

Исследование физико-механических свойств окисленных тугоплавких битумов в качестве сырья для производства ЛКМ

Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф.,
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»

В последние несколько десятилетий инженеры и исследователи, работающие в области нефтеперерабатывающей и ряда смежных отраслей промышленности, решают в основном две крупные научно-технические проблемы. Это проблемы углубления переработки нефти с одновременной оптимизацией качественных показателей товарных нефтепродуктов, а также интенсификации процессов переработки нефтяного сырья с вовлечением в процессы переработки многотонажных отходов производств.

Следует также отметить, что одним из наиболее многотонажных нефтепродуктов являются битумы, ежегодное производство которых в целом по стране составляет десятки миллионов тонн. Несмотря на это многие современные отрасли народного хозяйства продолжают испытывать острую потребность в битумах различного назначения.

При решении научно-технических задач необходимо учитывать необходимость максимального использования регионального сырья. Как уже упоминалось, защита металлических изделий с помощью битумных покрытий - перспективное направление развития лакокрасочной подотрасли. Ранее проведенными исследованиями было показано, что тугоплавкие битумы, полученные путем окисления остаточного сырья смеси различных нефтей РТ по своим физико-механическим свойствам не в полной мере удовлетворяют возросшим требованиям, предъявляемым к специальным битумам, предназначенных для производства ЛКМ, т.е. не позволяют получать пленку с твердостью более 0,07 условных единиц (усл.ед.), что неприемлемо с точки зрения эксплуатации покрытий на их основе. Возможны различные варианты модификации битумов, однако, как правило, существенное улучшение эксплуатационных характеристик битумных покрытий связано с использованием дорогостоящих модификаторов.

Проблема получения высококачественных специальных битумов - основы для производства ЛКМ, усугубляется тем обстоятельством, что на битумные производства страны поступает нефтяное сырье непостоянного состава, что затрудняет задачу получения товарных битумов, обладающих специфическими эксплуатационными свойствами. Таким образом, необходимость увеличения количества и повышения качества выпускаемых битумов на фоне увеличения доли нефтяного сырья, не удовлетворяющего возросшим требованиям производства битумов с улучшенными эксплуатационными свойствами, сделали актуальной задачу исследования процессов получения окисленных битумов с учетом новых научных достижений о физико-химической механике остаточного нефтяного сырья.

Целью данной работы явилось исследование возможности использования производимых в Татарстане окисленных в различной степени битумов в качестве сырья для получения ЛКМ.

В процессе получения окисленных битумов под воздействием высоких температур и кислорода воздуха протекают реакции окислительной полимеризации. В результате этого возрастают $T_{\text{разм}}$ битума и хрупкость.

Как уже отмечалось выше, очевидным фактором, сдерживающим широкое использование битумных покрытий, является их неудовлетворительная твердость. В связи с этим была исследована возможность повышения твердости битумных покрытий за счет увеличения глубины протекания процесса окисления исходного сырья. Рост твердости сопровождается увеличением хрупкости битума. Это свидетельствует о снижении подвижности элементов его структуры, что неизбежно влечет за собой рост остаточных напряжений, возникающих при формировании покрытий и, как следствие, снижение их адгезии. Этому же, по-видимому, способствует уменьшение содержания в составе битума масел и смол, в основном участвующих в формировании адгезионных связей битумное покрытие – металл. Кроме того, возрастание хрупкости, очевидно, связано со снижением эластичности лакокрасочной пленки и прочности покрытия при изгибе. Учитывая, что адгезия и прочность при изгибе относятся к основным эксплуатационным характеристикам покрытий, эти свойства контролировали в процессе возрастания степени окисления битума одновременно с исследованием твердости.

В качестве объектов исследований в работе были рассмотрены гудрон Елховского НПУ, а также образцы окисленных битумов дорожного и

строительного назначения. Это, прежде всего битумы Елховского, Зюзеевского, Шугуровского битумных производств, физико-химические характеристики которых приведены в таблице 2.1.

Известно, что высокотемпературное жидкофазное окисление ОНС, каковыми служат в основном мазуты, полугудроны, гудроны, является процессом продолжительным и связан с выделением значительного количества газообразных и жидких побочных продуктов окисления. В нашем случае задача, связанная с получением битума с заданными свойствами осложняется еще и тем, что для производства БЛМ необходимы битумы с высокими $T_{\text{разм}}$, достигающие для отдельных марок специальных битумов 100-135⁰С.

Таким образом проблема выбора остаточного сырья окисления, решение иных практически реализуемых технологических задач по расширению сырьевой базы производства спецбитумов с учетом ожидаемых энергетических и иных материальных затрат на проведение окислительного процесса остается важной актуальной задачей.

Для ускорения осуществления окислительного процесса во времени и получения образца специального битума с заданной $T_{\text{разм}}$ было предложено в качестве исходного сырья использовать битумы строительного назначения; обладающие наиболее высокими $T_{\text{разм}}$ среди рассматриваемых объектов исследований.

