

# Влияние присадки «Адгезолин» на компонентный состав и дисперсность окисленного битума

**И.И. Мухаматдинов**

аспирант<sup>1</sup>

[mc-gross@mail.ru](mailto:mc-gross@mail.ru)

**А.Ф. Кемалов**

д.т.н., профессор, зав. кафедрой<sup>1</sup>

**П.С. Фахретдинов**

к. х. н., доцент<sup>1</sup>

<sup>1</sup>кафедра высоковязких нефтей и природных битумов, Казанский (Приволжский) Федеральный университет, Казань, Россия

**В статье представлены результаты исследования влияния адгезионной присадки «Адгезолин» на компонентный состав и дисперсность окисленного битума производства ОАО «ТАИФ-НК».**

## Материалы и методы

Окисленный битум марки БНД 60/90, адгезионная присадка «Адгезолин», метод адсорбционно-жидкостной хроматографии, программа «Statistica», метод динамического светорассеяния (DLS).

## Ключевые слова

сложная структурная единица, битум, адгезионная присадка, групповой химический состав, метод динамического светорассеяния

Для многокомпонентных нефтяных систем характерны межмолекулярные взаимодействия между отдельными молекулами, а также между образовавшимися молекулярными агрегатами. В результате происходит формирование надмолекулярных структур различных типов. Систематическое изучение механизма ассоциации и структурообразования в нефтях, продуктах нефтепереработки позволяет судить о природе связей, возникающих между компонентами [1, 2]. Как известно [3, 4], нефть и тяжелые нефтяные остатки представляют собой коллоидные системы, дисперсной фазой которых являются частицы асфальтенов, окруженные сольватным слоем из смолистых веществ и полициклических ароматических соединений, т.е. мальтенов. Такие частицы называют сложными структурными единицами (ССЕ). ССЕ представляют собой элемент структуры преимущественно сферической формы, способный к самостоятельному существованию в данных условиях [5].

Введение добавок оказывает существенное влияние на структуру нефтяных дисперсных систем (НДС) [3, 6], что приводит к изменению скорости перераспределения гомологических рядов химических веществ между нефтяными компонентами (смолами, асфальтенами и др.). Групповой химический состав нами был использован для выяснения дисперсного строения исследуемых объектов. На основе существующих представлений о нефтяных дисперсных системах [6, 7], ядро ССЕ в основном состоит из асфальтенов, а сольватная оболочка из смол. Можно также определить долю внутренней и периферийной частей сольватной оболочки как содержание спирто-бензольных и бензольных смол, соответственно [8, 9].

Одним из стандартных методов количественной оценки группового химического состава битумов является методика ВНИИ НП [10], основанная на принципах жидкостной адсорбционной хроматографии, в соответствии с которой мальтены исследуемых

соединений разделяются на парафино-нафтеновые (ПН-), моноциклоароматические (МЦА), бициклоароматические (БЦА-), полициклоароматические (ПЦА-) углеводороды, образующие суммарную группу масел, на бензольную (БС-), спиртобензольные (СБС-) смолы, или смолы-1 и смолы-2, соответственно, а также выделение асфальтенов. Эта методика и была использована в настоящей работе.

В качестве добавки, влияющей на групповой химический состав битума дорожного назначения, использовали разработанную нами присадку «Адгезолин» [11–13].

Целью данной работы является оценка влияния различных дозировок присадки «Адгезолин» на компонентный состав и дисперсность окисленного битума производства ОАО «ТАИФ-НК».

Результаты количественного изменения компонентов битума под влиянием присадки сведены в таб. 1. Данные по компонентному составу представлены без учета потерь.

Необходимо отметить, что отличительной особенностью этой таблицы является то, что би- и полициклические ароматические УВ объединены в одну группу полициклических углеводородов. Это вызвано трудностью четкого разграничения БЦА-углеводородов от ПЦА-углеводородов, определяемых по их показателю преломления. При этом следует иметь в виду, что БЦА- и ПЦА-углеводороды трактуются как группы соединений, имеющих похожую химическую структуру [14].

