

# ВИКОРИСТАННЯ ГУМОВОЇ КРИХТИ ДЛЯ МОДИФІКУВАННЯ БІТУМІВ, ОДЕРЖАНИХ З ЗАЛИШКІВ ПЕРЕРОБКИ ПАРАФІНІСТИХ НАФТ

*Андрій Нагурський, Юрій Хлібишин, Олег Гринишин*

*Національний університет «Львівська політехніка»  
вул. С.Бандери 12 79013 Львів, Україна, [nagurskiy@ukr.net](mailto:nagurskiy@ukr.net)*

Залишки переробки парафіністих нафт є низькоякісною сировиною для виробництва бітумів. Високий вміст парафінів зменшує еластичність, погіршує низькотемпературні властивості бітумів, негативно впливає на процес одержання окиснених бітумів, що загалом погіршує якість та зменшує довговічність усіх типів бітумних покриттів. Відомо, що для покращення еластичних властивостей бітумів та для розширення температурного інтервалу їхньої пластичності можна використовувати гумову крихту. Як модифікатор використовували гумову крихту, яка була одержана подрібненням зношених автомобільних шин. Однак, наявні публікації щодо використання гумової крихти у бітумному виробництві, недостатньо розкривають механізм процесу модифікування бітумів гумовою крихтою.

Відомо, що гума – це вулканізатор каучуку, що за звичайних умов знаходиться у вигляді тривимірної структури. Ця структура, на нашу думку, не може розчинитися в бітумі, чи окремих його компонентах за низьких температур. Під час нагрівання до високих температур можливе руйнування тривимірної структури гуми та подальше розчинення утворених лінійних фрагментів в бітумі. Саме тому температура є вирішальним технологічним чинником модифікування бітумів гумовою крихтою.

Термічну стійкість зразків гумової крихти досліджували проведенням комплексного термогравіметричного та диференційного термічного аналізів у двох середовищах. Середовище аргону (інертне середовище) моделює процес термічних перетворень гумової крихти без доступу повітря (коли частинка гумової крихти знаходиться в об'ємі бітуму). Середовище повітря моделює процес термічних перетворень частинок гумової крихти, що знаходяться на поверхні і контактують з киснем повітря. Встановлено (рис. 1), що процес термічної девулканізації гуми в середовищі повітря починається після нагрівання до температури 210°C, а в середовищі інертного газу – до 220°C. З порівняно високою швидкістю цей процес відбувається за температури 250-270°C.

Попередні дослідження показали, що з усіх груп компонентів бітуму тільки оливні компоненти можуть певним чином взаємодіяти з гумовою крихтою. Тому вивчення процесів набухання і розчинення гумової крихти проводили в середовищі залишкової базової оливи, яку одержують з важких залишків, і яка є аналогом вуглеводневої частини нафтових бітумів.

Вивчення залежності зміни маси гумової крихти від температури та тривалості розчинення показало (рис. 2), що впродовж першої години відбувається набухання гумової крихти завдяки поглинанню оливи, яке супроводжується різким збільшенням маси ГК. Надалі маса гумової крихти поступово зменшується, що пояснюється частковим або повним її розчиненням у залишковій оливі. Встановлено, що за температури 150°C в бітумі розчиняється незначна частина гумової крихти. Натомість за вищих температур – 220°C і 250°C – гума крихта повністю розчиняється в залишковій оливі.

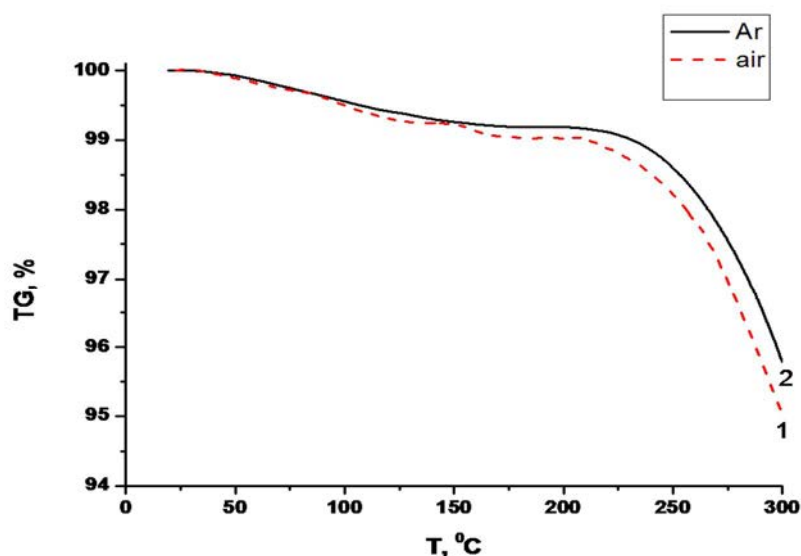


Рис. 1. Порівняння термогравіметричних кривих зразків ГК:  
1 – в атмосфері повітря, 2 – в атмосфері аргону

