

УДК 543.062

АНАЛИЗ ВЯЖУЩИХ БИТУМНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ КИСЛЫХ ГУДРОНОВ, НА СООТВЕТСТВИЕ ТРЕБОВАНИЯМ ГОСТа© 2013 г. *М.В. Хмелева, Л.Е. Самсонова, Е.В. Жебряков, В.Ф. Занозина*

НИИ химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

hmelevmar@mail.ru

Поступила в редакцию 22.06.2012

Проведен анализ битумных вяжущих материалов, полученных из кислых гудронов, на соответствие требованиям ГОСТа по основным показателям: пенетрация и температура размягчения по КиШ. Установлено, что данные показатели зависят от содержания серной кислоты, сульфокислот и общей кислотности в исходном образце кислого гудрона, а также от температуры процесса крекинга.

Ключевые слова: кислые гудроны, битумные материалы, методы анализа, пенетрация, температура размягчения.

Введение

Отходами нефтехимических производств являются кислые гудроны (КГ), которые образуются при сернокислотной очистке минеральных масел, при получении сульфонатных присадок, в процессах алкилирования с использованием серной кислоты в качестве катализатора и др. Указанные отходы, с одной стороны, представляют серьезную экологическую проблему, т.к. являются веществами 2-го класса опасности и сконцентрированы в отвалах и открытых прудах-накопителях, а с другой стороны – являются ценным сырьем для получения некоторых продуктов, нужных народному хозяйству.

В ННГУ им. Н.И. Лобачевского разработана оригинальная технология утилизации КГ в жидкое топливо и битумные вяжущие материалы, основанная на тонкослойном крекинге кислых гудронов.

Качество получаемых битумных вяжущих материалов оценивается по интегральным показателям их физико-химических свойств. К таким показателям, характеризующим свойства твердых битумов, относятся глубина проникновения иглы (пенетрация), температура размягчения, растяжимость в нить (дуктильность), температура хрупкости [1–3]. Эти показатели позволяют быстро характеризовать консистенцию битума. К основным показателям, характеризующим свойства битумов, можно также отнести адгезию, поверхностное натяжение на границе раздела фаз, когезию, тепловые, оптические и диэлектрические свойства [1]. К числу сопоставимых показателей, кроме того, можно отнести потерю массы при нагревании и изменение пенетрации после него, растворимость в органических

растворителях, зольность, температуру вспышки, плотность, реологические свойства [1].

Наиболее чувствительными и легко измеряемыми показателями качества битума являются пенетрация и температура размягчения по кольцу и шару (КиШ).

Экспериментальная часть

Пенетрацию определяют в соответствии с требованиями ГОСТа 11501-78 [2]. Образцы термостатируют под слоем воды при 25°C в течение 60 мин, после чего измеряют их пенетрацию. Для измерений используют пенетрометр Ричардсона–Фореста (рис. 1) [1, 2]. Повторные определения проводят после расплавления образца битума на песчаной бане в течение 30 мин и последующего охлаждения.

Температуру размягчения по методу КиШ определяют в соответствии с ГОСТом 11506-73 на установке, представленной на рис. 2 [3]. Расплавленный образец битума заливают в два металлических кольца, установленных на горизонтальной стеклянной поверхности, предварительно смазанной смесью [декстрин] : [глицерин] = 1 : 3. После охлаждения колец с битумом на воздухе до комнатной температуры излишки битума срезают разогретым скальпелем вровень с краями колец.

В стакан из термостойкого стекла заливают 600–700 мл дистиллированной воды комнатной температуры, после чего помещают несколько кусочков льда для уменьшения температуры воды до $5 \pm 1^\circ\text{C}$. На дно стакана опускают два стандартных металлических шарика [3] и после охлаждения помещают их на центр поверхности битумных образцов.

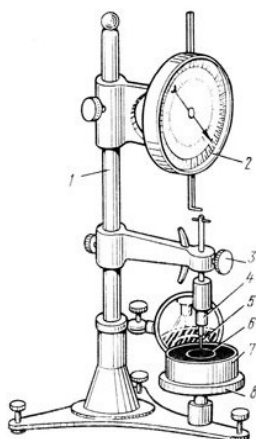


Рис. 1. Установка для определения пенетрации битумных материалов в соответствии с ГОСТом 11501-78.