Таблица 2.1 – Физико-химические характеристики использованных битумов для получения БЛМ

	Показатели	Дорожного назначения		Строительного назначения		
		ЕНПУ	ЗНБЗ	ЕНПУ	ЗНБЗ	ШНБЗ
1	Пенетрация*0,1мм, 25 ⁰ С	107,3	96,1	26,3	43,3	20,3
	0 ⁰ С	35,3	35,7	24	23	12,7
2	Растяжимость , см 25 ⁰ С	84,5	52	6,2	6,75	2,8
	0 ⁰ С	5,45	4,1	3	2,4	1,32
3	Температура , ⁰ С -размягчения КиШ	48	48,5	70	74	81
	-хрупкости по Фраасу	-23,2	-22,2	-18	-17	-26
	-вспышки	238	170	238	218	234
4	Изменение температуры размягчения после прогрева, ⁰ С	1,5	1,0	-	-	-

Результаты исследования влияния степени окисления строительного битума Елховского НПУ на физико-механические свойства – твердость и адгезию, полученных на его основе битумных пленок, представлены на рисунке 2.1, отражающего зависимости этих показателей от $T_{\text{разм}}$. Как видно из полученных данных, твердость покрытий, сформированных на основе строительного битума, окисленного до температуры 132°C , в соответствии с рисунком 2.1, составляет 0,36 усл.ед., что значительно превышает требуемый согласно технического норматива уровень (твердость Пк по ГОСТ 5631-79 должна быть не менее 0,2 усл.ед.).

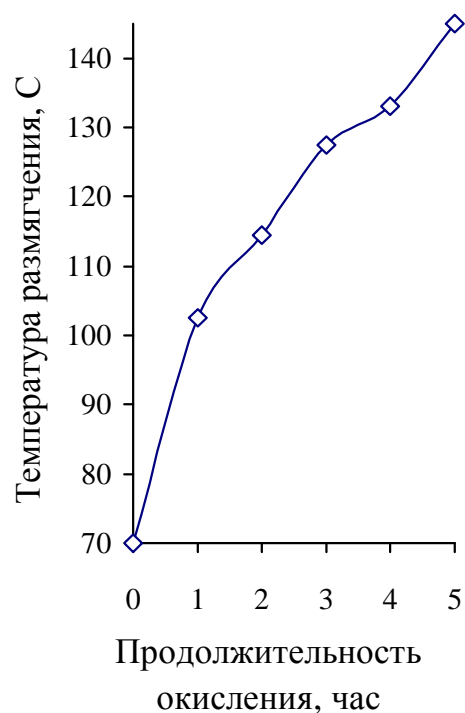
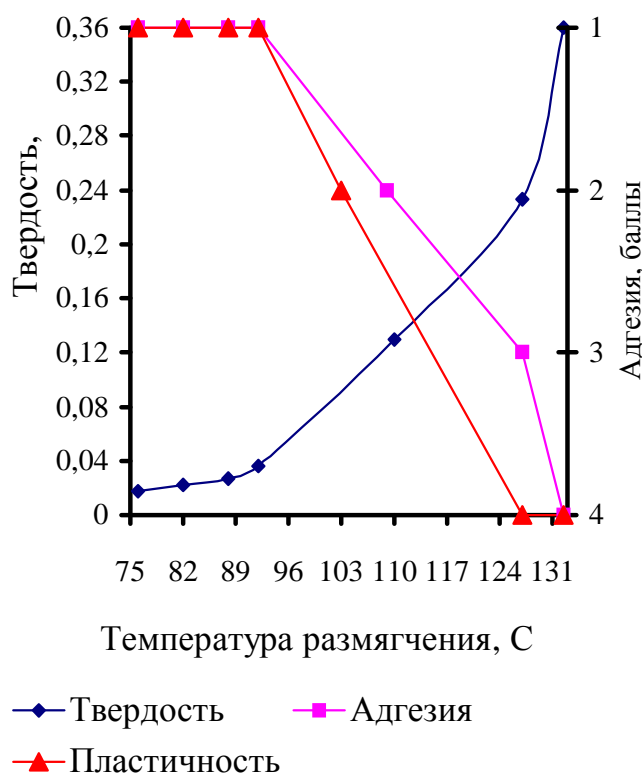


Рисунок 2.1 – Зависимость физико-механических характеристик битумных покрытий от $T_{\text{разм}}$

Рисунок 2.2 – Зависимость $T_{\text{разм}}$ битума Елховского НПУ от продолжительности окисления

Представленная на рисунке 2.1 зависимость физико-механических характеристик от температуры размягчения показывает, что максимальному значению твердости – 0,36 усл.ед. соответствуют низкие значения

адгезионных и пластических свойств покрытий соответствующих 4 баллам, что является неприемлемым при производстве ЛКМ.

Известно, что классическая схема изменения группового химического состава в окислительном процессе остаточного нефтяного сырья связана с превращением части мальтенов в асфальтены с последующим переходом их в карбены и карбоиды. Увеличение содержания последних в продуктах окисления приводит к росту $T_{разм}$.

