

УДК 665.775.4

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЕРЫ С ОРГАНИЧЕСКИМ СЫРЬЁМ. ЧАСТЬ 1 – ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Осипов А.В.

Уфимский государственный нефтяной технический университет

Будник В.А., Зольников В.В.

*Научно-технический центр «Салаватнефтеоргсинтез», г. Салават
email: 48bva@snos.ru*

Горбунов А.В., Жирнов Б.С.

*филиал Уфимского государственного нефтяного
технического университета в г. Салавате*

В работе представлены перспективы применения элементарной серы, как компонента дорожных вяжущих; рассмотрены теоретические основы взаимодействия серы с различными классами углеводов; показано дальнейшее направление исследования процессов осернения различных нефтяных остатков.

Ключевые слова: сера, битум, взаимодействие, вяжущие, температура, модификация, композиция, устойчивость, свойства, улучшение.

Мировой рынок серы в настоящее время имеет устойчивую тенденцию превышения производства серы над ее сбытом. Это связано с более глубокой очисткой попутных газов, продуктов нефтепереработки, расширением разработки серосодержащих газовых и нефтяных месторождений, очисткой топочных газов. В России наблюдается аналогичная ситуация. Поэтому сегодня становится более выгодным использовать серу в технологии стройиндустрии и дорожном строительстве [1, 2].

Взаимодействие серы и органических соединений до настоящего времени изучено недостаточно. Исследование реакций осернения затрудняется сложностью структуры самой серы, способностью ее реагировать сразу в нескольких направлениях с выделением сероводорода и полисульфонов, вызывать побочные реакции (присоединения, гидрирования, конденсации, полимеризации), неустойчивостью многих промежуточных продуктов осернения, часто превращающихся в условиях реакций в смолообразные вещества, трудностью выделения конечных продуктов. Не случайно, что более чем вековой опыт использования серы для

улучшения свойств органических вяжущих и смесей на их основе не позволил прийти к единому мнению о характере процессов взаимодействия и оптимальных условиях их прохождения [3].

Процессы образования сероуглеродных связей при химическом взаимодействии серы и нефти основаны на взаимодействии серы и ненасыщенных углеводородных компонентов смол и алкенов, присутствующих в незначительном количестве в тяжелой ароматике масляных компонентов. В связи с тем, что основные структурные элементы смол состоят из ароматических, нафтеновых и гетероциклических колец, соединенных между собой короткими алифатическими мостиками, они являются наиболее вероятным компонентом взаимодействия с серой [4].

Сам процесс взаимодействия серы с органическими вяжущими, а именно распад серы при высоких температурах, предположительно может протекать по ионному и радикальному механизму. В первом случае при раскрытии цикла электронная пара может остаться у одного атома серы, а на другом конце образовавшейся цепи создается недостаток электронов. Во втором случае каждый из концевых атомов серы может присоединить один электрон [4].

В результате реакций осернения наблюдается уменьшение количества смол и увеличение высокомолекулярных соединений, ведущих к увеличению дисперсной фазы, с повышением роли коагуляционного каркаса в формировании свойств нефтесерного вяжущего. Процесс дегидрирования способствует еще одной схеме взаимодействия серы с нефтью – при нагреве сырой тяжелой высокосмолистой нефти образуется сероводород, который затем присоединяется к ненасыщенным углеводородам нефти с дальнейшим превращением образовавшихся ионов в различные сероорганические соединения (сначала меркаптаны с последующим их разложением в сульфиды) [5,6].

Исследования, проведенные в ГосдорНИИ, позволили наметить два основных варианта модификации органических вяжущих серой: пластификация и загущение [5].

Пластификация серой рекомендуется в случаях использования вязких битумов (марок БН и БНД) для приготовления асфальтобетонных смесей в северных регионах стран Европы и СНГ. Пластифицируемым битумам необходимо понизить температуру хрупкости с целью повышения трещиностойкости дорожных

покрытий и увеличения проникающей способности для улучшения условий совмещения органических вяжущих и холодных минеральных материалов при смешивании компонентов смесей на дороге [7].