Как видно из полученных данных, после добавления присадки наблюдается изменение содержания ПН-углеводородов. Характерно, что в этих условиях достаточно резко изменяется содержание МЦА-углеводородов: оно увеличивается почти в 2 раза с 6,88 % для исходного битума до 12,65% для битума, модифицированного 1 % масс. присадкой «Адгезолин» с дальнейшим уменьшением до 12,07 % для битума, модифицированного 1,2 % масс. присадкой. В то же время

Компоненты, % масс.	Образцы битумов				
	Исходный	Содержание Адгезолина, % масс.			
		0,6	0,8	1,0	1,2
П-Н УВ	17,69	16,17	14,25	12,33	14,20
МЦА УВ	6,88	8,74	9,77	12,65	12,07
БЦА УВ	8,26	7,98	7,66	6,85	7,92
ПЦА УВ					
Σ масел (М)	32,83	32,89	31,68	31,83	34,19
Смолы-1	22,82	23,16	21,68	21,81	20,60
Смолы-2	17,44	16,31	17,39	18,84	19,32
Σ смол (С)	40,26	39,47	39,07	40,65	39,92
Асфальтены (А)	21,98	25,36	24,87	25,67	25,89

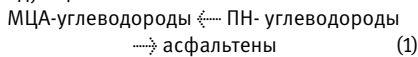
Таб. 1 — Групповой химический состав исходного и модифицированного битума

содержание БЦА- и ПЦА-углеводородов снижается с 8,26% для исходного битума до 6,85% для битума, модифицированного 1 % масс. присадкой «Адгезолин» с дальнейшим увеличением до 7,92 % для битума, модифицированного 1,2 % масс. присадкой.

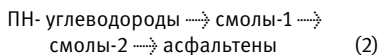
Содержание смол-1 изменяется зигзагообразно от исходного битума к битуму, модифицированного 1,2 % масс. присадкой «Адгезолин», в то время как смолы-2 с 17,44% у исходного битума уменьшаются до 16,31% у битума, модифицированного 0,6 % масс. присадкой «Адгезолин» с дальнейшим увеличением до 19,32 % у битума, модифицированного 1,2 % масс. присадкой «Адгезолин».

Содержание асфальтенов сначала возрастает с 21,98% у исходного битума до 25,36% у битума, модифицированного 0,6 % масс. присадкой «Адгезолин», затем уменьшается до 24,87% у битума, модифицированного 0,8 % масс. присадкой «Адгезолин», и снова возрастает до 25,90 % у битума, модифицированного 1,2 % масс. присадкой «Адгезолин».

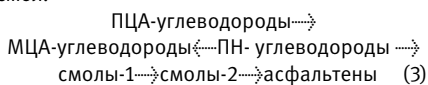
Таким образом, сопоставление результатов группового химического состава образцов исходного битума и битума, модифицированных присадкой «Адгезолин» и подвергнутых нагреванию до высоких температур (120–130°C), приводит к выводу о преимущественном превращении ПН- углеводородов, причем это изменение происходит в двух противоположных направлениях — с образованием более тяжелых, чем ПН- углеводороды — асфальтенов, и более легких компонентов — МЦА- углеводородов. Происходящие преобразования можно представить следующей схемой:



При этом можно предположить, что образование асфальтенов из ПН- углеводородов возможно происходит через смолы-1 и смолы-2:



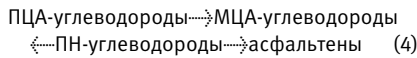
Не исключена также возможность непосредственного перехода ПН- углеводородов в асфальтены, минуя стадию образования смол.



Естественно, что реальная схема взаимных превращений компонентов может оказаться значительно сложнее представленной нами схемы. Так, смолы-2 могут распадаться на «осколки», попадающие при хроматографическом анализе в группу ПН-углеводородов, МЦА-углеводородов или смол-1. Аналогичным образом могут вести себя и асфальтены. Возможно установление равновесия между асфальтенами и более низкомолекулярными компонентами битумов. Другими словами допускается образование не только асфальтенов из низкомолекулярных компонентов, но и разложение их на смолы или иные группы соединений. При увеличении дозировки присадки до 1 % масс. наблюдается увеличение содержания МЦА- углеводородов почти в два раза.

