

УДК 547.592.665.77

E. A. АУБАКИРОВ

## ПРОИЗВОДСТВО БИТУМОВ ИЗ УГОЛЬНОГО СЫРЬЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРОЙ

В данной работе представлены пути получения дорожного нефтяного битума из шлама «угольной нефти» месторождения «Каражыра». Для улучшения качества полученного битума был проведен модифицирование элементарной серой. Процессы модификации элементарной серой позволяют получить вязкий дорожный нефтяной битум высокого качества.

Целенаправленное исследование закономерности процесса взаимодействия элементной серы с тяжелыми нефтяными остатками актуально и представляет практический интерес с точки зрения разработки технологии получения серобитумных вязущих (СБВ).

Дорожные покрытие на основе серобитумных композиций имеет более высокие механические показатели и долговечность по сравнению с традиционными вяжущими. В последние годы наблюдается значительное повышение интереса к серобитумным материалам, вызванное необходимостью более рационального использования соединений серы, ресурсы которой в нефтепереработке существенны [1].

Сера обладает высокой растворимостью в битуме, особенно в его ароматической составляющей. При температурах 120–150°C элементная сера растворяется в дорожных окисленных битумах в количестве не менее 20 масс.% В случае добавления серы к битуму в количестве до 20 масс.% в смеси происходят химические реакции, тип которых зависит от конечной температуры нагревания данной смеси. В зависимости от соотношения серы и битума, продолжительности и конечной температуры нагревания смеси могут протекать конкурентные реакции с проникновением серы в молекулы битума и реакция дегидрирования с выделением сероводорода.

До температуры 140°C молекулы элементной серы образуют полисульфиды, в которых растворяется элементная не прореагировавшая сера. Указанные соединения серы наряду с асфальтенами выполняют роль структурирующего агента, образуя своеобразный сетчатый каркас, в котором асфальтены, парафины и сера выступают в качестве дисперсной фазы, а молекулы смол и масел (мальтенов) – в качестве дисперсионной среды.

Химическая и термическая стабильность таких структур существенно отличается от аналогичных структур не модифицированных традиционных нефтяных битумов. При нагревании серобитумных композиций выше 140°C в битуме возможно протекание реакций дегидрирования насыщенных компонентов битумов, глубина которых зависит от конечной температуры реакционной смеси, а также переход линейных полисульфидов в устойчивые циклические сульфиды со структурой тиофенового типа. С повышением температуры высокореакционные асфальтены и смолы, а также нафтоароматические соединения могут реагировать с серой с образованием связи C-S [2].

Известно [3] что при температуре, равной примерно 240°C реакция взаимодействия серы с нафто-ароматическими соединениями битумов приводит к образованию асфальтенов, играющих определяющую роль в образовании сложной структурной коллоидной единицы битума. Таким образом, элементная сера может оказывать существенное влияние на эксплуатационные характеристики дорожных битумов, являясь химическим сореагентом и наполнителем. Выяснение этого вопроса и явилось целью настоящего исследования.

Сырьем для исследования явились элементная сера и битум марки БНД<sub>130/200</sub> полученный из шлама угля Каражыринского месторождения [4]. Физико-механические показатели и длительность эксплуатации дорожных покрытий, полученных на основе смеси осерненные битума, лучше, чем у битумов, полученных из традиционного сырья. Для приготовления смеси сера-битумной композиции использовано 5 г битума марки БНД<sub>130/200</sub> который нагревали в металлическом тигле до 120°C, затем интенсивно перемешивая в течение 30 минут, добавили к битумной массе соответствующее количество элементной серы.

