



Получение битумов нефтяных дорожных вязких путем модификации нефтяного сырья асфальтитами

Н. А. Проценко, С.А. Чернов, И.И. Топилина

*Академия строительства и архитектуры
Донского Государственного Технического Университета*

Аннотация: Приведены сведения о наиболее распространенных месторождениях асфальтитов в России и за рубежом. Использование природных модификаторов позволяет получить необходимую марку вяжущего за счет жесткой структуры асфальтитов. Экспериментальные исследования по определению влияния природных асфальтитов на свойства органических вяжущих показали возможность понижения их марки.

Ключевые слова: асфальтит, гильсонит, месторождение, органическое вяжущее, битум, модификатор, химический состав, групповой состав, хроматография, нефтяное сырье.

В связи с ростом цен на дорожно-строительные материалы возникает острая необходимость в получении наиболее качественного и в то же время недорогого сырья для дорожного строительства. Соотношение цены и качества входит в основу подбора состава асфальтобетонной смеси. [1]. Из всех ее составляющих большее внимание должно быть уделено органическому вяжущему, так как от него зависят долговечность и стойкость к климатическим воздействиям дорожного покрытия.

Так для климатических условий юга России [2] необходимо получить такое вяжущее, которое не только удовлетворяло бы требованиям ГОСТ 22245-90, но и смогло работать как при высоких летних температурах и частых переходах через 0°C, так и в режиме интенсивных транспортных нагрузок. В результате возникает потребность в качественном вяжущем, полученном с минимальными затратами.

Выпуск же вязких дорожных битумов марки БНД 40/60, которые предпочтительнее было бы использовать в южных регионах, ограничен. При отсутствии битума требуемой марки встает вопрос о получения вяжущего с необходимыми свойствами. [3]. Так достигнуть марки БНД 40/60 в лабораторных условиях и на производстве возможно путем модификации



нефтяного сырья различными добавками [4], а уменьшение затрат на его производство произойдет в случае, если эти модификаторы будут естественного происхождения.

Таковыми природными модификаторами являются асфальты и асфальтиты. Асфальты представляют собой буро-черные или черные вязкие, слегка эластичные или твердые аморфные вещества. Асфальтиты отличаются от асфальтов большей твердостью, хрупкостью и лучшей растворимостью в органических растворителях. [3]. Еще одной разновидностью асфальтитов являются гильсониты [5], представляющие собой руду в виде порошка или кусков с температурой размягчения от 150°C до 250°C.[6]

За рубежом наиболее известные месторождения асфальтитов и гильсонитов сосредоточены в Иране, Турции, Америке, Аргентине, Индонезии, Ливии и Венесуэле. В России месторождения асфальтитов представлены в основном месторождениями Оренбургской области и республики Коми [7].

Наиболее распространенный турецкий асфальтит темного цвета, жесткий, состоящий из углеводородов с малым количеством кислородсодержащих соединений и парафинов. Температура плавления или размягчения составляет около 120 - 315° С.[8].

Запасы природных битумов на территории РФ составляют около 5 млрд т; они образуют жильные или пластовые залегаия на месторождениях Поволжья, Республики Коми, Сибири, южной Якутии. В Республике Коми асфальтиты входят в состав битумосодержащих пород: известняков, доломитов, песков, песчаников. [3].

В целом все асфальтиты и гильсониты представляют собой твердые битумыс температурой размягчения от 120°C, растворимые в сероуглероде, и состоящие на 70-96 % из асфальтенов, и являются продуктами окисления нефти. [9].



В связи с такими свойствами как термическая устойчивость, твердость и совместимость с нефтяными смолами, маслами и нефтяными битумами асфальтиты и гильсониты начали применять в дорожном строительстве во второй половине XX века, когда существенно возросла интенсивность движения и нагрузки на автомобильные дороги.

Во многих зарубежных странах применение асфальтитов в составе асфальтобетонной смеси показало хорошие результаты. Асфальтобетонные покрытия, устроенные с применением природных асфальтов и асфальтитов оказались устойчивы к перепадам температур, характеризовались пониженным колееобразованием, пониженными усталостными свойствами, повышенной водоустойчивостью. [3].

