

Министерство образования и науки России
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

А.И. Абдуллин, Е.А. Емельянычева,
Т.Ф. Ганиева, М.Р. Идрисов

БИТУМНЫЕ ВЯЖУЩИЕ

Учебное пособие

Казань
Издательство КНИТУ
2012

УДК 625.7.06

Абдуллин А.И.

Битумные вяжущие : учебное пособие / А.И. Абдуллин [и др.]; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2012. – 100 с.

ISBN 978-5-7882-1343-9

Излагается обобщенный материал о составе, строении, основных свойствах битумных вяжущих материалов. Рассматриваются основы модификации битумных вяжущих различными добавками. Даны представления о промышленных способах производства битумов и модифицированных битумных вяжущих, методах исследования их свойств и контроля качества. Приведены основные направления использования битумных вяжущих материалов.

Предназначено для использования в процессе подготовки специалистов, бакалавров, магистров профильных специальностей, аспирантов, выполняющих научно-исследовательские работы в данной области, а также для специалистов, занимающихся разработкой технологических решений по производству модифицированной битумной продукции.

Подготовлено на кафедре «Химическая технология переработки нефти и газа».

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

Рецензенты: вед. науч. сотр. ИОФХ им. А.Е. Арбузова,
д-р хим. наук *Л.М. Петрова*
зав. лаб. «Испытания нефти и нефтепродуктов»
ОАО «ВНИИУС» канд. хим. наук
Р.Ш. Нигматуллина

ISBN 978-5-7882-1343-9

© Абдуллин А.И., Емельянычева Е.А.,
Ганиева Т.Ф., Идрисов М.Р., 2012

© Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2012

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. Состав, строение и основные свойства битумов....	7
1.1. Битум. Общие представления.....	7
1.2. Групповой и химический состав битумов.....	8
1.3. Битум как специфическая нефтяная дисперсная система. Коллоидно-химические свойства битумов.....	14
1.4. Физико-химические свойства битумов.....	18
1.5. Реологические свойства битумов.....	24
1.6. Адгезионно-когезионные свойства битумов и битумных вяжущих.....	27
1.7. Поверхностное натяжение и явления смачивания для битумов.....	29
1.8. Прочие свойства битумов.....	30
1.9. Взаимосвязь физико-химических показателей битума с его составом и структурой	35
ГЛАВА 2. Основы модификации битумов. Модифици- рованные битумные вяжущие и материалы на их основе.....	38
2.1. Влияние полимеров на битумы и основы модификации битумов полимерами.....	40
2.2. Битум-полимерные вяжущие материалы.....	44
2.3. Модификаторы битумов: виды и свойства.....	48
2.4. Адгезионные добавки к битумам.....	51
2.5. Разработка битумных вяжущих материалов требуемого качества.....	55
ГЛАВА 3. Производство нефтяных битумов и битумных вяжущих	58
3.1. Качество битумов в зависимости от химического состава и исходного сырья.....	58
3.2. Получение нефтяных битумов.....	60
3.3. Производство битум-полимерных вяжущих.....	71

ГЛАВА 4. Области применения битумов и битумных вяжущих.....	77
ГЛАВА 5. Методы оценки качества и изучения свойств битумов, битумных вяжущих и битумных материалов	83
5.1. Стандартные методы оценки качества битумов и битумных вяжущих материалов.....	83
5.2. Инструментальные методы изучения свойств битумов и битумных вяжущих материалов.....	87
Список литературы.....	93

ВВЕДЕНИЕ

Нефтяной битум впервые был получен в 1898 г. из нефтяных остатков путем окисления их воздухом при высоких температурах (порядка 300—320° С).

Нефтяные битумы относятся к одним из самых многотоннажных видов нефтепродуктов в России и за рубежом. Они широко применяются в дорожном строительстве, при ремонте дорог, аэродромов, в дорожном и промышленном строительстве (для изготовления кровельных материалов, для изоляции трубопроводов от грунтовой коррозии и для приготовления лакокрасочных материалов).

Основным потребителем нефтяных битумов является дорожное строительство, в настоящее время до 90% производимого во всем мире объема товарных битумов потребляется дорожной отраслью.

Доля дорожных покрытий с применением битума в России составляет 93÷95% от всех усовершенствованных покрытий.

В нашей стране исторически сложилось, что нефтеперерабатывающая промышленность в основном заинтересована в углублении процесса переработки и максимального отбора светлых фракций, однако полностью отсутствует база нефтепереработки, которая целенаправленно занималась бы производством высококачественных дорожных битумов.

Дорожные битумы, выпускаемые отечественными нефтеперерабатывающими предприятиями, принципиально отличаются по своему качеству от битумов, производимых за рубежом, где в качестве исходного сырья используются нефти только определенного группового химического состава и где практически отсутствует твердый парафин.