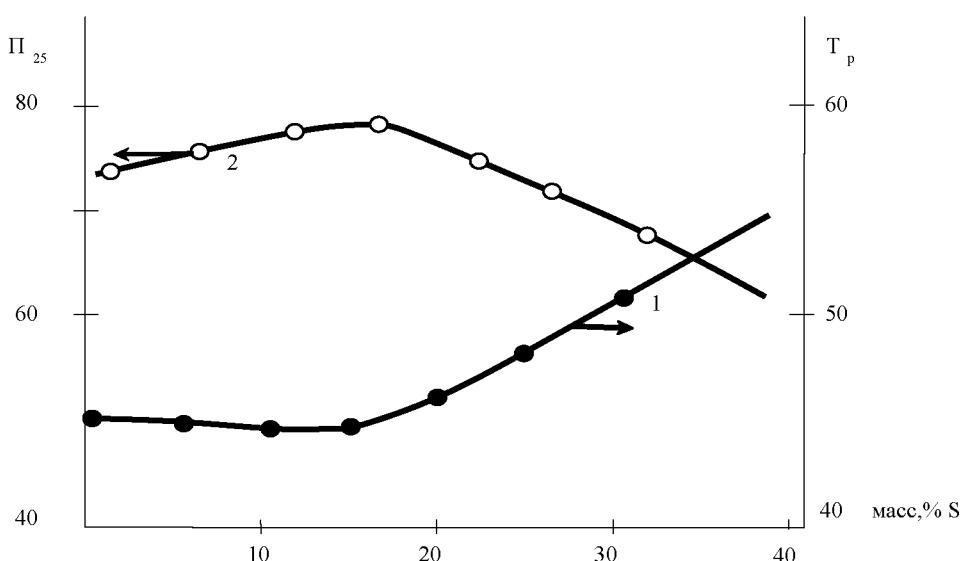


Рис. 1. Зависимость температуры размягчения ( $T_p$ ) и значения пенетрации ( $\Pi_{25}, 0,1 \text{ мм}$ ) от количества серы:  
1-кривая зависимости температуры размягчения ( $T_p$ ); 2-кривая зависимости  
значения пенетрации ( $\Pi_{25}, 0,1 \text{ мм}$ )

Зависимость пенетрации и температуры размягчения полученных смесей сера-битум композиции от количества добавленной серы представлена на рисунке 1.

Как видно из рисунка, при добавлении серы в количестве 5-15 масс. % температура размягчения понижается, показатель пенетрации повышается, это означает, что битум переходит в более мягкое состояние по сравнению с исходным состоянием. А при добавлении 20-30 масс.% серы показатель пенетрации снижается, температура размягчения повышается, то есть из-за увеличения количества структурообразующих компонентов битум переходит в более вязкое состояние. Физико-механические показатели осерненного битума представлены в таблице 1.

Физико-механические показатели полученного битума полностью соответствуют требованиям стандарта, поэтому его можно сравнить с

вязким дорожным нефтяным битумом марки БНД<sub>60/90</sub>. Индекс пенетрации полученного битума составляет -1,1, поэтому он может быть отнесен к II типу битумов, реологическое состояние которых характерно структуре золь-геля. Интервал растяжимости битума – узкий (78-77,7°C), что соответствует средней способности сопротивления деформационным и температурным отклонениям. Был определен химический групповой состав битума (табл.2).

Как видно из представленных в таблице данных, в составе битума общее содержание смол составляет 52,09 % масс., углеводородов 21,99 масс.%, асфальтена 24,99 масс. %, карбена и карбоида – 0,95 масс. %. По сравнению с жидкими дорожными битумом марки МГ<sub>70/130</sub> в полученном битуме содержание углеводородов уменьшилось с 62,64 до 21,99 масс. %. Снижение количества парафино-нафтеновых углеводородов (4,07 масс. %)

Т а б л и ц а 1. Физико- механические показатели осерненного битума

Показатели	Битум «угольной нефти»	Битум марки БНД <sub>60/90</sub>	Методы испытания
Пенетрация при 25°C, 0,1мм	64	60-90	ГОСТ 11501
Температура размягчения по К и Ш, °C	44	47-51	ГОСТ 11506
Температура хрупкости (по Фраасу), °C	-30	-18	ГОСТ 11507
Индекс пенетрации	-1,1	ГОСТ 22245	
Интервал пластичности	77,7~78°C		

