

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

НАГУРСЬКИЙ АНДРІЙ ОЛЕГОВИЧ



УДК 665.637.8

**МОДИФІКУВАННЯ БІТУМІВ З ПАРАФІНІСТИХ ЗАЛИШКІВ
КАУЧУКАМИ І ГУМОЮ**

05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів – 2018

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Національному університеті «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Гринишин Олег Богданович,
Національний університет «Львівська політехніка»,
професор кафедри хімічної технології переробки
нафти та газу

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Бойченко Сергій Валерійович,
Національний авіаційний університет,
завідувач кафедри екології

кандидат технічних наук, доцент
Шевченко Олена Борисівна,
ДВНЗ «Український державний хіміко-
технологічний університет»,
доцент кафедри хімічної технології палива

Захист відбудеться «30» березня 2018 року о 13⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07 у Національному університеті «Львівська політехніка» (79013, м. Львів, пл. Св. Юра, 3/4, VIII н.к., ауд. 339).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету «Львівська політехніка» (79013, м. Львів, вул. Професорська, 1).

Автореферат розісланий «22» лютого 2018 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.07
д.т.н., професор



Б.О. Дзіняк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. 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. Натомість відомо, що для покращення еластичних властивостей бітумів та для розширення температурного інтервалу їхньої пластичності використовують деякі типи каучуків, а також гуму. Проте, ефективність цієї групи модифікаторів за умови введення їх у бітуми, одержані з парафіністої сировини залишається невивченою. Тому вирішення цієї науково-практичної проблеми є надзвичайно важливим для українських виробників бітумів, оскільки більшість нафтових бітумів в Україні одержують саме з парафіністих залишків.

Перспективним напрямком досліджень є розроблення нових типів покрівельних матеріалів на основі бітуму з використанням каучуків або гумової крихти. Використання гумової крихти як модифікатора бітуму водночас дасть змогу частково вирішити екологічну проблему утилізації зношених автомобільних шин. Незважаючи на достатньо велику кількість наукових публікацій щодо модифікування бітумів гумовою крихтою, в них відсутні відомості про механізм дії цього модифікатора. Саме тому надзвичайно актуальним є детальне вивчення процесів модифікування нафтових бітумів, одержаних з парафіністої сировини, каучуками або гумовою крихтою з метою покращення експлуатаційних властивостей та встановлення механізму дії таких модифікаторів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота є складовою частиною науково-дослідної роботи за науковим напрямком кафедри хімічної технології переробки нафти і газу Національного університету «Львівська політехніка» – «Розроблення основ процесів переробки горючих копалин, одержання та застосування моторних палив, мастильних матеріалів, мономерів, полімерів, смол, в'язучих і поверхнево-активних речовин з вуглеводневої сировини». Дана робота виконувалася у рамках науково-дослідної роботи «Одержання бітумних і мастильних матеріалів на основі важких дистилатів і залишків переробки українських нафт» (№ держ. реєстр. 0113U001374). Автор дисертаційної роботи – один з виконавців цієї теми.

Мета і завдання дослідження.

Метою дисертаційної роботи є розроблення основ технології модифікування бітумів, одержаних з залишків переробки парафіністих нафт, каучуками та гумовою крихтою.

Для досягнення мети необхідно розв'язати такі основні завдання:

- вивчити основні закономірності процесу модифікування каучуками бітумів, одержаних з залишків переробки парафіністих нафт;

- вивчити процес модифікування бітуму, одержаного з парафіністих залишків, гумовою крихтою та встановити можливість його промислового застосування;
- встановити механізм дії гумової крихти як модифікатора нафтових бітумів за низьких та високих температур модифікування;
- розробити метод одержання бітумної композиції з покращеними адгезійними, високотемпературними та низькотемпературними властивостями для використання у виробництві рулонних покрівельних матеріалів холодного нанесення;
- розробити основи технології одержання нафтових бітумів, модифікованих каучуками і гумовою крихтою, та бітумних композицій спеціального призначення;
- провести необхідні випробування для підтвердження достовірності отриманих в ході виконання роботи практичних результатів.

Об'єкт дослідження – процеси одержання модифікованих нафтових бітумів.

Предмет дослідження – модифікування бітумів, одержаних зі залишків переробки парафіністих нафт, каучуками та гумою.

