

УДК 665.775

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СВОЙСТВА СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КОМПАУНДИРОВАННЫХ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ

© 2018 г. П. Е. Красников<sup>1, \*</sup>, М. М. Гаврилов<sup>1</sup>, К. А. Ефименко<sup>1</sup>, А. Г. Егоров<sup>1</sup>,  
Н. В. Никитченко<sup>1</sup>, П. М. Тюкилина<sup>1</sup>, А. А. Пименов<sup>1</sup>, Х. Х. Ахмадова<sup>2</sup>, Л. Ш. Махмудова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

<sup>2</sup>Грозненский государственный нефтяной технический университет им. акад. М.Д. Миллионщикова, Грозный, Россия

\*E-mail: krasnikovpe@gmail.com

Поступила в редакцию 05.11.2017 г.

Исследовано влияние ультразвука на физико-химические и реологические свойства битумного сырья (гудроны западно-сибирской и тяжелой арланской нефти, тяжелый вакуумный газойль, дистиллятная масляная фракция, затемненная фракция) для производства дорожных битумов компаундированием окисленного продукта с неокисленным сырьем. Показано, что воздействие ультразвука приводит к изменению группового химического состава, снижению кинематической вязкости и плотности компонентов сырья. Оценку однородности полученных компаундированных битумов проводили путем исследования динамической вязкости в условиях многократного ( $с 1.5 с^{-1}$  до  $30 с^{-1}$ ) изменения скорости сдвига на ротационном реометре. Для образца битума, полученного стандартным перемешиванием компонентов, относительное изменение динамической вязкости после воздействия сдвиговой нагрузки составило 58.5%. Образец битума, полученный компаундированием с ультразвуковой обработкой, показал меньшее изменение динамической вязкости – 32.2%, а значит, лучшую устойчивость к сдвиговым нагрузкам в процессе эксплуатации в составе асфальтобетона.

**Ключевые слова:** дорожный битум, ультразвуковая обработка, битумное сырье, гудрон, групповой химический состав, динамическая вязкость.

**DOI:** 10.1134/S0028242118040135

Основной путь регулирования качества готового продукта в производстве дорожных битумов – подготовка сырья, предусматривающая термическую обработку и компаундирование путем перемешивания различных компонентов.

В работах З.И. Сюняева и последователей его школы было показано, что технологические процессы необходимо реализовывать при оптимальных размерах частиц дисперсной фазы, т.е. в критических (активных) состояниях системы [1].

Характеристикой однородности смеси считается степень перемешивания [2], под которой в общем случае понимают взаимное распределение двух или большего количества веществ после совершенного перемешивания всей системы. Для производства битумов с физико-химическими свойствами, соответствующими жестким требованиям современных стандартов, однородность сырья и композиции компаундированного битума является первостепенным фактором, обеспечивающим требуемое качество готового продукта.

Сырье для производства битумов, состоящее из тяжелых остаточных фракций и вакуумных дистиллятов, представляет собой классическую нефтяную дисперсную систему (НДС). Современные представления о нефтяных дисперсных системах, таких как тяжелые нефтяные остатки и нефтяные битумы, были заложены П.А. Ребиндером и получили развитие в работах выдающихся российских ученых: Р.Б. Гуна, Г.И. Фукса, Ф.Г. Унгера, А.С. Колбановской, Д.А. Розенталя, З.И. Сюняева. В работах [1, 3] показано, что в сложных по составу многокомпонентных нефтяных системах происходят коллективные взаимодействия молекул низко- и высокомолекулярных соединений, что приводит к формированию так называемых сложных структурных единиц (ССЕ), являющихся дисперсными частицами системы, способными менять свои размеры под действием внешних воздействий. Этим пользуются для регулирования свойств нефтяных дисперсных систем. Роль внешних воздействий может играть введение в нефтяную систему специальных химических добавок, а также использование ультразвука. Под

**Таблица 1.** Физико-химические свойства гудронов и дистиллятных фракций нефтей до и после проведения ультразвуковой обработки (УЗО)