Таким образом, при введении разработанной нами присадки в исходный битум в количестве около 1 % масс. главным образом

изменяется содержание ПН- углеводородов в сторону уменьшения и асфальтенов в сторону увеличения. При этом относительные и абсолютные изменения остальных групп компонентов незначительны. В этом случае, возможно, изображение последовательности переходов групп углеводородов по общепринятой схеме [8, 9, 14]:



Для сравнительной оценки изменения некоторых физико-химических свойств образцов битумов нами проведен системный анализ в программе «Statistica» свойств битумов в зависимости от их группового химического состава (рис. 1). Анализ диаграмм свидетельствует о преобладающем влиянии содержания суммы масел и смол в изменениях физико-химических свойств модифицированных битумов, а именно при увеличении масел и смол наблюдается значительное расширение эксплуатационного интервала свойств (глубина проникания иглы при 25°C, растяжимость при 25°C, температура хрупкости).

Установлено, что введение присадки «Адгезолин» изменяет поведение некоторых групп углеводородов по сравнению с поведением этих же групп в отсутствие добавки. Как видно из результатов анализов, присадка распределяется в основном между МЦА- углеводородами и асфальтенами.

Знание группового химического состава (содержание масел от 33 до 40 % масс., смол от 38 до 45% масс. и асфальтенов от 22 до 29 % масс.), отвечающих равновесному состоянию системы, предопределяет стабильность физико-химических свойств во времени, а также позволяет осуществить прогноз долговечности дорожных покрытий.

Одной из важнейших характеристик НДС является устойчивость, так как от нее зависит способность системы сопротивляться внутренним процессам взаимодействия частиц

между собой, которое может привести к изменениям размеров частиц дисперсной фазы, и сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы в объеме [15]. Поэтому радиус частиц дисперсной фазы может достигать только определенных предельных размеров, так как из-за различия в плотностях фазы и среды может начаться процесс расслоения. Согласно [15], размеры дисперсных частиц могут изменяться при воздействии внешних факторов (при температурных колебаниях, под действием сдвиговых деформаций среды, под действием добавок различных веществ и т. д.) [16]. В связи с этим, возникла необходимость изучения размеров дисперсных частиц при введении в битум дорожного назначения адгезионной присадки «Адгезолин».

Измерение размеров частиц проводилось методом динамического светорассеяния (DLS) на приборе FOQELS компании Brookhaven Instruments Corporation. Метод динамического рассеяния света является практически единственным надежным методом для определения размеров частиц субмикронного размера. Он позволяет анализировать не только наночастицы, но и более крупные частицы диаметром до 6 мкм. Метод заключается в следующем: образцы рассеивают свет лазера, причем из-за броуновского движения частиц интенсивность рассеянного света меняется во времени.

Прибор FOQELS, разработанный компанией Brookhaven Instruments, представляет возможность оптоволоконного (FO) определения распределения частиц по размерам по квазиупругому светорассеянию (QELS). При этом FOQELS позволяет определять распределение частиц по размерам в значительно большем диапазоне концентраций, чем обычные приборы, работающие по принципу динамического рассеяния света.

Вследствие невозможности непосредственного применения данного метода в битумах, из-за больших значений оптической плотности данных объектов, измерения

