

УДК 544.03

Влияние механически активированных добавок на термическое разложение битума*

С. Г. МАМЫЛОВ¹, А. И. ДОНЧУК², В. Г. СУРКОВ³, О. И. ЛОМОВСКИЙ¹¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: mamyllov@solid.nsc.ru

²ООО СЭТМ, ул. Державина, 13, Новосибирск 630091 (Россия)³Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, проспект Академический, 3, Томск 634021 (Россия)

E-mail: sur@ipc.tsc.ru

Аннотация

Методом термогравиметрического анализа исследовано термическое разложение образцов битума зимнего хранения (обогрев водяным паром), который был обработан с целью удаления воды по регламенту и с превышением регламентируемых температуры и времени обработки. Рассмотрено влияние на термолиз механохимически активированной минеральной добавки и добавки-имитатора асфальтенов. Приведены рассчитанные значения энергии активации термического разложения образцов битума.

Ключевые слова: механохимическая активация добавок, термолиз битума

ВВЕДЕНИЕ

Самый распространенный в мире вид дорожных покрытий – асфальтобетоны и их многочисленные разновидности. Общая протяженность автодорог в мире составляет 70 млн км, из них 6.5 млн км в США и 1.0 млн км в РФ. Битумы выступают в роли органического связующего для минеральной компоненты (механическая основа), наполнителя (песок) и неорганического связующего (цемент). Получаемая при изготовлении из этих компонентов сложная гетерогенная система обладает рядом выдающихся характеристик, в том числе хорошими термо- и погодостойкостью.

Битумы представляют собой сложные органические системы нефтяного происхождения. Высокая устойчивость битумов к внеш-

ним воздействиям определяется их внутренней структурой. Подготовка битумов к работе включает ряд этапов: получение битумов из нефти на НПЗ, зимнее накопление/хранение с обогревом водяным паром, подготовка после зимнего накопления к летнему сезону путем нагрева и удаления накопившейся воды. Как при подготовке, так и в процессе эксплуатации дорожного покрытия возможно термическое разложение битума с изменением его состава и структуры, а следовательно, и его свойств. Этот процесс сопровождается выделением летучих компонентов в окружающую среду, что ухудшает экологическую обстановку. Повышение стабильности битума позволит улучшить экологию дорожных коммуникаций – среду, в которой современный человек проводит существенную часть своей жизни.

Один из путей повышения стабильности битума – введение в него добавок. Как правило, с этой целью чаще всего применяют

* Материалы IV Международной конференции “Фундаментальные основы механохимических технологий”, 25–28 июня 2013 г., Новосибирск

поверхностно-активные вещества (ПАВ) и минеральные добавки [1, 2]. В работе [1] обосновывается применение минеральной компоненты для улучшения структуры асфальтобетона и сравниваются различные методы введения добавок (преимущественно в битумное связующее). Показано, что механохимическая обработка минеральных компонентов, например, традиционно используемого кальция, позволяет повысить эффективность действия добавки. При этом внимание исследователей уделяется изменению вязкости или адгезионной способности к минеральной компоненте асфальтобетона. Предполагается, что у поверхности частиц минеральной добавки происходит упорядочение компонентов связующего.

Введение нанокремниевой добавки (до 0,5 мас. %) в процессе переработки тяжелых нефтяных остатков изучено в работе [3]. Высказано предположение, что добавка интенсифицирует изменения структуры молекул нефтяных компонентов у поверхности частиц при термоллизе. Долговременное старение полученного объекта авторы [3] не рассматривали. В работе [4] исследованы продукты термического разложения битума. Отмечено образование экологически вредных ароматических кислород- и серосодержащих соединений.

Цель данной работы – исследование термического разложения битумов и влияния на термоллиз механохимически активированных твердых добавок кальцитной и углеродной природы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходным сырьем для приготовления образцов служил битум БНД-90/130 Омского НПЗ. Отбор проб и хранение битума осуществлялись в соответствии со стандартами [5, 6]. Для исследования подготовлены следующие образцы битума. Образец № 1 – исходный, с высоким содержанием воды после зимнего хранения. Согласно данным [7], содержание воды в битуме после зимнего хранения стабильно и составляет примерно 1 мас. %. В связи с этим отдельные эксперименты по определению содержанию в образце воды не проводились. При подготовке образца № 2 из него выпаривали воду в соответствии с нормативными требованиями [6]. Время обработки оп-

ределялось по достижению в битумной ванне температуры 140–145 °С. Образец № 3 – перегретый в процессе выпаривания: битум нагревали до 180 °С и выдерживали при этой температуре в течение 4 ч.

Исследовалось влияние добавок углеродной (образцы № 4, 5) и минеральной природы (карбоната кальция, образцы № 6, 7). Углеродная добавка представляла собой нанотрубки размером (2 × 20)–(2 × 200) нм (Китай). Добавки вводились в количестве 10 и 100 мг на 100 г битума нормальной подготовки (образец № 2) при достижении температуры плавления.

