего на переработку сырья, известно, что даже небольшие колебания его состава – содержания парафиновых и ароматических углеводородов, асфальтенов и других компонентов оказывают огромное влияние на качество получаемых битумов.

Положение усугубляется непрерывным увеличением грузоподъемности и интенсивности движения транспортных средств, приводящим к значительному росту динамических нагрузок на дорожное покрытие и тем самым к повышению требований к качеству битума.

На наш взгляд, в сложившейся ситуации, для увеличения срока службы дорожных покрытий необходима не только корректировка (повышение) нормативных требований к физико-химическим свойствам битумов, но и разработка, внедрение в практику дорожного строительства

модифицированных битумов улучшенного качества способных обеспечивать более высокую прочность и долговечность дорожных покрытий.

Поводом разработки серии модификаторов для битумов дорожного назначения послужили данные, свидетельствующие о том, что многочисленные попытки улучшения битумов, не дают устойчивых результатов, либо по качеству, либо по экономической эффективности.

Накопленный богатый научно-практический опыт в области модификации нефтяных и природных битумов с целью улучшения их низкотемпературных, адгезионных, упруго-деформационных и др. эксплуатационных свойств, а также в технологии приготовления асфальтобетонных смесей на их основе, позволил нам разработать серию универсальных полифункциональных модификаторов представляющих собой многокомпонентные системы и сочетающих в себе свойства как адгезивов, так и модификаторов упруго-деформационных свойств, улучшая основные физико-химические показатели битума (таблица 1).

Таблица 1

**Физико-химические свойства модифицированных битумов**

Наименование показателей	Битум ЕНПУ	Битум ННПЗ	Модифицированный битум ЕНПУ	Модифицированный битум ННПЗ	Требования ГОСТ 22245-90 БНД 90/130	Требования Росавтодора
Глубина проникания иглы, 0,1 мм, не менее при 25 <sup>0</sup> С при 0 <sup>0</sup> С	120 20	95 30	95 30	110 36	91-130 28	91-130 28
Растяжимость, см, не менее при 25 <sup>0</sup> С при 0 <sup>0</sup> С	100 4,5	100 6,0	88 4,3	95 5,0	65 4,0	65 4,0
Температура размягчения по КиШ, <sup>0</sup> С, не ниже	45	45	46	45	43	45
Температура хрупкости, <sup>0</sup> С, не выше	минус 15	минус 18	минус 25	минус 25	минус 17	минус 20
Температура	230	230	260	260	230	230

вспышки, °С, не ниже						
Изменение температуры размягчения после прогрева, °С, не более	5	5	1,5	2	5	5
Индекс пенетрации	-0,2	-1	-0,6	-0,4	от -1,0 до +1,0	от -1,0 до +1,0
Сцепление со щебнем Павловскгранит	Контр. обр. №3	Контр. обр. №3	Контр. обр. №1	Контр. обр. №1	не нормируется	Не ниже Контр. обр. №2
Сцепление со щебнем Первоуральским	Контр. обр. №3	Контр. обр. №2	Контр. обр. №1	Контр. обр. №1	не нормируется	
Сцепление с эталонным песком	Контр. обр. №3	Контр. обр. №3	Контр. обр. №1	Контр. обр. №1	не нормируется	

Битум ЕНПУ – битум, производимый Елховским НПУ ОАО «Татнефть», г. Альметьевск, Республика Татарстан.  
 Битум ННПЗ – битум, производимый Нижнекамским НПЗ ЗАО «ТАИФ-НК», г. Нижнекамск, Республика Татарстан.

Действие модификатора заключается в необратимых реакциях его компонентов в условиях модификации тяжёлых нефтяных остатков, вовлекая последние в эти превращения. Таким образом, улучшение физико-химических свойств обеспечивается не только вовлечением в битум дополнительных активных функциональных групп и полимерного составляющего, которые со временем претерпевают изменения (старение) и теряют свои положительные свойства, а главным образом за счёт изменения непосредственно группового химического состава битума (таблица 2).

