

**Казанский Федеральный Университет**

**Кафедра высоковязких нефтей и природных битумов<sup>1</sup>**

**Kazan Federal University,**

**Department of high-viscosity oils and natural bitumen**

**Монография. Серия: Битумы и битумные материалы.**

**Фундаментальные аспекты процессов производства битумов**

**Monograph. Series: Bitumen and bitumen materials.**

**Fundamental aspects of bitumen production processes**

**Кемалов Руслан Алимович, Kemalov Ruslan Alimovich<sup>1</sup>**

**Кемалов Алим Фейзрахманович, Kemalov Alim Feizrahmanovich<sup>2</sup>**

кандидат технических наук,

доцент кафедры технологии нефти, газа и углеродных материалов<sup>1</sup>,

доктор технических наук, профессор,

заведующий кафедрой технологии нефти, газа и углеродных материалов<sup>2</sup>

Казань, Россия

УДК 553.9. Шифр научной специальности ВАК: 1.4.12. «Нефтехимия»

kemalov@mail.ru, alim.kemalov@mail.ru

**Аннотация:** Многообразие нефтей, способов и продуктов их переработки, применение различных технологий для получения битумов без учета природы нефтей неизбежно отражается на качестве битумов. Поэтому изучению природы нефти, ее химического состава и оценке пригодности для получения битумов в настоящее время уделяется все большее внимание.

**Annotation:** The variety of oils, methods and products of their processing, the use of various technologies for the production of bitumen, without taking into account the nature of oils, inevitably affects the quality of bitumen. Therefore, more and more attention is being paid to the study of the nature of oil, its chemical composition and the assessment of its suitability for bitumen production.

**Ключевые слова:** химическая природа сырья, свойства битумов, парафино-нафтеновая фракция, парафино-нафтеновые и моноциклические ароматические соединения, моноциклические ароматические соединения, бициклические ароматические соединения, нафтеновые углеводороды,

лакокрасочные покрытия, дисперсная структура битума, коллоидная структура битумов, групповой химический состав, асфальтены, масляная часть битумов, асфальтогеновые кислоты и их ангидриды, физико-химические, эксплуатационные реологические свойства битумов.

**Keywords:** chemical nature of raw materials, properties of bitumen, paraffin-naphthenic fraction, paraffin-naphthenic and monocyclic aromatic compounds, monocyclic aromatic compounds, bicyclic aromatic compounds, naphthenic hydrocarbons, paint coatings, dispersed structure of bitumen, colloidal structure of bitumen, group chemical composition, asphaltenes, oil part of bitumen, asphaltogenic acids and their anhydrides, physico-chemical, operational rheological properties of bitumen.

### **Введение (Introduction)**

Внедрение новых технологических процессов, повышение эффективности производства и качества выпускаемой продукции, интенсификация и реконструкция существующих производств зависят не только от применяемых конструкционных материалов, но также и от правильного выбора антикоррозионных материалов для их защиты.

Острота этой проблемы ощущается во всех развитых странах, так как темпы роста коррозионных потерь превосходят темпы роста производства металлов. В США ущерб от коррозии оценивается в сумму около 70 млрд. дол. ежегодно. В нашей стране этот ущерб еще выше. Поэтому вполне понятно, что борьба с коррозией становится в настоящее время элементом научно-технической и экономической политики общегосударственного масштаба во всех промышленно развитых странах.

Возрастающий дефицит цветных металлов и нержавеющей сталей требует более полного применения неметаллических материалов для защиты различного рода покрытий. Продуктами, лимитирующими производство лаков и красок, являются пленкообразующие вещества. Количество химических соединений, которые применяются для производства пленкообразующих веществ – лаков и красок, чрезвычайно велико [1].

В этом плане заметную роль играют разработка и внедрение битумных композиций – широко распространенных и перспективных материалов. Они привлекают внимание вследствие простоты изготовления рабочих смесей, дешевой сырьевой базы и возможности модификации.

Несмотря на то, что за последние годы объем выработки битумов увеличился в несколько раз, полностью потребности в них не удовлетворяются.

Из 56 марок выпускаемых битумов 32 марки приходятся на дорожные и 24 на высокоплавкие битумы специального назначения [2]. Современная отечественная лакокрасочная промышленность представляет собой сложный комплекс неоднородных по технологии производств органического и неорганического синтеза. Производства органического синтеза вырабатывают лаковые смолы и полупродукты для них, а также лакокрасочные материалы (лаки, краски, эмали, грунтовки и шпаклевки), а неорганического – наполнители и неорганические пигменты.

В настоящее время выпускается широкий ассортимент лакокрасочных материалов, значительно обновленный в соответствии с возросшими требованиями потребителей.

Несмотря на разнообразнейшие задачи в области красочного оформления различных поверхностей, основной задачей лакокрасочных покрытий является защита поверхностей от разрушительного влияния внешней среды (коррозии, гниения, выветривания). Не менее важное назначение лакокрасочных материалов – придание изделиям красивого внешнего вида (декоративности). По сравнению с покрытиями, нанесенными лужением, никелированием, хромированием и т.д., битумные лакокрасочные покрытия более долговечны, легче возобновляются, для их нанесения не требуется сложное оборудование. Поэтому такие покрытия широко применяются во всех отраслях промышленности, на транспорте, в строительстве и в быту. В машиностроении, например, лакокрасочные покрытия составляют более 60% всех защитных покрытий.

Прочность и другие свойства лакокрасочных покрытий зависят не только от свойств применяемых лакокрасочных материалов, но и от таких факторов, как качество подготовки поверхности к окраске, правильный выбор и соблюдение

технологического режима окраски и сушки. Дальнейшее улучшение качества лакокрасочных покрытий при одновременном сокращении затрат производства в значительной мере зависит от внедрения в окрасочных цехах прогрессивных методов окраски: распыления в электрическом поле, струйного облива, распыления с подогревом, безвоздушного распыления и электроосаждения (электрофореза водоразбавляемых красок) с применением усовершенствованного оборудования для получения покрытий [3].

## **1. Влияние природы сырья на свойства битумов**

Известно, что количественное содержание ароматических углеводородов в нефти влияет на скорость образования в нефтяных остатках при окислении важнейших составляющих компонентов битумов – асфальто-смолистых веществ. Для получения битумов значительный интерес представляют содержащиеся в нефти кислородные, сернистые и азотистые соединения.

Кислородные соединения представлены в нефтях, в основном, в виде нафтеновых кислот, в незначительном количестве фенолами, а также в виде асфальтогеновых кислот. При окислении нефтяных остатков часть кислорода химически связывается с образованием сложноэфирных групп.

Содержание сернистых соединений в различных нефтях колеблется от 0,2 до 7%. Установлено, что сера в нефтях способствует образованию асфальтенов и в процессах окисления влияет на формирование структуры получаемых битумов. Такова примерно роль и азотистых соединений в нефти, которые, как и сернистые соединения, являются ПАВ и могут улучшать адгезионные свойства битумов [4].

Существенное влияние на свойства битумов оказывает содержание парафина. Парафины и церезины, входящие в состав сырья для получения битумов, плохо окисляются, затрудняют производство окисленных битумов с требуемыми свойствами. При содержании парафина более 3% битумы становятся хрупкими и ломкими. Твердые парафины, как кристаллические вещества, не обладают пластическими и клеящими свойствами и, покрывая

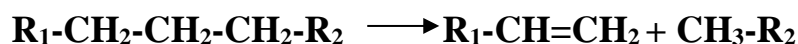
тонкой пленкой битум, ухудшают растяжимость, прочность и адгезию [5].

Однако последние исследования влияния твердых парафинов и парафино-нафтеновых соединений сырья на свойства окисленных дорожных битумов показали, что эти свойства зависят не только от содержания этих компонентов, но и от структуры их молекул и что их присутствие в определенных количествах даже полезно и необходимо. Церезины высококипящих фракций нефтей являются сложными смесями парафиновых, парафино-нафтеновых, ароматических и нафтено-ароматических соединений. Все циклические УВ содержат боковые цепи нормального и изостроения с большим числом атомов углерода [6].

Характерное различие кристаллических форм церезинов и парафинов состоит в том, что парафины образуют пластинки или пластинчатые ленты, а церезины кристаллизуются в мелких иглах и не дают прочных застывающих систем. Существующая предпосылка о принадлежности церезинов к изометановым углеводородам (УВ) по мнению Саханова еще не вполне доказана [7].

Предельные парафины отличаются большой инертностью, особенно при нормальной температуре. Несколько большую активность проявляют парафины с третичным и вторичным углеродным атомом.

При крекинге нефтей, содержащих парафиновые УВ нормального строения, получают непредельные соединения. При этом, как показали опыты Саханова и Тиличева, первичный распад УВ происходит посередине молекулярной цепи. Реакция идет следующим образом:



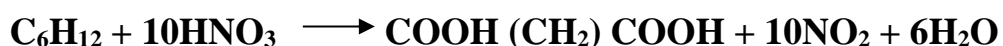
Олефины образуются здесь наряду с метановыми УВ, содержащими меньшее число углеродных атомов. Более длительная термическая обработка (увеличение продолжительности крекинга) или повышение температуры ведут к увеличению олефиновых УВ и к их дальнейшей конденсации.

Для нафтеновых УВ, находящихся в нефти, характерны следующие реакции:

1) изомеризация радикалов (боковых цепей), 2) изомеризация положения боковых цепей, 3) изомеризация ядра (различные циклы).