Методи дослідження: температуру розм'якшення, дуктильність, пенетрацію, еластичність, гнучкість, теплостійкість, водопоглинання та адгезію бітумів визначали за стандартизованими методиками. Для визначення групового складу бітуму використовували екстракційний метод розділення за методикою Маркуссона. Термографічні дослідження гумової крихти проводили на дериватографі Q-1500 D System: F. Paulik, J. Paulic, L. Erdey. Золь-гель аналіз гумової крихти в процесі її розчинення в бітумі та оливі проводили в апараті Сокслета.

Наукова новизна одержаних результатів:

- вперше встановлено основні закономірності процесу модифікування бітумів, одержаних з залишків переробки парафіністих нафт, каучуками та гумовою крихтою. Показано, що введення в бітум даних модифікаторів в кількості 2-5 % мас. спричиняє підвищення еластичності та розширення температурного інтервалу експлуатації бітумів;
- розширено уявлення щодо механізму дії гумової крихти як модифікатора нафтових бітумів, одержаних зі залишків переробки парафіністих нафт. Встановлено, що механізм залежить від температури модифікування. За низьких температур (160-180°C) відбувається набухання гумової крихти завдяки поглинанню частини оливних компонентів. При цьому в бітумі збільшується вміст смол та асфальтенів, внаслідок чого підвищується твердість і тугоплавкість бітуму. За високих температур (220-250°C) має місце девулканізація гуми з руйнуванням тривимірної структури. Утворені лінійні фрагменти повністю розчиняються в бітумі. При цьому збільшується вміст смол у бітумі, що спричиняє підвищення його еластичності;

- встановлено залежність основних властивостей трикомпонентної бітумної композиції «бітум : олія : гумова крихта» від її складу і умов одержання. Показано, що найкращі властивості серед олій для одержання таких композицій має лляна.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено метод одержання бітумів, модифікованих полімерами за ДСТУ Б В.2.7-135:2014 з використанням як вихідної сировини товарних дорожніх бітумів, вироблених з парафіністих залишків. Встановлено, що для одержання бітуму БМПА 60/90-53 необхідно модифікувати бітум БНД 60/90 2 % мас. латексу Butonal NS 198 за температури 170°C впродовж 2 год., а для одержання бітуму БМПА 40/60-57 необхідно 4 % мас. цього модифікатора. Модифікуванням дорожнього бітуму БНД 90/130 гумовою крихтою у кількості 5 % мас. за температури 160°C впродовж 4 год. можна отримати модифікований бітум марки БМПА 90/130-50, а додаванням 10 % мас. гумової крихти за цих умов – модифікований бітум БМПА 60/90-53.

Розроблено метод одержання гумово-бітумної композиції для виробництва рулонних покрівельних матеріалів холодного нанесення, яка відповідає усім вимогам, що ставляться до даних матеріалів, а за температурою розм'якшення (80°C) є значно кращою за існуючі аналоги. Встановлено оптимальний склад такої суміші: бітум БНБ 70/30 – 65,0-78,5 % мас., лляна олія – 12,5-22,5 % мас., гумова крихта – 9,0-12,5 % мас.

Розроблено основи технології процесу модифікування бітумів каучуками і гумовою крихтою. Розроблено принципову технологічну схему установки, складено технологічну карту, матеріальний баланс, а також проведено наближений розрахунок собівартості кінцевого продукту для різних режимів роботи установки.

Практична значимість роботи підтверджено патентом, актами виробництва гумово-бітумної композиції згідно розроблених технічних умов, виробництва покрівельного матеріалу на основі даної гумово-бітумної композиції і актом використання цього покрівельного матеріалу.

Особистий внесок здобувача полягає в участі у постановці проблеми, формулюванні і обґрунтуванні мети та задач досліджень, у самостійному виконанні експериментальної частини дисертаційної роботи, опрацюванні та узагальненні одержаних результатів, формулюванні основних теоретичних положень і висновків дисертаційної роботи. Дериватографічні дослідження проведені на кафедрі фізичної і колоїдної хімії Національного університету «Львівська політехніка» спільно з кандидатом хімічних наук В.В. Кочубей.

Обговорення результатів на етапах виконання дисертаційної роботи проводилось спільно з науковим керівником д.т.н., професором О.Б. Гринишиним.