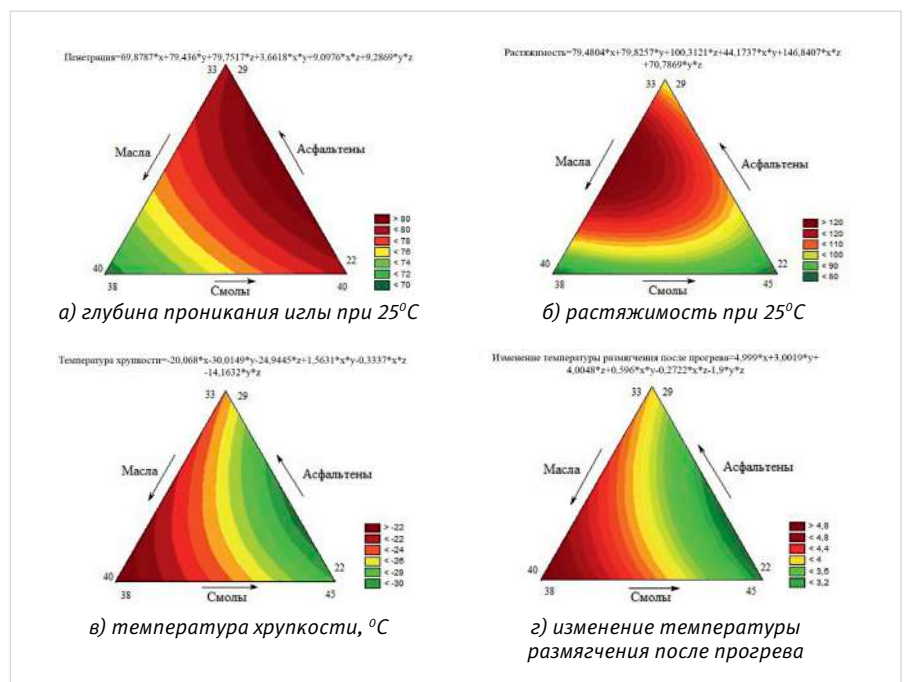


Рис. 1 — Диаграммы изменения физико-химических показателей битумов от группового химического состава

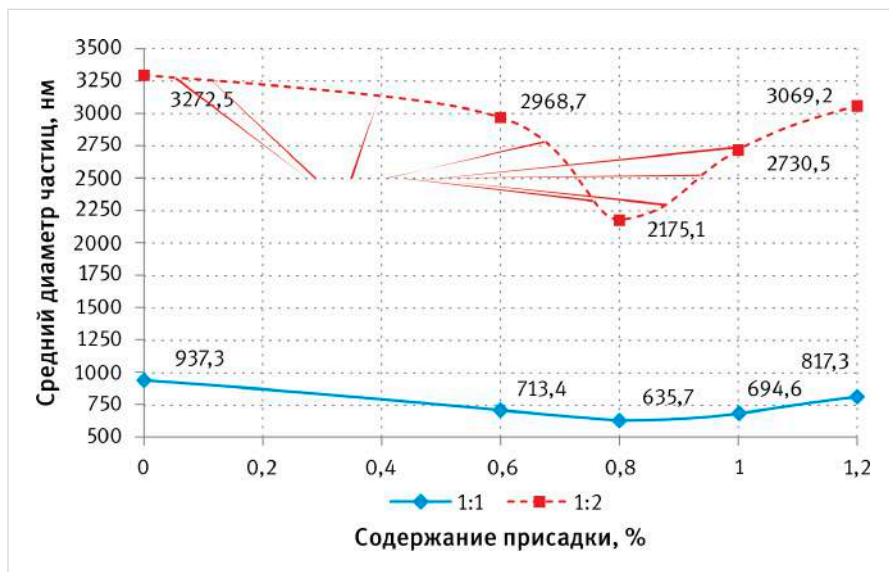


Рис. 2 — Зависимость среднего диаметра дисперсных частиц от содержания присадки в среде толуол : гептан

проводились в модельных растворах битумов аналогично работе [17]. Образцы битумов были растворены в толуоле с концентрацией 2 г/л, затем был добавлен гептан. Соотношение растворителей толуол:гептан=1:1 и 1:2 [18, 19]. При этом необходимо учесть, что при установлении закономерности изменения среднего диаметра дисперсных частиц модельных растворов битумов от внешних воздействий введение растворителей следует расценивать как дополнительное внешнее воздействие на реальную систему [17].

Полученные результаты представлены на рис. 2.