Показатель	Гудрон АН от 13.02.2017 г.		Гудрон ЗСН от 13.02.2017 г.		ТВГ		ДМФ 420–500°С		ЗФ	
	исход- ный	после УЗО	исход- ный	после УЗО	исход- ный	после УЗО	исход- ный	после УЗО	исход- ный	после УЗО
Температура размягчения по кольцу и шару, °С	45.0	45.0	33.3	34.6	–	–	–	–	19	20
Кинематическая вязкость при 80°С, мм <sup>2</sup> /с	13640	12861	3175	3182	18.9	19.1	20.7	20.9	228.5	204.0
Плотность при 20°С, г/см <sup>3</sup>	1.019	1.006	1.004	0.998	0.948	0.947	0.950	0.950	0.954	0.952
Содержание асфальтенов, мас. %	7.2	7.9	3.6	3.8	0	0	0	0	1.3	1.7

их влиянием происходит антибатное изменение размеров ядра и толщины сольватного слоя ССЕ. Применяя терминологию теории нефтяных дисперсных систем, система должна находиться в активированном состоянии [4].

Активно воздействуя на скорость химических реакций и обеспечивая стимуляцию тепло- и массообменных процессов, ультразвук (УЗ) способствует увеличению производительности различных технологических процессов, снижению их энергоемкости и повышению качества конечной продукции. Основными преимуществами ультразвуковой обработки нефтяных сред считается ее низкая энергоемкость и абсолютная экологическая безопасность [5, 6].

Анализ литературы [7–9] показал, что влияние ультразвуковой обработки на физико-химические свойства нефтяных компонентов и продуктов нефтепереработки неоднозначно. В настоящее время имеются большие пробелы как в понимании механизмов воздействия ультразвуковых полей на сложные многокомпонентные среды, к которым относятся смеси углеводородов, так и эффективности протекающих при этом физико-химических процессов [10].

Цель настоящей работы – исследование влияния УЗ на физико-химические свойства и степень перемешивания (однородность) битумного сырья и композиций компаундированных дорожных битумов различного группового химического состава.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ультразвуковую обработку (УЗО) проводили с помощью генератора Hielscher UIP1000hd (Германия) при мощности колебаний 2.4–2.6 Вт/см<sup>2</sup> с частотой  $20.0 \pm 0.1$  кГц. Озвучивание проб проводили в атмосфере азота в течение 300 с.

Оценку однородности битумов, полученных компаундированием с сырьем, проводили путем исследования динамической вязкости по ГОСТ 33140 на ротационном реометре RheolabQC компании Anton Paar (Австрия), обеспечивающем измерение динамической вязкости при фиксированных скоростях сдвига. Кинематическую вязкость сырьевых компонентов определяли методом капиллярной вискозиметрии по EN 12596. Групповой углеводородный состав исследовали по методу, основанному на принципах жидкостно-адсорбционной хроматографии с градиентным вытеснением для тяжелых нефтяных фракций. Анализ проводился в едином хроматографическом процессе на установке “Градиент-М” конструкции ГУП “Институт нефтехимпереработки” Республики Башкортостан.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве исследуемых образцов были взяты гудроны – остатки западно-сибирской нефти (ЗСН) и тяжелой арланской нефти (АН), тяжелый вакуумный газойль (ТВГ), дистиллятная масляная фракция 420–500°С (ДМФ), затемненная фракция (ЗФ), отбираемая с нижней тарелки концентрационной части вакуумной колонны, и их смеси. Физико-химические свойства гудронов и дистиллятов до и после проведения УЗО представлены в табл. 1.

Полученные результаты не позволяют выявить однозначные зависимости вязкостей и температуры размягчения рассматриваемых нефтепродуктов от воздействия УЗО, однако позволяют предполагать об изменении дисперсной структуры нефтяных компонентов. Снижение кинематической вязкости и плотности после УЗО наибольшее у гудронов и затемненной фракции, в групповом химическом составе которых присутствуют асфальтены.