Апробація результатів роботи. Основні положення дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на міжнародних та вітчизняних конференціях, зокрема: VII науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості» (Львів, 2014 р.);

VII Міжнародна науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Дніпропетровськ, 2015 р.); XV науковій конференції «Львівські хімічні читання-2015» (Львів, 2015 р.); II Міжнародній науковій конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин» (Львів 2015 р.); X Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених і студентів (Київ, 2016 р.); VIII науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості» (Львів, 2016 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Високоякісні бітуми для будівництва українських доріг» (Львів, 2016 р.); Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2016» (Уфа, РФ, 2016р.); IV Міжнародному конгресі захисту навколишнього середовища. «Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (Львів, 2016 р.); VI Міжнародному молодіжному науковому форумі «Litteris et artibus» (Львів, 2016 р.); VI Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми хіммотології» (с. Волосянка, 2017 р.).

Публікації. Основний зміст роботи викладений у 5 статтях у наукових фахових виданнях України, з яких 3 входять до міжнародних наукометричних баз, 1 патенті України та 11 матеріалах та тезах доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел літератури та 4 додатків. Загальний обсяг дисертації – 168 сторінок. Додатки викладені на 14 сторінках. Дисертація містить 30 таблиць, 38 рисунків, 136 найменувань використаної літератури. Рисунки, таблиці, додатки та список джерел використаної літератури займають 41 сторінку.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету роботи та завдання досліджень, висвітлено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів. Наведено дані щодо апробації роботи та публікації, а також дані щодо особистого внеску автора.

У першому розділі проведено огляд даних літератури з огляду на основні властивості та застосування бітумів. Описано взаємозв'язок між складом бітуму і його властивостями. Представлено ґрунтовний опис відомих методів одержання бітумів. Проаналізовано дані щодо способів покращення якості бітумів. Надано інформацію щодо сучасних модифікаторів, які використовують для покращення властивостей бітумів, зокрема використання гуми і каучуків. На основі огляду літератури сформульовано мету та основні напрямки досліджень.

У другому розділі наведено характеристики досліджуваних матеріалів, методики проведення експериментів та методики аналізів, що використовувались у дослідженнях.

Як вихідну сировину для роботи використовували бітуми БНД 60/90 і БНД 90/130 за ДСТУ 4044-2001, отримані на установці виробництва

окиснених бітумів ПАТ «Укртатнафта» (м. Кременчук Полтавська обл.), бітум БНБ-70/30 за ДСТУ 4148-2003, отриманий із залишків переробки парафіністих нафт на установці виробництва окиснених бітумів ПАТ «НПК-Галичина» (м. Дрогобич Львівської обл.), а також залишковий бітум, одержаний в результаті переробки орховицької нафти в ДК «Укргазвидобування» НАК «Нафтогаз України».

Для модифікування бітумів використовували каучук синтетичний цис-ізопреновий СКИ-3, синтетичний каучук СКН 1855 Э, синтетичний каучук СКН 4065 Э, каучук синтетичний бутадієн-метилстирольний СКМС-30 АРКМ-15, промислові модифікатори (Elvaloy 4170, Butonal NS 198, Butonal NS 104, Kraton D1192ESM) і гумову крихту (ГК).

Для вивчення механізму дії гумової крихти як модифікатора нафтових бітумів і для створення модельних сумішей використовували залишкову базову оливу, одержану на оливному виробництві (виробництво №3) ПАТ «Укртатнафта» (м. Кременчук Полтавської обл.).

Для одержання бітумних матеріалів холодного нанесення використовували такі рослинні олії: лляну, реп'яхову, ріпакову, соняшникову і оливкову.

Модифікування бітумів здійснювали на лабораторній установці введенням модифікаторів у готовий бітум (метод компаундування).

Для вивчення процесу набухання та розчинення гумової крихти використовували лабораторну установку змішування за температури (150, 220 і 250 °С) впродовж 1-9 год.

Для вивчення процесу розчинення гумової крихти методом золь-гель аналізу її завантажували в скляні патрони, закриті з обох сторін металевими сітками. Патрони з гумовою крихтою занурювали в досліджуване середовище і витримували за певної температури (150, 220 і 250 °С) впродовж певного часу (1-9 год.) за умов постійного перемішування. Надалі патрони виймали з середовища, екстрагували залишки гумової крихти бензолом в апараті Сокслета впродовж 8 год. та визначали вміст гель фракції.