На рисунке 2.2 представлен график зависимости $T_{разм}$ от продолжительности окисления строительного битума Елховского НПУ с $T_{разм}$ 70⁰С. На основе анализа полученных зависимостей согласно рисункам 2.1 и 2.2 видно, что $T_{разм}$ окисленных образцов битума на различных стадиях окисления симбатно твердости и антибатно адгезионным и пластическим свойствам, выраженных баллами.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что выбор образца битума специального назначения с заданной $T_{разм}$ на стадии окислительного процесса основан на сопоставлении оптимальных адгезионных и пластических свойств, значения которых находились в интервале от 1 до 2 баллов, при этом твердость образца битума составила от 0,018 до 0,2230 усл.ед. соответственно.

Таким образом, на основе рисунка 2.1 $T_{разм}$ образцов битума в пределах 97-127⁰С может обеспечить приготовленные на их основе лаковые покрытия, оптимальными физико-механическими свойствами:

§ твердость – 0,06-0,223 усл.ед.;

§ адгезия и прочность Пк – до 2 баллов;

Ссылаясь на результаты собственных исследований и анализа литературного материала следует особо подчеркнуть, что при получении битумсодержащей основы (БСО) для производства ЛКМ не следует основополагаться на требования ГОСТ 5631-79 на лак БТ 577 по таким показателям как твердость, так как этот стандарт, по нашему особому мнению, распространяется на товарные лаковые Пк, а не на основу для их производства, каковыми являются БЛМ, так как результаты исследований показывают, что низкие значения твердости Пк улучшают путем дальнейшего их модифицирования.

В дальнейших исследованиях в целях оценки пригодности использования строительных битумов в качестве исходного сырья для

получения ЛКМ были исследованы образцы строительного битума Шугуровского НБЗ.

С целью изучения влияния температуры процесса на свойства полученных образцов битума специального назначения, окисление Шугуровского битума с $T_{\text{разм}} 81^{\circ}\text{C}$ проводили при температурах 240, 250 и 260°C , полученные зависимости которых представлены на рисунке 2.3.

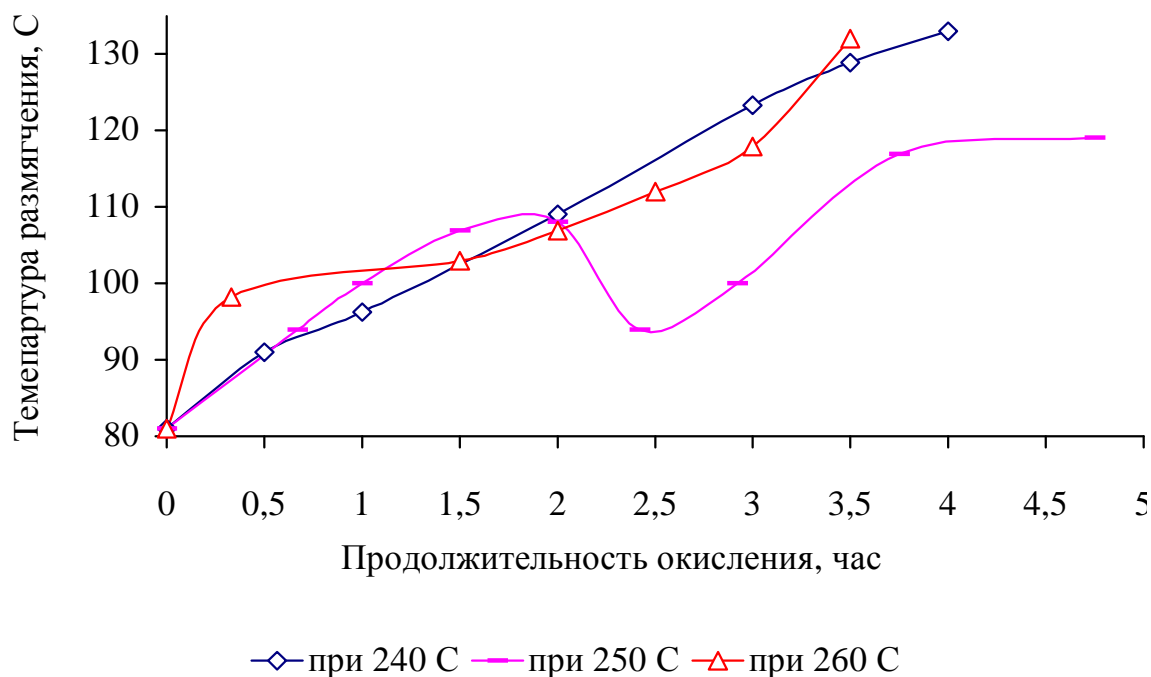
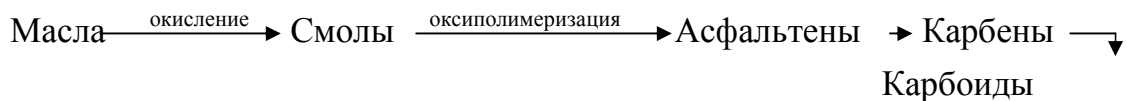


Рисунок 2.3 – Зависимость $T_{\text{разм}}$ от продолжительности при различных температурах процесса окисления

Из представленного рис. 2.3 видно, что характер полученных зависимостей неоднозначен.

