

Б. Н. Иванов, В. С. Минкин, М. И. Билалов,
Р. Н. Костромин, Е. Л. Древницкая

ОБЩИЙ БАЗИС НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ И МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ В АСФАЛЬТОБЕТОННЫХ СМЕСЯХ

Ключевые слова: вещественно-волновая природа, ассоциативность, базис, нефтесодержащие системы.

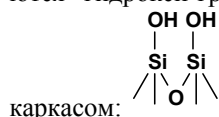
Общим базисом нефтесодержащих систем и минеральных композиций в асфальтобетонных смесях является их подобие (обусловленное единой вещественно-волновой природой), проявляющееся, в первую очередь, в поверхностном факторе и схожести активных химических связей на поверхностях каменных материалов и ассоциатов нефтесодержащих и активирующих систем.

Keywords: real-wave nature, associativity, basis, oily system.

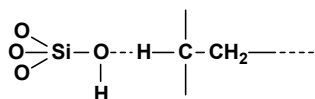
Common basis of oil-containing systems and mineral compositions of asphalt mixtures is their similarity (due to a single real-wave nature), which manifests itself primarily in the superficial similarity of the active factor and chemical bonds on the surfaces of stone materials and associates oily and activating systems.

Вещественно волновая природа (ВВП) является коренной характеристикой материальных образований и взаимодействий между ними, независимо от принадлежности к микро-, макро- или сверхмакромиру. Проведенный нами анализ экспериментальных сорбционных свойств коллекторов пластов, подтверждая данное положение, позволяет оценить химизм сорбционного взаимодействия углеводородов природного битума и породы коллектора.

Для песчаников (силикатных пород) основными структурными единицами поверхности являются гидроксигруппы, связанные с силикатным



В этом случае основным видом химической связи адсорбированных на поверхности породы коллектора молекул углеводорода является водородная связь:



На рис. 1 приведены данные по динамике извлечения природного битума некоторыми неорганическими десорбентами (концентрация реагентов 1,0 %). В условиях лабораторного эксперимента оптимальное время десорбции составляет 40-60 мин. При дальнейшем увеличении времени обработки битуминосной породы битумоотдача возрастает незначительно.

Полное извлечение битума чрезвычайно затруднено и не достигается даже при использовании бензина, углеводородных растворителей различных гомологических классов и пр. Ожидать существенного усиления процесса десорбции битума с поверхности породы следует лишь в присутствии веществ с большим химическим сродством к поверхности природных силикатов (например, ионы SiO_3^{2-} , OH и др.). Ускорять процесс десорбции могут те ПАВ,

которые облегчают начальную стадию процесса десорбции: разрыв пленки битума в отдельных точках на поверхности сорбента. Десорбция значительно ускоряется в режиме кипения раствора за счет образования пара и отрыва им пленки битума с поверхности сорбента (по механизму, аналогичному флотационному эффекту).

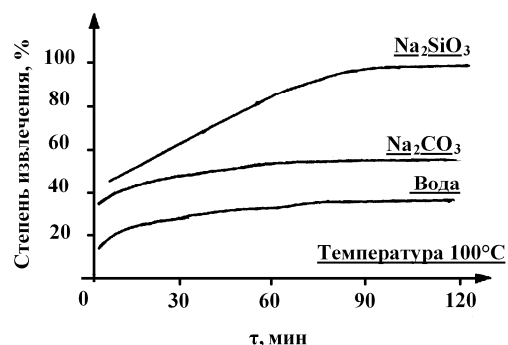


Рис. 1 - Динамика извлечения водной вываркой природного битума из Сугушлинского битуминосного песчаника (содержание битума 7,0 %) различными реагентами

Проведенные исследования по десорбции природных битумов с коллекторов указывают, что для целевого управления процессами адгезии природных и дорожных битумов к каменным материалам необходимо, кроме физических сорбционных, наличие хемосорбционных процессов. Последнее достигается иницированием реакций органических кислот, содержащихся в битумах, с солями металлов, модифицирующих поверхность каменных материалов.

Модифицировать поверхность минерального компонента можно, осадив на ней кластеры многозарядных катионов алюминия (III) или железа (III). Наличие таких катионов, химически связанных с О-Н-группами силиката, позволяет прочно закрепить пленку битума за счет образования солей Al и Fe с нафтеновыми асфальтовыми кислотами, что способствует

улучшению физико-механических показателей асфальтобетонов. При этом силикатные породы активируются значительно лучше, чем карбонатные. На последних пленка соли осаждается лишь в порах и трещинах за счет образующихся на изломах поверхности силикатов водородных связей О-Н. Взаимодействие активатора с карбонатными породами зачастую приводит к образованию гипсовой фракции, которая, имея низкую водостойкость, ухудшает физико-механические характеристики материала в целом.