Загущение серой рекомендуется в случаях использования вязких битумов для приготовления асфальтобетонных смесей в южных регионах Европы и СНГ, где необходимо поднять температуру размягчения битумов для повышения сдвигоустойчивости слоев дорожных покрытий и адгезионной способности вяжущих, используемых для устройства слоев дорожной одежды по способу смешения на дороге. Этот вариант улучшения свойств органического вяжущего является эффективным в случае использования маловязких органических компонентов, таких как сырая тяжелая нефть, прямогонный гудрон, жидкий битум. Их модифицируют добавкой 15 - 25 % серы, когда полученные продукты способны заменить кондиционные вяжущие – вязкие битумы [8, 9].

Успешному использованию серы способствуют три основные причины. Первая заключается в возможности снижения расхода битума – при уменьшении содержания битума в серобитумных вяжущих за счет добавок более дешевой и имеющейся в значительных количествах серы обеспечивает снижение затрат на устройство дорожных одежд [10, 11].

Вторая причина заключается в труднодоступности каменных материалов, используемых при устройстве слоев дорожных покрытий, которые приходится завозить из других, как правило, отдаленных районов. Применение серобитумных вяжущих материалов позволяет широко использовать в дорожном строительстве местные песчаные грунты, слабые каменные материалы, золы и шлаки, что также обеспечивает существенный экономический эффект [10, 12].

Третья причина заключается в значительном улучшении свойств асфальтобетонных смесей на основе серобитумного вяжущего:

- значительное повышение прочности при сжатии дает возможность уменьшить толщины соответствующих слоев дорожных покрытий;
- более высокая теплоустойчивость без значительного увеличения жесткости при низких температурах снижает опасность образования в слоях дорожных покрытий трещин в холодное (зимнее) время года, и пластических деформаций в жаркий (летний) период;

- возможность приготовления смесей на основе серобитумного вяжущего при более низких температурах нагрева компонентов;
- более высокая устойчивость серобитумных материалов к динамическим нагрузкам;
- более высокая устойчивость к воздействию бензина, дизельного топлива и других органических растворителей позволяет использовать их при устройстве покрытий на стоянках автомобилей [10, 13 - 15].

Особенностями асфальтобетонных смесей на основе серобитумных вяжущих являются их хорошие обрабатываемость (вязкость серобитумного вяжущего при равной температуре меньше, чем исходного битума) и уплотняемость.

Наряду с преимуществами, которыми обладают нефтяные смеси с серой, они имеют и недостатки, препятствующие их широкому применению. Основными из них являются токсичность, вызванная выделением сероводорода и серного ангидрида, ограничивающая температурный режим приготовления и укладки смесей; высокая скорость коррозии технологического оборудования; необходимость частичного изменения традиционной технологии подготовки вяжущего и приготовления смесей на его основе; более длительный контроль качества таких смесей и вяжущих, так как процессы структурообразования протекают в них значительно дольше, чем в традиционных асфальтобетонных смесях [10, 16].

Сера в серобитумных композициях может находиться в трех видах: быть химически связанной, растворенной в органическом вяжущем и в виде нерастворенного наполнителя битума. В каждом виде сероорганическое вяжущее обладает различными свойствами. В химическое взаимодействие с органическим вяжущим вступает незначительное (5 - 7 %, иногда до 10 % масс.) количество серы. Анализ зависимости вязкости сероорганических вяжущих от содержания серы показывает, что оптимальное содержание серы в меньшей степени зависит от вязкости органического компонента. При содержании в вяжущем 5 - 10 % масс. серы происходит пластификация органического компонента. Именно это количество является, как правило, наиболее эффективным модификатором, значительно улучшая термостабильность сероорганических вяжущих и смесей на их основе, увеличивая адгезионную способность вяжущего. Дальнейшее увеличение содержания серы в вяжущем не приводит к улучшению его свойств, наблюдается дальнейший

рост температур размягчения и хрупкости, происходит снижение растяжимости [5, 17 - 18].