1 – штатив, 2 – диск с циферблатом и стрелкой, 3 – зажимное устройство, 4 – зеркальце, 5 – игла, 6 – испытуемый битум, 7 – сосуд с водой, 8 – столик пенетрометра

Кольца с термометром закрепляют в штативе. Штатив устанавливают в стакане с водой. Стакан с водой постепенно нагревают, при этом следят за скоростью подъема температуры воды, которая составляет приблизительно 5°C в минуту.

По мере нагрева вязкость битума падает, вследствие чего шарики под собственным весом продавливают битум и проваливаются. Показания термометра, при которых шарик с битумом коснется нижней планки штатива, принимают за температуру размягчения испытуемого материала.

Для определения общей кислотности предложены несколько способов, из которых наибольшее распространение получили: паровая экстракция, отмывка водой и непосредственное титрование. Нами был использован способ непосредственного титрования, предложенный Б.М. Рыбаком и И.Е. Блюминым [1]. Этот способ характеризуется более правильными значениями общей кислотности вследствие того, что в нем учитываются все виды кислотности, за исключением средних эфиров. Кроме того, способ непосредственного титрования выгодно отличается от других быстротой определения и заключается в следующем: около 2 г навески исследуемого гудрона растворяют в 74 мл свеженейтрализованного спирто-бензольного раствора и титруют 0.5 н водным раствором NaOH в присутствии индикатора фенолфталеина. К концу титрования обычно происходит расслоение, и по нижнему водному слою легко установить конец титрования. Если раствор слишком окрашен, то для облегчения улавливания конечной точки титрования к спирто-бензольному раствору гудрона приливают 50

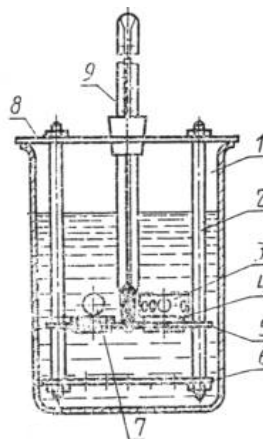


Рис. 2. Установка для определения температуры размягчения по методу КиШ в соответствии с ГОСТом 11506-73.

1 – стеклянный стакан, 2 – штатив, 3 – накладка, 4 – латунное гладкое кольцо, 5 – верхняя пластинка, 6 – нижняя пластинка, 7 – шарик, 8 – крышка, 9 – термометр

мл нейтрального насыщенного раствора сульфата натрия.

Для определения кислот, связанных в виде средних эфиров, рекомендуется после оценки общей кислотности непосредственным титрованием прокипятить смесь для разложения эфиров и снова оттитровать ее для определения серной кислоты [3].

Общую кислотность гудрона определяют по формуле

$$K = \frac{T_{a,v} \cdot 24.5 \cdot 100}{A \cdot C \cdot 20 \cdot 100},$$

где K – общая кислотность, %; T – титр 0.5 н раствора щелочи; a – количество щелочи, пошедшей на титрование; v – объем всех вытяжек, мл; 24.5 – масса 0.5 г-экв. H_2SO_4 ; A – навеска гудрона, г; C – количество вытяжки, взятой на титрование, мл; 20 – масса 0.5 г-экв. NaOH.

Для определения содержания серной кислоты и содержания сульфокислот нами также был использован способ, предложенный Б.М. Рыбаком [1].

Определение содержания серной кислоты. Из кислотной вытяжки, полученной отмывкой водой, отбирают несколько миллилитров и приливают раствор BaCl_2 . При этом образуется осадок BaSO_4 . Осадок на фильтре промывают дистиллированной водой, спиртом и эфиром для удаления солей сульфокислот и эфирокислот, сушат и прокаливают. Прокаленный осадок сульфата бария взвешивают и в пересчете на серную кислоту определяют ее содержание (масс.%).