В тяжелых фракциях нефтей содержатся полициклические нафтены, причем возможно существование УВ как с пяти-, так и с шестичленными кольцами, а также смешанного типа. Циклы полинафтенных могут быть соединены друг с другом или простыми связями или общими углеродными атомами. При обычной температуре реакции окисления нафтеновых УВ различными окислителями протекают очень медленно. При более высоких температурах происходит разрыв связей между углеродными атомами, и образуются двухосновные кислоты с теми же количествами атомов углерода в молекуле.

Например, при окислении циклогексана получается адипиновая кислота:



Окисление нафтеновых УВ с боковыми группами кислородом воздуха ведет к получению нафтеновых кислот. В отдельных случаях при наличии боковой цепи может произойти полное расщепление молекулы с образованием олефинов, диолефинов и парафинов [7].

Из производных нафтеновых УВ в лакокрасочных покрытиях (ЛКП) находят значительное применение нафтеновые кислоты.

Твердые УВ в гудроне из смеси татарских нефтей распределяются между парафино-нафтеновыми, моно- и бициклическими ароматическими соединениями [8]. Содержание твердых УВ в сырье уменьшается по мере обогащения молекул бензольными кольцами. Эти компоненты обладают низкой температурой хрупкости, причем она повышается при переходе от твердых парафино-нафтеновых соединений с разветвленными боковыми цепями к твердым бициклическим ароматическим соединениям. Твердые УВ, высокомолекулярные парафиновые фракции [9], парафино-нафтеновые и моноциклические ароматические соединения тормозят процесс получения окисленного битума, причем в прямой зависимости от содержания твердых УВ [10].

Дисперсная структура битума по А.С. Колбановской значительно зависит от содержания парафина. При содержании последнего более 3% возникает кристаллизационный каркас из парафинов, сообщающий системе жесткость и уменьшается интервал пластичности. Парафино-нафтеновая фракция в сырье является разжижителем и пластификатором битума, улучшающим его свойства.

Моноциклические ароматические соединения ведут себя аналогично парафино-нафтеновым: улучшают пластичность и температуру хрупкости окисленных битумов. Одинаковое поведение парафино-нафтеновых и моноциклических ароматических соединений, выражающееся в торможении процесса окисления, объясняется сходством структуры их молекул. Кольцевой и спектральный анализы показали, что в молекулах парафино-нафтеновых окисленных битумов из смеси татарских нефтей содержится два нафтеновых кольца с длинными боковыми цепями; в молекулах же моноциклических ароматических соединений одно нафтеновое кольцо заменено бензольным. В связи с этим нельзя согласиться с выводами, что нафтено-ароматическое сырье обогащается асфальтенами быстрее ароматического и, что лучшим сырьем для получения окисленных битумов являются остатки высокосмолистых нефтей ароматического основания [11, 12].

Важнейшей задачей научных исследований, проводимых в последние годы в области производства битумов, является улучшение их качества с целью получения материалов, обладающих необходимым комплексом эксплуатационных свойств. Определяющее влияние на качество битумов оказывает состав исходного сырья (нефтяного остатка), режимы процесса окисления (температура, расход воздуха, продолжительность процесса), а также тип реакционного устройства [2]. Сырье для получения лаковых битумов должно быть высокосмолистым с минимальным содержанием парафино-нафтеновых углеводородов [3].

### **Коллоидная структура битумов**

Одним из основных факторов, от которого зависят свойства битумов, является групповой химический состав сырья. Точные зависимости в этом отношении трудно установить, ввиду чрезвычайной сложности химического состава битумов. Основные группы химических соединений, определяющих структуру битумов - это асфальтены, смолы, масла, содержание которых колеблется в довольно широких пределах (асфальтены 8-45%, смолы 20-50%, масла 33-61%).

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. Молекулярная масса асфальтенов колеблется в довольно широких пределах (1700-7500) и зависит, в частности, от метода ее определения. Элементный состав (в масс.%): углерода 80-84; водорода 7,5-8,5; серы 4,6-8,3; кислорода до 6; азота 0,4-1. Содержание гетероатомов в асфальтенах выше, чем в маслах и смолах, выделенных из того же битума. 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 (79-87%) и водорода (8,5-9,5%) кислород (1-10%), сера (до 2%) и много других элементов, включая металлы (Fe, Ni, V, Cr, Mg, Co и др.) [7].

Число углеродных атомов в соединениях, составляющих смолы, доходит до 80-100. В смолах наряду с высокомолекулярными соединениями содержится основная часть поверхностно-активных компонентов.

Масляная часть битумов представлена углеводородами смешанного строения, включающими парафиновые, нафтеновые и ароматические фрагменты, сочетающиеся в различных соотношениях.

Соотношение и качество основных компонентов влияют на свойства битумов, обуславливающие их структуру. В настоящее время большинство исследователей представляют битумы как дисперсную систему. Поскольку между составными частями битумов существует тесная генетическая связь и наблюдается плавный переход в изменении их структуры и свойств от одного к другому, трудно четко охарактеризовать состав мицелл и межмицеллярной среды.

Битумы, как коллоидная система, термодинамически и агрегативно неустойчивы. Считается, что коллоидная стабильность и устойчивость битумов к синерезису, сопровождающейся уменьшением объема за счет уплотнения



пространственной структуры, определяется наличием в них смол [13].

Устойчивость системы зависит от степени родства мальтенов и асфальтенов, которую с определенным приближением можно расценить разность степеней ароматичности (отношение числа атомов углерода, входящих в ароматические структуры, и общему числу углеродных атомов в молекуле) асфальтенов и мальтенов. Чем меньше эта разность отличается от 0,13 (при разности степени ароматичности 0,13 дисперсная среда должна быть представлена бициклоароматическими соединениями), тем более устойчива система битума, тем медленнее она стареет [14]. Таким образом, для долговечности битума (устойчивости его коллоидной структуры) необходима ароматичность масел и смол. Поэтому лучшим сырьем для получения окисленных битумов являются гудроны, содержащее небольшое количество парафино-нафтеновых углеводородов.

Асфальтогеновые кислоты и их ангидриды стабилизируют коллоидную структуру битума; плотность их более  $1 \text{ г/см}^3$  [15].

В соответствии с современными представлениями, изложенными в литературе, нефть и остаточные нефтепродукты рассматриваются как сложные смеси, отличающиеся качеством и соотношением компонентов, находящиеся в надмолекулярных структурах, сольватных оболочках, образующих сложные структурные единицы (ССЕ). Ассоциация молекул, возникновение надмолекулярных структур обязаны силам межмолекулярного взаимодействия. Дисперсная частица, называемая сложной структурной единицей, имеет определенное внутреннее строение. Ее ядро является надмолекулярной структурой, состоящей из молекул одного типа (асфальтенов), в дисперсионной среде, где находятся молекулы другого типа (масла, смолы). Однако резкого перехода между ними не наблюдаются, так как они разделены сольватной оболочкой. Наличие сольватной оболочки обусловлено тем, что ядро ССЕ обладает поверхностью раздела, а значит и избыточной свободной поверхностной энергией, которую и компенсирует сольватная оболочка.

Наиболее склонны к ассоциатообразованию высокомолекулярные соединения нефти. Ассоциатообразование вызвано силами Ван-дер-Ваальса, а

также слабым химическим взаимодействием между молекулами за счет образования водородных связей. Увеличение склонности к ассоциации смолистых веществ, в частности, связано с возрастанием количества полярных групп и повышением содержания в них гетероатомов. Размер и природа частиц дисперсной фазы во многом определяют свойства всей системы, поэтому воздействие на молекулярную структуру приводит к изменению продуктов. В связи с этим интенсификация современных процессов переработки нефтяного сырья с позиций физико-химической механики нефтяных дисперсных систем основывается на его переработке в активном состоянии, т.е. при экстремальных значениях соотношения размеров ядра и сольватной оболочки ССЕ [16].

Влиять на выход и качество окисленных битумов с учетом взглядов на состояние и переходы в нефтяных дисперсных системах (НДС) можно на стадии подготовки сырья, самого процесса окисления и модификацией свойств окисленного продукта.

Добавка активаторов (различных ароматических углеводородов) воздействует на размеры ССЕ, увеличивая тем самым скорость окисления. При окислении нефтяных остатков ядром ССЕ является газовый пузырек. Поверхностное натяжение на границе жидкость-газ (воздух) зависит от химического состава жидкой фазы, природа же газа влияет незначительно [7].

Чем больше поверхностное натяжение на границе битум-воздух при температуре окисления сырья в битумы, тем более крупные пузырьки воздуха находятся в реакторе, тем больше скорость их всплывания и, соответственно, меньше поверхность контакта воздуха с сырьем, приводящая к ухудшению массопередачи и увеличению продолжительности процесса окисления.

Введение активатора приводит к уменьшению размеров пузырьков воздуха, увеличиванию межфазной поверхности скорости окисления [17].

### **3. Физико-химические, эксплуатационные реологические свойства битумов**

Как было указано выше, битумы представляют собой сложную коллоидную систему асфальтенов с адсорбированной ими частью смол в среде, образованной маслами и смолами.

При концентрическом расположении компонентов мицеллы ядром является частица углерода, окруженная адсорбированными асфальтенами, причем каждый последующий адсорбированный слой состоит из компонентов с меньшей молекулярной массой. Эти мицеллы с меньшей молекулярной массой удерживаются в диспергированном состоянии смолами, которые играют роль защитных коллоидов или стабилизаторов. Полагают, что компоненты с наиболее четко выраженными ароматическими свойствами и с наибольшей молекулярной массой ближе примыкают к ядру коллоидной мицеллы. Вокруг ядра располагаются последовательно слои компонентов все более низкой молекулярной массы и с постепенно снижающейся ароматичностью, переходящей в интермицеллярную жидкость.

