

УДК 628.3

## ПОВЫШЕНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ – ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

© 2015 г. В. Ю. Пивсаев, П. Е. Красников, А. А. Пименов, Д. Е. Быков

*Самарский государственный технический университет*

*E-mail: krasnikovpe@gmail.com*

Поступила в редакцию 15.07.2014 г.

В продолжение исследований в области разработки малоотходных технологий квалифицированной утилизации отходов нефтедобычи и нефтепереработки, предложен метод повышения адгезионных свойств вторичных битумных вяжущих путем введения в их состав новых адгезионных присадок амидоаминного типа, синтезированных на основе soapstock – отхода переработки растительных масел.

**Ключевые слова:** нефтесодержащие отходы, дорожные битумы, адгезионные присадки, soapstock.

DOI: 10.7868/S0028242115010116

В России с каждым годом возрастает потребность в качественных асфальтобетонных смесях. Одним из основных компонентов, определяющих качество асфальтобетона, является нефтяной дорожный битум. На этом фоне динамично развивается научно-прикладное направление поиска новых модификаторов битумов дорожного назначения, получаемых на основе не только нефтесодержащих отходов (НСО) [1], но и иных отходов производства и потребления.

Одной из основных причин разрушения асфальтобетонного покрытия дорог является недостаточная стойкость асфальтобетона по отношению к воде. В свою очередь, весомый вклад в водостойкость асфальтобетона, особенно при длительном водонасыщении, вносит качество сцепления битумного вяжущего с минеральным наполнителем, в качестве которого, все чаще, применяются горные породы кислого характера.

Эффективным методом улучшения физико-механических характеристик связующего и повышения долговечности дорожных покрытий является введение в состав битумных композиций различных модифицирующих добавок. К числу таких добавок относятся адгезионные и полимерные модификаторы, существенно повышающие сцепление нефтяного битума с минеральным наполнителем, водостойкость, прочность, тепло- и морозостойкость асфальтобетонов.

На практике принято оценивать эффективность новых адгезионных присадок путем сравнения физико-механических свойств исходных и полученных на их основе модифицированных би-

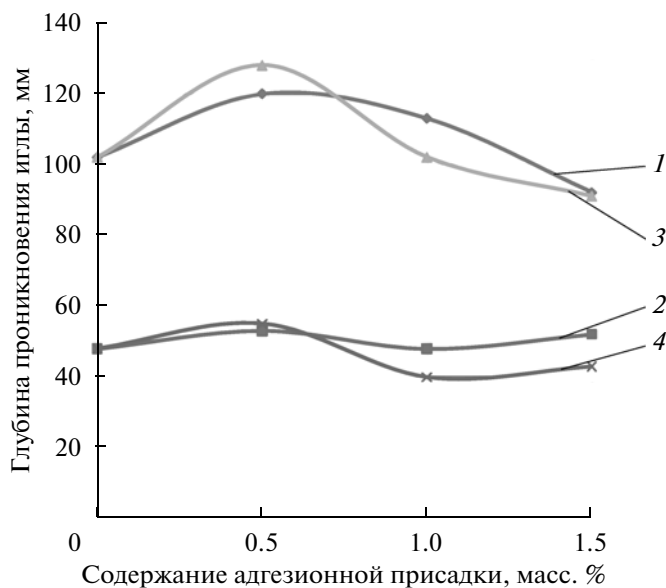
тумов. Основное внимание исследователей уделено изучению влияния адгезионных добавок на изменение таких показателей, как глубина проникновения иглы и температуры размягчения, тогда как в процессе приготовления асфальтобетона данные показатели могут сильно меняться независимо от наличия присадки [2]. Потому для оценки эффективности адгезионной присадки целесообразно дополнительно испытывать асфальтобетона, полученные на основе модифицированного присадкой битума.