Общей тенденцией для полученных зависимостей является рост $T_{\text{разм}}$ на всем временном интервале окислительного процесса. В большей мере это относится к характеру изменения кривых, полученных при температурах окисления 240 и 260°C за исключением того, что на отдельных стадиях скорость окисления при температуре 260°C оставалась несколько выше скорости процесса проведения при 240°C . В этом конкретном случае, когда наблюдается монотонное возрастание $T_{\text{разм}}$ в зависимости от продолжительности окисления, вероятнее всего происходит, исходя из

взаимных превращений УВ по общепринятой схеме взаимных превращений УВ, представленной ниже.



Важной отличительной особенностью в общей модели окислительного процесса является существенное отклонение от общепринятой схемы окисления, зависимость, полученная при окислении того же Шугуровского битума при температуре 250⁰С.

По современным представлениям нефтепродукты и битумы, как и сама исходная нефть и другие нефтепродукты представляют собой сложную коллоидную систему. Неоднозначный характер поведения кривой, полученной в условиях окисления при температуре процесса 250⁰С, лишний раз подтверждает предположение о неоднозначных и сложных взаимных превращениях веществ, какими являются масла, смолы и асфальтены в рассматриваемой нефтяной дисперсной системе (НДС).

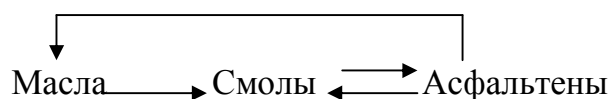
Нужно отметить, что на данном этапе исследований не ставилась задача подробного изучения влияния состава сырья на свойства окисленных продуктов в ходе проведения сложного окислительного процесса тем более при различных температурах. Считаем, что по своему объему и сложности проведения подобных исследований, связанных с изучением кинетики окислительного процесса остаточного сырья являются отдельной самостоятельной исследовательской работой.

Тем не менее, накопленный арсенал знаний в этой области позволяет провести нам некоторые рассуждения, связанные с наиболее вероятными изменениями в ходе окисления и взаимосвязи группового состава битумов с качественными характеристиками полученных ЛКМ.

Так из рисунка 2.3 видно, что при проведении окислительного процесса при различных температурах в первые 30 минут окисления наблюдается увеличение $T_{\text{разм}}$ от 81 до 100⁰С соответственно, что показывает влияние внешних факторов на происходящие изменения, которые заключаются, по-нашему мнению, в увеличении содержания смол и асфальтенов, придающие твердость ЛКМ. При температуре процесса 250⁰С наблюдается экстремальное поведение окисляемого продукта. Зависимость

времени окисления от температуры размягчения нелинейная с максимумами в точках при 2 и 4,75 часов окисления и минимуме при 2,45 часов окисления.

Но экстремальный характер кривой согласно рисунка 2.3, не объясняется схемой 1, представленной выше. Однако проводимые ранее исследования, направленные на изучение процесса окисления и происходящие при этом физико-химические изменения свидетельствуют о равновесном превращении компонентов по схеме 2:



Проведенными ранее исследованиями, направленные на изучение влияния группового состава при получении лаковых спецбитумов, по нашему мнению, можно охарактеризовать наличие экстремумов, полученных при температуре процесса окисления 250⁰С. На основе рисунка 2.3 и приведенной схемы 2 превращения УВ можно предположить, что при окислении остатка в течение первых двух часов наблюдается увеличение содержания смол и асфальтенов, которые являются ответственными составляющими битума в повышении $T_{разм}$ в точках экстремума при 2 и 4,75 часов окисления, что вероятно, связано с накоплением смол до критической массы путем их новообразования из масел. По достижении определенной концентрации смол дисперсность, по-видимому, системы становится такой, что резко возрастает скорость их превращения в асфальтены. По истечении двух часов окисления вероятно в результате разложения асфальтенов наблюдается рост содержания мальтенов, что свидетельствует об экстремальном характере процесса окисления, обусловленного термическим распадом асфальтенов, достигших критических масс. Характер изменения кривой на рисунке 2.4 может указывать на уменьшение содержание асфальтенов при одновременном увеличении содержания масел и смол. Для образцов спецбитумов, взятых в ходе окисления была определена твердость, представленная рисунками 2.4 и 2.5, а также адгезия и прочность Пк.