Для производства дорожных битумов созданы специальные нефтебитумные заводы, поставку сырья для которых обеспечивают водным путем из Венесуэлы и Ливии.

Качество нефтяных битумов служит определяющим фактором в обеспечении долговечности дорожных покрытий. На сегодняшний день до 70 % выпускаемых в России и странах СНГ битумов не соответствуют по ассортименту и качеству требованиям современного рынка, и в первую очередь это касается битумов дорожного, строительного и специального назначений. В результате срок службы дорог

в России составляет в среднем 6–7 лет, в то время как в развитых зарубежных странах этот показатель достигает 10–15 лет.

Указанная проблема вызывает необходимость поиска новых материалов для получения битумных вяжущих заданного качества. Поэтому все большее распространение в последнее время получают модифицированные битумные вяжущие, позволяющие расширить температурный интервал работоспособности за счет повышения теплостойкости и морозостойкости, обеспечить надежность и долговечность сооружений.

Постоянный интерес в повышении качества как самих товарных битумов, так и в расширении перечня материалов, используемых в композитах на основе битума, объясняется широким спектром их практического применения.

ГЛАВА 1

СОСТАВ, СТРОЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА БИТУМОВ

1.1. Битум. Общие представления

Битумы благодаря ряду ценных свойств нашли широкое применение в различных областях народного хозяйства в качестве связующего, водонепроницаемого, тепло- и звукоизолирующего материала в различных битумных композиционных материалах [1,2].

Битумы (от лат. bitumen – горная смола) – твердые или смолообразные, водонерастворимые (преимущественно черного цвета) вещества, состоящие из смеси высокомолекулярных углеводородов метанового C_nH_{2n+2} , нафтенового C_nH_{2n} и ароматического рядов и их кислородных, сернистых и азотных производных.

Различают природные и искусственные нефтяные битумы. Применение находят как одни, так и другие [3,4], однако наибольшее распространение приобрели нефтяные окисленные битумы [5].

Природные битумы – это вязкие жидкости или твердообразные вещества, получившиеся в результате естественного процесса окислительной полимеризации нефти.

Природные битумы в чистом виде встречается редко. Чаще встречаются пропитанные битумом горные породы (известняки, доломиты, песчаники, грунты). Залежи природных битумов разрабатывают открытыми (карьерными) и подземными (шахтными, скважинными) методами. Извлечение битума из пород выполняется тремя способами[6]:

- водой с добавлением поверхностно-активных веществ;
- экстракцией органическими растворителями;
- тепловым воздействием.

Скважинные методы добычи осуществляются с применением паротеплового воздействия, внутрипластового горения или других источников воздействия на пласт: вибрационных, акустических, электромагнитных [7].

Природные битумы и битуминозные породы относятся к категории комплексного сырья. Наличие в природных битумах реакционноспособных кислородсодержащих групп предопределяет их более высокую силу сцепления с породой (адгезионные свойства) по срав-

нению с искусственными композициями на основе продуктов нефтепереработки [8].

Ученые рассматривают два варианта использования природных битумов:

1. Комплексное сырье для строительства дорог получают без отделения углеводородной составляющей от породы.

2. Разделение органической (продукция химической промышленности) и минеральной (строительные материалы) составляющих битуминозных пород.

Нефтяные (искусственные) битумы получают путем переработки нефти. По консистенции (при температуре 18 °С) битумы могут быть: твердыми – обладают упругими, а иногда хрупкими свойствами; вязкими – обладают вязкопластичными свойствами; жидкими – обладают легкотекучими свойствами [9].

Для современного производства нефтяных битумов наиболее характерными являются следующие способы получения битумов:

1. Концентрирование нефтяных остатков путем перегонки их в вакууме в присутствии водяного пара или инертного газа.

2. Окисление кислородом воздуха различных нефтяных остатков (мазутов, гудронов, полугудронов, асфальтов деасфальтизации гудрона, экстрактов селективной очистки масел, крекинг–остатков или их смесей).

3. Компаундирование различных нефтяных остатков с дистиллятами, с окисленными или остаточными битумами [6,7,10].

В зависимости от способа производства получаемые битумы подразделяются на три основные группы [7]:

1. Остаточные битумы.

2. Окисленные битумы.

3. Компаундированные битумы.

1.2. Групповой и химический состав битумов

Битумы – это твердые, полутвердые или жидкие водонерастворимые материалы, представляющие собой чрезвычайно сложную смесь углеводородов нефти и их гетеропроизводных, содержащих кислород, азот, серу и металлы (ванадий, железо, никель, натрий и др.)