Вовлечение soapstock (отхода процесса рафинирования растительных масел в пищевой промышленности) в производство асфальтобетона является перспективным как с экономической, так и с экологической точек зрения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

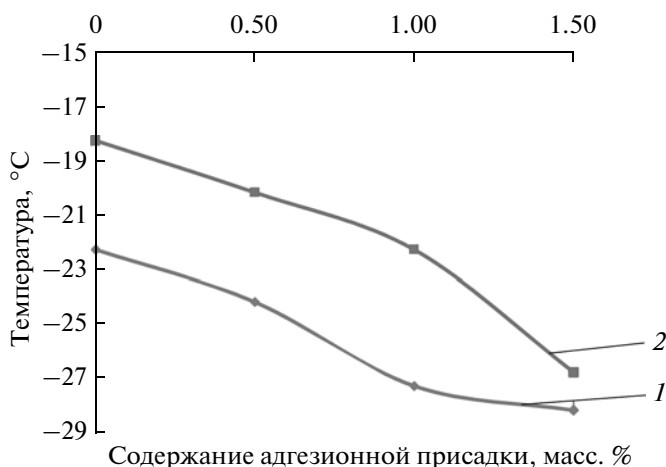
**Методы синтеза адгезионных присадок.** Предлагаемые адгезионные присадки по химическому строению можно отнести к группе амидоаминных. Они несколько изменяют физико-механические свойства исходных битумов, оказывая на них некоторый структурирующий эффект. Следует отметить, что подавляющая часть soapstock, является отходом рафинации масла подсолнечника, а следовательно имеет практически постоянный жирнокислотный состав с преобладанием линолевой и олеиновой кислот в виде *цис*-изомеров.

**Метод 1.** Гидролизат soapstock процесса щелочной рафинации растительных масел с кислотным числом  $142 \pm 2$  мг КОН/г смешивают с полиэтилениполиамином (ПЭПА, ООО “Окахим”,



**Рис. 1.** Изменение глубины проникновения иглы в зависимости от содержания адгезионной присадки:  
1 – образец 1 при 25°C; 2 – образец 1 при 0°C; 3 – образец 2 при 25°C; 4 – образец 2 при 0°C.

г. Дзержинск) в соотношении 5 : 2 по массе. Затем смесь перемешивают и нагревают до  $230 \pm 15^\circ\text{C}$ ; при этом за 1 ч получают продукт в виде чрезвычайно дуктильной темно-коричневой массы с аминным числом в пределах  $122 \pm 20$  мг НСІ/г. Консистенция такого продукта представляет неудобства при его практическом использовании, поэтому с целью получения более технологичной присадки в состав продукта конденсации вводят ароматические сульфокислоты, например, сульфонефтяные кислоты с кислотным числом в  $140 \pm 40$  мг КОН/г в количестве 7–10% по массе.



**Рис. 2.** Изменение температурной хрупкости в зависимости от содержания адгезионной присадки:  
1 – образец 1; 2 – образец 2.

Исходный ПЭПА содержит третичные аминогруппы, которые не участвуют в реакции конденсации с высшими жирными кислотами, входящими в состав гидролизата соапстока. Относительно сильные ароматические сульфокислоты легко образуют аммонийные соли с третичными аминными фрагментами в составе полупродукта, при этом конечный продукт приобретает вязкопластичную структуру.

**Метод 2.** Гидролизат соапстока процесса щелочной рафинации растительных масел с кислотным числом  $142 \pm 2$  мг КОН/г нагревают при перемешивании с добавлением 1.5–2.5% по массе элементарной серы при  $195 \pm 5^\circ\text{C}$  в течение 2 ч, затем смешивают с ПЭПА в соотношении 6 : 2, перемешивают и нагревают до  $230 \pm 15^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. При этом получают темно-коричневый продукт, пластичный после охлаждения до  $25^\circ\text{C}$ .

Вероятно, ненасыщенные углеводородные цепи высших карбоновых кислот под действием серы «сшиваются» между собой, образуя пространственную сеть, за счет чего увеличивается вязкость конечной адгезионной присадки. Также можно предположить, что определенный вклад в увеличение вязкости присадки вносит образование заметного количества *транс*-изомеров линолевой и олеиновой кислот под действием серы как катализатора. Присадки, полученные этими методами, могут быть применены для модификации битумов при  $120$ – $160^\circ\text{C}$ .

