

Дон НТУ, 2008. – 3 с. 3. Вугільна галузь. Стратегія розвитку та шляхи перетворень: аналітична записка / А.І. Шевцов, М.Г. Земляний, В.В. Вербицький. Публікація розміщена на веб-сайті. – www.db.niss.gov.ua. 4. Саранчук В. Стан вуглехімії в Україні [Електронний ресурс] / Віктор Саранчук // Віртуальна Русь: Бібліотека НТ ім. Шевченка. – Режим доступу: <http://vesna.org.ua/txt/donvisn/t3/02.html>. 5. V. Hayvanovych and S. Pysh'yev. Desulfurization of Lov-Rank Coal with High Sulfur Content is the First Stage of Coal Burning at Heat Electric Station // *Energy&Fuels*. – 2003. – Vol. 17. (5). – P. 1186 – 1190. 6. S.V. Pysh'yev, V.I. Gayvanovych, A. Pattek-Janczyk, J. Stanek. Oxidative desulphurization sulphur-rich coal // *Fuel*. – 2004. Vol. 83. – P. 1117–1122. 7. Пиш'єв С.В., Шевчук Х.В., Братичак М.М. Вплив витрати та складу оксиданту на процес знесірчування високометаморфізованого вугілля // *Углекимический журнал*. – 2008. – № 1. – С. 10–15. 8. Розенкоп З.П. Извлечение двуокиси серы из газов / З.П. Розенкоп. – М.: ГХИ, 1952. – 192 с. 9. Пиш'єв С.В. Оксидаційна десульфурізація високосіркового низькометаморфізованого вугілля: автореф. дис. ... канд. техн. наук.: спец. 05.17.07 «Хімічна технологія палива, горючих та змащувальних матеріалів». – Львів, 1999. – 149 с. 10. Шевчук Х.В. Оксидаційне знесірчування високометаморфізованого енергетичного вугілля: автореф. дис. ... канд. техн. наук.: спец. 05.17.07 «Хімічна технологія палива, горючих та змащувальних матеріалів». – Львів, 2009. – 152 с. 11. Пиш'єв С.В., Гунька В.М., Шевчук Х.В., Братичак М.М., Присяжний Ю.В. Дослідження процесу знесірчування вугілля середнього ступеня метаморфізму // *Углекимический журнал*. – 2009. – №5–6. – С. 11–16. 12. Пиш'єв С.В., Гайванович В.І. Лабораторна установка знесірчування вугілля оксидаційним методом // *Вісник Державного університету "Львівська політехніка"*. – 1996. – №298. – С. 96.

УДК 665.637.8:678.073

Ю.Я. Хлібишин¹, З.Г. Піх¹, І.Я. Почапська²

Національний університет "Львівська політехніка",

¹кафедра технології органічних продуктів,

²кафедра охорони праці

ОДЕРЖАННЯ БІТУМНОПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ВАЖКИХ НАФТОВИХ ЗАЛИШКІВ

© Хлібишин Ю.Я., Піх З.Г., Почапська І.Я., 2011 .

Досліджена можливість одержання на основі важкого залишку орховицької нафти бітумполімерного матеріалу, який за своїми властивостями наближається до дорожніх бітумів. Досліджено вплив різних полімерів та їх кількості на властивості одержаних бітумних матеріалів.

Ключові слова: нафтові залишки, бітуми, полімерні матеріали.

The possibility of obtaining bitum polymeric materials in the base heavy reduce of Orhovetsk oil similar to road bitum is studied. The influence of different polymers and its quantity by properties of bitum materials is determined.

Key words: petroleum residues, bitumen, polymer materials.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Фахівцям в галузі будівництва доріг відомо, що застосування у виробництві асфальтобетонних сумішей навіть найкращого бітуму, який повністю відповідає усім вимогам чинних стандартів, не завжди може повністю гарантувати високу якість дорожнього покриття, якість і довговічність якого залежить від багатьох чинників: складу і властивостей органічного в'язучого – бітуму; якості і гранулометричного складу мінерального наповнювача; дотримання технологічних показників під час виробництва і укладання асфальтобетонної суміші.

Як в Україні, так і за кордоном, проводять комплексні дослідження у напрямках поліпшення адгезійних характеристик дорожніх бітумів до мінеральних матеріалів різного походження із застосуванням спеціальних присадок та модифікації бітумів полімерними матеріалами.

Аналіз досліджень і публікацій. Бітум у складі асфальтобетону за своєю суттю є клеєм, який сполучає тверді частки мінерального заповнювача заданого гранулометричного складу, утворюючи єдиний міцний моноліт. З цього погляду бітум повинен мати такі властивості: добре змочувати поверхню мінерального матеріалу, високу адгезію, стійкість до дії атмосфери та світла, забезпечувати розрахункову міцність і довговічність асфальтобетону і, можливо, меншу тимчасову залежність характеристик міцності від зовнішніх умов експлуатації покриття.