Средняя молекулярная масса битумов равна $600 \div 1000$ а.е.м., что соответствует углеводородам, содержащим от 40 до 70 атомов углерода. Битумы содержат до $80 \div 85$ % углерода, $8,0 \div 11,5$ % водорода, $0,2 \div 4$ % кислорода, $0,5 \div 7,0$ % серы и $0,2 \div 0,5$ % азота. Основная масса азота включена в соединения порфиринового ряда. Сера входит в состав циклических структур типа тиофена. Максимальное содержание азота и серы наблюдается в асфальтеновой фракции, а кислорода – в смолах. Максимальное содержание гетероатомов в асфальтенах и смолах достигает 10 % и более [8].

Химический состав, в общем, достаточно стабильный для различных битумов, не дает возможности судить об их свойствах. Битумы принято характеризовать по количественному содержанию в них определенных групп химических соединений. Основные группы соединений различаются по молекулярной массе и растворимости в селективных растворителях.

По методу Маркуссона битумы разделяют на масла, смолы, асфальтены, асфальтогеновые кислоты и их ангидриды. Часто разделяют битум на асфальтены и мальтены, представляющие собой сумму масел и смол [11–13]. Эти соединения находятся в генетической связи друг с другом. Масла в результате процессов окислительной конденсации, радикальной циклизации и окислительного дегидрирования могут превращаться в смолы, а затем в асфальтены.

Асфальтены являются высокомолекулярными компонентами битума. В качестве звеньев в их молекулы входят шестичленные ароматические и нафтеновые кольца, шестичленные гетероциклы с парафиновыми цепями различной степени разветвленности [14]. Молекулярная масса асфальтенов колеблется в пределах $1700 \div 7500$ а.е.м. Элементарный состав (в вес. %): углерода – $80 \div 84$; водорода – $7,5 \div 8,3$; серы – $4,6 \div 8,3$; кислорода – до 6; азота – $0,4 \div 1$. Содержание гетероатомов в асфальтенах выше, чем в маслах и смолах, выделенных из того же битума [11, 15].

Смолы отличаются от асфальтенов меньшей степенью конденсированности, меньшей молекулярной массой и большим содержанием водорода. Основными структурными единицами молекул смол являются конденсированные циклические системы, содержащие ароматические, циклопарафиновые, гетероциклические кольца, которые соединены между собой сравнительно короткими алифатическими мостиками. В их состав входят кроме углерода ($79 \div 87$ %), водорода

(8,5÷9,5%), кислорода (1÷10%), серы (до 2 %), многие другие элементы, включая металлы (Fe, Ni, V, Cr, Mg, Co и др.) [16, 17]. Углеродный скелет молекул смол – полициклическая система, состоящая преимущественно из конденсированных ароматических колец с алифатическими боковыми цепями. Число углеродных атомов в соединениях, составляющих смолы, доходит до 80÷100. По сравнению с асфальтенами смолы имеют большое число и длину боковых алифатических цепей [18].

Масляная часть битумов представлена углеводородами смежного строения, включающими парафиновые, нафтеновые и ароматические фрагменты, сочетающиеся в различных соотношениях [19, 20].

Асфальтовые кислоты и их ангидриды – вещества коричневого цвета смолистой консистенции с плотностью (ρ_4^{20}) – более 1. Они относятся к группе полинафтеновых кислот и могут быть не только вязкими, но и твердыми. Асфальтогеновые кислоты являются поверхностно–активной частью битума и способствуют повышению сцепления его с поверхностью минеральных заполнителей. Содержание их в нефтяных битумах составляет около 1 % [21].

Групповой состав битума не является стабильным. Под влиянием различных факторов групповой состав может претерпевать существенные изменения за счет частичного превращения масел в смолы, а смол в асфальтены. Такого рода изменения происходят, в частности, при нагреве битума во время приготовления асфальтобетонной смеси, а также в результате воздействия на битум атмосферных факторов. Эти изменения, отражаются на основных физических свойствах битума [22].

Соотношения между основными группами, входящими в состав битума, определяют его важнейшие свойства: вязкость, восприимчивость к изменению температуры, хрупкость и эластичность. Но все же не всегда групповой состав дает хорошее представление о свойствах битума. Объясняется это двумя причинами: во–первых до сих пор не установлена с достаточной четкостью связь между структурно–механическими свойствами битума и его групповым составом; во–вторых, и это, пожалуй, самое важное, выделяемые из битума тем или иным способом соединения и искусственно объединяемые в одну из трех основных групп (асфальтены, смолы, масла) не всегда имеют одинаковые свойства. Свойства каждого из этих компонентов могут быть различны для различных битумов в зависимости от свойств исходной