**Модификация битумов присадками.** Ранее нами было показано [3, 4], что компаундирование вакуумных и окисленных гудронов, полученных из НСО, находящихся в нефтешламонакопителях предприятий нефтедобычи Самарской области, позволяет получать вторичные битумные вяжущие, по большинству показателей соответствующие требованиям стандартов. Однако, испытания адгезионных свойств полученных вторичных битумов, проведенные на образцах гранитного щебня (г. Орск), показали, что сцепление их с минеральным материалом кислой природы практически отсутствует в условиях, указанных в ГОСТ 11508-74.

С целью установления наиболее оптимального количества разрабатываемых присадок, необходимого для модификации битумов, была проведена серия экспериментов с содержанием адгезионной присадки от 0.5 до 1.5 мас. %, поскольку такой диапазон концентраций наиболее типичен для присадок аминного типа [2].

Введение адгезионных присадок оказывает заметное влияние на главные качественные (физико-механические) показатели битумов. Так, при введении присадки, полученной по первому методу, в компаундированный вторичный битум (образец 1) глубина проникновения иглы при  $25^\circ\text{C}$  закономерно уменьшается (рис. 1), следовательно, снижается пластичность битума, и может

Физико-механические показатели асфальтобетонов

Показатели	Нормы по ГОСТ 9128-2009	Образцы асфальтобетонов			
		на основе битума БНД 90/130	на основе компаунд. битума без присадок	на основе присадки по методу 2	на основе присадки по методу 1
Предел прочности при сжатии, при температуре: 50°С, МПа, не менее 20°С, МПа, не менее 0°С, МПа, не более	1.2 2.5 11.0	2.2 4.8 8.2	1.3 3.7 10.6	2.3 5.0 8.3	2.5 5.2 8.1
Водостойкость, не менее:	0.90	0.90	0.90	0.95	0.95
Водостойкость при длительном водонасыщении не менее:	0.85	0.94	0.87	0.94	0.92
Сдвигоустойчивость по:					
— коэффициенту внутреннего трения, не менее	0.81	0.94	0.84	0.91	0.95
— сцеплению при сдвиге при температуре 50°С, МПа, не менее	0.37	0.45	0.42	0.43	0.47
Трещиностойкость по пределу прочности на растяжение при расколе при температуре 0°С и скорости деформирования 50 мм/мин, МПа:					
— не менее	3.5	3.6	3.6	4.0	4.1
— не более	6.0	5.5	4.1	3.5	3.6
Сцепление с минеральным материалом по ГОСТ 11 508-74:					
— кислым (к-р “Орск”)	—	плохо	плохо	хорошо	отлично
— основным (к-р “Сок”)	—	отлично	отлично	отлично	отлично

несколько ухудшиться удобоукладываемость асфальтобетона на его основе. При использовании серосодержащей присадки, полученной по второму методу (образец 2), общая тенденция сохраняется, но в области 0.5 мас. % наблюдается аномальное повышение величины пенетрации, которое, вероятно, обусловлено протеканием процессов структурирования битума, вызванных взаимодействием парафино-нафтеновых углеводородов с полимерной составляющей присадки. В качестве аналогии можно привести явление “набухания” полимеров в углеводородных растворителях. Глубина проникновения иглы при 0°С несколько снижается для обоих образцов модифицированного битума.

Температура размягчения битума — одна из важнейших эксплуатационных характеристик, определяющая его теплостойкость или температурную границу перехода из упругопластичного реологического состояния в вязкое. Температура размягчения модифицированного битума, определяемая по методу кольца и шара, меняется незначительно, достигая максимального значения при концентрации 0.9–1.1 мас. % адгезионной присадки в битуме и незначительно снижаясь с ростом концентрации от 1.1 до 1.5 мас. %.