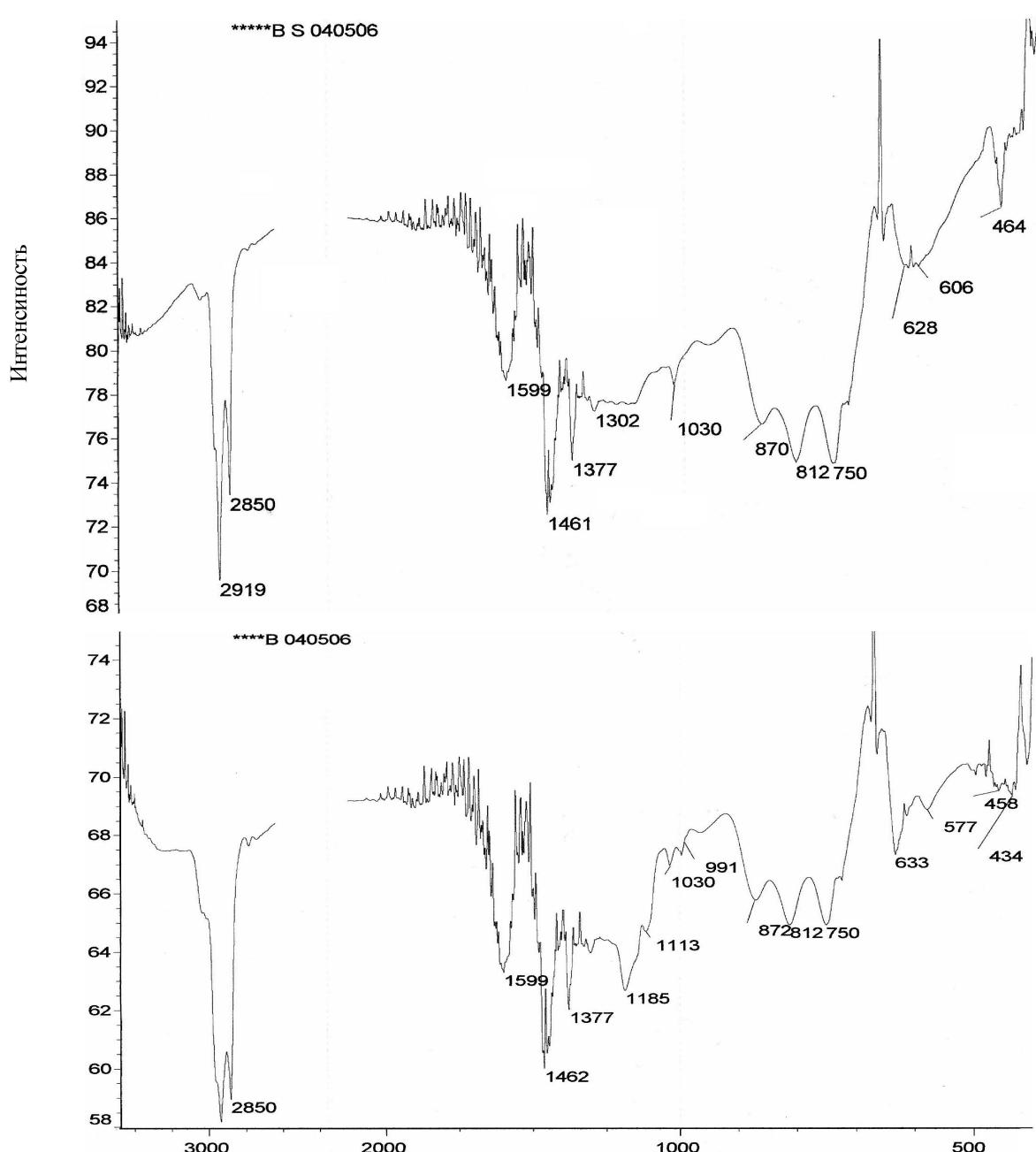
Т а б л и ц а 2. Элементный и групповой состав битума марки БНД<sub>60/90</sub>

Фракция	Состав		Рефракционный коэффициент
	г	масс. %	
Элементный состав битума	5,0	100	
C		59,23	
H		6,78	
S		33,15	
N		0,84	
<b>Углеводороды:</b>	2,104	21,99	
Парафино-нафтеновые углеводороды	0,3720	4,07	< 1,49
Моноциклоароматические			
Углеводороды	1,024	4,31	1,49-1,53
Конденсированные			
бициклоароматические углеводороды	0,5050	5,12	1,53-1,59
Конденсированные полициклоароматические			
углеводороды	0,2030	8,49	> 1,59
<b>Смолы:</b>	1,6500	52,09	
Петролейно-бензольные смолы	0,7660	15,47	
Бензольные смолы	0,6760	15,21	
Спирто-бензольные смолы	0,2080	21,36	
<b>Асфальтен</b>	1,1500	24,99	
Карбен, карбонд, мех примесь	0,096	0,93	
<b>ИТОГО:</b>	5,0	100	