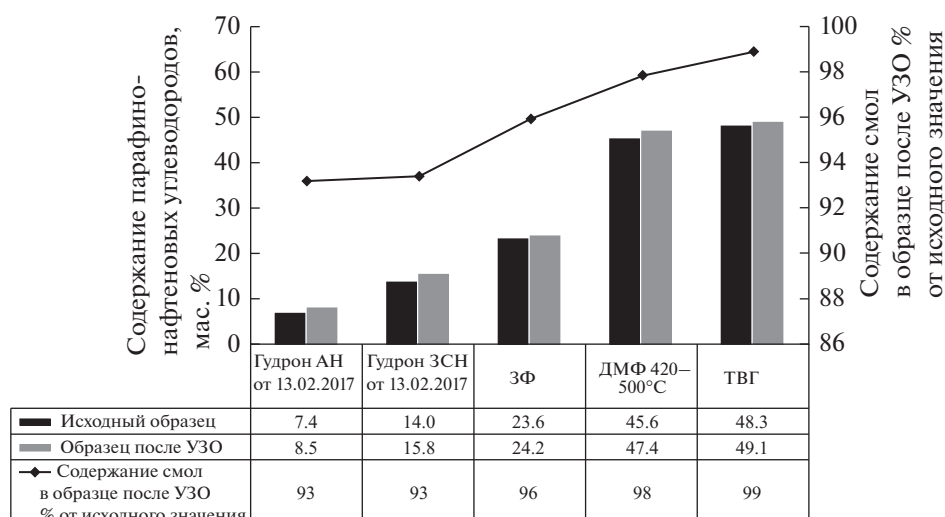


Рис. 1. Изменение группового химического состава нефтяных остатков и дистиллятных фракций по воздействию УЗО.

УЗО приводит к изменению группового химического состава нефтяных остатков и дистиллятных фракций (рис. 1). Наиболее заметно увеличение содержания парафино-нафтеновых углеводородов, как в гудронах, так и в дистиллятных фракциях (ДМФ, ТВГ, ЗФ), при этом содержание смол снижается во всех рассматриваемых образцах. На рис. 1 снижение содержания смол под воздействием УЗО представлено в процентах от содержания смол в исходных образцах.

Вероятно, под действием УЗ происходит частичное разрушение смол и асфальтенов. Парафино-нафтеновые соединения же, образуются при активной деградации смол под действием кавитационных процессов, возбуждаемых УЗ. Незначительное увеличение содержания асфальтенов в компонентах (табл. 1) также объясняется перераспределением групп соединений за счет деградации смол. Наиболее заметно уменьшение содержания смол под действием УЗО наблюдается в высокосмолистых компонентах – гудронах (93% от исходного значения).

Для анализа эффективности диспергирования битумной массы ультразвуком, битумную основу, полученную окислением смесового сырья гудрон АН : гудрон ЗН : ТВГ в соотношении 40 : 40 : 20, компаундировали с исходным смесовым сырьем до получения образцов дорожных битумов марки БНД 70/100. Первую пробу смеси битумной основы с сырьем компаундировали в течение 30 мин с помощью перемешивающего устройства с лопастной мешалкой при температуре 130°C и скоростью вращения 60 мин<sup>-1</sup>. Вторую пробу перемешивали сначала в течение 25 мин при температуре 110°C и скорости вращения 60 мин<sup>-1</sup>, затем отключили внешний нагрев и проводили УЗО в

течение 5 мин. При этом температура смеси без внешнего нагрева во время УЗО повысилась с 110 до 160°C.

Результаты исследования полученных образцов компаундированных битумов представлены в табл. 2.

Результаты показывают, что образец битума № 2, полученный компаундированием с УЗО, имеет расширенный интервал работоспособности (сумма значений температур размягчения и температуры хрупкости больше), более высокую температуру вспышки и лучшие показатели после старения по сравнению с битумом, полученным смешением окисленной основы с сырьем только с помощью мешалки. УЗО приводит к повышению пенетрации битума. При одинаковой температуре размягчения образец № 2 является более мягким (глубина проникания иглы при 25°C на 5 единиц больше). Усилие при растяжении при 25°C у образца несколько выше по сравнению с образцом № 1, что говорит о хорошей когезии и может прогнозировать лучшую сдвиговую устойчивость вяжущего.

Об изменении коллоидной структуры битума с выраженной “золь-структуры” на более оптимальную для дорожных битумов “золь-гель” свидетельствует смещение индекса пенетрации к нулю (–0.6 против –0.8 в стандартном образце битума).