Вихідні та модифіковані бітуми аналізували за стандартизованими методиками, зокрема: пенетрація (ГОСТ 11501); температура розм'якшення (ГОСТ 11506); дуктильність (ГОСТ 11505); еластичність (ГОСТ 11505 з доповненням); гнучкість (ГОСТ 2678); теплостійкість (ГОСТ 2678); водопоглинання (ГОСТ 2678); адгезія (ГОСТ 14760); груповий хімічний склад (ГОСТ 11858). Також у роботі застосовували дериватографічний метод аналізу.

Третій розділ присвячений вивченню основних закономірностей і механізму модифікування бітумів, одержаних зі залишків переробки парафіністих нафт, каучуками і гумовою крихтою.

З метою встановлення принципової можливості застосування еластомерів для модифікування таких бітумів використовували модифікатори, які широко використовуються у промисловій практиці.

Встановлено (табл. 1), що у процесі введення в бітум БНД 60/90 промислових модифікаторів спостерігається збільшення їхньої температури розм'якшення, дуктильності і зменшення пенетрації. Причому, за умов використання для модифікування бітуму латексу Butonal NS 198 досягаються найкращі показники якості.

Таблиця 1

Характеристика нафтового бітуму модифікованого промисловими модифікаторами з групи каучуків

Показник	Вихідний бітум БНД60/90	Бітум модифікований каучуками			
		Elvaloy 4170	Kraton	Butonal NS 198	Butonal NS 104
Температура розм'якшення за «кільцем та кулею», °С	46	50	53	52	51
Дуктильність при 25 °С, см	58	39	32	34	36
Пенетрація при 25 °С, 0,1 мм	70	65	62	68	66
Еластичність, %	24	78	59	71	65

Примітка: Вміст каучука в модифікованому бітумі 2 % мас.

Результати вивчення основних закономірностей процесу модифікування бітуму БНД 60/90 полімерним латексом Butonal NS 198 наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Характеристика бітуму БНД 60/90, модифікованого латексом Butonal NS 198

Тривалість модифікування, год.	Пенетрація при 25°С, 0,1 мм при вмісті Butonal NS 198		Температура розм'якшення, °С при вмісті Butonal NS 198		Еластичність, % при вмісті Butonal NS 198	
	2% мас.	4% мас.	2% мас.	4% мас.	2% мас.	4% мас.
0	70	70	46	46	24	24
1	68	63	53	54	65	73
2	64	58	56	58	71	75
4	58	53	57	61	72	76
6	53	50	59	63	73	77

Проведені дослідження показали, що за умов додавання модифікатора Butonal NS 198 підвищуються теплостійкість, еластичність бітумів і покращується низькотемпературна поведінка в'язучого. Одержанні модифіковані бітуми мають вищу стабільність і менше схильні до

розшарування під час зберігання. На відміну від твердих полімерів, Butonal NS 198 можна вводити в бітум за допомогою насосу або форсунки, що є значно простішим від подачі дозаторами.

Встановлено, що при введенні в бітум БНД 60/90 1-2 % мас. латексу Butonal NS 198 і проведенні модифікування за температури 170 °С впродовж 2 год. можна одержати модифікований бітум марки БМПА 60/90-53, а при додаванні 4 % мас. модифікатора – бітум БМПА 40/60-57. Такі бітуми, модифіковані полімерами, призначені для приготування гарячих асфальтобетонних сумішей.

Модифікування бітумів, одержаних з залишків переробки парафіністих нафт, каучуками позитивно впливає на їхні основні властивості, натомість вартість модифікованих бітумів різко збільшується. Для здешевлення бітуму як модифікатор використовували гумову крихту, одержану подрібненням зношених автомобільних шин. Наявні публікації щодо використання гумової крихти у бітумному виробництві, недостатньо розкривають механізм процесу модифікування бітумів гумовою крихтою.

Відомо, що гума – це вулканізація каучука, що за звичайних умов знаходиться у вигляді тривимірної структури. Ця структура, на нашу думку, не може розчинятися 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.