Таблица 2

### Групповой химический состав модификации битума ЕНПУ

Время модификации, мин.	Групповой химический состав, % масс.			Содержание парафина, % масс. по ГОСТ 17789-72
	Масла	Смолы	Асфальтены	
0	40,47	42,68	16,85	12,10
10	38,20	45,30	16,50	6,54
20	35,60	48,60	15,80	1,13
30	35,69	48,71	15,60	0,68
40	35,34	48,91	15,75	0,72
50	35,22	48,99	15,64	0,67
60	35,28	48,98	15,74	0,81

Уникальность полифункционального модификатора заключается в превращении не желательных твёрдых парафинов в желательные полярные соединения с функциональными группами.

Физико-механические свойства приготовленных асфальтобетонных смесей на основе модифицированных битумов представлены в таблице 3.

Таблица 3

**Физико-механические свойства приготовленных асфальтобетонных смесей на основе модифицированных битумов**

Технические условия ГОСТ 9128-97  
Методы испытания ГОСТ 12801-98

Наименование показателей	Битум ЕНПУ	Битум ННПЗ	Модифицированный битум ЕНПУ	Модифицированный битум ННПЗ	Требования ГОСТ для мелкозернистой тип Б марки II
Предел прочности при 0 <sup>0</sup> С, МПа	7,0	7,5	7,64	7,5	не более 12,0
Предел прочности при 20 <sup>0</sup> С, МПа	3,0	3,34	3,04	4,24	не менее 2,2
Предел прочности при 50 <sup>0</sup> С, МПа	0,6	1,15	1,1	1,40	не менее 1,0
Средняя плотность смеси, г/см <sup>3</sup>	2,45	2,50	2,46	2,51	не нормируется
Водонасыщение, %	1,8	3,22	2,62	1,75	1,5-4,0
Водостойкость	0,87	0,94	1,0	0,96	не менее 0,85

Необходимо отметить, что асфальтобетонные смеси приготовлены на битумах, в том числе модифицированных, марки БНД 90/130. Тем не менее, с применением модификатора, свойства асфальтобетонной смеси значительно улучшаются, особенно прочность при 50<sup>0</sup>С.

В настоящий момент на заключительной стадии находятся испытания в независимых лабораториях (Центральная дорожно-строительная лаборатория ОАО «СМП Нефтегаз», Техническая инспекция ОАО «ТРЕСТ КАМДОРСТРОЙ») на соответствие качества модифицированных битумов заявленным требованиям, результаты положительные (рисунок 1).