Для анализа эффективности перемешивания битумной основы с сырьем при воздействии УЗО проведены исследования изменения динамической вязкости компаундированных битумов в условиях многократного (с 1.5 с<sup>-1</sup> до 30 с<sup>-1</sup>) изменения скорости сдвига. По разности значений динамической вязкости, измеренных при началь-

**Таблица 2.** Результаты исследования образцов битумов, полученных компаундированием с УЗО и в стандартном режиме

Наименование показателей	Нормы по ГОСТ 33133 БНД 70/100	Образец № 1 БНД 70/100 без УЗО	Образец № 2 БНД 70/100 с УЗО
Глубина проникания иглы, при 25°C, 0.1 мм	71–100	73	78
Температура размягчения по кольцу и шару, °C	Не ниже 47	48	48
Растяжимость при 0°C, см	Не менее 3.7	3.8	3.8
Температура хрупкости, °C	Не выше –18	–21	–24
Температура вспышки, °C	Не ниже 230	279	292
Изменение массы после старения, %	Не более 0.6	0.4	0.1
Изменение температуры размягчения после старения, °C	Не более 7	6	5
Динамическая вязкость, условие 1 (при 1.5 с <sup>-1</sup> и температуре 60 °C), Па с	Для набора стат. данных	289	178
Растяжимость при 25°C, см	Не менее 60	Более 100	более 100
Максимальное усилие при растяжении при 25°C, Н	Для набора стат. данных	0.887	0.905
Максимальное усилие при растяжении, при 0°C, Н	Для набора стат. данных	115	112
Температура хрупкости после старения, °C	Не выше –15	–20	–24
Глубина проникания иглы, при 0°C, 0.1 мм	Не менее 21	22	25
Растворимость, %	Не менее 99.0	99.9	99.9
Содержание твердых парафинов, %	Не более 3.0	1.5	1.7
Индекс пенетрации	От –1.0 до +1.0	–0.8	–0.6

ной скорости сдвига (1.5 с<sup>-1</sup>) до и после многократного повышения скорости сдвига, оценивали устойчивость образцов битумов к воздействию сдвиговых нагрузок. Расчет изменения динамической вязкости после воздействия сдвиговой нагрузки вычисляли по формуле:

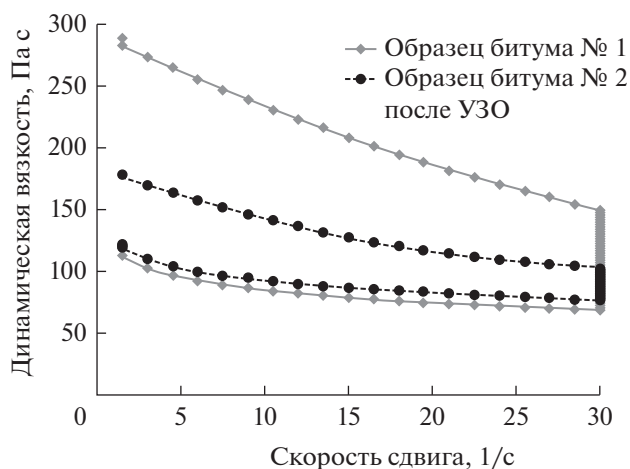
$$m = \frac{n_1 - n_2}{n_1} \times 100\%, \quad (1)$$

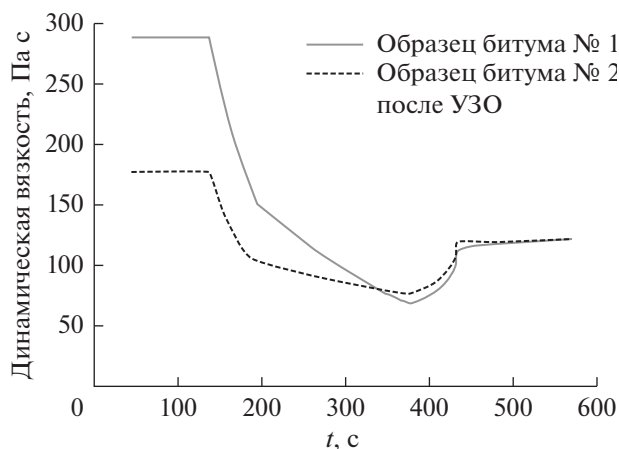
где  $m$  – процентное изменение динамической вязкости после воздействия сдвиговой нагрузки, %;  $\eta_1$  – динамическая вязкость до повышения скорости сдвига при 1.5 с<sup>-1</sup>, Па с;  $\eta_2$  – динамическая вязкость после повышения скорости сдвига до 30 с<sup>-1</sup> и его снижения до 1.5 с<sup>-1</sup>, Па с.

На рис. 2 представлены две кривые изменения динамической вязкости образцов битумов в результате сдвигового воздействия, полученных компаундированием с УЗО и в стандартных условиях.