Графические зависимости, представленные на рисунках 2.4 и 2.5, показывают скорость процесса формирования защитной пленки на подложке металла, способствующие этому реакции полимеризации

пленкообразователя. При этом происходит изменение свойств битумного материала во времени. Как показывается рисунком 2.4 Пк, полученные на основе окисления строительного битума при температуре 250°C имеют наибольшее значение твердости по сравнению с Пк, полученными окислением указанного образца битума при температуре 260°C . По нашему мнению это объясняется недостаточным количеством пленкообразователя в образованной органодисперсной системе, в качестве которого выступают смолы и имеющиеся масла, при этом асфальтены играют роль своего рода наполнителя. Недостаток пленкообразователя был вызван, как мы считаем, высокой температурой окисления, при которой на основе одной из вышеприведенных схем превращения УВ происходит новообразования асфальтенов из смол.

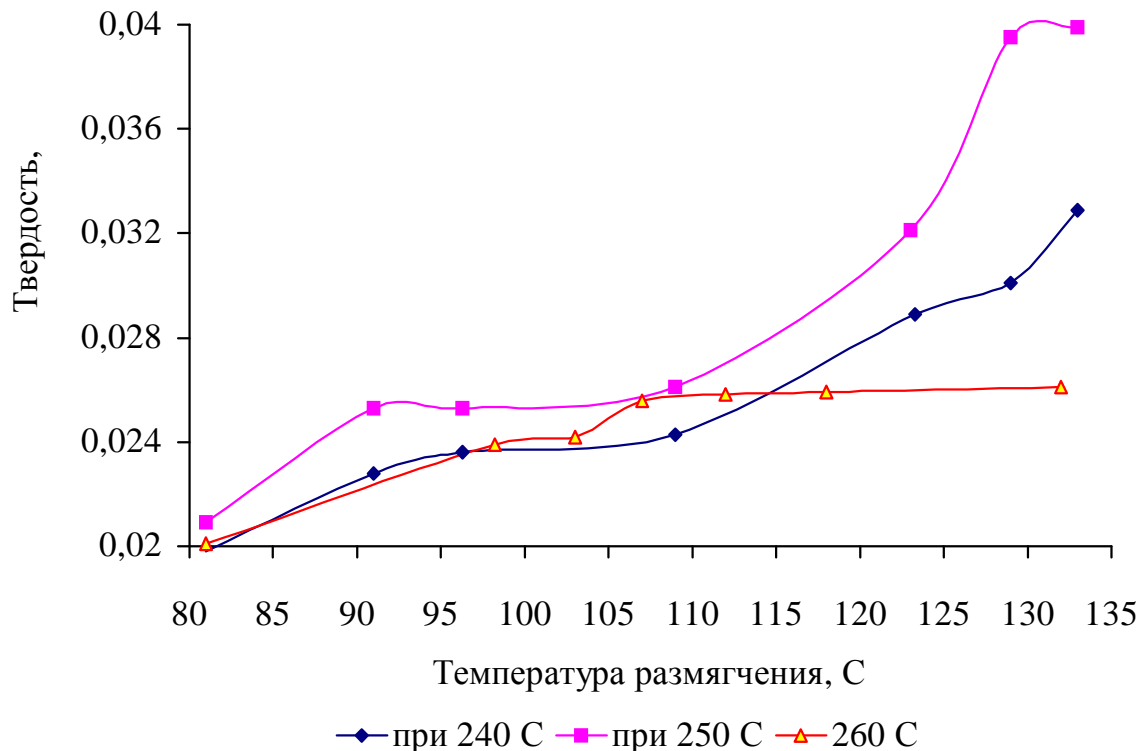


Рисунок 2.4 – Изменение твердости Пк, полученных на основе окисленного Шугуровского строительного битума, после 24 часов выдержки.

Подобные изменения битумсодержащих материалов есть результат химических процессов, происходящих в них под действием кислорода воздуха, света, тепла, механических нагрузок, влаги, пыли и других

факторов, при которых хранится или эксплуатируется лакокрасочное изделие. Эти факторы могут действовать одновременно и неупорядоченно, а поэтому суммарный эффект их трудно предугадать.