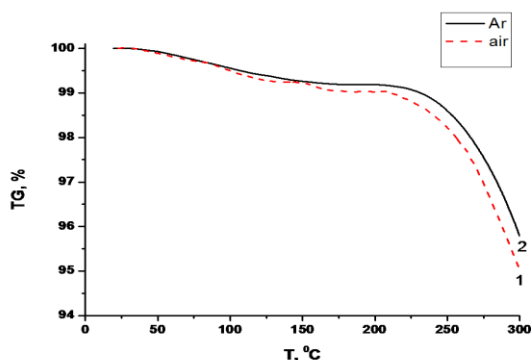


Рис. 1. Порівняння термогравіметричних кривих зразків ГК: 1 – в атмосфері повітря, 2 – в атмосфері аргону.

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.

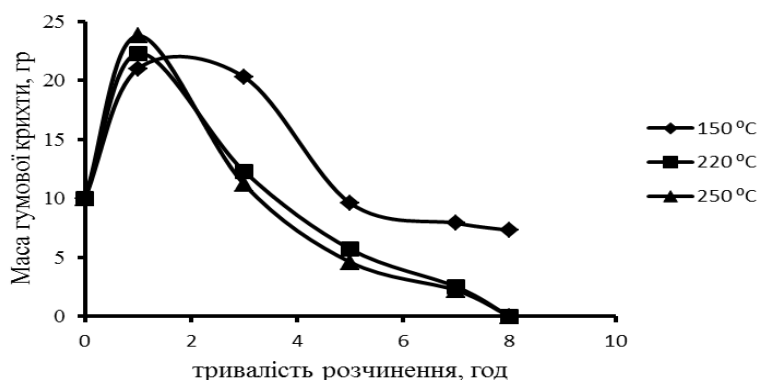


Рис. 2. Залежність зміни маси ГК від тривалості розчинення в залишковій базовій оливі та температури

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.

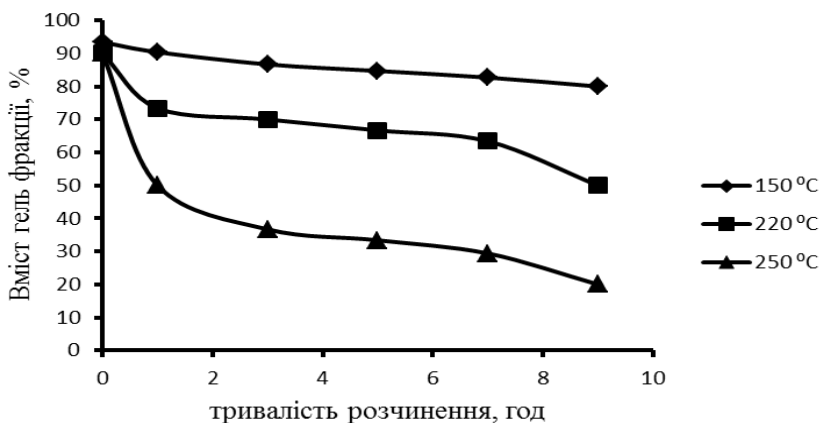


Рис. 3. Залежність вмісту гель-фракції від тривалості розчинення гумової крихти в залишковій базовій оливі та температури

Аналогічні результати одержано в середовищі бітуму БНБ 70/30, отриманому зі залишку переробки суміші парафіністих та високопарафіністих 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.

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.

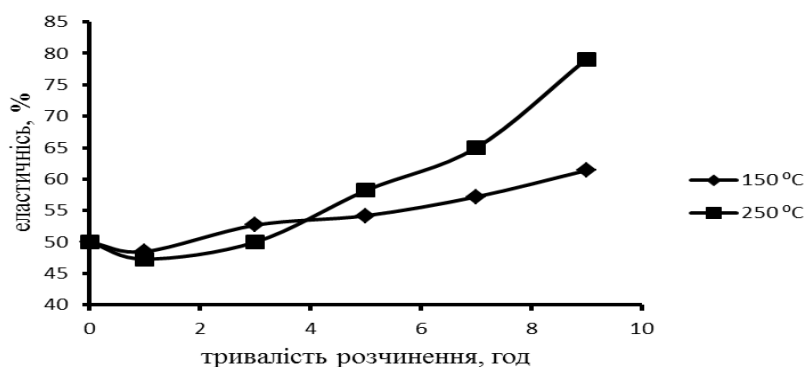


Рис.4.Залежність еластичності бітуму БНБ 70/30 від тривалості модифікування гумовою крихтою

Вивчено зміну групового складу бітуму БНБ 70/30 у процесі модифікування його гумовою крихтою (табл. 3).