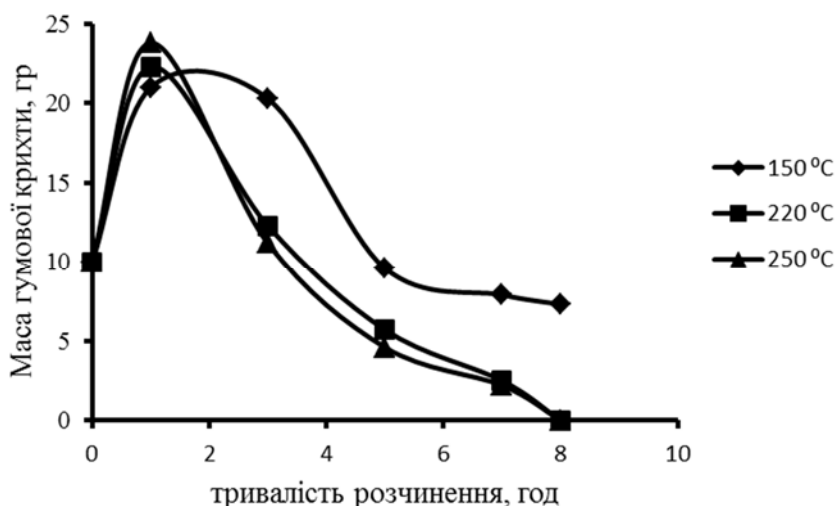


Рис. 2. Залежність зміни маси ГК від тривалості розчинення  
в залишковій базовій оливі та температури

З метою більш точного вивчення основних закономірностей процесу розчинення гумової крихти в залишковій оливі проводили золь-гель аналіз. Встановлено (рис.3), що зі збільшенням тривалості розчинення і температури кількість гель-фракції зменшується. Це свідчить на користь процесу розчинення гуми в залишковій оливі. Очевидним є те, що в області низьких температур гума перебуває в зшитому (вулканізованому) стані, а при високих температурах відбувається часткова або повна девулканізація гуми і розчинення утворених лінійних структур у залишковій базовій оливі.

Аналогічні результати одержано в середовищі бітуму БНБ 70/30, отриманому зі залишку переробки суміші парафінистих та високопарафінистих нафт західноукраїнських родовищ. Порівнюючи розчинність ГК в бітумі і в оливі виявлено, що розчинність в оливі значно краща. Це підтверджує раніше висунуту гіпотезу щодо розчинення гумової крихти саме в оливних компонентах бітуму, на відміну від смол і асфальтенів, які входять до складу бітуму в яких ГК практично не розчиняється.

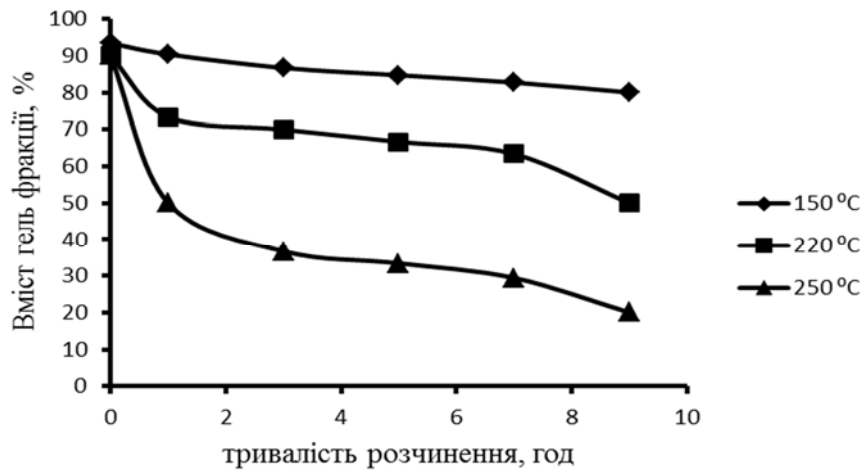


Рис. 3. Залежність вмісту гель-фракції від тривалості розчинення гумової крихти в залишковій базовій оливі та температури

Вивчено зміну основних експлуатаційних властивостей бітуму при модифікуванні ГК в часі. Встановлено, що температура розм'якшення модифікованого бітуму підвищується зі збільшенням тривалості розчинення гумової крихти, а його пенетрація зменшується.

Еластичність модифікованого бітуму в процесі розчинення гумової крихти за низьких температур підвищується незначно (рис. 4). Натомість при розчиненні аналогічної кількості гумової крихти в бітумі за високих температур спостерігається різке збільшення еластичності, що пов'язано з розчиненням у бітумі фрагментів девулканізованої гуми.