Мицеллы битума могут быть агрегированы и пептизированы в различной степени и связи с этим образуют коллоидные системы с различными физическими свойствами.

Для образования наружных оболочек мицелл требуется определенное количество смол, и тогда асфальтены оказываются полностью диспергированными и создают наиболее стабильную пространственную сетку. При недостаточном количестве смол асфальтены агрегируют и образуют более крупные мицеллы, а значит и более слабую структурную сетку, поскольку взаимное притяжение мицелл, располагающихся далеко одна от другой, будет меньше.

Доказательством существования у битумов пространственной структурной сетки, образуемой их мицеллярной структурой, является характер реологических кривых битумов. На этих кривых, отражающих характер деформации, обнаруживается упругость, эластичность и пластичность битума, а характер течения обнаруживает разрушение структуры в потоке.

Реологические свойства ярко характеризуют молекулярное строение и состав системы, а также возникновение в ней структур различного вида в результате молекулярного взаимодействия. Вместе с тем структурно-механические, т.е. упруго-пластиковязкие и прочностные свойства системы отражают характер протекающих в ней деформационных процессов под действием внешних сил. [15].

Битумы при достаточно низкой температуре представляют собой конденсационно-кристаллизационные структуры, а при повышенных температурах – коагуляционные структуры, подвижность (текучесть) которых при достаточно высокой температуре переходит в обычную ньютоновскую высоковязкую жидкость.

В результате исследования реологических свойств битумов установлено, что в зависимости от теплового воздействия или от величины приложенных напряжений сдвига, они обладают различными физико-механическими свойствами, характеризующимися полной реологической кривой.

Реологические свойства битумов оценивают когезией и границами реологических состояний (температурами хрупкости, размягчения, стеклования и текучести).

Качество битума характеризуется рядом условных показателей:

- пенетрация;
- температура размягчения ( $T_{\text{раз}}$ );
- температура хрупкости ( $T_{\text{хруп}}$ );
- дуктильность;
- водонасыщение;
- сцепляемость с минеральным наполнителем и т.д.

**Температуры размягчения и хрупкости** характеризуют интервал пластического состояния, иными словами, рабочий интервал температуры битума в изделиях.  $T_{\text{разм}}$  обычно задаются, проводя окисление битума,  $T_{\text{хруп}}$  (как и пенетрация) получается в зависимости от природы исходного сырья и, отчасти, условий окисления. Практически во всех изделиях, где применяется битум, в первую очередь возникает вопрос понижения  $T_{\text{хруп}}$ .

Проанализируем связь между химическим составом битумов и условными показателями их качества. Наиболее простая зависимость прослеживается между  $T_{\text{раз}}$  и составом битумов. В первом приближении можно считать, что  $T_{\text{раз}}$  повышается с повышением концентрации асфальтенов в битуме. В зависимости от концентрации асфальтенов битумы образуют соответственно золь, золь-гель или гель-структуру. Для разрушения этих структур требуется различная энергия, поэтому битумы с большим содержанием асфальтенов, имеющие гель-структуру, имеют более высокую  $T_{\text{раз}}$ .

Влияние состава битумов на их  $T_{\text{хруп.}}$  и пенетрацию более сложное, так как они зависят в большей степени от свойств дисперсионной среды.

В принципе,  $T_{\text{хруп.}}$  битумов, как и  $T_{\text{разм}}$ , повышается с увеличением дисперсной фазы (асфальтенов), так как их жесткий каркас становится хрупким. Одновременно уменьшается количество дисперсионной среды и повышается температура перехода ее в твердое состояние. Иными словами, температура хрупкости характеризует момент, когда вся система теряет пластичность, становясь аморфным твердым телом. Исходя из компонентного строения битума, это объясняется тем, что низкомолекулярные (однофрагментарные) ароматические масла при окислении превращаются в асфальтены, а более тяжелая часть масел застывает при более высоких температурах. Значительно повлиять на этот процесс подбором условий окисления невозможно, о чем свидетельствуют многочисленные исследования, проводимые ранее [18-20].

Кроме того, следует учитывать, что углубление отбора дистиллятных фракций до температуры выкипания 450-470<sup>0</sup>С приводит к тому, что в масляной части гудрона остались молекулы с содержанием 30 и более атомов углерода (молекулярная масса 400 а.е.м. и более). Фрагменты практически всех этих соединений содержат по пять конденсированных колец. В этом случае все ароматические соединения в процессе окисления сравнительно легко переходят в асфальтены. Полученные битумы жестки и хрупки. Возможности повлиять на их качество, варьированием параметров окисления, крайне ограничены, преобладающим является качество нефти.

Гудроны с менее глубоким отбором дистиллятных фракций (до 360-400<sup>0</sup>С) содержат в своем составе значительное количество ароматических соединений, не обладающей развитой циклической конденсированной структурой (3-4 цикла). Такие соединения с трудом образуют асфальтены, поэтому, оставаясь в процессе окисления в мальтенах (дисперсионной среде), придают битуму пластические свойства, делая его менее хрупким по сравнению с описанным выше при одинаковой их  $T_{раз}$ .

**Пенетрация**, будучи, по существу, параметром вязкости, также характеризует изменение пластичности среды в зависимости от изменения ее количества и состава.

Для повышения пенетрации и понижения  $T_{хруп}$  битума с заданной  $T_{раз}$  необходимо понизить вязкость и температуру застывания дисперсионной среды [21]. Это достигается следующими способами:

- компаундированием [22];
- каталитическим окислением [21];
- введением в битум различных добавок, главным образом синтетических полимеров.

#### **4. Деформационные, прочностные и адгезионные свойства битумов**

При изменении температуры в органических покрытиях, нанесенных на металлическую подложку, возникают внутренние термические напряжения, величина которых определяется жесткостью покрытий и различием термических коэффициентов линейного расширения материалов покрытия и подложки.

Внутренние напряжения могут достигать значительных величин и вызывать разрушения покрытий. При температуре выше точки стеклования в битуме развиваются высокоэластические и пластические деформации, и внутренние напряжения легко релаксируют, поэтому их величина мала. С понижением температуры стеклования жесткость битума резко возрастает, релаксационные процессы затормаживаются, и внутренние напряжения существенно увеличиваются.

Рассматривая битум как смесь низкомолекулярных и олигомерных органических молекул, можно увидеть, что в покрытиях из таких материалов при понижении температуры интенсивность нарастания внутренних напряжений  $\delta_v$  больше интенсивности роста прочности  $\delta_p$ , поэтому наступает их самопроизвольное разрушение.

Из изложенного следует, что для повышения защитных свойств битумных покрытий необходимо проводить их модификацию, которая обеспечит снижение внутренних напряжений, повышение прочности и адгезии, водостойкости [15].

В настоящее время адгезию органических веществ к разного рода неорганическим подкладкам объясняют, пользуясь адсорбционной теорией взаимодействия. При этом большую роль играет характер поверхности подкладки. Некоторые исследователи адгезию битум-полимеров рассматривают как результат взаимной диффузии молекул. Взаимная диффузия молекул двух приведенных в контакт битум-полимеров есть не что иное, как взаиморастворимость. Поэтому адгезия одного к другому теснейшим образом связана со способностью их совмещаться или взаиморастворяться.

Прочность многослойной системы определяется адгезией у наиболее слабой поверхности раздела. Это относится к случаю, когда прочность склеиваемых материалов меньше прочности на поверхности раздела между ними. Адгезия жидкости к твердому телу уменьшается с увеличением толщины слоя. Влияние величины прилипаемости битумного покрытия различной толщины показывает, что величина адгезии битума в тонкой пленке выше и возрастает во времени. Явление когезии по своей природе проще, так как в когезии участвует лишь одна гомогенная фаза, в то время как при адгезии обычно приходится иметь дело с двумя фазами различного молекулярного строения.

Адгезия битума к стальной поверхности определяется не только характеристикой подложки, но и его химическим составом, прежде всего содержанием в нем ПАВ, нафтеновых и асфальтогеновых кислот (что определяется по кислотному числу и числу омыления битума), а также содержанием в нем наиболее полярных компонентов – асфальтенов. Смолы являются носителями твердости, пластичности, упругих свойств битумов.

Покрытие, имеющее прочную связь с металлом, стойко переносит удары, не отрывается от его поверхности даже при наличии в нем. Причины появления трещин различны: нарушение технологического режима приготовления битумного изоляционного материала, охрупчивание материала при отрицательной температуре. При температурных колебаниях трещины появляются также вследствие различных коэффициентов линейного расширения металла и покрытия.

## **5. Отношение битумов к химическим реактивам и воде**

Воздействие реагентов на битум зависит от его химического состава, происхождения, способа получения и твердости. Чем тверже битум, тем выше его сопротивляемость к действию химических реагентов. Мягкие битумы с высоким кислотным числом подвергаются действию разбавленных щелочей. При обычной температуре битумы обладают высокой химической стойкостью. При температуре более 150<sup>0</sup>С битум вступает в реакцию с кислородом, серой, хлором и другими веществами. Эти свойства используют для получения битумов различных сортов. Под действием воздуха, света и радиоактивных излучений свойства битумов медленно изменяются, происходит их старение – необратимые изменения химического состава.

Степень окисления зависит от величины поверхности, подверженной воздействию кислорода воздуха, и от скорости диффузии последнего к поверхности раздела фаз, и в битум. В результате образуются растворимые в воде продукты окисления, дающие кислую реакцию.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ), применяемые для улучшения сцепления битумов, влияют и на старение битумов. В зависимости от природы ПАВ их влияние различно. Добавки типа солей железа, высших карбоновых кислот и кубовых остатков СЖК ускоряют старение битумов, а катионоактивные добавки (высшие алифатические амины и диамины) замедляют его. Исследования показали, что воздух и свет влияют только на поверхность битума, применяемого как защитный материал слоем толщиной несколько миллиметров [7].