В России одним из примеров использования асфальтитов является устройство в 2007 - 2008 г. в Санкт-Петербурге по программе Комитета по благоустройству и дорожному хозяйству на Свердловской и Арсенальной набережных эксплуатационно-надежных участков проезжей части из уложенных асфальтобетонных смесей, включающих в состав природные асфальты и асфальтиты. [10].

В настоящее время наиболее крупным и известным месторождением асфальтитов в России является Ивановское месторождение Оренбургской области. В 2014-2015 годах компанией ОАО «Нефтьинвест» были проведены технологические испытания Ивановского асфальтита. Они показали, что он близок по составу и свойствам американскому и иранскому гильсониту.

Химический состав представляет собой сложное сочетание элементов, которые включают серу, углерод, кислород, водород, азот и др. элементы. В керне асфальтит это твердое, хрупкое, с раковистым изломом, блестящее, похожее на бурый уголь вещество массивной текстуры, не содержащее в себе вкраплений и наполнителей. [3]. Асфальтиты Ивановского месторождения



почти черного цвета с раковистым изломом и температурой плавления около 200°C.

В лаборатории ДорТрансНИИ были проведены экспериментальные исследования по определению влияния асфальтита Ивановского месторождения на физико-химические свойства нефтяного сырья и по получению вяжущего марки БНД 40/60.

Проба асфальтита была испытана на определение основных физико-химических свойств: содержание зол, влаги, выход летучих веществ, нерастворимость в бензоле, температура размягчения по кольцу и шару и глубина проникания иглы при 25°C. Полученные результаты представлены в таблице №1.

Таблица №1

Результаты испытаний пробы асфальтита Ивановского месторождения

| Определяемый параметр | Нормативный документ на методы испытания | Фактические показатели при испытании |
|-------------------------------------|--|--------------------------------------|
| Содержание зол, % | ГОСТ 11022-95 | 8,56 |
| Содержание влаги, % | ГОСТ Р 52911-2008 | 1,1 |
| Выход летучих веществ, % | ГОСТ 6382-2001 | 64 |
| Нерастворимость в бензоле, % | ГОСТ 20739-75 | 15 |
| Температура размягчения по КиШ, °С | ГОСТ 11506-73 | 203 |
| Проникновение иглы при 25°C, 0,1 мм | ГОСТ 11501-78 | 0 |

Групповой состав асфальтитов, определенный методом адсорбционной хроматографии, показал, что данная проба на 67% состоит из асфальтенов, 17% из масел и на 15,5% из смол.

Для производства вяжущего важны физико-химические показатели исходного сырья. При введении асфальтитов в вязкие дорожные битумы и другие нефтяные продукты происходит изменение группового состава



вяжущего за счет возрастания содержания асфальтенов и уменьшения мальтенов (масел и смол). В связи с этим в качестве исходного материала рекомендуется использовать пластичный маловязкий битум с высокими показателями дуктильности и пенетрации.

В лабораторных условиях были подготовлены и испытаны на определение основных физико-химических свойств пробы битумов нефтяных дорожных вязких с разным содержанием асфальтитов. Подготовка проб происходила следующим образом:

- металлическая емкость заполнялась заранее рассчитанным количеством (400 г) нефтяного дорожного вязкого битума марки БНД 60/90 или БНД 90/130;
- емкость подогревалась и после разогрева битума до жидкого состояния включалась мешалка;
- при достижения температуры 170-180°C в емкость подавалось определенное количество природного асфальтита;
- температура пробы поддерживалась около 175°C в течение 1 часа при постоянном перемешивании;
- полученное вяжущее пропускалось через сито и подвергалось испытаниям.

Таким образом были замешаны и испытаны пробы битума нефтяного дорожного вязкого марки БНД 60/90 с асфальтитом в количестве 5, 8 и 11% от массы битума и БНД 90/130 с асфальтитом в количестве 11, 14 и 17%. Испытания проводились по следующим показателям:

1. Глубина проникания иглы при 25°C, 0,1 мм - ГОСТ 11501-78;
2. Температура размягчения по КиШ, °C - ГОСТ 11506-73;
3. Температура хрупкости, °C - ГОСТ 11507-78;
4. Растяжимость при 25°C, см - ГОСТ 11505-75.