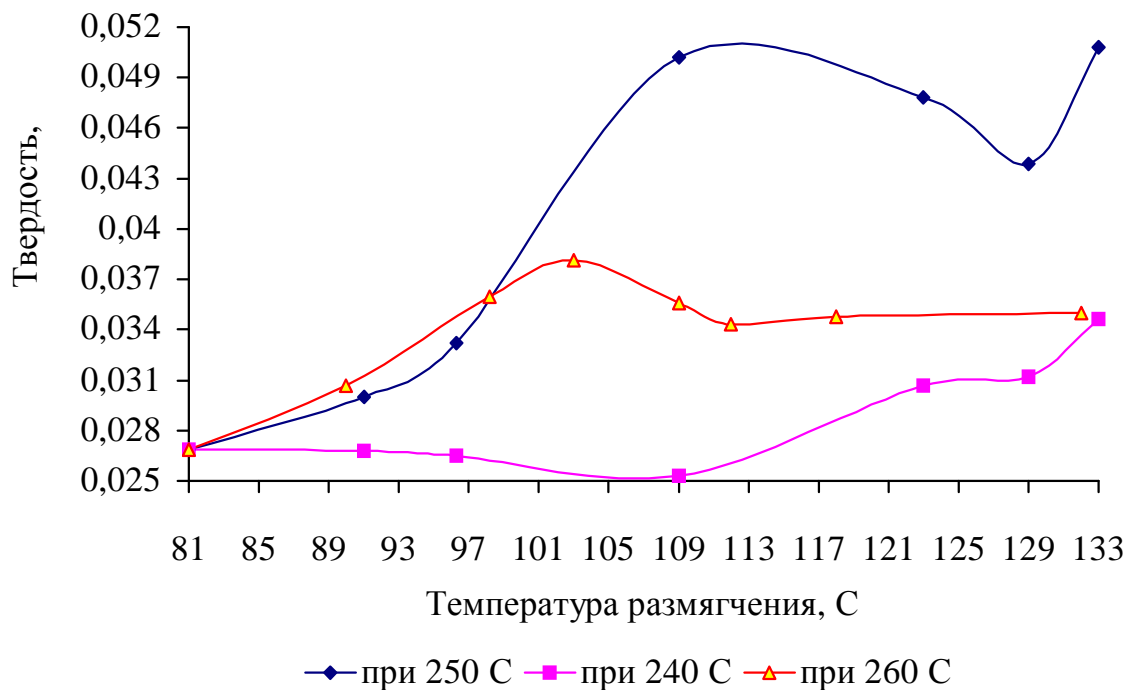


Рисунок 2.5 – Зависимость твердости от $T_{\text{разм}}$ приготовленных битумных Пк после 14 дней выдержки

Следует заметить, что экспериментально полученные значения адгезии и прочности Пк соответствуют 1 баллу, что на первый взгляд показывает высокие адгезионные и прочностные характеристики полученных лаковых образцов на основе Шугуровского строительного битума.

У полученных образцов в соответствии с ГОСТ 5631-79 были определены скорости высыхания битумных пленок при $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$, которые составили более 24 часов, что является недопустимым при получении ЛКМ. В связи с этим дать точную оценку таким важным показателям как адгезия и прочность Пк не представляется возможным. И.С. Охрименко считает, что имеющиеся в битумах минеральные масла замедляют отверждение или высыхание защитной пленки, так как маслообразные невысыхающие продукты получаются в результате процессов поликонденсации олефиновых УВ с ароматическими.

При дальнейшем выборе сырья для получения БСО был взят строительный битум Зюзеевского НБЗ с температурой размягчения 74°C .

Зависимость времени окисления от $T_{\text{разм}}$, представленная на рисунке 2.6, носит линейный характер изменений, т.е. взаимные превращения УВ могут происходить по схеме 1, представленной выше.

Из полученных специальных битумов различной степени окисления формировали покрытия, которые были подвергнуты физико-механическому анализу, результаты которого представлены на рисунке 2.7.

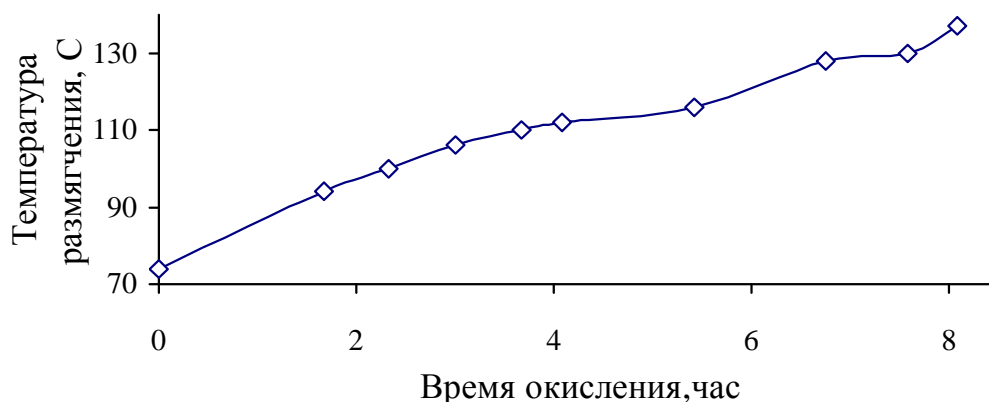


Рисунок 2.6 – Зависимость времени окисления от $T_{\text{разм}}$ строительного битума Зюзеевского НБЗ

Анализ полученных данных на рис. 2.7 позволяет отметить строительный битум Зюзеевского НБЗ для производства ЛКМ, так как приводимые ниже характеристики удовлетворяют нашим требованиям:

- § температура размягчения образца $106-116^{\circ}\text{C}$;
- § твердость $0,0610-0,0676$ усл.ед.;
- § адгезия и прочность Пк 1 балл;

Полученные данные свидетельствует о том, что $T_{\text{разм}}$ образцов специальных битумов мало влияет на рост твердости, в то же время природа сырья играет большую роль. Твердость пленки на основе Шугуровского битума по мере увеличения $T_{\text{разм}}$ нарастает медленно, что подтверждается данными, представленными на рисунке 2.4, таким образом, это