Во время взаимодействия нефтяных остатков с серой протекают две основные химические реакции: первая – при температуре ниже 140 °С происходит взаимодействие радикалов серы с углеводородами в направлении создания связей сера-углерод, то есть полярных ароматических связей. При этом вероятной структурой сероорганического соединения являются полисульфидные соединения, которые при более высоких температурах переходят в циклические сульфиды со структурой тиофенового типа, включающей межмолекулярные поперечные связи; вторая – при температуре выше 140 °С наступает дегидрогенизация компонентов органического вяжущего, признаком которой является выделение сероводорода, образующегося вследствие соединения серы с водородом. Дегидрогенизированные цепи подвергаются циклизации, в результате чего увеличивается количество структурообразующих комплексов типа асфальтенов и других высокомолекулярных соединений. На этой стадии происходит «сшивка» органических фрагментов серой [19].

Эти температурные границы условны, так как в действительности обе реакции протекают одновременно. При этом доминирующий характер одной из них зависит от изменения температуры, то есть ее роста или понижения, состава и структуры компонентов смол, что приводит к определенному изменению свойств вяжущих за счет различной степени полимеризации материала [5, 20].

В серобитумной смеси излишки серы находятся в виде мелкодиспергированных частиц, которые служат структурообразующим наполнителем. Содержание серы при этом может составлять более половины всего количества добавляемой серы, а эффективность наполнения растет с уменьшением вязкости органического компонента. Величина зерен серы, нерастворенной в нефтяном остатке, оказывает существенное влияние на свойства дисперсной системы и особенно на прочностные свойства серобитумных смесей [22, 23].

Размер образующихся зерен серы во многом зависит от условий совмещения компонентов (температуры, времени, интенсивности перемешивания) и скорости охлаждения композиций на их основе. Этим же объясняется и рост прочности образцов из асфальтобетонной смеси с добавлением серы во времени. Мед-

ленное охлаждение больших образцов приводит к формированию прочных механических связей за счет кристаллизации серы. Структура этих связей может быть в значительной степени повреждена при очень быстром охлаждении или механическом разрушении, например, при уплотнении, а также при укладке смеси в дорожное покрытие [5, 23, 24].

Проделанный обзор позволяет судить о достаточной сложности механизма взаимодействия серы с органическими вяжущими и о перспективах изучения данного направления. Особо важно направление исследований процесса осернения нефтяных остатков с целью получения дорожных вяжущих. В данном случае, в перспективе, решаются сразу два вопроса: утилизация серы и повышение выхода и качества дорожных вяжущих. Исследование процесса осернения такого сырья, как прямогонные остатки (гудрон, полугудрон), окисленный битум и остатки вторичных процессов переработки (висбрекинг – остаток) позволит, в дальнейшем, расширить ассортимент продуктов нефтепереработки используемых в дорожном строительстве, а также, понизить их себестоимость.

Литература

1. Волгушев А.Н. Применение серы в строительстве // Аналитический портал химической промышленности Newchemistry.ru : [сайт]. URL: http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=4348 (дата обращения 27.04.2010).
2. Решение III Всероссийской конференции по проблемам производства и применения дорожных битумных материалов. ТНГ №1, Уфа 2007.
3. Поконова Ю.В. Нефтяные остатки. СПб.: Изд-во СПГТИ, 2008. – 217 с.
4. Воронков М.Г. Реакции серы с органическими соединениями. Наука. 1979 г. – 352 с.
5. Использование побочных продуктов производства серы в дорожном строительстве // Строительство и недвижимость, 1998. – №44. URL: <http://www.nestor.minsk.by/sn/1998/44/sn84422.htm> (дата обращения 27.04.2010).
6. Оаэ С. Химия органических соединений серы. М.: Химия, 1975. – 76 с.
7. Евдокимова Н.Г. Модифицирование нефтяных битумов добавками // Нефтепереработка и нефтехимия; Сб. науч. Трудов / ИП НХП.-Уфа: Изд. ИП НХП, 2001.– Вып. 33. – С. 68-71.