Полученные физико-химические показатели исходных битумов и замешанных проб представлены в таблице № 2.

По полученным результатам можно сказать, что с возрастанием содержания асфальтитов в вяжущем, оно становится более жестким и в то же время стойким к повышенным температурам. Замесы битума БНД 60/90 с содержанием асфальтитов в количестве 8 и 11% и битума марки БНД 90/130 с 17% содержанием асфальтитов соответствует требованиям ГОСТ 22245-90, предъявляемым к битуму марки БНД 40/60 по представленным показателям.

Таблица № 2

Физико-химические показатели испытанных проб вяжущего с асфальтитом

| Наименование вяжущего | КиШ, °С | Дуктильность, см | Пенетрация, 0,1 мм | Хрупкость, °С |
|----------------------------|---------|------------------|--------------------|---------------|
| БНД 60/90 | 50 | >150 | 75 | -18 |
| БНД 60/90+5% асфальтита | 54 | 102,3 | 62 | -16 |
| БНД 60/90+8% асфальтита | 56 | 64,1 | 53 | -14 |
| БНД 60/90+11% асфальтита | 59 | 49,4 | 45 | -14 |
| БНД 90/130 | 44 | >150 | 114 | -20 |
| БНД 90/130+ 11% асфальтита | 53 | 69,4 | 79 | -17 |
| БНД 90/130+14% асфальтита | 55 | 57,1 | 64 | -16 |
| БНД 90/130+17% асфальтита | 58 | 46,8 | 51 | -15 |

В качестве эксперимента, как один из способов получения более разжиженного битума при приготовлении пробы, был использован разжижитель российского производства Азол 8030, а за исходное нефтяное сырье взят битум марки БНД 60/90 с пенетрацией 80x0,1мм и дуктильностью 65,4 см. Были замешаны и испытаны пробы битума с разжижителем в количестве от 0,5 до 3,5% с шагом 0,5%. Наиболее оптимальным по физико-химическим показателям оказался состав с 3,5% содержанием Азола 8030.



Дальнейшее увеличение разжижителя приведет к повышению пенетрации и приобретению вяжущим марки БНД 130/200 с низким значением температуры размягчения. Вяжущее с 3,5% содержанием Азола 8030 использовалось для смешения с ним асфальтитов по описанному выше способу. Асфальтит вводился в количестве 3 и 5%. Полученные данные по результатам испытаний всех проб на основные показатели: температура размягчения по кольцу и шару, растяжимость (дуктильность), глубина проникания иглы при 25°C и температура хрупкости по Фраасу, представлены в таблице № 3.

Таблица № 3

Физико-химические показатели проб вяжущего с Азолом 8030 и асфальтитом

| Наименование вяжущего | КиШ, °С | Дуктильность, см | Пенетрация, 0,1 мм | Хрупкость, °С |
|---|---------|------------------|--------------------|---------------|
| БНД 60/90 | 50 | 65,4 | 80 | -21 |
| БНД 60/90 + 0,5% Азол 8030 | 49 | 86,4 | 83 | -21 |
| БНД 60/90 + 1% Азол 8030 | 49 | 98,7 | 93 | -21 |
| БНД 60/90 + 1,5% Азол 8030 | 48 | 102,1 | 99 | -20 |
| БНД 60/90 + 2% Азол 8030 | 48 | 108,9 | 105 | -20 |
| БНД 60/90 + 2,5% Азол 8030 | 46 | 113,2 | 111 | -22 |
| БНД 60/90 + 3% Азол 8030 | 46 | 118,5 | 118 | -21 |
| БНД 60/90 + 3,5% Азол 8030 | 45 | 121,1 | 128 | -21 |
| БНД 60/90 + 3,5% Азол 8030 + 3% асфальтит | 48 | 65,3 | 107 | -21 |
| БНД 60/90 + 3,5% Азол 8030 + 5% асфальтит | 50 | 41,5 | 93 | -20 |



Из таблицы видно, что введение разжижителя способствует снижению вязкости битума в 2 раза: изменение значения пенетрации с 80 x0,1мм до 128 x0,1мм. Добавление асфальтитов в полученную пробу доводит показатели практически до первоначальных значений битума без добавок. Дальнейшее увеличение содержания асфальтитов в вяжущем приведет к значительному понижению показателей физико-химических свойств, а именно упадет дуктильность и пенетрация. В результате этого вяжущее не будет соответствовать ни одной из марок битумов.