Проведен химический и термический анализ битумов. Химический анализ включал определение группового состава асфальтенов, смол и масел по известной методике, которая разработана в ИХН СО РАН (Томск) и аналогична, например, приведенной в [8].

Термогравиметрический и дифференциально-термический анализ образцов битумов проводился на дериватографе Paulik–Paulik–Erdey Q-1000 фирмы MOM (Венгрия). Условия анализа: воздушная атмосфера, скорость нагрева 10 °С/мин, диапазон температур 20–1000 °С, масса навески 100 мг.

Механическая активация добавок осуществлялась с помощью атритора Courtesy of Union Process (США), частота вращения 200 мин⁻¹ при термостатировании барабана водой. Загрузка шаров диаметром 15 мм составляла 2000 г. Соотношение масс обрабатываемого материала и шаров равно 1 : 10, время активации 1–3 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Групповой состав образцов битума приведен в табл. 1. Видно, что содержание масляной компоненты снижается при тер-

ТАБЛИЦА 1
Групповой состав образцов битума

Номер образца	Асфальтены	Смолы	Масла
1	13.9	14.9	71.2
2	16.0	21.3	62.7
3	21.9	18.4	59.7

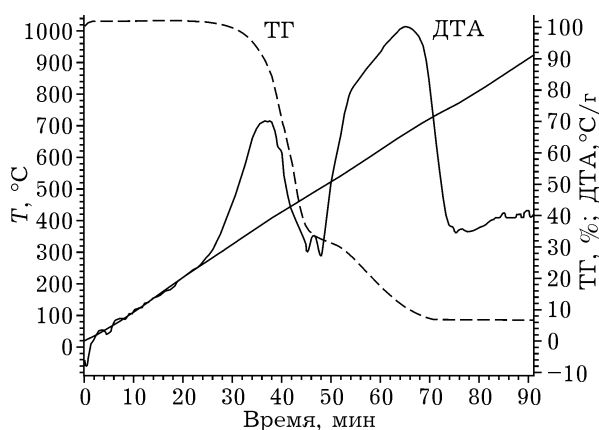


Рис. 1. Термограмма образца битума, перегретого в процессе выпаривания воды (образец № 3).

мообработке, а асфальтеновой, напротив, возрастает.

Термический анализ смол и асфальтенов показывает, что термодеструкция начинается при температуре выше 300 °С [7, 9]. Наши результаты применительно к битумным образцам также показывают пороговые температуры разложения. На рис. 1 приведены диаграммы термического анализа для образца № 3, типичного в плане последовательности выделения газообразных продуктов. Установлено, что для всех образцов в области 400 °С наблюдается первый экзотермический эффект, в области 500 °С – эндотермический, около 700 °С – второй экзотермический эффекты. Подобное сочетание и положение пиков характерно и для родственных объектов, например асфальтосмолопарафинистых отложений, образующихся при перекачке нефти по трубопроводам [10].

Тепловыделение при 400 °С обычно связывается с воздушным окислением масляной компоненты [11] либо с перераспределением водорода и разрушением гетероатомных связей, в первую очередь “углерод–кислород” [4]. В области 500 °С происходит глубокое термическое разложение смол и асфальтенов, удаление летучих продуктов и деструкция углеродного каркаса молекул [12]. Этот процесс сопровождается значительным изменением массы образца. На заключительном этапе оставшаяся молекулярная структура уплотняется, образуются гигантские плоские молекулы, подобно атомным слоям в кристалле

графита, и сгорает конденсированная компонента. Уменьшение массы в этой области температур сопровождается заметным экзотермическим эффектом. Сохранение положения пиков в исследуемом температурном диапазоне свидетельствует о том, что термическое разложение в образцах реализуется по одной и той же схеме.

Ниже приведены данные о потерях массы образцов битума № 1–7 при термическом разложении:

Образцы	1	2	3	4	5	6	7
Потеря массы, %	60	85	92	90	98	50	80

Для образцов № 1–3 при уменьшении содержания масляной компоненты наблюдается более полное превращение при термолизе. Защитное действие масляной компоненты известно [1, 7].

При расчете энергии активации мы использовали результаты термогравиметрического анализа на первой стадии процесса термического разложения. Ранее родственные реакции, например пиролиз углей, исследовали с применением уравнения Ерофеева – Колмогорова. При рассмотрении результатов термогравиметрических экспериментов [9] целесообразно привлекать именно эту модель, поскольку, в отличие от других неизотермических моделей, она пригодна для расчета гетерогенных систем и не требует знания порядка реакции [13]. В работе [13] также описано преобразование временной зависимости степени превращения в температурную зависимость при постоянной скорости нагрева. Получено следующее уравнение для описания кривой вблизи точки максимальной скорости превращения:

$$\ln(-\ln \alpha) = [E_a(T - T_m)] / (RTT_m)$$

где α – степень превращения при текущей температуре; E_a – энергия активации процесса; T , T_m – текущая температура и температура максимальной скорости превращения соответственно; R – универсальная газовая постоянная.