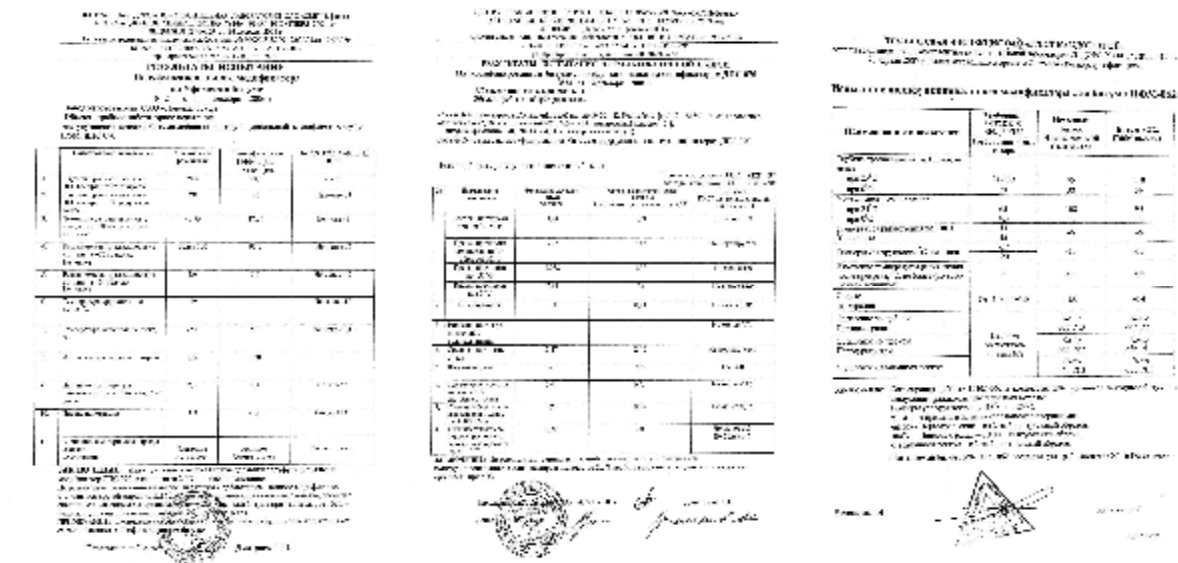


Рисунок 1 – Акты испытаний в независимых лабораториях

Отличительными особенностями и преимуществами разработанной серии полифункциональных модификаторов по сравнению с известными аналогами (серии "АМДОР", "WETFIX N", "DIAMINE OLBS" и российскими марками адгезивов серии БП-3 (М, КСК и др.)) являются их:

- высокая адгезионная способность, обеспечивающая сцепление битума с минеральным материалом не ниже 1 балла;
- термоустойчивость и стабильность при температурах 250-270<sup>0</sup>С в течение 4-х часов;
- высокая температура вспышки 250-270<sup>0</sup>С;
- высокая технологичность с возможностью модификации на разной стадии производства битума.

Среди основных преимуществ следует отметить: универсальность модификатора; при необходимости минимальные изменения в технологической линии производства битумов (обогреваемый насос-дозатор в линию откачки битума из окислителя в товарную емкость); перевод изначально некондиционных высокопарафинистых битумов в товарные

формы, соответствующие по своим характеристикам отечественным и зарубежным стандартам качества.

Главным инструментальным методом анализа в работе был выбран импульсный ядерный магнитный резонанс (рисунок 2), представляющей внутримолекулярное видение нативной структуры исследуемого объекта.



Рисунок 2 – импульсный ядерный магнитный резонанс (ЯМР)

Отличающийся от аналоговых инструментальных методов не разрушающим химическую структуру методом исследования, и экспрессностью анализа. На его основе разработаны экспресс методы определения группового состава, термодинамических параметров тяжелых нефтяных остатков, а также определение температуры размягчения и

хрупкости битумов, определение содержания воды в водобитумных эмульсиях (таблица 4).

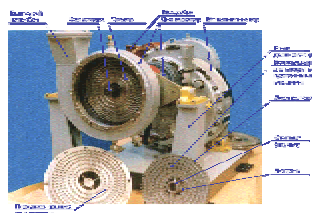
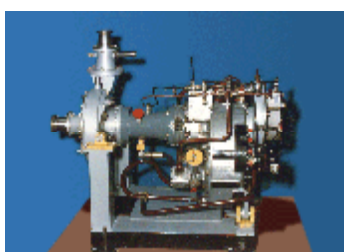
Таблица 4

Образец	Групповой состав нефтяных остатков, % мас.					
	Метод ВНИИ НП			Метод импульсного ЯМР		
	Асфальтены	Смолы	Масла	Асфальтены	Смолы	Масла
1	6	50	44	7	50	43
2	12	50	38	13	48	39
3	8	51	41	9	50	41
4	7	43	50	8	43	49
5	6	32	62	7	30	63
6	7	53	40	8	53	39
Образец	Определение физико-химических свойств битумов					
	Температура размягчения по КиШ, °С ГОСТ 11506-73	Метод импульсного ЯМР	Температура хрупкости, °С ГОСТ 11507-78	Метод импульсного ЯМР		
1	42,5	42,0	-15,4	-15,0		
2	57	58,0	-16,0	-16,5		
3	62	62,0	-19,4	-19,2		
4	35,5	35,0	-14,3	-14,8		
5	39,6	40,0	-25,0	-25,4		
6	48,8	49,0	-24,5	-25,0		

Образец	Определение содержания воды в битумных эмульсиях	
	Содержание воды, % мас.	Метод импульсного ЯМР
1	85.54	88.89
2	73.49	76.54
3	61.20	63.82
4	49.16	50.74
5	37.11	35.03
6	25.06	22.24

Сопоставление результатов анализа определения группового химического состава образцов, определенных методом адсорбционно-жидкостной хроматографии (метод ВНИИНП) и методом импульсного ЯМР, а также сопоставление результатов определения физико-химических свойств битумов, определение содержания воды в модельных смесях битумных эмульсий позволили сделать вывод о достаточно хорошей сходимости полученных данных.