Рассматривая старение как процесс структурообразования, можно предположить, что алифатические амины препятствуют возникновению и развитию пространственной структурной решетки из асфальтенов, адсорбируясь на полярных (лиофобных) участках их поверхности. Следовательно, такие вещества можно использовать в качестве противостарителей. Старение можно замедлить также введением антиокислительных добавок – ингибиторов, подавляющие окислительные реакции УВ.

При обычной температуре битум можно с успехом применять для защиты от кислот и водных растворов неорганических солей. Стойкость битумов к кислотам зависит от концентрации: они устойчивы к действию разбавленных кислот и вступают в реакцию только с концентрированными. Соляная кислота, даже концентрированная, на битум не действует.

Скорость диффузии воды в битум составляет  $0,4-0,8 \cdot 10^{-8}$  г/(см\*ч\*мм рт.ст.), т.е.  $0,83 \cdot 10^{-15}-1,66 \cdot 10^{-15}$  кг\*м/(сек\*н), и обусловлена низкой растворимостью воды в битуме. Водопоглощение битумов зависит от его твердости, при контакте с водяным паром оно составляет 0,001-0,01% и при продолжительном выдерживании битума в воде не превышает 1-3%. Водопроницаемость битума значительно ниже, чем каучука и многих пластмасс.

Данные многих исследований показывают, что битумы из различной нефти имеют неодинаковую водонасыщаемость. Решающее значение имеет содержание в битуме золы. Чем зольность битума выше, тем больше его водонасыщаемость. Минеральные наполнители, как правило, повышают водонасыщаемость битума [15].

## **6. Химизм жидкофазного, высокотемпературного процесса окисления остаточного нефтяного сырья**

Часто в промышленности, особенно в производстве кровельных материалов, нужны битумы с высокими  $T_{\text{раз}}$ . Такими свойствами обладают битумы, содержащие до 30-40% асфальтенов. При такой концентрации асфальтены полностью заполняют все пространство битума, образуя за счет

перекрывания энергетических полей частиц жесткую конденсационную структуру. Для ее разрушения требуется значительная энергия, а, следовательно, и высокая температура для перехода в жидкотекучее состояние. Исходные гудроны, остаточные битумы, не содержат такого количества асфальтенов. Чтобы их получить, прибегают к процессу окисления гудронов.

Суть процесса заключается в том, что при температурах 200-300<sup>0</sup>С главным образом идет окисление нафтеновых колец, конденсированных с ароматическими кольцами. Образуются молекулы большей степени ароматичности, чем исходные. Так, молекулы бициклоароматических масел образуют сразу молекулы асфальтенов, которые затем собираются в пачки. То же самое происходит с молекулами смол, но, кроме того, им, по-видимому, необходимо распадаться на монофрагментарные молекулы.

Окисление нефтяных остатков сопровождается повышением молекулярной массы составляющих, переходом масел в смолы, смол в асфальтены, при этом количество смол и асфальтенов все время увеличивается, а часть легких углеводородов, преимущественно из масел, испаряется. Таким образом, в процессе окисления сырье обедняется ароматическими маслами и обогащается асфальтенами. Парафино-нафтеновые углеводороды не расходуются при окислении гудрона, и их относительное содержание в дисперсионной среде растет, что отрицательно сказывается на устойчивости системы битума в целом.

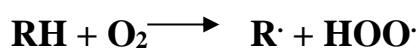
При окислении нефтяных остатков образуется дополнительное количество высокомолекулярных асфальтенов за счет реакций дегидрирования, окси- и полимеризации низкомолекулярных асфальтенов и смол, содержащихся в исходном сырье. При высоких температурах молекулы асфальтенов уменьшаются, теряют свою гибкость, подвижность и рыхлость, их растворимость ухудшается; они приобретают компактность и жесткость трехмерных структур. Этими химическими превращениями объясняется то, что вторичные асфальтены, выделенные из окисленных битумов, характеризуются большей хрупкостью и отношением С:Н, меньшим значением молекулярного веса и растворимости по сравнению с асфальтенами, содержащиеся в сырье (нативными асфальтенами).

Хотя имеющийся литературный материал по этому вопросу указывает на широкие практические возможности продуктов химического превращения тяжелого нефтяного сырья [7], химические свойства остаточных нефтяных фракций, продуктов их превращения остаются малоизученной областью химии нефти. Традиционно наибольшее внимание уделялось термическим (термический крекинг, замедленное коксование) и термоокислительным (получение окисленных битумов) превращениям нефтяных остатков.

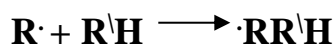
Современные представления о химизме производства окисленных битумов довольно противоречивы так как, исходное сырье и продукты его химической модификации – окисленные битумы – представляют собой сложные коллоидные системы [17, 23]. Эти нефтяные системы являются высокомолекулярными мало изученными составляющими и включают многокомпонентные гетерогенные в физическом и химическом отношении смеси.

Общие положения сводятся к тому, что процесс получения окисленных битумов протекает по радикально-цепному механизму и сопровождается образованием свободных радикалов, склонных к перераспределению или рекомбинации.

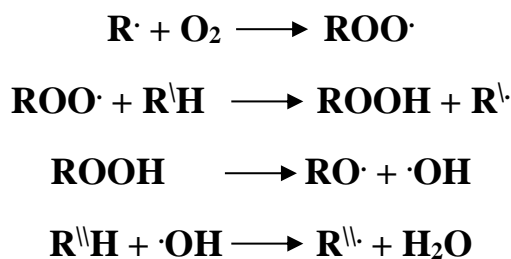
На основании анализа литературных данных и собственных исследований И.Н. Кудрявцева приводит следующую схему превращений при окислении сырья в битумы. В начале процесса окисления:



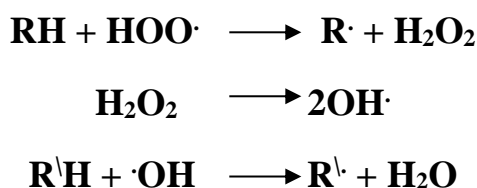
Взаимодействие образующихся радикалов с новой молекулой УВ приводит к получению устойчивых продуктов:



Вследствие сравнительно низкой концентрации УВ радикалов их рекомбинация ( $2R\cdot \longrightarrow R-R$ ) мало вероятна, и взаимодействие радикалов с кислородом протекает в меньшей степени, чем с молекулами исходного вещества:

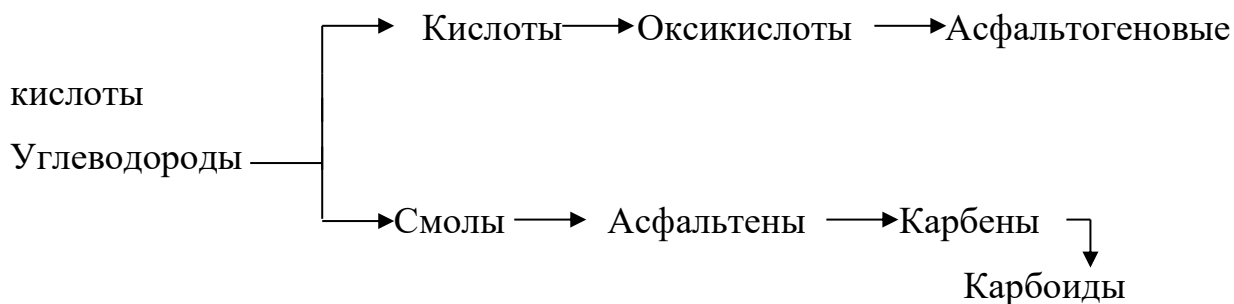


Продолжение цепи:



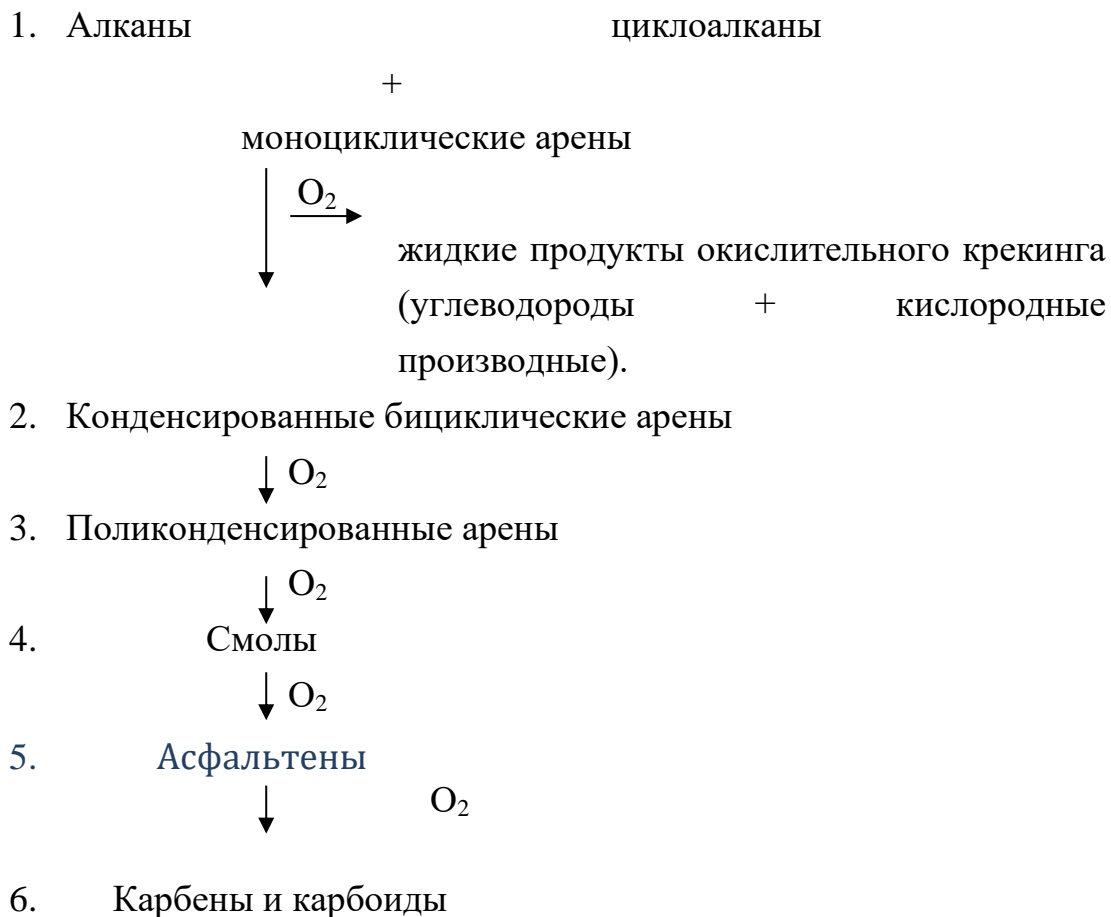
Однако предлагаемую схему нельзя считать полной, так как она представляет собой лишь один из вариантов сложных превращений, протекающих в процессе окисления сырья. Необходимо отметить, что основными направлениями превращения нефтяных остатков в процессе окисления являются, во-первых, окислительный крекинг, сопровождающийся отщеплением и окислением парафино-нафтеновых заместителей в ароматических ядрах, и, во-вторых, дегидрогенизация гексаметиленовых колец до ароматических с образованием ароматических систем, а также уплотнение изолированных бензольных колец в структуры более высокой степени конденсированной ароматичности. Степень превращения исходного продукта оценивается по изменению группового состава.

Как указывают Н.И. Черножуков и С.Э. Крейн, нефтяные УВ окисляются одновременно в двух направлениях:



В зависимости от условий окисления возможны взаимные превращения кислых и нейтральных продуктов окисления. При высоких температурах выделяется двуокись углерода, и асфальтогеновые кислоты переходят в асфальтены.

По Сергиенко [12] суммарный процесс окисления можно выразить следующей схемой.



Укрупнение молекул асфальтенов достигается не только благодаря возникновению новых С – С связей в результате дегидрогенизации молекул смол, сопровождающейся образованием более конденсированных трехмерных полициклических ароматических структур, но также благодаря соединению отдельных молекул при помощи кислородных мостиков, появляющихся как следствие межмолекулярной дегидратации. Уменьшение содержания полярных функциональных, в том числе гидроксильных групп, с увеличением продолжительности окисления битумов, при одновременном возрастании в продуктах окисления количества омыляемых веществ, является, по мнению

Сергиенко, экспериментальным доказательством того, что этот процесс играет существенную роль при производстве окисленных битумов.

Литературные данные свидетельствуют о том, что сравнительно небольшое количество кислорода остается связанным в окисленном битуме, большая его часть идет на образование газов окисления (вода, окись и двуокись углерода, органические кислородсодержащие соединения), причем направление и глубина действия кислорода в процессе получения окисленных битумов в значительной мере зависят от температуры процесса. Если проводить окисление гудрона при  $t = 180 - 200^{\circ}\text{C}$  наряду с выделением воды в результате дегидрирующего действия кислорода наблюдается непрерывное накопление кислорода в получаемом битуме. При проведении процесса окисления при  $t = 200 - 350^{\circ}\text{C}$  идет интенсивная реакция дегидрирования, содержание кислорода в окисленном битуме повышается незначительно или вовсе не повышается. Баланс распределения химически связанного кислорода так же зависит от температуры процесса и определяется видом сырья. Основное количество кислорода, связанного в окисленном битуме, находится в виде сложноэфирных групп (60%). Остальные 40% кислорода распределены примерно поровну между гидроксильными, карбоксильными и карбонильными группами [13]. Битум связывает тем меньше кислорода, чем выше температура окисления сырья.

С углублением окисления наблюдается относительное увеличение содержания в битуме соединений с короткими алкильными цепями  $(\text{C}\text{H}_2)_n$ , где  $n \leq 4$ , вследствие отщепления алкильных групп циклических соединений с длинными алкильными цепями; наблюдается также относительное повышение доли бензольных колец в циклах, что подтверждает дегидрогенизационный характер реакций.

Существующие классические представления о химических превращениях, протекающих в процессе получения окисленных битумов, являются недостаточными для объяснения многочисленных особенностей, проявляющихся при проведении экспериментов - для получения и исследования битумов. В настоящее время осуществляются попытки расширить эти представления с учетом влияния структуры исходного сырья на течение

химических процессов. Так, в работе [23], исходя из представлений о том, что между высокомолекулярными компонентами нефти существует достаточно сильные межмолекулярные взаимодействия, приводящие к образованию ССЕ и переходу раствора в дисперсную систему, а, следовательно, и возможности нахождения исходного сырья в зависимости от его группового состава, растворяющей способности дисперсной системы, выделено две стадии окислительного процесса.

В случае, когда сырье находится в виде раствора, его окислительные превращения начинаются с образования кислородсодержащих веществ, в котором кислород находится в виде карбонильных, сложноэфирных, карбоксильных групп. Одновременно с образованием кислородсодержащих веществ наблюдается их медленное превращение в смолы. При некоторой концентрации смол раствор превращается в дисперсную систему, в дисперсной фазе которой резко возрастает скорость реакции превращения кислородсодержащих веществ в смолы и асфальтены. Эти превращения протекают по механизму реакций конденсации с выделением воды.

## **7. Технология производства окисленных и остаточных нефтяных битумов**

В мировой практике для производства битумов различают три основных способа:

1. Концентрирование нефтяных остатков путем перегонки их в вакууме в присутствии водяного пара или инертного газа (при переработке тяжелых асфальто-смолистых нефтей остаточные битумы получают атмосферной перегонкой).
2. Окисление кислородом воздуха различных нефтяных остатков (мазутов, гудронов, полугудронов, асфальтов деасфальтизации, экстрактов селективной очистки масел, крекинг-остатков или их смесей) при температуре 180-300<sup>0</sup>С.
3. Компаундирование (смешение) различных нефтяных остатков с дистиллятами и с окисленными или остаточными битумами и др.

Существуют и сочетания указанных выше способов.

Для производства остаточных битумов необходимо сырье с возможно большим содержанием АСВ: чем больше отношение асфальтены : смолы, тем лучше свойства и структура битума. Остаточные битумы получают из асфальтовых и полуасфальтовых нефтей. Высокопарафиновые нефти для получения битумов применять не рекомендуется. Выход остаточного битума зависит от природы нефти и содержания в ней АСВ.

Температуру на входе в колонну поддерживают не выше 420-430<sup>0</sup>С. При более высокой температуре сырье и продукты перегонки разлагаются с образованием карбенов и карбоидов, качество битума ухудшается – помимо повышения содержания в нем карбенов и карбоидов понижается температура вспышки, а при большем времени контакта образуется значительное количество кокса и газа. Поэтому вакуумные установки рассчитаны на непродолжительное пребывание остатка в колонне. Остаточное давление должно быть равно 35-70 мм рт. ст. (4666-9332 н/м<sup>2</sup>). Выбор глубины вакуума и температуры перегонки, необходимых для производства битумов с определенными свойствами, зависит от природы сырья. Повышение вакуума и увеличение расхода пара способствуют увеличению доли отгона масляных фракций и повышению  $T_{\text{раз}}$  битума.

Известно, что количество испарившегося вещества зависит от парциального давления его паров, понизить которое можно не только повышением вакуума в системе, но и введением в паровую фазу испаряющегося агента, применяя в качестве таких агентов перегретый водяной пар, инертные газы или легкие соляровые фракции. Введение перегретого пара позволяет значительно увеличить отгон вязких масляных фракций и получить при этом остаточные битумы с высокой  $T_{\text{раз}}$ . При снижении парциального давления масляных фракций они переходят в паровую фазу при более низкой температуре. Подобным образом увеличивают отбор высокомолекулярных дистиллятов, одновременно получая остаточные битумы с повышенной  $T_{\text{раз}}$ .

Перегонка с испаряющимся агентом была рекомендована вместо деасфальтизации гудронов сжиженным пропаном. Возможность применения испаряющегося агента для производства битума была доказана [29] на примере



гудрона из тяжелой балаханской нефти.

Существенным недостатком процесса производства остаточных битумов является трудность получения тугоплавких битумов, связанная с необходимостью создания глубокого вакуума.

В ближайшие годы в стране при производстве битумов сохранится определяющая роль процесса окисления. Это определяется двумя причинами. Во-первых, потребители считают, что битумы, получаемые в процессе деасфальтизации, т.е. асфальты деасфальтизации, не являются хорошим материалом для использования в дорожном строительстве; поэтому выпуск асфальтов уменьшается или их подвергают дополнительному окислению. Во-вторых, в связи с увеличением доли западносибирских нефтей в общем, объеме нефтедобычи, получающиеся остатки вакуумной перегонки обладают в среднем жидкой консистенцией и требуют более высокого окисления.