Не менее важным эксплуатационным показателем является температура хрупкости по Фраасу, характеризующая трещиностойкость битумных вяжущих, влияющую на морозостойкость асфальтобетонов на их основе. С увеличением количества присадок этот показатель падает, поэтому содержание синтезируемых адгезионных присадок в количестве ок. 1 мас. % можно считать приемлемым (рис. 2).

Интересно отметить, что образец серосодержащей присадки оказывает некоторое положительное влияние на динамику старения битумов при продолжительном нагревании при 163°С. Так, например, разность температуры размягчения до и после прогрева модифицированного образца битума БНД 90/130 составила 3°С, тогда как исходный битум терял до 5°С. Еще более заметное влияние серосодержащая адгезионная присадка оказывает на компаундированный по методу [3, 4] битум из отходного сырья. В этом случае разность температуры размягчения до и после прогрева падает с 9 до 5°С, что позволяет достичь полного соответствия нормативным требованиям.

*Получение образцов асфальтобетонов.* Предварительно обезвоженный вторичный компаундированный по способу, описанному в [3, 4], битум с присадками или без них разогревали до 120–140°С и смешивали с высушенным минеральным материалом, состоящим на 45% из кислого щебня карьера “Орск”, на 44% из песка и на 11% из минерального порошка в соответствии с ГОСТ 9128-2009. Так же

был изготовлен образец асфальтобетона на основе стандартного битума БНД 90/130 без присадок.

В результате были получены образцы асфальтобетона, аналогичные марке Б-II — горячие плотные асфальтобетоны с содержанием щебня или гравия в пределах 35–50% по массе в соответствии с ГОСТ 9128-2009, для которых были определены основные физико-механические показатели, приведенные в таблице.

Как следует из данных таблицы, асфальтобетон на основе стандартного битума БНД 90/130 соответствует требованиям ГОСТ 9128-2009, однако только при использовании основного минерального материала. Это обусловлено тем, что стандартный битум БНД 90/130 имеет плохую адгезию к кислому минеральному материалу. Асфальтобетон на основе вторичного компаундированного битума без добавления присадки имеет близкие к стандартным показатели, однако не соответствует им в полной мере. Смесь, полученная на основе компаундированного битума и разработанных присадок на основе вторичного сырья, имеет показатели соответствующие требованиям стандарта. К тому же, в отличие от битума БНД 90/130, компаундированный битум с адгезионными присадками обладает заметно лучшей адгезией к кислым образцам минерального материала.

Таким образом, на основе гидролизата соапстока были получены адгезионные присадки, значительно повышающие адгезионные свойства вторичных битумов по отношению к кислому минеральному материалу. Необходимое количество разработанных присадок составляет 0.9–1.1% от массы модифицируемого битума. Показатели водостойкости асфальтобетонов, содержащих в качестве вяжущего вторичные битумы, модифицированные разработанными присадками, превосходят стандартные аналоги.

Работа выполнена по заданию Министерства образования и науки РФ на выполнение НИР “Разработка ресурсосберегающих технологий утилизации отходов производства и потребления”. Код проекта 2006.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пивсаев В.Ю., Кузнецова М.С., Самсонов М.В., Ермаков В.В., Никульшин П.А., Пименов А.А., Пиммерзин А.А., Быков Д.Е. // Нефтехимия. 2013. Т. 53, № 3. С. 185. / Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 3. P. 164.
2. Худякова Т.С., Розенталь Д.А., Машкова И.А., Березников А.В. // Химия и технология топлив и масел. 1987. № 6. С. 35.
3. Гаврилов М.М., Григорьева М.М., Николаева М.А., Пивсаев В.Ю., Красников П.Е., Пименов А.А. // Известия Самарского НЦ РАН. 2013. № 3. С. 1749.
4. Пивсаев В.Ю., Кузнецова М.С., Ермаков В.В., Красников П.Е., Пименов А.А., Быков Д.Е. Пат. РФ № 2215471. Заявка 2012144089 от 16.10.2012 г., опубл. 10.05.2014 г. Бюл. № 13.