Производство АБС целесообразно, по нашему мнению, осуществлять при комплексном использовании битуминосного песчаника, остатков вязких сернистосмолистых нефтей и их шламов. При этом одновременно решается проблема утилизации отходов и побочных продуктов добычи, подготовки и переработки нефти.

В КХТИ (КНИТУ) работы по применению битуминосного песчаника начали проводиться с начала 70-х гг. прошлого века под руководством И. М. Старшова. Проводятся в порядке научной инициативы нами и в настоящее время.

В процессе лабораторных исследований было установлено, что экстрагированные или обожженные битуминозные песчаники, уже не содержащие значительных количеств битума (остаточная концентрация 0,1-0,5 %), можно применять в качестве подстилающего (фильтрующего) слоя дорожной одежды [1]. Минеральная часть всех исследованных песчаников Республики Татарстан хорошо совместима в цементных композициях с другими минеральными компонентами и пригодна для применения в бетонных основаниях нижних слоев дорог III-IV категории, либо в качестве переходного покрытия на дорогах V категории.

Для оценки адгезионного действия добавок шлама к битуму использовался речной гравий с размером 2-5 мм. Битум с добавкой и без нее наносили на поверхность гравия в условиях, близких к промышленной технологии изготовления асфальтобетона. Было определено, что адгезия исходного дорожного битума к поверхности неактивированного гравия весьма незначительна. Битум покрывал около 10 % поверхности отдельными очаговыми вкраплениями. После обработки каменного материала 1 %-м раствором активатора битум покрыл порядка 35 % поверхности материала. Добавка дополнительного 2-3 % адгезива ведет почти к 100 %-му равномерному покрытию гравия битумом [2].

Целесообразность использования активаторов и адгезивов подтверждается данными таблицы 1. Производственный состав асфальтобетонных смесей сравнивался с составами, полученными в присутствии солей алюминия (активатор) и синтетически жирных кислот (СЖК) (адгезив).

Адгезия, в значительной степени, предопределена качеством и размерами каменных материалов. В этой связи, нам представляется полезным выбрать и оценить обобщенную

характеристику качества и состава исходных компонентов.

Таблица 1 – Физико-механические показатели асфальтобетонных смесей

Физико-механические показатели (ГОСТ 9126-84)	Производственный состав	Модельные составы	
		добавка 2 % СЖК к битуму	отработка активатором в присутствии 2 % СЖК
Плотность, кг/л	2,42	2,55	2,52
Водонасыщение по объему, %	5,2	3,5	2,1
Набухание по объему, %	0,24	0,11	—
Коэффициент водостойкости	0,97	0,98	1,0
Прочностные показатели, МПа при:	20°C	2,98	3,88
	20°C (водонасыщенный)	2,88	3,75
	50°C	0,90	1,15

Примечание: СЖК представлены фракцией кислот C₁₈-C₂₂.

Подбор и оценка рационального состава и размеров минеральных ингредиентов сухой смеси осуществлялись по ее наименьшей *пористости*.

Сущность этого метода заключается в следующем. В металлический толстостенный тарированный сосуд емкостью 1,5-2 л, в зависимости от крупности щебня, насыпается самая крупная фракция каменного материала. Затем производится уплотнение и рассчитывается объемный вес по формуле $d=P/V$ (P - вес порции, V - ее объем). Далее в сосуд добавляют следующую по крупности фракцию и каждый раз смесь тщательно перемешивают, уплотняют и определяют как объем, так и объемный вес. При добавлении второй по крупности фракции вначале наблюдается увеличение объемного веса до известного предела, после которого он начинает уменьшаться. Установив процент добавки второй фракции для получения наиболее плотной смеси, вводят отдельными порциями третью фракцию. Для чего приготавливают новую смесь в установленной пропорции из двух компонентов и к ней добавляют следующую по крупности фракцию, определяя каждый раз объем и объемный вес до получения наибольшей плотности минеральной смеси из трех компонентов. Так продолжают до тех пор, пока не будут введены последовательно все фракции. Таким образом, если взять 500 граммов щебня и начать добавлять к нему песок, сначала 100, потом по 50 граммов, то оптимальное количество последнего составит 40 % (см. табл. 2).