В производстве окисленных битумов используют различные окислительные аппараты: кубы, трубчатые реакторы и колонны. В настоящее время эксплуатируют вертикальные кубы – окислители периодического действия. Режимы работы кубов изменяют в определенных пределах в зависимости от свойств сырья, получаемых марок битумов, способа поддержания теплового баланса и т.д.

Существенное значение для работы куба имеет температура сырья и температура процесса окисления. При низкой температуре сырья реакция окисления может не начаться, при высокой температуре вследствие выделения тепла реакции может произойти перегрев продукта в кубе, что повышает пожаровзрывоопасность. Во избежание перегрева окисляемый продукт рециркулирует через холодильник или приостанавливают подачу воздуха в куб.

Процесс окисления в кубах имеет ряд недостатков. Один из них – закоксовывание маточников – диспергаторов воздуха, что приводит к необходимости остановки работы окислительного куба, выгрузке содержимого, внутренней очистки аппарата и маточника с помощью выжига. Другим недостатком является неполное использование кислорода воздуха [7].

В связи с отмеченными недостатками куб как окислительный аппарат уступает свое место трубчатому реактору и окислительной колонне. Однако для производства малотоннажных высокоплавких битумов (рубраксов, лаковых битумов и т.д.) периодический процесс окисления продолжает использоваться.

Условия окисления в различных типах реакторов отличаются главным образом поверхностью контакта реагирующих фаз (окисляемый продукт – воздух), что в свою очередь сказывается, прежде всего, на времени пребывания окисляемого сырья в зоне реакции. Если время пребывания сырья при производстве твердых битумов в трубчатом реакторе исчисляется минутами, в колонне и реакторе бескомпрессорного окисления 10-20 часов, то в кубе периодического действия оно достигает до 50 часов. Чем меньше время окисления, тем лучше сочетание таких свойств битума, как пластичность, морозостойкость, адгезия.

## **8. Модифицирование битумов различными наполнителями**

Нефтяные битумы продолжают оставаться основным органическим вяжущим для производства различного рода строительных материалов. По своим строительным свойствам, долговечности, водостойчивости, химической стойкости, доступности и дешевизне они превосходят большинство других аналогичных вяжущих материалов.

Однако в связи с постоянным ужесточением условий эксплуатации – повышением скоростей, нагрузок, расширением климатических зон применения – нефтяные битумы все чаще не удовлетворяют требованиям различных отраслей промышленности и строительства.

Существуют физико-химические способы воздействия на структуру битумов, от которых в значительной мере зависит долговечность изоляционных покрытий.

Существенным в плане улучшения эксплуатационных характеристик битума является модифицирование специально подобранными добавками. Из огромного количества исследованных добавок реально используется

ограниченное их количество. Связано это с тем, что свойства модифицированных композиций зависит от совместимости добавки с битумом, свойств добавки и применяемого способа совмещения добавки с битумом. Кроме того, при выборе добавки важно учитывать направление использования композиции, так как цель модификации заключается в создании композиции с преобладающими свойствами добавки. В последнее время появляется значительное количество научных и практических рекомендаций по использованию различных добавок в качестве модификаторов битума. В зависимости от области применения битума и от того, какую его характеристику необходимо улучшить подбирают соответствующую добавку.

Регулирование свойств битумов добавкой различных материалов, как уже указывалось выше, происходит в соответствии с основными положениями физико-химической механики и связано с направленным регулированием их пространственной дисперсной структуры путем изменения размеров частиц дисперсной фазы. Введение в битум оптимальных количеств ПАВ, пластификаторов, полимеров и других ингредиентов может привести к образованию новых дисперсных частиц. Добавки могут распределяться в дисперсионной среде битума, а при определенных концентрациях создавать новую самостоятельную дисперсную структуру.

Если добавка является пластификатором по отношению к битумной дисперсной системе, она, распределяясь в свободной дисперсионной среде, может привести к повышению подвижности пространственной дисперсной структуры, практически не снижая ее прочности, а при больших концентрациях прочность уменьшается, что является следствием изменения типа дисперсной структуры. Кроме того, эти добавки при определенных концентрациях могут образовывать за счет образования ССЕ с имеющимися частицами дисперсной фазы пространственные структуры, которые и будут определять свойства битумов. Существуют добавки, которые могут действовать двояко - при малых концентрациях оказывают структурирующий эффект, а при больших – пластифицирующий (сера).

При модификации полимерами мицелла битума объединяется с молекулой полимера, происходит взаимное агрегатное внедрение; в первую очередь масла и смолы при нагревании диффундируют в полимер (избирательно), образуется новая битум-полимерная система [15]. Полимерные добавки, диспергируясь в битуме, образуют собственные коагуляционные структуры, уплотняющие битум и придающие ему ряд ценных реологических характеристик и высокую устойчивость к старению. Большинство работ, посвященных модификации битумов полимерами, носят эмпирический характер. Единая теория совместимости полимеров с битумами пока не создана. Между тем знания особенностей строения битумов и полимеров в сочетании с накопленными эмпирическими данными позволяет уже сейчас составить общие представления о процессах, происходящих при их совмещении, и объяснить в соответствии с этими представлениями наблюдающиеся изменения в свойствах компаундов.

В настоящее время считается общепринятым, что битум-полимерные композиции представляют физические смеси (растворы или дисперсии). При высокой температуре возможно образование незначительного количества химических связей, не оказывающих определяющего действия на свойства композиции. Отсутствие химического взаимодействия между молекулами компонентов битума и полимера обуславливается тем, что они малоактивны химически, что является причиной их долговечности.

Исходя из положения, что взаимодействие между битумом и полимерами чисто физическое, следует, что полимеры, растворяясь в дисперсной среде битумов (мальтенах), изменяют температурно-вязкостные и эластические свойства. Растворенный в битуме полимер чаще всего загущает дисперсную среду, вследствие чего увеличивается температура размягчения битума. Кроме того, растворы, как правило, имеют более низкую температуру застывания, чем растворитель, поэтому понижается  $T_{хруп.}$  Действие растворенных каучуков приводит к появлению признаков эластичности битумного материала. Полимеры, введенные в битум в различных концентрациях, сначала влияют на свойства дисперсионной среды, а через нее на свойства битума в целом, затем при больших концентрациях образуют новую (третью) фазу системы и являются

наполнителем битума. Наконец при высоких концентрациях полимера происходит обращение фаз и полимер из наполнителя становится наполняемым материалом, а наполнителем – битум. Обращению фаз предшествует состояние совместного существования двух непрерывных фаз битума и полимера. В этом состоянии полимер пронизывает битум своими волокнами, как бы армируя его.

Увеличить механическую прочность или повысить  $T_{разм}$  можно введением наполнителей, выполняющие те же функции, что и асфальтены (с большим или меньшим сродством к дисперсионной среде). Изменение свойств дисперсионной среды – операция значительно более тонкая, так как необходимо изменить ее таким образом, чтобы улучшить одни свойства, не ухудшая других и разрушая имеющуюся дисперсную структуру битума. Очевидно, что такая операция будет тем более целесообразна, чем больше будет количество дисперсионной среды и чем выше будет ее сродство к имеющейся дисперсной фазе (асфальтенам) и вводимому полимеру.

## **9. Лакокрасочные покрытия на основе битумов и способы производства**

Пленкообразующие вещества (лаки, олифы) используются в удобной для производства лакокрасочных материалов и их применения форме - в виде растворов.

*Лаками* называют большую группу материалов, представляющих собой растворы пленкообразующих веществ в органических растворителях или воде. После высыхания они образуют твердую прозрачную (бесцветную или цветную) пленку.

Слово *лак* индоостанского происхождения и буквально означает «сто тысяч». Вероятно, это связано с получением в давние времена одного из лаков - шеллака - путем очистки смолистых выделений насекомых, паразитирующих в огромных количествах на некоторых видах тропических деревьев, преимущественно в Индии и Таиланде. Впоследствии термин лак распространили и на растворы других смол.

Лаки используют для получения прозрачных покрытий, когда нужно защитить и одновременно сохранить (либо особо подчеркнуть) структуру окрашиваемой поверхности, главным образом ценных пород древесины. В этом случае лаки наносят непосредственно на подготовленную поверхность изделия. Часто лаки наносят в качестве последнего слоя в системе многослойного покрытия для придания ему хорошего внешнего вида или повышения эксплуатационных свойств. Основу битумных лаков составляют битумы различного происхождения. Это могут быть природные (асфальты, асфальтиты), окисленные, остаточные нефтяные битумы, а также каменноугольные и сланцевые древесины, пеки.

По химическому составу битумные лаки делятся на *масляные*, которые содержат растительные масла (льняное, подсолнечное и др.) и *безмасляные*, представляющие собой композиции битума и растворителя (иногда с добавкой смол трифталевой и канифольной).

Безмасляные лаки образуют плавкие покрытия, в то время как масляные покрытия не плавятся и не растворяются.

Битумные покрытия водостойкие, обладают противокоррозионными свойствами, имеют высокие диэлектрические показатели, сравнительно дешевы и находят широкое применение в электротехнической промышленности, в строительстве, в качестве быстросохнущих покрытий металлических изделий, при хранении и транспортировке изделий из металла.

Для получения битумных лаков применяют битумы специальных марок по ГОСТ 121822-76. Специальные битумы должны обладать дополнительными качествами, обусловленными их применением: высокими диэлектрическими свойствами и способностью образовывать с определенными растворителями лаки. В таких битумах должно содержаться пониженные количества нерастворимых в горячем бензоле веществ и золы, что гарантирует чистоту битума.  $T_{\text{раз}}$  и глубина проникновения иглы характеризует возможность получения лаковой пленки достаточной твердости и высокой плавкости. Кислотное число битумов должно быть не более 2,0 мг КОН/г во избежание коррозии металлических поверхностей, покрытых пленкой лака,

приготовленного на основе этого битума. С целью улучшения свойств лаков при их изготовлении к битумам добавляют различные смолы, масла.