У образца № 2, полученного компаундированием с УЗО, динамическая вязкость при повышении скорости сдвига с 1.5 с<sup>-1</sup> до 30 с<sup>-1</sup> снизилась со 178 Па с до 100 Па с, однако возврат к начальной скорости сдвига привел в восстановлению вязкости до 120 Па с. Изменение динамической

вязкости после воздействия сдвиговой нагрузки, рассчитанное по формуле 1, составило 32.2%. Образец № 1, полученный компаундированием без УЗО, имеет более высокую исходную динамическую вязкость (278 Па с), однако показывает худшую устойчивость к воздействию сдвиговых нагрузок. Изменение динамической вязкости

**Рис. 2.** Изменение динамической вязкости битумов в результате сдвигового воздействия, полученных компаундированием с УЗО и в стандартных условиях.



**Рис. 3.** Изменение динамической вязкости при 60 °С образцов компаундированных битумов во времени.

после воздействия сдвиговой нагрузки у образца № 1 – 58.5%.

Изменение динамической вязкости исследуемых образцов во времени представлено на рис. 3.

В образце № 2, полученном компаундированием с УЗО, наблюдается меньшее снижение динамической вязкости при воздействии на него напряжения сдвига в течение 600 с.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования не позволяют выявить однозначные зависимости физико-химических свойств битумного сырья от воздействия ультразвука, однако показывают на изменение дисперсной структуры рассматриваемых нефтяных компонентов. В углеводородном составе гудронов и дистиллятных фракций после воздействия ультразвуковой обработки общей тенденцией выявлено повышение содержания парафино-нафтеновых углеводородов на фоне снижения содержания смол.

Установлена эффективность ультразвуковой обработки битумного сырья с окисленным битумом на стадии компаундирования. Применение ультразвуковой обработки смеси окисленного битума с сырьем позволяет улучшить реологические свойства получаемого компаундированного битума, повысить его однородность, устойчи-

вость к сдвиговым нагрузкам, снизить энергозатраты на нагрев сырья и перемешивание компаундированных битумов. Разрабатываемая технология позволит сократить ряд издержек как экономического, так и технологического характера по сравнению с существующей технологией получения компаундированных дорожных битумов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках соглашения 14.577.21.0209, уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57716X0209.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сюняев З.И. Нефтяные дисперсные системы / Сюняев З.И., Сюняев Р.З., Сафиева Р.З. М.: Химия, 1990. 226 с.
2. Стренк Ф. Перемешивание и аппараты с мешалками. Польша. 1971. Пер. с польск. под ред. Щупляка И.А. Л.: Химия, 1975. 383 с.
3. Унгер Ф.Г. Фундаментальные аспекты химии нефти. Новосибирск: Наука. СО РАН, 1995. 192 с.
4. Евдокимова Н.Г. Автореф. дис. ... д-ра тех. наук. РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. М., 2015. 32 с.
5. Муллакаев М.С. Автореф. дис. ... д-ра. тех. наук. Моск. гос. ун-т инженер. экологии. М., 2012. 34 с.
6. Субботин И.В. // Интернет-журнал "Наукоедение". 2012 № 4 (13) [Электронный ресурс]. М. 2012. Идент. номер ФГУП НТЦ "Информрегистр" 0421100136008. Режим доступа: <http://naukovedenie.ru/PDF/27tvn412.pdf>, свободный. Загл. с экрана.
7. Царюк, Т.Я., Сакевич В.Н., Стригуцкий В.Л., Филюшина И.П. // Вестник Витебского ГТУ. Вып. 28. С. 140.
8. Морцилов М.В., Нигметзянов Р.И., Приходько В.М. Обеспечение качества битума путем применения автоматического регулирования вязкости при его ультразвуковой обработке на АБЗ / Материалы 10-й Юбилейной Международной научно-практической конференции. Киев. 2010. С.100.
9. Теляшев И.Р., Давлетишин Л.Р., Везирев Р.Р. Исследование превращений нефтяных остатков при ультразвуковой обработке. Сб. Материалы 47-й НТК студентов, аспирантов и молодых ученых. Уфимский гос. нефтяной техн. Ун-т. Уфа, 1996. Т. 1. С. 156.
10. Бахтин Б.И., Десятов А.В., Корба О.И. // Мир нефтепродуктов. 2009. № 6. С. 14.