Как видно из результатов измерений в среде толуол : гептан, независимо от соотношения растворителей наименьший диаметр частиц соответствует дозировке присадки в битуме 0,8 % масс. Это связано с тем, что присадка обеспечивает разрушение агрегативных комбинаций с образованием более мелких структур вместе с их сольватацией [20]. Это может свидетельствовать о том, что при этом содержании присадки «Адгезолин» битумная система находится в состоянии, которое условно можно назвать «активным». По всей видимости, при дальнейшем увеличении дозировки присадки происходит инверсия фаз, т.е укрупнение частиц.

#### Итоги

При введении разработанной нами присадки в исходный битум в количестве около 1 % масс. главным образом изменяется содержание парафино-нафтеновыми углеводородов в сторону уменьшения и асфальтенов в сторону увеличения. Исходя из результатов группового химического состава, можно сделать вывод, что присадка распределяется в основном между моноциклоароматическими углеводородами и асфальтенами.

#### Выводы

Таким образом, введение в битум присадки «Адгезолин» и нагревание его при 120–130°C изменяет поведение некоторых групп углеводородов по сравнению с поведением этих же групп в отсутствие присадки. В результате исследования размеров частиц установлено,

что система находится в наиболее «активном состоянии» при содержании присадки «Адгезолин» в количестве 0,8 % масс.

#### Список используемой литературы

1. Абдульманов Р.Г. Агрегативная устойчивость тяжелого дистиллятного сырья в присутствии активирующих добавок // Химия и технология топлив и масел. 1985. № 1. С. 28–29.
2. Сюняев З. И. Физико-химическая механика дисперсных систем. М.: МИНХ и ГП им. И.М. Губкина, 1981. 90 с.
3. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия, 1990. 226 с.
4. Поконова Ю.В., Гайле А.А., Спиркин В.Г., Чертков Я.Б., Фахрутдинов Р.З., Сафиева Р.З., Тахистов В.В., Батуева И.Ю. Химия нефти. Л.: Химия, 1984. 360 с.
5. Грушова Е.И., Юсевич А.И., Тимошкина М.А., Шрубко А.О. Исследование ассоциативных структур нефти и битума // Труды Белорусского государственного технологического университета. 2008. Т. 1. №4. С. 58–60.
6. Кемалов А.Ф. Интенсификация производства окисленных битумов и модифицированные битумные материалы на их основе. Казань: КГТУ, 2005. 41 с.
7. Loos H., Urban R. Zum alterungsverhalten non bitumen. Strasse und Autobahn, 1984, Vol. 35, issue 8, pp. 322–325.
8. Кемалов Р.А., Борисов С.В., Петров С.М., Кемалов А.Ф. Свойства и применение полифункциональных модификаторов и битумных материалов на их основе. Международная научно-практическая конференция «Повышение нефтеотдачи

пластов на поздней стадии разработки нефтяных месторождений и комплексное освоение высоковязких нефтей и природных битумов», тезисы докладов. Казань, 2007.

9. Кемалов Р.А., Петров С.М., Кемалов А.Ф. Изучение превращений компонентов модификатора для битумных материалов // Технологии нефти и газа. 2007. №5. С. 11–16.
10. Гун Р.Б. Нефтяные битумы. М.: Химия, 1973. 311 с.
11. Мухаматдинов И.И., Фахретдинов П.С., Кемалов А.Ф. Новая адгезионная присадка для битумов дорожного назначения // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 12. С. 33–36.
12. Мухаматдинов И.И., Кемалов А.Ф., Фахретдинов П.С. Влияние адгезионной присадки на свойства асфальтобетона // Наука и техника в дорожной отрасли. 2014. №4. С. 30–31.
13. Мухаматдинов И.И., Кемалов А.Ф., Фахретдинов П.С. Влияние температуры на адгезионную способность битума к минеральным материалам // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т.17. № 24. С. 209–211.
14. Кемалов А.Ф. Использование отходов нефтехимических производств для интенсификации процесса получения нефтяных битумов. Казань: КГТУ, 1995. 146 с.
15. Туманян, Б. П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. М.: Техника, 2000. 336 с.
16. Грушова Е.И., Шрубко А.О., Юсевич А.И. Исследование свойств нефтяных дисперсных систем // Труды Белорусского государственного технологического университета. 2009. Т.1. №4. С. 58–60.
17. Гуреев А.А. Физико-химическая технология производства и применения нефтяных битумов. Москва: ГАНГ им. И. М. Губкина, 1993. 612 с.
18. Marczak W., Dafri D., Modaressi A., Zhou H., Rogalski M. Physical state and aging of flocculated asphaltenes. Energy&Fuels, 2007, issue 21, pp. 1256–1262.
19. Acevedo S., Castillo J, and Hernán Del Carpio E. Precipitation of asphaltenes and resins at the toluene-silica interface: an example of precipitation promoted by local electrical fields present at the silica-toluene interface // Energy&Fuels. 2014. № 28. pp. 4905–4910.
20. Петрухина Н.Н. Регулирование превращений компонентов высоковязких нефтей при их подготовке к транспорту и переработке. Москва: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2014. 205 с.