Битумные лаки при высыхании образуют черные пленки, обладающие водостойкостью и стойкостью к некоторым химическим реагентам, однако их антикоррозионные свойства в атмосферных условиях недостаточно высоки. Наиболее широко битумные материалы применяются для временной защиты металла, так как они значительно дешевле других материалов.

В настоящее время в России высокоплавкие малопарафинистые битумы для лакокрасочной промышленности получают на НПЗ из уникальной смолистой малопарафинистой Ярегской нефти Республики Коми. Технология получения битума заключается в окислении остатка прямой перегонки этой нефти до заданной  $T_{\text{раз}}$ . Однако ресурсы этой нефти весьма ограничены, она перерабатывается только на Ухтинском НПЗ и это делает невозможным увеличение производства битумов для производства лаков, в то время как потребность в них возрастает и расширяется область их применения.

С целью расширения сырьевых ресурсов для производства битумных лаков ведутся исследования возможности привлечения для их производства смолистых парафинистых нефтей восточных районов страны, в частности Западной Сибири.

Как отмечалось выше, сырье для получения лаковых битумов должно быть высокосмолистым с минимальным содержанием парафинонафтеновых углеводородов. Этому требованию в большей степени отвечает асфальт деасфальтизации прямогонных остатков пропаном [3]. Окисление таких остатков до заданных  $T_{\text{раз}}$  обеспечивает получение битумов, отвечающих стандартным требованиям на битумы для лакокрасочной промышленности. Получить же такой битум путем окисления гудронов смолистых парафинистых нефтей не удалось, хотя по своему составу этот гудрон близок к гудрону Ярегской нефти.

Рекомендуемая технология производства битума из Западно-Сибирских или других смолистых нефтей заключается в следующем: остатки прямой перегонки нефтей, выкипающие выше 480-500<sup>0</sup>С, подвергаются обработке

пропаном в режиме деасфальтизации в одну-две ступени при температуре 70-85<sup>0</sup>С при соотношении сырье : пропан равном 1:5, образующийся асфальт подвергают окислению при обычных режимах. Полученный таким образом битум может быть использован для приготовления лака БТ-577, а также автомобильной антикоррозионной и звукоизоляционной мастики.

Ограничение запасов нефтей, подходящих по своему составу для получения битумных лаков, привело к тому, что для улучшения свойств покрытий в состав битумов вводят сырьевую базу для получения битумной основы, тем самым, расширяя область применения этих покрытий. Наибольшее количество исследований ведется в разработке рецептур композиционных покрытий на битумной основе, включающих различные полимерные материалы. Таким образом, современные лаки и краски на битумной основе представляют собой многокомпонентные композиции, включающие модификаторы, наполнители, эмульгаторы, диспергаторы и другие специальные добавки, количество которых превышает 20 [38]. Лаки готовят в виде растворов в бензине, уайт-спирите, толуоле, ксилоле или их смесях, а также в форме водных эмульсий [39]. Исследование влияния степени окисления битума на адгезионные свойства покрытий показали, что адгезия увеличивается почти линейно с увеличением степени окисления битума.

## **9. Основные компоненты лакокрасочных материалов**

Конечной целью любых окрасочных работ является получение на окрашиваемой поверхности тонкой пленки. Пленка лакокрасочного материала, однако, отличается от полимерных пленок. Лакокрасочным материалом называют композицию, которая, будучи равномерно нанесена на поверхность окрашиваемого изделия, в результате сложных физических и химических превращений формируется в сплошное полимерное покрытие с определенными свойствами (защитными, декоративными, специальными).

Общим свойством всех лакокрасочных покрытий является изоляция поверхности от внешних воздействий, придание ей определенных вида, цвета и



фактуры. Это достигается за счет получения твердой пленки на основе органических (и неорганических, например жидкого стекла) веществ. При этом толщина пленки может составлять несколько десятков или сотен микрометров. Следовательно, главным компонентом любого лакокрасочного материала, определяющим свойства получаемого покрытия, является пленкообразующее вещество.

К *природным пленкообразующим* относятся растительные масла, подвергнутые специальной обработке, смолы естественного происхождения (янтарь, канифоль, копалы и др.), битумы и асфальты, белковые вещества (казеин, костный клей), специально обработанная целлюлоза. Группа синтетических пленкообразующих веществ, используемых в производстве лакокрасочных материалов, гораздо шире и разнообразнее. Это алкидные, эпоксидные, карбамидо- и меламиноформальдегидные, фенолоформальдегидные, перхлорвиниловые и другие смолы.

Основная часть пленкообразующих веществ используется для получения лакокрасочных покрытий, кроме того, их применяют для пропитки пористых поверхностей (дерева, картона, бумаги) и других целей. В композиции часто вводят пигменты (неорганические и органические) и наполнители для придания определенных свойств покрытию.

***Неорганические пигменты*** - природные или синтетические твердые окрашенные вещества, нерастворимые в воде, растворителях, пленкообразователях. При введении их в тонкодисперсном виде в пленкообразующие вещества образуются цветные покрытия.

***Органические пигменты*** - синтетические красящие вещества, при введении которых в пленкообразующие получают лакокрасочные материалы ярких оттенков.

***Наполнители*** - твердые дисперсные неорганические вещества, нерастворимые в растворителях и пленкообразователях и не обладающие красящей способностью. Используются для придания покрытию требуемого комплекса свойств. Одним из необходимых компонентов лакокрасочных материалов, используемых в быту, являются растворители и разбавители. При введении в лаки пигментов и наполнителей получают пигментированные лакокрасочные материалы. Роль этих веществ в композициях очень важна.

С одной стороны, пигменты дают возможность получить все множество цветов и оттенков эмалей и красок. С другой стороны, многие пигменты - это химически активные вещества, способные участвовать в образовании пленки, делать ее прочнее, долговечнее. Чрезвычайно важна роль пигментов и в повышении антикоррозионных свойств лакокрасочных материалов.

**Наполнитель** - это целевая добавка. Неверно мнение, что если с наполнителем - значит хуже. Так, при введении в систему талька, частички которого имеют плоскую форму, материал не только упрочняется, но и повышается его атмосферостойкость. Молотая слюда улучшает термостойкость, препятствует растрескиванию пленки при высоких температурах. В зависимости от назначения материала состав пигментной части изменяется как качественно, так и количественно. Существует несколько видов пигментированных материалов: это грунтовки, шпаклевки и покрывные эмали, краски.

**Растворители** - это органические летучие жидкости, применяемые для перевода пленкообразователей в состояние, пригодное к нанесению на окрашиваемую поверхность, и для регулирования вязкости лакокрасочного материала. Разбавители - не обладают растворяющей способностью, однако в сочетании с растворителями способны регулировать вязкостные свойства систем в значительных пределах. В некоторых материалах в качестве растворителя и разбавителя используют воду.

Кроме основных компонентов - пленкообразующего, пигмента, растворителя (разбавителя) - в лакокрасочных композициях часто применяются различные целевые добавки: сиккативы, отвердители, ускорители.

**Сиккативами** называют соединения металлов (в основном свинца, марганца, кобальта, кальция, железа) с органическими кислотами. Соли нафтеновых органических кислот называют нафтенатами, кислот льняного масла - линолеатами, смоляных кислот канифоли - резинатами и т.д. Эти соли растворимы в органических растворителях. Сиккативы применяют для ускорения высыхания лакокрасочных материалов, т.е. для сокращения продолжительности пленкообразования. В зависимости от типа сиккатива процесс пленкообразования начинается либо с формирования поверхностной

пленки (кобальтовые сиккативы), либо у подложки, а затем распространяется по всей толщине пленки (марганцевые и свинцовые сиккативы). Скорость высыхания пленок масляных лакокрасочных материалов пропорциональна количеству вводимого сиккатива лишь до определенного предела. Если сиккатив вводится в количестве, превышающем оптимальное, скорость высыхания снова снижается. Следует учитывать, что действие сиккативов не прекращается и после высыхания пленки. Введение сиккатива в избытке может привести к преждевременному старению покрытий.

**Отвердитель** - химическое вещество, добавляемое к некоторым полимерным материалам (а также лакокрасочным материалам на их основе) для получения неплавкого нерастворимого продукта. Отвердители, как правило, вводят в материал непосредственно перед его употреблением.

**Ускоритель** - химическое соединение, вводимое для повышения скорости отверждения некоторых материалов.

**Нефтеполимерные лаки** - это группа лаков, способных заменить масляно-смоляные лаки, превосходя их по стойкости к действию моющих средств и различных реагентов. В то же время нефтеполимерные лаки существенно дешевле масляно-смоляных. Эти лаки получают в виде композиций растворов нефтеполимерных смол в органических растворителях с различными модифицирующими добавками. Осуществляемая в настоящее время комплексная переработка нефтей дает возможность получать нефтеполимерные смолы для изготовления лакокрасочных материалов в больших количествах, поэтому ассортимент материалов с применением этих смол существенно расширится [31].

**Грунтовки (праймеры)** - это группа материалов, представляющих собой суспензии пигментов или их смесей с наполнителями в пленкообразующем веществе, образующих после высыхания непрозрачную однородную пленку. Суспензия (взвесь) - смесь веществ, из которых одно (твердое) распределено в виде мельчайших частичек в другом (жидкости) во взвешенном состоянии. При разработке битумных изоляционных композиций определенного состава стремятся улучшить их структурно-механические свойства, повысить стойкость к механическим воздействиям (на удар, изгиб и т.п.) и др.