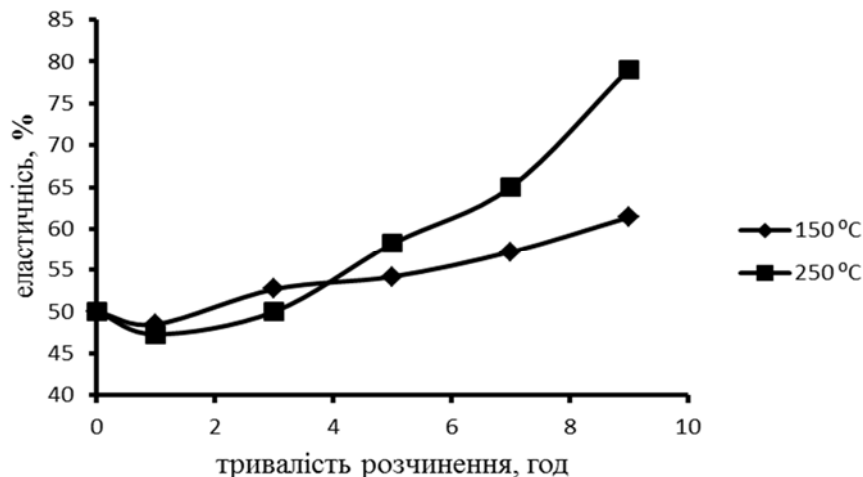


Рис. 4. Залежність еластичності бітуму БНБ 70/30 від тривалості модифікування гумовою крихтою

Вивчено зміну групового складу бітуму БНБ 70/30 у процесі модифікування його гумовою крихтою (див. таблицю).

Встановлено, що під час модифікування бітуму гумовою крихтою в умовах низьких температур (150°C) збільшується вміст в них смол та асфальтенів, а вміст олив зменшується порівнянно з немодифікованим бітумом. За високих температур (250°C) спостерігається підвищення вмісту смол і зниження вмісту асфальтенів та олив. Така зміна групового складу повністю корелюється зі зміною експлуатаційних властивостей модифікованих бітумів.

### Груповий склад бітуму БНБ 70/30 модифікованого гумовою крихтою

Груповий склад бітумів, % мас.:	Вміст гумової крихти в бітумі, % мас.		
	0	5	10
Температура модифікування 150°C			
асфальтени	23,62	25,00	27,06
смоли	24,97	27,40	29,35
оливи	51,37	47,00	43,10
карбени і карбоїди	0,04	0,60	0,49
Температура модифікування 250°C			
асфальтени	23,62	22,49	21,47
смоли	24,97	27,26	29,44
оливи	51,37	50,12	48,73
карбени і карбоїди	0,04	0,13	0,36

Результати проведених досліджень дали змогу запропонувати механізм дії гумової крихти, як модифікатора нафтових бітумів, а саме:

– в умовах низьких температур (150-180°C) відбувається процес набухання гумової крихти. ГК поглинає частину оливних компонентів бітуму, змінюючи водночас його груповий склад. Розчинення гуми в компонентах бітуму майже не відбувається;

– за високих температур (220-250°C) відбувається термічна девулканізація гуми з руйнуванням тривимірної структури, а утворені лінійні фрагменти розчиняються в бітумі частково або повністю.

Принцип дії гумової крихти як модифікатора нафтових бітумів полягає у зміні групового складу останнього. Внаслідок цього змінюються експлуатаційні характеристики модифікованого бітуму.

В результаті проведених досліджень встановлено принципову можливість використання гумової крихти для модифікування бітумів, одержаних з залишків переробки парафіністих нафт. Показано, що додавання гумової крихти ефективно впливає на основні властивості бітумів: пенетрацію, температуру розм'якшення та еластичність, і дає змогу замінити дорогі промислові еластомери у процесі одержання модифікованих бітумів. Показано, що додавання гумової крихти в кількості 5-12 % мас. дозволяє на основі окиснених нафтових бітумів отримувати бітуми, модифіковані полімером, які відповідають вимогам відповідно до ДСТУ Б В.2.7-135:2014. Встановлено, що при модифікуванні дорожнього бітуму БНД 90/130 гумовою крихтою у кількості 5 % мас. за температури 160°C протягом 4 год дає змогу отримати модифікований бітум марки БМПА-90/130-50, а при додаванні 10 % мас. ГК і цих же умовах – модифікований бітум марки БМПА-60/90-53.

#### Література

- [1] Нагурський А.О. Основні закономірності процесу модифікування бітумів гумовою крихтою / Нагурський А.О., Гринишин О.Б., Хлібишин Ю.Я. Кочубей В.В. // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету.– № 4, Том 27.– 2017.– С.128-132.
- [2] Хлібишин Ю.Я. Дослідження модифікації дорожніх бітумів гумовою крихтою / Хлібишин Ю.Я., Почапська І.Я., Гринишин О.Б., Нагурський А.О. // Вісник Національного університету «Львівська політехніка» № 787. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – С.144-148.