## Effect of additives "Adgezolin" on component composition and dispersion of oxidized bitumen

### Author:

**Irek I. Mukhamatdinov** — graduate student<sup>1</sup>; mc-gross@mail.ru

**Alim F. Kemalov** — Sc.D., professor, head of department<sup>1</sup>

**Pavel S. Fakhretdinov** — Ph.D., associate professor<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of high-viscosity oil and natural bitumen Kazan Federal University, Kazan, Russian Federation

### Abstract

The article presents the study results of aftereffect of the adhesive additive "Adgezolin" on the component composition and dispersion of the oxidized bitumen production by PSC "TAIF-NK".

### Materials and methods

Oxidized bitumen BND-brand 60/90, adhesive additive "Adgezolin", method of adsorption-liquid chromatography, the program «Statistica», the method of dynamic light scattering (DLS).

### Results

After the "Adgezolin" was added to the original bitumen in an amount of about 1% by weight mainly was changed the content of paraffinic-naphthenic hydrocarbons (decrease) and asphaltenes (increase). Based on the results of the group of the chemical composition can be concluded that the additive is distributed substantially between monocyclic aromatic hydrocarbons and asphaltenes.

### Conclusions

Thus, after the addition of "Adgezolin" into

bitumen and heating it to 120–130°C alters the behavior of some hydrocarbon groups compared with the behavior of the same groups in the absence of additives. The study of particle sizes indicate that the system is more "active" if they contain additives "Adgezolin" in an amount of 0.8% by weight.

### Keywords

complex structural unit, bitumen, adhesive additive, the group chemical composition, the method of dynamic light scattering