Одним из эффективных устройств гомогенизации, равномерного распределения модификатора в битуме является роторно-пульсационный акустический аппарат (РПАА)



### Технические характеристики РПАА

Наименование	Значение
Максимальное давление в РПАА; кгс/ см <sup>2</sup>	3
Производительность по воде; м <sup>3</sup> / час	20
Максимальная потребляемая мощность; кВт	120
Удельные энергозатраты; Вт/л	2-100
Диаметр ротора; мм	200
Частотный диапазон акустического излучения; кГц	0,001-63
Интенсивность акустического излучения; Вт /см <sup>2</sup>	до 105
Габариты без электродвигателя; мм х мм х мм	800x800x1200
Масса без электродвигателя; кг	120

Рисунок 3 – Роторно-пульсационный акустический аппарат (РПАА)

Равномерное распределение модификатора осуществляется в аппарате следующим образом. Под действием насосного эффекта, создаваемого упругими лопатками и стенками проточных каналов ротора, смесь в радиальном направлении проходит последовательно через проточные каналы, выполненные в коаксиальных цилиндрах статоров и ротора. Здесь она подвергается механическому воздействию со стороны элементов ротора и статоров, что приводит к интенсивному перемешиванию, гомогенизации смеси. Наряду с этим в РПАА возникают комбинированные колебания плоскости диска вращающегося ротора (частота этих колебаний 74 кГц и выше). Воздействия акустического поля на модифицируемый битум заключается в образовании акустических волн "сжатие - разряжение-сжатие", которые образуются в результате колебания стенки ротора.

Разработана принципиальная технологическая схема производства модифицированных битумов (рисунок 4).

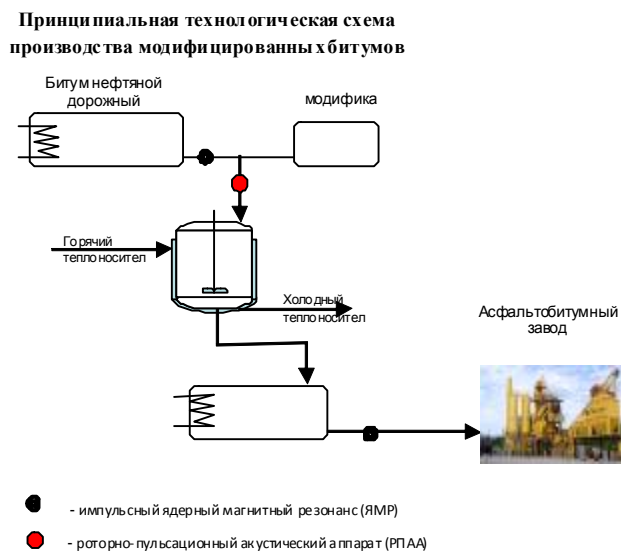


Рисунок 4 – принципиальная технологическая схема производства модифицированных битумов

В обогреваемый смеситель поступает гомогенизированная смесь битума с модификатором из РПАА, в заданном соотношении, где происходит



интенсивное перемешивание при температуре 250<sup>0</sup>С. Затем модифицированный битум поступает в товарную емкость или асфальтобитумный завод. Входной и выходной контроль битумных материалов дополнительно осуществляется импульсным ядерным магнитным резонансом.

Ориентировочная себестоимость 1 тонны модификатора «ПФМ» составляет порядка 26 – 27 тыс. рублей, тогда как рыночная стоимость 1 тонны адгезива составляет 60 – 150 тыс. рублей, модификатора типа СБС – порядка 75 – 80 тыс. рублей. Таким образом, ориентировочная рыночная стоимость модификатора «ПФМ» составит 35 тыс. рублей/тонна. И, следовательно, ориентировочная прибыль составит, из расчета годового объема производства 5 тыс. тонн/год, 40 млн. рублей.

Дополнительно необходимо отметить, что отсутствие азотсодержащих соединений и легкокипящих компонентов в составе разработанного модификатора позволяет существенным образом улучшить экологичность производства, как самого модификатора, так и битумных материалов на его основе.