Таблиця 3

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

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.

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

– в умовах низьких температур ($150\text{-}180^{\circ}\text{C}$) 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 ($220\text{-}250^{\circ}\text{C}$) 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 в тому, 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.

У четвертому розділі розроблено метод одержання трикомпонентної бітумної композиції для виробництва рулонних покрівельних матеріалів холодного нанесення. Перевагою цих матеріалів є короткий термін підготовчих робіт і легкість монтажу, що не потребує попереднього нагрівання самого матеріалу або поверхні покрівлі та застосування додаткових клеючих матеріалів.

Провівши аналіз джерел літератури і враховуючи особливості клімату в Україні встановлено, що для забезпечення високої ефективності та довговічності рулонного покриття холодного нанесення бітумна композиція, яка є її основою, повинна відповідати таким вимогам: висока адгезія до твердих поверхонь – не менше 5 Н/см^2 ; висока температура розм'якшення –

не менше 70 °С; гнучкість без розтріскування в умовах від'ємних температур – нижче мінус 25 °С; теплостійкість за температури 60 °С.

Бітум, що є основою такої композиції, повинен бути достатньо тугоплавким, теплостійким і еластичним за від'ємних температур. Саме тому як основний компонент композиції обрали нафтовий бітум БНБ 70/30, одержаний з залишків переробки парафіністих нафт. Другим компонентом, що забезпечує необхідні пластичні та клейкі властивості, обрали рослинну олію; третім – для підвищення еластичності та теплостійкості – каучук СБС або гумову крихту.

Для досліджень використовували різні типи рослинних олій, зокрема, соняшникову, ріпакову, реп'яхову, лляну, оливкову. Встановлено, що додавання до бітуму усіх типів рослинних олій зменшує його температуру розм'якшення, оскільки бітум розріджується, а дуктильність і penetрація збільшуються. Адгезія також підвищується, а найкращі показники досягаються при додаванні лляної олії, яку надалі використовували як другий компонент бітумної композиції. Лляну олію (ЛО) екстрагують з насіння льону. Вона належить до швидковисихаючих олій. Ця здатність обумовлена високим вмістом ненасичених жирних кислот, а саме: альфа-ліноленової (60%), ліноленової (20%), олеїнової (10%) та інших насичених жирних кислот (10%).

Трикомпонентну композицію «бітум : ЛО : ГК» готували змішуванням бітуму марки БНБ 70/30, лляної олії і гумової крихти у різних співвідношеннях за температури 220°C впродовж 2 год. Результати експериментів за умови вмісту лляної олії 15 % мас. наведені в табл. 4. Аналогічні дослідження проведені при вмісті ЛО в композиції 10 і 20 % мас.

Таблиця 4

Характеристика трикомпонентної композиції «бітум : лляна олія : ГК»

Показник	Бітум БНБ70/30 +15 % ЛО	Вміст ГК (фр. 2мм) %		
		5	10	15
Температура розм'якшення, °С	57,0	66,0	79,0	87,0
Дуктильність при 25 °С, см	7,0	3,0	3,0	3,5
Пенетрація при 25 °С, 0,1 мм	93,0	33,0	31,0	26,0
Еластичність, %	21,0	50,0	59,0	70,0
Гнучкість на брусі при 25 °С	витримує	витримує	витримує	не витримує
Теплостійкість	не витримує	не витримує	витримує	витримує
Адгезія, Н/см ²	12,0	7,4	6,9	4,5
Водопоглинання, не більше 1 %	0,27	0,15	0,12	0,12

Встановлено, що внаслідок збільшення вмісту ГК в трикомпонентній бітумній композиції підвищується її температура розм'якшення, еластичність, покращується теплостійкість, натомість зменшується penetрація та погіршується адгезія до твердих поверхонь.

Для встановлення оптимального складу трикомпонентної композиції «бітум : ЛО : ГК» здійснено оптимізацію методом побудови графічних залежностей кожного показника композиції від її складу у вигляді трикутних діаграм (рис. 5).