8. Гуреев А.А. Технологии производства дорожных битумов. Анализ эффективности // Химия и технология топлив и масел, 2005. – №2 – С. 54 - 55.
9. Гун Р.Б. Нефтяные битумы. М.: Химия, 1989. – 152 с.
10. Применение серобитумных вяжущих при строительстве объектов дорожного хозяйства // ООО "МосДорПроект" : [сайт]. URL: <http://www.mosdorproekt.ru/sera.html> (дата обращения 27.04.2010).
11. Beer K., Hamterwauer U., Klingberg A. Verwendung von Bitumen mit hoherem Polymergehalt für den Bau von offenporigen Asphaltdeckschichten // Bitumen. – 1996. – 58, №4. – S. 158-161
12. Правильное решение // Дороги России XXI века, 2002. – №7 – С. 72-76.
13. Горелышев Н. Без дефектов и ремонтов // Дороги России XXI века, 2002. – №3 – С. 56-57.
14. Использование нефтяных остатков для производства нефтепродуктов и нефтехимикатов. М.: ОАО ЦНИИТЭнефтехим, 2003. – 71 с.
15. Новое поколение строительных материалов в технологии стройиндустрии и дорожном строительстве // Информационно-строительный портал ProektStroy.ru . URL: <http://www.proektstroy.ru/publications/view/11057?bigid=31> (дата обращения 27.04.2010).
16. Железко Е., Железко Т., Уралов А. Какие битумы нам нужны? // Автомобильные дороги , 2002. – №6. – С. 12-14.
17. Tough at the top // World Highways, 1999. March. – P. 69-71.
18. Пустынников А.Ю., Рябов В.Г., Калимуллин Д.Т., Нечаев А.Н., Тресков Я.А. Получение компаундированных битумов улучшенного качества // Химия и технология топлив и масел, 2006. – №3 – С. 55-57.
19. Теляшев И.Р., Обухова С.А., Кутьин Ю.А., Теляшев Э.Г. Влияние технологических параметров на взаимодействие серы с нефтяными остатками. // Нефтепереработка и нефтехимия; Сб. науч. трудов / ИП НХП.-Уфа: Изд. ИП НХП. Вып. 33. 2001 г. – С. 76-81.
20. Гуреев А.А., Ларина Н.М., Аби-Фадель Ю., Федоров А.А. Модификация свойств дорожных битумов обработкой гудрона серой // Химия и технология топлив и масел, 2002. – №5. – С. 32-34

21. Кутьин Ю.А., Теляшев Э.Г., Везиров Р.Р., Викторова Г.Н.. Об использовании элементарной серы в производстве дорожных битумов // Нефтепереработка и нефтехимия; Сб. науч. Трудов / ИП НХП.-Уфа: Изд. ИП НХП, 2001. – Вып. 33. – С. 40-42.

22. Использование специальных добавок увеличивает срок службы дорожных и аэродромных покрытий //Автомоб. дороги: Аннотирован, библиограф. сб. по вопросам стр-ва, ремонта и содержания автомоб. дорог и мостов (заруб, опыт) / Информавтодор, 2002 г. – Вып. 2. – С. 32-33.

23. Гохман Л.М., Гершкохен С.Л. Хрупкость органических вяжущих после многократного растяжения при отрицательных температурах //Автомобильные дороги, 1997. – №10. – С. 1-18.

24. Волгушев А.Н. Новое поколение бесцементных бетонов на основе термопластичного серного вяжущего // Строительная наука : [сайт]. URL: <http://www.stroinauka.ru/d18dr10269.html> (дата обращения 27.04.2010).