Таблица 2 - Оптимальное количество песка в смеси песок-щебень

№ смеси	Щебень (грамм)	Песок (грамм)	Песок %	Объемный вес (г/см ³)
1	500	100	20	1,83
2	500	150	30	1,91
3	500	200	40	1,95
4	500	250	50	1,92

Если к этой смеси добавить мелкий песок, то его оптимальное количество будет уже 20 % масс. Аналогично можно определить оптимальное количество заполнителя (известковую муку,

доломитовый шлак, нефтяные шламы).

Для определения пористости ε необходимо знать удельный и объемный веса смеси:

$$\varepsilon = 1 - \frac{d_0}{D_0}, \quad (1)$$

$$\text{где } \frac{1}{d_0} = \frac{x_1}{d_1} + \frac{x_2}{d_2} + \frac{x_3}{d_3}; \quad (2)$$

$$\frac{1}{D_0} = \frac{x_1}{D_1} + \frac{x_2}{D_2} + \frac{x_3}{D_3}; \quad (3)$$

x_1, x_2, x_3 - весовые доли каждого компонента смеси; D_1, D_2, D_3 - объемные веса; d_1, d_2, d_3 - удельные веса.

Для подбора состава наиболее плотной смеси используются так называемые идеальные кривые, к которым должны стремиться действительные кривые, применяемые при подборе минеральной смеси для асфальтобетона. По оси абсцисс откладываются размеры отверстий сит, а по оси ординат - полные остатки на ситах. Для подбора оптимального состава используются сита, где последующие по крупности отверстия в два раза больше предыдущих (32-16, 16-8 и т.д). Состав, соответствующий максимальному объемному весу, получается при строго лимитированном остатке на каждом сите, определяющимся по коэффициенту сбега $K=0,7-0,84$ в виде геометрической прогрессии:

Номер сита	1	2	3	4
Остаток	a	aK^2	aK^3	aK^4

Пористость в оптимальной смеси в два раза ниже, чем в обычной (без наполнителя и подбора мелких фракций). Таким образом, вблизи точки экстремума соотношение для пористости имеет вид:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{d_0}{D_0} \right), \quad (4)$$

где d_0, D_0 определяются из (2) и (3) без учета мелких фракций.

Формула (4) позволяет моделировать оптимальный состав исходных сухих смесей для приготовления асфальтов без учета наполнителя. Последний подбирается из соображений наилучшей адгезии (согласно опыту, его количество колеблется около $\sim 10\%$).

Модификация поверхности гравийных компонентов ионами алюминия существенно повышает физико-механические показатели асфальтобетонов и понижает их водонасыщение и набухание. Причем при дополнительной волновой

обработке эти характеристики улучшаются. Особенно при определенных частотах колебаний, видимо близких к резонансным для данных композиций. В этом случае асфальтобетон по своей структуре приближается к каркасному типу. Расход битума можно уменьшить до 4,0-4,5 % без ухудшения физико-механических показателей асфальтобетона.

Опробованы и некондиционные минеральные материалы, применяемые в дорожном строительстве РТ: жигулевская доломитовая высевка, местный известняковый порошок. Результаты испытаний таких составов показывают, что в сочетании с битуминосными природными материалами качество асфальтобетонных смесей повышается, увеличивается срок службы покрытий и их технико-эксплуатационные характеристики, достигается экономия нефтяного дорожного битума в пределах 10-30 % отн. Причем утилизация нефтяных остатков и отходов в дорожном строительстве является, практически, экологически безопасной для человека.

Подводя предварительные итоги, следует подчеркнуть подтверждение правила первых химиков: подобное взаимодействует с подобным. Причем это подобие многолико и универсально одновременно.

Для рассмотренных систем оно проявляется, прежде всего, в двух аспектах: в поверхностном факторе – близких размерах контактирующих минеральных и органических составляющих АБС, – и схожести активных химических связей на поверхности каменных материалов и в поверхностных ингредиентах ассоциатов нефтесодержащих и активирующих систем.

Это подобие и является их *общим базисом*.

Литература

1. Б. Н. Иванов, Н. А. Лебедев, Е. Л. Древницкая. Общий базис процессов и средств стимуляции добычи и подготовки нефти // Нефтепереработка и нефтехимия, 11, 8-13 (2008).
2. Е. Л. Древницкая, Б. Н. Иванов, В. С. Минкин, М. И. Билалов. Вещественно-волновая природа нефтяных остатков, шламов и битуминозных песчаников – основа их экологически чистой утилизации // Поволжская региональная молодежная конференция «Волновые процессы в средах» (Казань-Зеленодольск, 29-30 ноября, 2007). Издательство Казанского государственного университета. Казань, 2007. С. 166-169.