Однако эти качества приобретаются за счет определенного снижения их смачивающих свойств. Этот недостаток корректируется и устраняется наличием хорошего праймера.

Каковы функции хорошего праймера. Праймеры предназначаются для нанесения первого слоя покрытия, поэтому к ним предъявляются высокие требования. Они должны обеспечивать хорошее сцепление пленки (адгезию) с окрашиваемой поверхностью и с покрывными материалами, наносимыми по грунтовке (межслойная адгезия), т.е. должны образовывать прочную, стабильную перманентную связь битумной изоляции с металлической поверхностью, уменьшая межповерхностное натяжение. Кроме того, праймеры должны надежно защищать поверхность изделий и иметь высокую коррозионную стойкость. Поскольку основная функция праймера – межповерхностный слой между металлом и пленкообразователем, он должен изготавливаться из материала, родственного битумной изоляции. В противном случае появляется текучесть и скольжение одного материала по поверхности другого. Таким материалом является битум, в составе которого присутствуют мальтены и асфальтены. С механической и химической точек зрения могут быть использованы исключительные качества битума: адгезия, когезия, гибкость и ударная прочность, вязкость. Битумное пленкообразующее и праймер должны быть монолитными. Для этого в состав грунтовки вводят специальные пигменты. Использование грунтовки с малой вязкостью позволяет заполнить макронеровности металлической поверхности.

Битумные лакокрасочные материалы должны быть прочными и теплоустойчивыми в интервале положительных температур, эластичны при отрицательных температурах, давать прочное и устойчивое сцепление с металлическими покрытиями в период строительства и эксплуатации, незначительно изменяться во времени под влиянием различных факторов в грунтовых условиях, иметь высокие деформативные и прочностные свойства.

## Заключение (Conclusions)

В работе обращено внимание на то обстоятельство, что в последние несколько десятилетий инженеры и исследователи, работающие в области нефтеперерабатывающей и ряда смежных отраслей промышленности, решают в основном две крупные научно-технические проблемы. Это проблемы углубления переработки нефти с одновременной оптимизацией качественных показателей товарных нефтепродуктов, а также интенсификации процессов переработки нефтяного сырья.

Следует также отметить, что одним из наиболее многотонажных нефтепродуктов являются битумы, ежегодное производство которых в целом по стране составляет десятки миллионов тонн. Несмотря на это многие современные отрасли народного хозяйства продолжают испытывать острую потребность в битумах различного назначения.

При решении научно-технических задач необходимо учитывать необходимость максимального использования регионального сырья. Как уже упоминалось, защита металлических изделий с помощью битумных покрытий - перспективное направление развития лакокрасочной подотрасли. Ранее проведенными исследованиями /40/ было показано, что тугоплавкие битумы, полученные путем окисления остаточного сырья смеси различных нефтей РТ по своим физико-механическим свойствам не в полной мере удовлетворяют возросшим требованиям, предъявляемым к специальным битумам, предназначенных для производства БИМ, т.е. не позволяют получать пленку с твердость более 0,1 условных единиц (усл.ед.), что неприемлемо с точки зрения эксплуатации покрытий на их основе. Возможны различные варианты модификации битумов, однако, как правило, существенное улучшение эксплуатационных характеристик битумных покрытий связано с использованием дорогостоящих модификаторов.

Проблема получения высококачественных специальных битумов - основы для производства БИМ, усугубляется тем обстоятельством, что на битумные производства страны поступает нефтяное сырье непостоянного состава, что

затрудняет задачу получения товарных битумов, обладающих специфическими эксплуатационными свойствами. Таким образом, необходимость увеличения количества и повышения качества выпускаемых битумов на фоне увеличения доли нефтяного сырья, не удовлетворяющего возросшим требованиям производства битумов с улучшенными эксплуатационными свойствами, сделали актуальной задачу исследования условий интенсификации процессов получения окисленных битумов с учетом новых научных достижений о физико-химической механике остаточного нефтяного сырья [17].

### **Конфликт интересов (Conflict of interest)**

Авторы подтверждают, что представленные данные не содержат конфликта интересов.

### **Библиография (References):**

1. Дринберг, А.Я. Технология пленкообразующих веществ. Натуральные и синтетические смолы, олифы, лаки и краски: учебное пособие для вузов / А.Я. Дринберг - 2-е изд. перераб. и доп. Ленинград : Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1955. - 651 с. – Текст : непосредственный.
2. Ахметова, Р.С. Влияние сырья и условий окисления на качество высокоплавких битумов / Р.С. Ахметова, Л.В. Евдокимова, С.Л. Александрова. - Текст : непосредственный // Химия и технология топлив и масел.- 1981.- №5.- с.15-17.
3. Фрязинов, В.В. Получение лаковых спецбитумов из Западно-Сибирской нефти / Фрязинов В.В., Горбеева Л.Р., Ахметова Р.С. //Нефтепереработка и нефтехимия.-1980.- №2.-с.13-16.
4. Ахметова Р. С., Фрязинов В. В. Классификация нефтей по их пригодности для производства битумов [Текст] // Высокосернистые нефти и проблемы их переработки : [Сборник статей] / [Пред. ред. совета А. С. Эйгенсон]. — М. : Химия, 1968. — С. 167—170. — 294 с. — (Труды/ Башк. науч.-исслед. ин-т по переработке нефти "БашНИИ НП" ; вып. 8)..
5. Ахметова, Р.С. Перспективы организации производства битумов высокого качества и возможности широкого использования остатков высокосернистых нефтей. Проблемы переработки высокосернистых нефтей : монография / Р.С.

- Ахметова – Москва : ЦНИИТЭнефтехим, 1966. - с.110-118. – Текст : непосредственный.
6. Черножуков, Н.И Состав *и* свойства высокомолекулярной части нефти : монография / Н.И. Черножуков, Л.П. Казакова. Москва : изд-во АН СССР, 1958. - с.203. – Текст : непосредственный.
  7. Гун, Р.Б. Нефтяные битумы : монография / Р.Б. Гун –Москва : Химия, 1973 – 420 с. – Текст : непосредственный.
  8. Пажитнова, Н. П. Исследование свойств битумов, применяемых в дорожном строительстве / Н. П. Пажитнова, Т. В. Потапова // М.: Труды СоюзДорНИИ, 1985.
  9. Руденская И.М., диссертация, Московский автодорожный институт, 1968.
  10. Пажитнова, Н.П. Исследование свойств битумов, применяемых в дорожном строительстве / Пажитнова Н. П., Потапова Т. В. Москва : Изд-во СоюзДорНИИ, 1985. – 45 с. - Текст : непосредственный.
  11. Жузе, Т.П. Колориметрия нефтяных продуктов : монография / Т. П. Жузе, Л.А. Гухман, Б.М. Накашидзе // Баку: АзГОНТИ, 1939. – 65 с. - Текст : непосредственный.
  12. Сергиенко, С.Р. Неуглеводородные высокомолекулярные компоненты нефти / С.Р. Сергиенко. – Текст : непосредственный // Нефтехимия. - 1977. - Т. 17. № 6. - С. 806-819.
  13. Колбановская, А.С. Дорожные битумы : монография / А.С. Колбановская, В.В. Михайлов // Москва : Транспорт, 1973. - 261 с. - Текст : непосредственный.
  14. Посадов, И.А. Коллоидная структура битумов / И.А. Посадов. – Текст : непосредственный // Коллоидный журнал.- 1985.-т.47, №2. - с.315-325.
  15. Зиневич, А.М. Антикоррозионные покрытия : монография / А.М. Зиневич, А.А. Козловская // Москва : Стройиздат, 1989 – 8с. - Текст : непосредственный.
  16. Сюняев, З.И. Нефтяные дисперсные системы : монография / З.И. Сюняев, Р.З Сюняев., Р.З. Сафиева // Москва : Химия, 1990. - 224 с. - Текст : непосредственный.
  17. Сюняев, Р.З. Интенсификация некоторых процессов переработки нефтяного сырья на базе принципов физико-химической механики. Сер. Переработка нефти : монография / Р.З. Сюняев, А.А. Гуреев // Москва : ЦНИИТЭНефтехим, 1989. – 66 с. - Текст : непосредственный.
  18. Унгер, Ф.Э. Механизм растворения нефтяных дисперсных систем в условиях гомолитических процессов : монография / Ф.Э. Унгер, Н.Н. Красногорская, Л.Н.

Андреева // Томск : Томский филиал СО АН СССР, 1987. – 36 с. - Текст : непосредственный.

19. Виноградов, М.В. Влияние температуры и расхода воздуха на процесс окисления нефтяных битумов / М.В. Виноградов, В.А. Проскураков – Текст : непосредственный // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1969. – №4. – С. 16-19.

20. Шабалина, Л.Н. Механизм окисления битумов / Л.Н. Шабалина – Текст : непосредственный // Нефтепереработка и нефтехимия. - 1980. - №5. - с.12-14.

21. Розенталь, Д.А. Битумы. Получение и способы модификации : монография / Д.А. Розенталь // Ленинград : ЛТН, 1979. – 80 с. - Текст : непосредственный.

22. Грудников, И.Б. Производство нефтяных битумов : монография / И.Б. Грудников // Москва : Химия, 1983. - 188с. - Текст : непосредственный.

23. Сюняев, З.И. Физико-химическая механика нефтяных дисперсных систем : монография / З.И. Сюняев // Москва : Химия, 1981. - 89с. - Текст : непосредственный.