Следующим экспериментом стало разжижение битума нефтяного дорожного вязкого БНД 60/90 гудроном в количестве от 5 до 25% с шагом 5%, а затем введение асфальтита от 2,5 до 20%. Для сравнения также были замешаны пробы битума марки БНД 90/130 с асфальтитом в количестве от 10 до 20% с шагом 5%. Результаты испытаний полученных проб представлены в таблице № 4.

Оптимальной для введения асфальтитов стала проба с 25% содержанием гудрона. Больше содержание гудрона снижает показатель температуры размягчения, что не целесообразно для получения битума марки БНД 40/60. Анализ таблицы показывает, что постепенное добавление асфальтита приближает показатели к значениям, соответствующим битумам марки БНД 40/60. Однако при концентрации асфальтита в битуме марки БНД 60/90 больше 10%, значительно падает дуктильность, и вяжущее уже не может быть отнесено к марке БНД 40/60.

В данном случае наиболее оптимальным содержанием асфальтитов является 10%, при этом все значения, кроме дуктильности соответствуют требованиям необходимой нам марки.

Получить битум марки БНД 40/60 можно и на основе менее вязкого битума. Так 20% асфальтита в битуме БНД 90/130 доводят значения



показателей температуры размягчения, дуктильности, пенетрации и хрупкости до нормативных требований, предъявляемых к марке БНД 40/60.

Таким образом, эксперимент показал, что природный модификатор – асфальтит способен повлиять на свойства битума, снизив марку с БНД 90/130 и БНД 60/90 до БНД 40/60, но при условии, что исходное вяжущее будет обладать высокими показателями дуктильности и пенетрации.



Таблица №4 Физико-механические свойства проб битума с содержанием гудрона и асфальтита

| Наименование и состав вяжущего | КиШ, °С | Дуктильность, см | Пенетрация, 0,1 мм | | Хрупкость, ° С |
|--|---------|---------------------|--------------------|-----|-------------------|
| | | | 25°С | 0°С | |
| БНД 60/90 | 50 | 65,4 | 80 | 33 | -21 |
| БНД 60/90+ 5% гудрона | 49 | 69,2 | 93 | 34 | -21 |
| БНД 60/90+ 10% гудрона | 48 | 88,7 | 106 | 36 | -21 |
| БНД 60/90+15% гудрона | 47 | 109,1 | 114 | 39 | -20 |
| БНД 60/90+ 20% гудрона | 46 | 132,9 | 122 | 43 | -20 |
| БНД 60/90+ 25% гудрона | 46 | 148,7 | 128 | 47 | -19 |
| БНД 60/90+ 25% гудрона+2,5% асфальтита | 47 | 107,4 | 112 | 43 | -19 |
| БНД 60/90+ 25% гудрона + 5% асфальтита | 49 | 64,8 | 90 | 30 | -16 |
| БНД 60/90+ 25% гудрона + 7,5% асфальтита | 51 | 47,6 | 78 | 29 | -17 |
| БНД 60/90+ 25% гудрона + 10% асфальтита | 55 | 38,3 | 56 | 24 | -18 |
| БНД 60/90+ 25% гудрона+15% асфальтита | 60 | 19,2 | 40 | 19 | -19 |
| БНД 60/90+ 25% гудрона + 20% асфальтита | 64 | 14,3 | 38 | 16 | -18 |
| БНД 90/130 | 44 | >150 | 114 | 41 | -20 |
| БНД 90/130 + 10% асфальтита | 53 | 69,7 | 81 | 29 | -17 |
| БНД 90/130 + 15% асфальтита | 56 | 56,5 | 62 | 22 | -16 |



| | | | | | |
|-----------------------------|----|------|----|----|-----|
| БНД 90/130 + 20% асфальтита | 60 | 45,2 | 47 | 17 | -14 |
|-----------------------------|----|------|----|----|-----|



Выбор подходящего битума и модификатора с наиболее оптимальной температурой размягчения и структурой лежит в основе получения необходимого по свойствам вяжущего.