Определение содержания сульфокислот. Навеску кислого гудрона (10 г) растворяют в 25 мл бензола (или хлороформа), нейтрализуют из-

Таблица 1

Зависимость пенетрации битумных масс от температуры и времени проведения процесса

Температура, °С	Пенетрация				
	33	136	206	275	327
400	33	136	206	275	327
420	120	114	176	180	249
440	133	168	153	230	205
460	133	130	103	63	109
480	92	105	100	68	70
Время, мин	7	10	13	16	19

вестковым молоком, и водный слой в горячем виде фильтруют через бумажный фильтр. Бензольный раствор промывают несколько раз теплой водой, и промывную жидкость фильтруют через тот же фильтр.

Фильтрат переносят в делительную воронку, приливают для разложения 10%-ный раствор соляной кислоты и экстрагируют сульфокислоты 25 мл петролейного эфира, выкипающего до 50°C. Эфирный раствор кислот упаривают для удаления эфира на водяной бане при температуре 60°C, остаток выдерживают при 70°C в течение 30 мин и по охлаждении взвешивают.

Обсуждение результатов

В лаборатории прикладной химии и экологии НИИ химии ННГУ авторами работы [4] были исследованы вязкостные показатели образцов битумных вязущих материалов, полученных при различных температурах крекинга.

В табл. 1 приведены значения пенетрации в зависимости от температуры и времени получения битумного вязущего материала в статических условиях. Более подробное описание процесса представлено в работе [4].

Из результатов, представленных в табл. 1, прослеживается зависимость увеличения пенетрации от времени термической обработки исходного КГ при температурах 400, 420 и 440°C. Причем чем ниже температура, тем больше пенетрация. Последнее предоставляется возможным объяснить тем, что крекинг углеводородов кислого гудрона протекает в мягких температурных условиях; при этом продукты реакции обогащены высококипящими жидкими компонентами, растворяющимися в гудроне. В результате снижается твердость получаемого продукта. Следует заметить, что исходный КГ, отмытый от серной кислоты и высушенный, имеет показатель пенетрации на уровне нескольких единиц. С повышением температуры до 460 и 480°C пенетрация уменьшается. Последнее зависит в значительной степени и от времени пребывания образца при соответствующей температуре. В этих условиях преобладают процессы глубокого крекинга углеводородов – увеличивается доля реакций, приводящих к коксообразованию и повышенному газовыделению.

В работе [5] показано, что пенетрация и температура размягчения получаемых битумных материалов зависят от содержания серной кислоты, сульфокислот и общей кислотности в исходном кислом гудроне.

Подготовку кислого гудрона для изучения этой зависимости проводили следующим образом.

В соответствии с методикой [6], навеску кислого гудрона помещают в стеклянную (или металлическую) емкость и нагревают на песчаной бане до температуры, близкой к 100°C. После перехода образца в жидкое состояние к нему добавляют пятикратное по массе количество дистиллированной воды для очистки кислого гудрона от серосодержащих кислот. Система в течение 30 минут перемешивается. После этого образец охлаждают, оставляют на некоторое время для того, чтобы произошло расслоение органической и водной фаз. Основное количество воды сливают.

Аналогичные операции повторяют, проводя двух-, трёх-, четырёх- и пятикратную последовательную отмывку кислого гудрона от серной и сульфокислот. Гудрон повторно нагревают и сушат при 150–180°C до максимально полного удаления остатков эмульгированной воды. Кроме этого, при указанной температуре сушат неотмытый кислый гудрон для удаления воды, содержащейся в исходном образце.

Таким образом получают 6 проб кислого гудрона с последовательным уменьшением кислотности.

В табл. 2 представлены результаты определения пенетрации и температуры размягчения битумных образцов от изменения кислотности исходного кислого гудрона.

Как следует из табл. 2, уменьшение общей кислотности кислого гудрона способствует увеличению пенетрации и уменьшению температуры размягчения получаемого битума.

Малые значения пенетрации битумов, получаемых из кислых гудронов с высокой кислотностью, по-видимому, обусловлены распадом сульфокислот в процессе термического крекинга с образованием относительно большого количества элементарной серы и полисульфидов, которые обеспечивают сшивку компонентов системы.