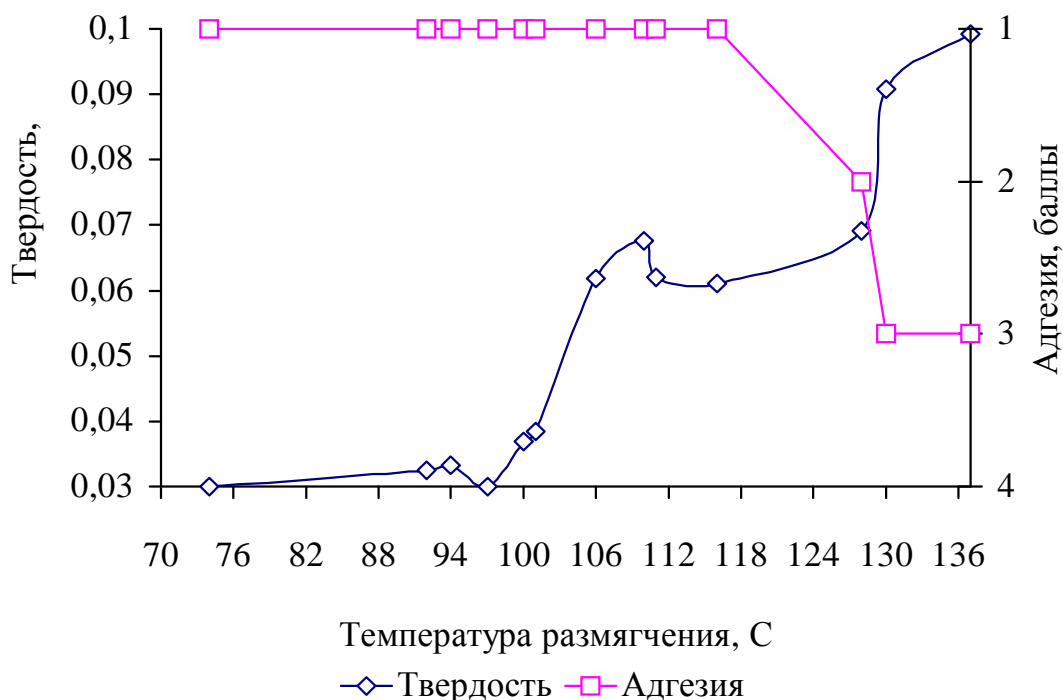


Рисунок 2.7 – Изменение физико-механических свойств ЛКП, приготовленных на основе Зюзеевского строительного битума, от $T_{\text{разм}}$

свидетельствует о бесперспективности его использования в качестве сырья для лакокрасочной промышленности. Значительно выше темпы роста твердости с повышением $T_{\text{разм}}$ в случае доокисления строительных битумов Зюзеевского НБЗ и Елховского НПУ, как показано рисунками 2.1 и 2.7; при $T_{\text{разм}}$ выше 100°C наблюдается резкий рост твердости пленок на их основе до значений, приближающихся к приемлемым для лакокрасочных покрытий. Однако как показали эксперименты, результаты которых приведены на рисунках 2.1 и 2.7 одновременно падение адгезии покрытий. Причем сопоставление полученных данных позволяет отдать предпочтение Зюзеевскому строительному битуму, заметное снижение адгезии Пк, на основе которого наблюдается при значительно более высоком значении их твердости.

Для оценки пригодности использования в качестве сырья для производства ЛКМ были выбраны образцы дорожных битумов, полученных различными региональными производителями РТ.

На основе анализа графических зависимостей, представленных на рисунках 2.8 и 2.9 видно, что наиболее приемлемым сырьем с необходимыми

качественными характеристиками – твердость, адгезия и прочность, для получения ЛКМ можно считать дорожный битум Зюзеевского НБЗ.

При выборе в качестве сырья дорожного битума Зюзеевского НБЗ взамен дорожного битума Елховского НПУ для получения ЛКМ мы руководствовались:

§ меньшим временем окисления - до 14 часов при достижении $T_{разм}$ $131^{\circ}C$, вместо 30 часов при достижении соответствующей $T_{разм}$, что значительно сократит многочисленные потери, связанные с проведением процесса окисления.

§ большей твердостью, соответствующей $T_{разм}$ образца окисленного Зюзеевского дорожного битума $100-125^{\circ}C$ – достигает $0,0521-0,0565$ усл.ед., что значительно выше значений твердости по сравнению с окисленным дорожным битумом Елховского НПУ, при соответствующих $T_{разм}$ – $0,038-0,041$ усл.ед.