У Західній Європі на частку неокиснених бітумів припадає близько 80 % від усього обсягу виробництва дорожніх бітумів. Подальше підвищення вимог до якості доріг, особливо високошвидкісних, високонавантажених, призводить до того, що використання навіть високоякісного бітуму у чистому вигляді (без добавок) вже повністю не забезпечує досягнення підвищених вимог до асфальтобетону.

Ефективним способом підвищення якості дорожніх бітумів в умовах будівництва і експлуатації дорожніх покриттів став перехід виробників на випуск неокиснених і частково окиснених бітумів. Неокиснені бітуми – залишкові і такі, що компаундують з високосмолянистих високосіркових нафт повніше порівняно з традиційними окисненими бітумами забезпечують високу якість дорожніх бітумів як клеїв. За дисперсною структурою ці бітуми належать до типу "золь" на відміну від окиснених бітумів, які мають структуру типу "золь-гель". З використанням методу малокутового розсіювання рентгенівських променів встановлено, що неокиснені бітуми містять 85–90 % дрібних колоїдних утворень з розмірами часток 9–10 Е і 10–15 % великих колоїдних часток з розміром 405–415 Е. Окиснений бітум дає інший розподіл, а саме: 25–35 % частки розмірами до 16 Е і 65–75 % – великі колоїдні частки з розмірами до 440 Е. Отже, неокиснені бітуми є дрібнодисперсними колоїдними системами, що належать до типу "золь". Окиснений бітум, представлений переважно грубодисперсними частками, можна зарахувати до типу "золь-гель". Бітумні системи типу "золь" є пластичними і з добрими адгезійними характеристиками, ця їхня якість сприяє забезпеченню підвищеної гідрофобності асфальтобетону, яка вже безпосередньо пов'язана з водостійкістю. Своєю чергою, підвищена водостійкість збільшує довговічність дорожнього покриття [1, 2].

Реакції, які відбуваються за високотемпературного окислення бітумної сировини, можна за кінцевими продуктами згрупувати за двома напрямками. По реакціях першого напрямку вуглеводнів бітумної сировини, через смоли, асфальтени отримуємо в кінцевому бітумі карбени та карбоїди. Реакції іншого напрямку відбуваються з одержанням кислот, окисикислот та асфальтогенових кислот. Відповідно окисленні бітуми є слабокислими або кислими продуктами.

Як правило, високоміцні інертні матеріали мають кислий характер і з цієї причини погано зчеплюються з бітумом, який має або нейтральний, або слабокислий характер. В результаті недостатньої величини адгезії мінеральних матеріалів і органічного в'язучого відбувається передчасне руйнування дорожнього покриття.

Розглянемо деякі питання модифікації бітуму термопластом – найширше вживаним сьогодні модифікатором для дорожніх і покрівельних бітумів. У вітчизняній практиці переважно модифікують полімером товарні бітуми, отримані за технологією прямого окислення. За кордоном модифікації піддають, як правило, дорожні неокиснені бітуми з високим значенням пенетрації (близько 200 одиниць) або прямогінні важкі нафтові залишки. При цьому відпадає необхідність у використанні під час модифікації третього компонента – пластифікатора, застосування якого для модифікації окислених бітумів зумовлене необхідністю підвищення пластичності і зниження в'язкості композитів [3, 4].

Мета роботи – одержати модифіковані бітуми, які б за властивостями відповідали товарним бітумам, без застосування процесу окислення.

Найпопулярнішими модифікаторами є термоеластопласти типу СБС: Kraton D (компанії Kraton Polimers), Calprene (компанії Dynasol) та інші. В Україні поряд з ними широко застосовуються синтетичні латекси серії Butonal NS (компанії BASF) і терполімери серії Elvaloy (компанії DuPont). Перераховані полімери знижують чутливість бітумів до зміни температури, підвищують когезійну міцність і теплостійкість в'язучих, надають їм еластичність, а також покращують поведінку за низьких температур. Це сприяє підвищенню міцності, стійкості до зсуву та тріщин асфальтобетонних покриттів. Головною причиною, яка стримує нарощування обсягів використання модифікованих бітумів, є висока вартість полімерів. Введення у бітум 2,5–3,5 % термоеластопластів або 1–1,5 % терполімерів підвищує вартість бітумів в 1,5–2,5 раза.

В окремих випадках в країнах Європи для зниження витрат використовують комплексну модифікацію бітумів полімерами різних класів, тоді дорожчий полімер частково замінюється нехай не таким ефективним, однак дешевшим модифікатором (за умови, що це не призводить до погіршення якості бітумів).

Для вивчення процесу модифікації був вибраний один клас полімерів, а саме – поліетилені різних властивостей: поліетилені високого та низького тиску та поліетиленовий віск.