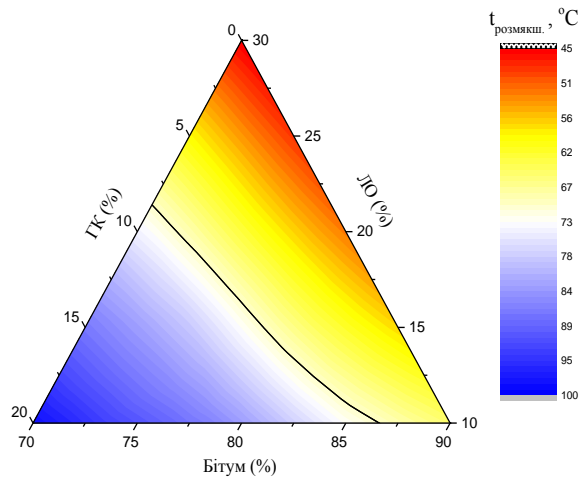


Рис. 5. Вплив складу трикомпонентної суміші «бітум : ЛО : ГК» на її температуру розм'якшення

Аналізуючи отримані результати, за допомогою одночасного накладання цих діаграм встановлено область оптимального складу суміші, яка забезпечує потрібні нормативні показники якості бітумного матеріалу холодного нанесення (рис. 6). Визначено оптимальний склад трикомпонентної бітумної композиції. Встановлено, що вміст бітуму БНБ 70/30 у такій композиції повинен становити 65,0-78,5 % мас., вміст лляної олії – 12,5-22,5 % мас., вміст ГК – 9,0-12,5 % мас.

На підставі отриманих результатів одержано бітумну композицію для матеріалів холодного нанесення, що складається з 72,5 % мас. бітуму марки БНБ 70/30, 17,5 % мас. лляної олії і 10,0 % мас. ГК. Характеристика такої композиції наведена в табл. 5.

За результатами вивчення залежності властивостей трикомпонентних систем одержано новий тип бітумної композиції для покрівельних матеріалів холодного нанесення. Розроблена бітумна композиція для покрівельного матеріалу холодного нанесення з використанням гумової крихти відповідає встановленим нами вимогам. Завдяки підвищеній температурі розм'якшення розроблені покрівельні матеріали мають підвищену стійкість в жарких кліматичних умовах.

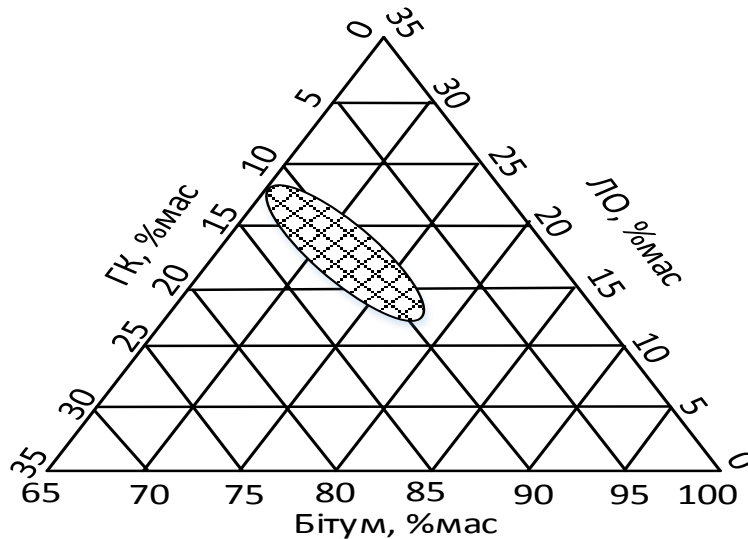


Рис. 6. Оптимальний склад трикомпонентної суміші «бітум : ЛО : ГК» як основи для бітумного матеріалу холодного нанесення

Таблиця 5

Характеристика бітумної композиції
для покрівельного матеріалу холодного нанесення

Показник	Значення показника	Вимоги до бітумного матеріалу
Температура розм'якшення, °С	76,0	не менше 70
Дуктильність при 25 °С см	3,2	–
Пенетрація при 25 °С, 0,1 мм	33,0	–
Еластичність, %	53,0	–
Гнучкість на брусі при -25 °С	витримує	витримує
Теплостійкість при 60 °С	витримує	витримує
Адгезія, Н/см ²	5,6	не менше 5,0
Водопоглинання, %	0,15	–

У п'ятому розділі розроблено основи технології процесу модифікування бітумів каучуками і гумовою крихтою.