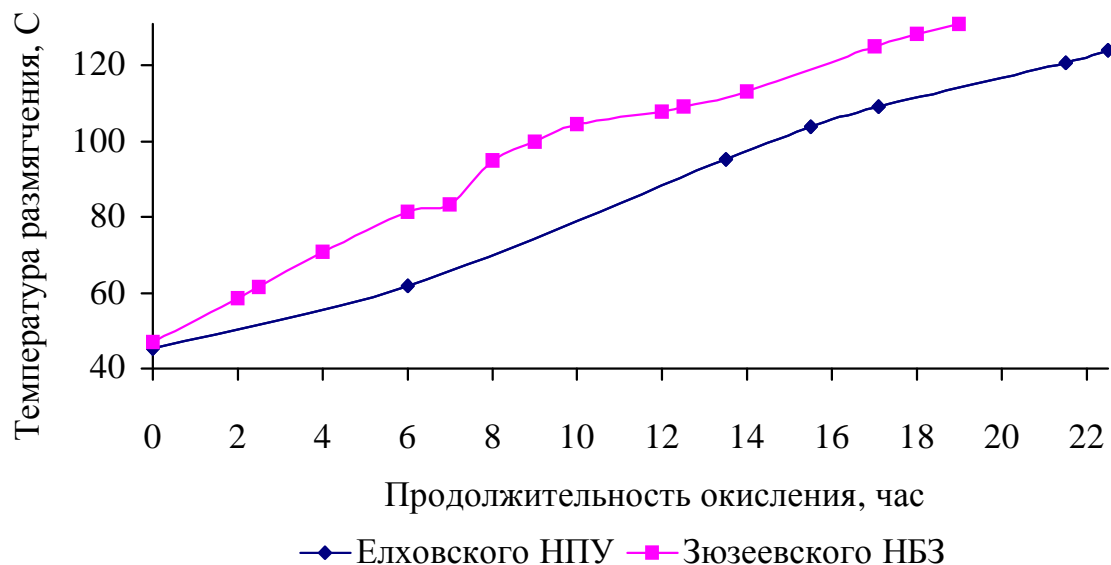


Рисунок 2.8 – Продолжительность окисления дорожных битумов различных месторождений Татарстана

Но применение полученного спецбитума окислением дорожного в качестве сырья для производства ЛКМ ограничивается вследствие низких прочностных, адгезионных характеристик Пк. У полученных образцов в

соответствие с ГОСТ 5631-79 были определены скорости высыхания битумных пленок при $20\pm 2^{\circ}\text{C}$, которые составили более 24 часов, что является недопустимым при получении ЛКМ.

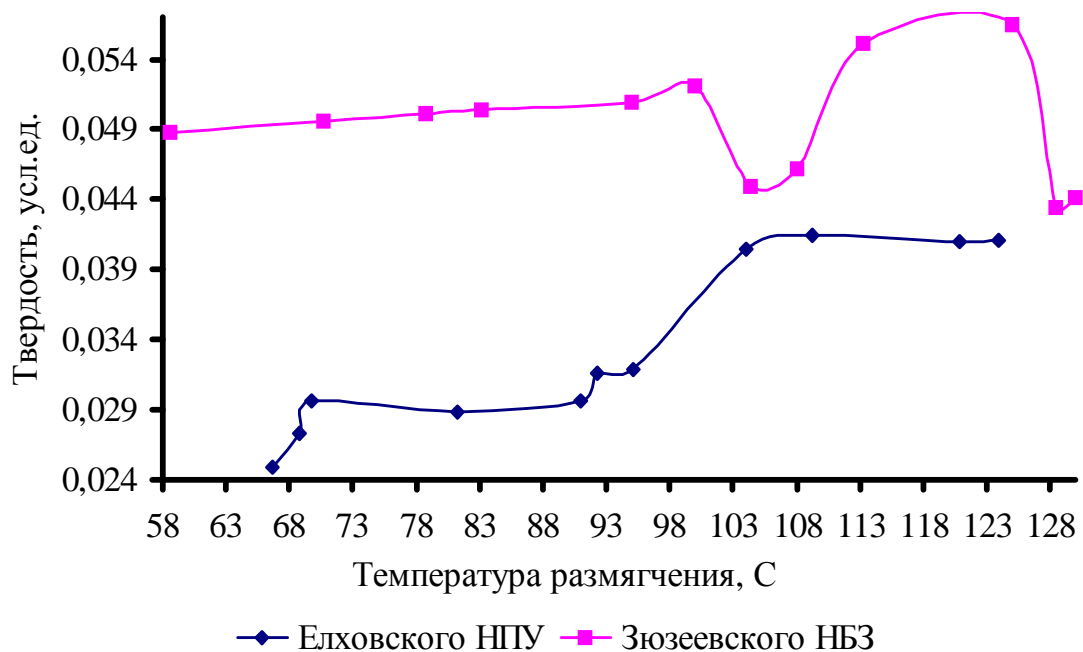


Рисунок 2.9 – Зависимость твердости полученных БЛМ из различных дорожных битумов Татарстана от $T_{\text{разм}}$

Проведенные испытания показывают необходимость улучшения свойств полученных образцов спецбитумов путем их дальнейшего модифицирования различными составляющими.