Литература

1. Строев Д.А., Черных Д.С. Влияние технологических параметров режима приготовления на свойства полимерно-дисперсно-армированных асфальтобетонов // Инженерный вестник Дона, 2016, №4, URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2016/3812.
2. Сысоев А.К. Влияние ПАВ-ингибиторов на свойства битумно-эмульсионных мастик // Инженерный вестник Дона, 2013, №4, URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2013/2162.
3. Майданова Н.В. Применение природных асфальтов и асфальтитов для повышения качества дорожного битума и асфальтобетона // Путевой навигатор, №1 (27), С. 36-39.
4. Самсонов М. В. Модификация свойств дорожных вяжущих материалов полимерами: автореферат дис. канд. техн. наук. Москва, 2015 г., 23 с.
5. Nader Nciri, Suil Song, Namho Kim and etc. Chemical Characterization of Gilsonite Bitumen // Petroleum & Environmental Biotechnology, 2014. Pp. 1-10.
6. Козловский Е. А. // Горная энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. 1984—1991 гг., С. 37.
7. Овчинников В.В., Пономарева Г.А. К вопросу о генезисе Садкинского месторождения асфальтита // Вестник Оренбургского государственного университета, 2015, № 3 (178), С. 171-176.
8. Ümit Atalay. Cleaning of Simak Karatepe Asphaltites // A thesis submitted to the Graduate School of natural and applied sciences of middle East Technical University, 2009, P.4
9. Цхадая Н.Д., Колесов В.В., Кочетков О.С., Землянский В.Н. Технологические свойства и геология российского «Гильсонита» //



Нефтегазовое дело, 2012, № 3, URL: ogbus.ru/article/texnologicheskie-svoystva-i-geologiya-rossijskogo-gilsonita.

10. Майданова Н.В. Модификация нефтяных битумов природными асфальтитами: автореферат дис. канд. техн. наук. Санкт-Петербург, 2010, 20 с.

References

1. Stroeve D.A., Chernyh D.S. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2016, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2016/3812.
2. Sysoev A.K. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2013, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2013/2162.
3. Majdanova N.V. Putevoj navigator, №1 (27), pp. 36-39.
4. Samsonov M. V. Modifikacija svojstv dorozhnyh vjazhushhijh materialov polimerami [Modification of the properties of road binders and polymers] Avtoreferat Dis. kand. tehnic. nauk. Moskva, 2015, 23 p.
5. Nader Nciri, Suil Song, Namho Kim and etc. Chemical Characterization of Gilsonite Bitumen. Petroleum & Environmental Biotechnology, 2014. pp. 1-10.
6. Kozlovskij E. A. Gornajajenciklopedija [The mountain encyclopedia]. M.: Sovetskajajenciklopedija. 1984—1991 g., p. 37.
7. Ovchinnikov V.V., Ponomareva G.A. Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta, 2015, № 3 (178), pp. 171-176.
8. Ümit Atalay. Cleaning of Sirnak Karatepe Asphaltites. A thesis submitted to the Graduate School of natural and applied sciences of middle East Technical University, 2009, P.4.
9. Chadaja N.D., Kolesov V.V., Kochetkov O.S., Zemljanskij V.N. Neftgazovoe delo, 2012, № 3. URL: ogbus.ru/article/texnologicheskie-svoystva-i-geologiya-rossijskogo-gilsonita.



10. Majdanova N.V. Modifikacija neftjanyh bitumov prirodnyimi asfal'titami [Modification of oil bitumens natural asphaltites]. Avtoreferat Dis.kand. tehnič.nauk. Sankt-Peterburg, 2010, 20 p.