в составе вязкого дорожного битума марки БНД<sub>60/90</sub> по сравнению с содержанием этих углеводородов в химическом составе битумов марки МГ<sub>70/130</sub> и БНД<sub>130/200</sub> (29,33 масс. % и 7,8 масс. % соответственно) можно объяснить образованием сульфидов в результате взаимодействия элементной серы с насыщенными ароматическими и цепными углеводородами. Кроме того, содержание моноциклических, бициклических и конденсированных ароматических углеводородов (4,31; 5,12; 8,49 масс. % соответственно) в вязком дорожном нефтяном битуме марки БНД<sub>60/90</sub> ниже, чем в составе вязкого дорожного нефтяного битума марки БНД<sub>130/200</sub>. В последнем содержание моноциклических углеводородов составляет 8,2 % масс., бициклических 9,4 масс. % и конденсированных ароматических углеводородов 13,1 масс. %. Это можно объяснить взаимодействием элементной серы с ароматическими кольцами перечисленных углеводородов. Правильность такого заключения подтверждают результаты рентгенофазового анализа, согласно которым установлено образование соединений: C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (2-метил-6-нафтил сульфокислота) с d = 3,66<sub>x</sub>; d = 4,53<sub>7</sub>; d = 4,25<sub>7</sub>; d = 3,06<sub>3</sub> и OHС<sub>10</sub>H<sub>6</sub>SO<sub>3</sub>H (2-нафтанол 6-сульфокислота) с d = 4,55<sub>x</sub>; d = 3,09<sub>5</sub>; 3,67<sub>4</sub>; d = 4,25<sub>7</sub>; d = 3,06<sub>3</sub>. Присутствие этих ароматических сульфосоединений в осерненном биту-

ме подтверждают и результаты ИК -спектрального исследования: обнаружены полосы поглощения в области 1100-1300 см<sup>-1</sup>, характерные для тиокарбонильной группы С=S и в области 3000 см<sup>-1</sup> отвечающие колебаниям групп ОН (рис.3). А появление полос поглощения в области 464 см<sup>-1</sup>, характерных для валентных колебаний связи S-S, свидетельствует о возможности перехода серы в цепные полисульфиды. Такие циклические полисульфиды, как и асфальтены в битумах, являются структурообразующими агентами. Благодаря образованию арилсульфидов, алкилсульфидов, арилсульфокислот и полисульфидов увеличилось содержание смол в составе вязкого дорожного нефтяного битума марки БНД<sub>60/90</sub> по сравнению с вязким дорожным нефтяным битумом марки БНД<sub>130/200</sub> от 38,0 масс. % до 52,09 масс. %, а содержание асфальтенов повысилось от 22,3 масс. % до 24,99 масс. %.

Увеличение содержания легких и средних ароматических углеводородов объясняется взаимодействием кластеров серы, обладающих псевдоароматическим характером и ароматическим кольцом углеводородов с образованием межмолекулярных связей. Таким образом, кластеры серы, попадая в дисперсную систему, влияют на регулярность ее строения приводя к положительным явлениям междискового смазывания асфальтенных агрегатов, в результате чего увеличивается пластичность и эластичность композиций.



(1)-ИК –спектр осерненного битума; (2)- ИК –спектр вязкого дорожного нефтяного битума марки БНД<sub>130/200</sub>

Рис. 2. ИК-спектры осерненного битума и вязкого дорожного нефтяного битума марки БНД<sub>130/200</sub>

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Воронков М.Г., Вязанкин Н.С., Дерягина Э.Н. Реакции серы с органическими веществами. Новосибирск, 1979. 368 с.
2. Васильева И.И., Казина Н.Г. Влияние серы на свойства нефтяных битумов. Москва, 1976. 348 с.
3. Караполова Е.Н. Химия сульфидов нефти. Москва, 1970. 204 с.
4. Қайырбеков Ж.Қ., Әубәкіров Е.А., Жубанов Қ.А., Смагулова Н.Т. Қөмірлі мұнай шламынан тотыктыру арқылы битум алу // Қазақстан химия журналы. 2004. №2(3). 65-70 бб.

#### Резюме

Берілген жұмыста БНД<sub>130/200</sub> маркалы битумның сапасын арттыру максатында элементті құқыртпен түрлендіру процесі жүргізілген. Элементті құқыртпен түрлендіру процесі нәтижесінде жоғары сапалы тұтқыр жол мұнай битумы алынды.

НИИ новых химических  
технологий и материалов  
при КазНУ им. Аль-Фараби,  
г. Алматы

Поступила 17.09.2007г.