Приводимые в литературе значения энергии активации (E_a) варьируют от 75 кДж/моль для диффузионно-контролируемых процессов до 227 кДж/моль для деструкции матрицы асфальтенов [9]. С другой стороны, в работе [7] приводятся значения E_a процесса старения битумов в диапазоне 43–72 кДж/моль.

Ниже приведены значения E_a первой стадии термического разложения образцов битума № 1–7, кДж/моль:

Образцы	1	2	3	4	5	6	7
E_a	157	92	87	90	103	120	129

Полученные значения E_a для образцов № 2–7 (90–129 кДж/моль) обычно относят к случаю реализации радикального механизма реакции. Необходимо отметить, что значения E_a уменьшаются при термообработке битумов: от 157 кДж/моль для образца № 1 с максимальным содержанием воды и кислорода до 87 кДж/моль для образца № 3. По-видимому, уменьшение содержания кислородных соединений и масляной компоненты в результате выпаривания [14] способствует тому, что скорость разложения оставшейся углеводородной компоненты битума возрастает.

Известно [7], что погодостойкость окисленных битумов можно улучшить за счет увеличения содержания масел и асфальтенов, укрупнения молекул асфальтенов, добавления ингибиторов окисления и т. д. В качестве добавки для укрупнения молекул и ассоциатов асфальтенов авторы [7] выбрали мелкодисперсный углерод в виде сажи; в нашем случае использованы углеродные нанотрубки размером 20–200 нм.

Полученные результаты показывают, что введение добавки в количестве 10 мг/100 г битума не влияет на степень превращения и энергию активации разложения. Увеличение количества добавки до 100 мг/100 г сопровождается ростом энергии активации первого этапа, но общее превращение протекает полнее. Можно отметить, что введение добавки углеродных наночастиц незначительно повышает термостабильность битумной системы на начальной стадии разложения.

С другой стороны, улучшение погодной устойчивости возможно за счет введения в битум природных карбонатов [1, 7]. Эти соединения рекомендуется использовать даже в теплых странах для предотвращения коксообразования. В качестве второй добавки выбран мелкодисперсный кальцит. Вводимая добавка кальцита размером 0,5–5 мкм обладает заметным ингибирующим действием, как по величине степени превращения, так и по значению энергии активации термического разложения. Анализируя литературу [1, 7],

можно предположить, что добавка кальцита адсорбируется на поверхности склонного к окислению асфальтенового ядра. Далее происходит нарастание масляной оболочки, что препятствует дальнейшему окислению (разложению).

ВЫВОДЫ

1. Исследовано термическое разложение образцов битума различного происхождения. Показано, что с помощью выбранного уравнения термического разложения можно описать кинетику уменьшения массы битума и выделение газообразных продуктов. Определены значения энергии активации термического разложения образцов, которые составили 90–157 кДж/моль.

2. Введение механически активированных добавок частиц кальцита и углеродных нанотрубок приводит к повышению энергии активации разложения, снижению скорости первой стадии термического разложения битума и изменению степени протекания реакции разложения.

3. Введение добавок повышает стабильность битумных материалов в составе дорожного покрытия. Данный эффект может быть использован для улучшения экологической обстановки на дорожных коммуникациях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Дорожный асфальтобетон / Под ред. Л. Б. Гезенцева. М.: Транспорт, 1993. 350 с.
- 2 Руденская И.М., Руденский А.В. Органические вяжущие для дорожного строительства. М.: ИНФРА-М, 2010. 256 с.
- 3 Туманян И. Б., Синицын С. А. // Химия и технология топлив и масел. 2007. № 6. С. 39–42.
- 4 Ковалева О. В. // Нефтехимия. 2004. Т. 44, № 6. С. 459–465.
- 5 ГОСТ 22245–90 Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические условия.
- 6 ГОСТ1510–84 Нефть и нефтепродукты. Маркировка, упаковка, транспортирование и хранение.
- 7 Гун Р. Б. Нефтяные битумы. М.: Химия, 1973. 548 с.
- 8 Грудников И. Б. Производство нефтяных битумов. М.: Химия, 1983. 192 с.
- 9 Химия нефти / Под ред. З. И. Сюняева. Л.: Химия, 1984. 360 с.
- 10 Халикова Д. А., Ганеева Ю. М., Юсупова Т. Н. // Матер. VII Междунар. конф. "Химия нефти и газа". Томск, 2009. С. 507–511.
- 11 Цамаева П. С., Страхова Н. А. // Вестн. АГТУ. Хим. технология. 2005. № 6. С. 126–129.
- 12 Гринько А. А. Серусодержащие структурные фрагменты смолесто-асфальтеновых компонентов нефти: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск: ИХН СО РАН, 2011. 26 с.
- 13 Фиалко М. Б. Неизотермическая кинетика в термическом анализе. Томск: Изд-во ТГУ, 1981. 110 с.
- 14 Мамылов С. Г., Дончук А. И., Ломовский О. И. // Матер. VII Междунар. конф. "Химия нефти и газа". Томск, 2009. С. 367–370.