### References

- Abdul'manov R.G. *Aggregativnaya ustoychivost' tyazhelogo distillyatnogo syr'ya v prisutstvii aktiviruyushchikh dobavok* [Aggregate stability of the heavy distillate feedstocks in the presence of adjuvants]. Chemistry and technology of fuels and oils. 1985, issue 1, pp. 28–29.
- Syunyaev Z. I. *Fiziko-khimicheskaya mekhanika dispersnykh sistem* [Physico-chemical mechanics of disperse systems]. Moscow.: MINH and GP I.M. Gubkin, 1981, 90 p.
- Syunyaev Z.I., Safieva R.Z., Syunyaev R.Z. *Neftyanye dispersnye sistemy* [Oil dispersions]. Moscow: *Khimiya*, 1990, 226 p.
- Pokonova Yu.V., Gayle A.A., Spirkin V.G., Chertkov Ya.B., Fakhretdinov R.Z., Safieva R.Z., Takhistov V.V., Batueva I.Yu. *Khimiya nefiti* [Chemistry of oil]. Leningrad: *Khimiya*, 1984, 360 p.
- Grushova E.I., Yusevich A.I., Timoshkina M.A., Shrubok A.O. *Issledovanie assotsiativnykh struktur nefiti i bituma* [A study of associative structures of oil and bitumen]. Proceedings of the Belarusian State Technological University, 2008, Vol. 1, issue 4, pp. 58–60.
- Kemalov A.F. *Intensifikatsiya proizvodstva oksilennykh bitumov i modifitsirovannye bitumnyye materialy na ikh osnove* [Intensification of production of oxidized bitumen and modified bitumen materials on their basis]. Kazan: Kazan State Technological University, 2005, 41 p.
- Loos H., Urban R. *Zum alterungsverhalten non bitumen*. Strasse und Autobahn, 1984, Vol. 35, issue 8, pp. 322–325.
- Kemalov R.A., Borisov S.V., Petrov S.M., Kemalov A.F. *Svoystva i primeneniye polifunktional'nykh modifikatorov i bitumnykh materialov na ikh osnove* [Properties and application of multifunctional modifiers and bitumen-based materials]. International scientific-practical conference "Enhanced oil recovery at a later stage of development of oil fields and the comprehensive development of heavy oil and natural bitumen," abstracts. Kazan, 2007.
- Kemalov R.A., Petrov S.M., Kemalov A.F. *Izuchenie prevrashcheniy komponentov modifikatora dlya bitumnykh materialov* [The study of transformations modifier components for bituminous materials]. *Tekhnologii nefiti i gaza*. 2007, issue 5, pp. 11–16.
- Gun R.B. *Neftyanye bitumy* [Petroleum asphalts]. Moscow: *Khimiya*, 1973, 311 p.
- Mukhamatdinov I.I., Fakhretdinov P.S., Kemalov A.F. *Novaya adgezionnaya prisadka dlya bitumov dorozhnogo naznacheniya* [New adhesive additives for road bitumen destination] // Refining and Petrochemicals. 2013. № 12. p. 33–36.
- Mukhamatdinov I.I., Kemalov A.F., Fakhretdinov P.S. *Vliyanie adgezionnoy prisadki na svoystva asfal'tobetona* [Influence of additives on the adhesion properties of asphalt]. *Nauka i tekhnika v dorozhnoy otrasli*, 2014, issue 4, pp. 30–31.
- Mukhamatdinov I.I., Kemalov A.F., Fakhretdinov P.S. *Vliyanie temperatury na adgezionnyuyu sposobnost' bituma k mineral'nym materialam* [Temperature effect on the adhesiveness of the bitumen to mineral materials] Bulletin of Kazan Technological University, 2014, Vol.17, issue 24, pp. 209–211.
- Kemalov A.F. *Ispol'zovanie otkhodov neftekhimicheskikh proizvodstv dlya intensifikatsii protsessa polucheniya neftyanykh bitumov* [Using waste petrochemical industries to intensify the process of obtaining bitumen]. Kazan: Kazan State Technological University, 1995, 146 p.
- Tumanyan, B. P. *Nauchnye i prikladnye aspekty teorii neftyanykh dispersnykh sistem* [Scientific and applied aspects of the theory of oil disperse systems]. Moscow: *Tekhnika*, 2000, 336 p.
- Grushova E.I., Shrubok A.O., Yusevich A.I. *Issledovanie svoystv neftyanykh dispersnykh sistem* [Studying the properties of oil disperse systems]. Proceedings of the Belarusian State Technological University, 2009, Vol.1, issue 4, pp. 58–60.
- Gureev A.A. *Fiziko-khimicheskaya tekhnologiya proizvodstva i primeneniya neftyanykh bitumov* [Physico-chemical production technology and application of bitumen]. Moscow: *GANG im. I. M. Gubkina*, 1993, 612 p.
- Marczak W., Dafri D., Modaressi A., Zhou H., Rogalski M. Physical state and aging of flocculated asphaltenes. *Energy & Fuels*, 2007, issue 21, pp. 1256–1262.
- Acevedo S., Castillo J., and Hernán Del Carpio E. Precipitation of asphaltenes and resins at the toluene-silica interface: an example of precipitation promoted by local electrical fields present at the silica-toluene interface. *Energy & Fuels*. 2014, issue 28, pp. 4905–4910.
- Petrukhina N.N. *Regulirovaniye prevrashcheniy komponentov vysokovyzkikh neftey pri ikh podgotovke k transportu i pererabotke* [Regulation of high-viscosity oil component transformations during their preparation for transport and processing]. Moscow: Gubkin Russian State Oil and Gas University, 2014, 205 p.