Модифікація неокиснених бітумів полімерами відбувається легше і ефективніше з таких причин:

за рахунок тонкодисперсної колоїдної структури "золь" швидкість дифузії колоїдних утворень в полімер тим вища, чим менший розмір часток;

за рахунок підвищеного вмісту ароматичних сполук, що мають більшу спорідненість до цього полімеру;

за рахунок меншого вмісту у складі бітуму асфальтенів, які в процесі розчинення участі не беруть, але викликають стеричні утруднення під час розподілу полімеру в масі розчинника-бітуму.

Фізико-механічні показники бітуму із важкого залишку орховицької нафти, модифікованого різними поліетиленами

Показники	Вміст полімеру, % мас			
	0	1	3	6
Модифікуюча добавка – поліетиленом низького тиску				
Температура розм'якшення "за кільцем та кулею", °C	37	51	68	91
Дуктильність за 25 °C, см	>100	>100	95	73
Пенетрація за 25 °C, ×0,1 мм	106	75	43	25
Зчеплення зі склом, %	28	33	53	67
Температура крихкості, °C	-23	-18	-13	-5
Модифікуюча добавка – поліетиленом високого тиску				
Температура розм'якшення "за кільцем та кулею", °C	37	48	61	78
Дуктильність за 25 °C, см	>100	>100	95	73
Пенетрація за 25 °C, ×0,1 мм	106	79	43	25
Зчеплення зі склом, %	28	33	53	67
Температура крихкості, °C	-23	-18	-13	-5
Модифікуюча добавка – поліетиленовий віск				
Температура розм'якшення "за кільцем та кулею", °C	37	44	55,5	68
Дуктильність за 25 °C, см	>100	>100	95	35
Пенетрація за 25 °C, ×0,1 мм	106	82	49	30
Зчеплення зі склом, %	28	33	53	67
Температура крихкості, °C	-23	-18	-15	-7

Як дорожнє в'яжуче в роботі був вибраний важкий залишок орховицької нафти. Процес модифікації здійснювався в лабораторному змішувачі періодичної дії за температури 160 °С і швидкості обертання пристрою для перемішування 1300 об/хв впродовж 60 хв, за такою схемою: важкий залишок орховицької нафти розігрівався до температури 160 °С і в розігрітому стані бітум виливався в робочу камеру лопатевого змішувача, температура корпусу якого становила також 160 °С. Після цього в робочу камеру додавали необхідний модифікатор.

Після здійснення процесу змішування залишок з модифікаторами, його проби піддавалися лабораторним випробуванням для оцінки фізико-механічних показників. У таблиці наведені дані зі зміни показників модифікованого важкого залишку залежно від вмісту добавки порівняно з початковими показниками.

Як бачимо з таблиці, під час використання модифікатора поліетилену penetрація модифікованого в'яжучого зменшується зі збільшенням вмісту модифікатора, при цьому зменшується дуктильність та зростає температура крихкості. Температура розм'якшення зі збільшенням вмісту модифікатора зростає до 91 °С та є найвищою під час застосування поліетилену низького тиску. Отже, введення у бітум термопласту у вигляді різних поліетиленів призводить до поліпшення фізико-механічних показників дорожнього бітуму. Достатня еластичність дає змогу відновлювати деформації в асфальтобетоні, отримані в результаті дії на дорожнє полотно, що надалі зменшить утворення колій, появу тріщин і продовжить термін служби покриття.

Висновки: 1. Важкий залишок орховицької нафти, модифікований поліетиленом, за своїми характеристиками близький до бітумів, які одержують окисленням нафтової сировини і його характеристики, типові для бітумів, модифікованих термоеластопластами. При цьому серед усіх випробуваних полімерів – поліетиленовий віск надає бітумам за сумою усіх показників найкращі властивості. 2. Полімерасфальтобетон, який містить поліетилен, має вищі показники міцності, водо- і теплостійкості порівняно із звичайним асфальтобетоном. Він також характеризується значно меншою температурною чутливістю і зниженим темпом теплового старіння.

1. Доломатов М.Ю. *Химическая физика многокомпонентных органических систем.* – Ч. 1: *Физико-химическая теория сложных органических и нефтехимических систем.* – Уфа: ИПНХП АН РБ, УТИС, 2000. – 124 с. 2. Доломатов М.Ю., Тимофеева М.Ю., Будрина Н.Г. *Адгезия и фазовые переходы в сложных высокомолекулярных системах: учеб. пособ.* – Уфа: УТИС, 2001. – 41 с. 3. Доломатов М.Ю. *Фрагменты теории реального вещества.* – М.: Химия, 2005. – 207 с. 4. Потапинский А.З., Покровский В.Л. *Флуктуационная теория фазовых переходов.* – М.: Наука, 1982. – 212 с. 5. *Дорожные битумоминеральные материалы на основе модифицированных битумов: монография* / Ю.И. Калгин; Воронеж. гос. архит.-строит. ун-т. — Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2006. — 272 с.