Таблица 2

**Зависимость физико-химических параметров битумных образцов
от кислотности исходного кислого гудрона**

Стадия отмывки	Кислый гудрон			Битум	
	Кислотность, масс. %			Пенетрация, 0.1 мм	Т _{разм.} (КиШ), °С
	общая	H ₂ SO ₄	сульфоокислоты		
0	13.48	9.56	3.92	1±1	67 ± 1
I	5.78	4.26	1.52	9 ± 1	59 ± 0.5
II	0.66	0.5	0.16	33 ± 2	51 ± 1
III	0.41	0.40	0.10	52 ± 2	42 ± 0.5
IV	0.21	0.15	< 0.10	74 ± 1	40 ± 1
V	< 0.10	< 0.10	< 0.10	150 ± 1	33 ± 1

Таблица 3

Качество образца битума, полученного из кислого гудрона

Наименование показателей	Нормы по ГОСТ 22245-90	Фактически
Глубина проникания иглы при 25°С	61—90	55
Глубина проникания иглы при 0°С, не менее	20	24
Температура размягчения КиШ, °С, не ниже	47	50

С другой стороны, по мере увеличения температуры в процессе термического крекинга происходит испарение воды, содержащейся в небольших количествах даже в высушенном кислом гудроне. Это способствует увеличению концентрации серной кислоты, которая окисляет органическую составляющую гудрона с образованием хрупкого материала.

Снижение доли серосодержащих кислот приводит к уменьшению вязкости и, следовательно, к получению битума с более высокими значениями пенетрации [5].

Уменьшение размягчения полученных битумных образцов, напротив, возрастает с увеличением относительного содержания серной кислоты и сульфокислот.

По предложенной технологии тонкослойного крекинга кислого гудрона в лаборатории был получен образец вязущего битумного материала, качество которого было проверено в аккредитованной лаборатории ОАО «Лукойл – Нижегороднефтеоргсинтез». Результаты по рассматриваемым показателям представлены в табл. 3.

Качество продукции соответствует ГОСТу 22245-90.

Выводы

1. Пенетрация и температура размягчения вязущих битумных материалов, полученных из кислых гудронов, зависят от концентраций

серной кислоты и сульфокислот, а также общей кислотности исходного образца.

2. Изучен процесс отмывки кислого гудрона от серосодержащих кислот. С увеличением количества стадий отмывки водой относительное содержание серной кислоты и сульфокислот в исследуемом образце кислого гудрона убывает. Изменение содержания сульфокислот влияет на пенетрацию и температуру размягчения битумов, получаемых в процессе термического крекинга кислого гудрона.

Работа выполнена в рамках постановления Правительства РФ № 218 от 9 апреля 2010 года «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологического производства» при финансовой поддержке Минобрнауки РФ.

Список литературы

1. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. М.: Гостоптехиздат, 1962. 888 с.
2. ГОСТ 11501-78. Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникания иглы. М.: Стандартинформ, 2006. 7 с.
3. ГОСТ 11506-73. Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003. 7 с.
4. Колмаков Г.А., Занозина В.Ф., Каратаев Е.Н. и др. // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 6. С. 414–418.
5. Колмаков Г.А., Занозина В.Ф., Каратаев Е.Н. и др. // Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 2. С. 139–142.
6. Колмаков Г.А., Занозина В.Ф., Хмелёва М.В. и др. // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 1. С. 19–24.

**ANALYSIS OF BITUMINOUS BINDING MATERIALS OBTAINED FROM ACID TARS
FOR COMPLIANCE WITH THE REQUIREMENTS OF THE STATE STANDARD GOST**

M.V. Khmeleva, L.E. Samsonova, E.V. Zhebryakov, V.F. Zanozina

The analysis of bituminous binding materials derived from acid tars for compliance with the requirements of the state standard GOST has been carried out on the following key indicators: penetration and the ring-and-ball softening point. These indicators are found to depend on the content of sulfuric acid, sulfonic acids and the total acidity of the acid tar initial sample, as well as on the cracking process temperature.

Keywords: acidic tars, bituminous materials, methods of analysis, penetration, softening point.