Процес модифікування бітумів, отриманих з залишків переробки парафінистих нафт, каучуками або гумовою крихтою передбачає змішування бітуму з відповідним модифікатором за певних умов. На такому ж принципі побудований процес одержання бітумних матеріалів спеціального призначення. Тому технологічна установка одержання модифікованих бітумів та бітумних композицій повинна бути універсальною і мати змогу працювати в різних режимах, зокрема:

- Режим 1. Модифікування бітумів каучуками.
- Режим 2. Модифікування бітумів гумовою крихтою.

- Режим 3. Одержання бітумних композицій для виробництва рулонних покрівельних матеріалів холодного нанесення.

Запропоновано принципову технологічну схему установки одержання модифікованих бітумів та бітумних композицій спеціального призначення (рис. 7).

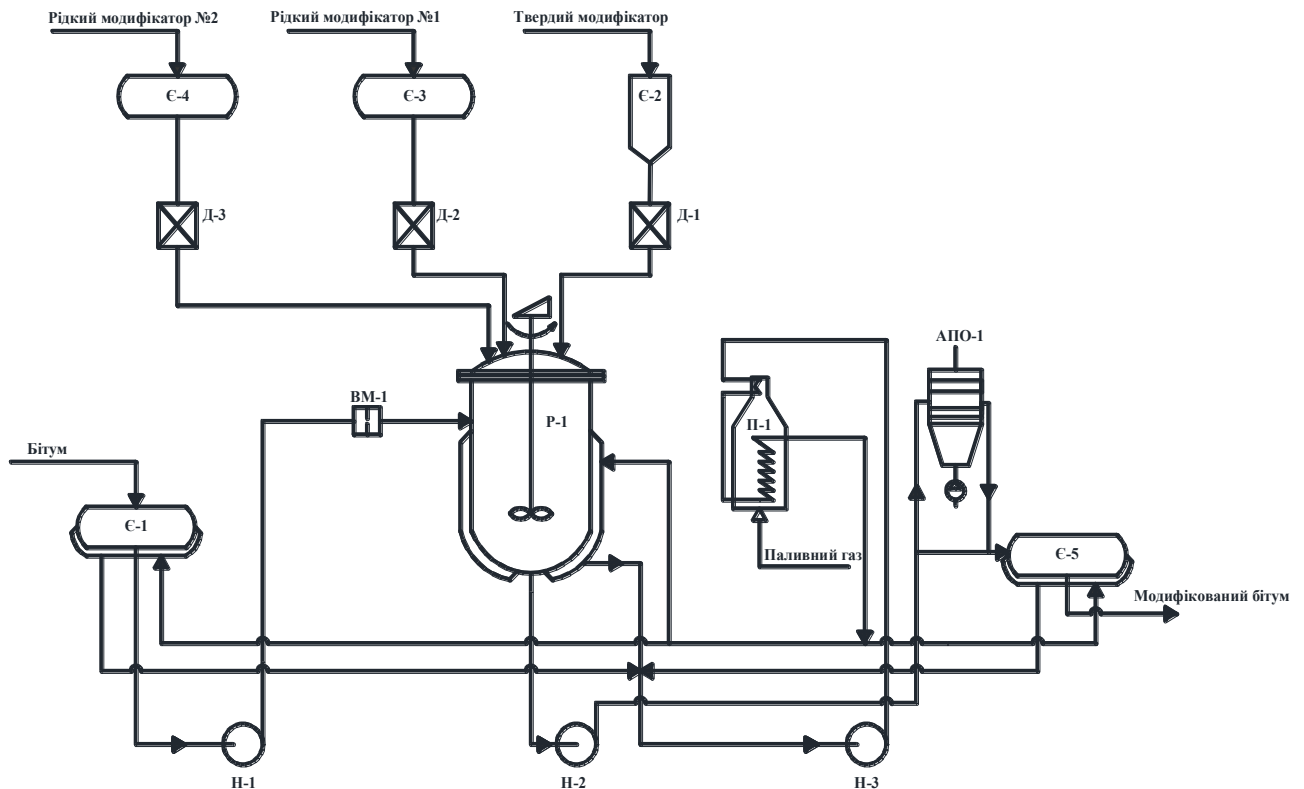


Рис. 7. Принципова технологічна схема одержання бітумів з залишків переробки парафіністих нафт

Вихідний бітум з ємності Є-1 насосом Н-1 подається в реактор Р-1. Кількість бітуму контролюється за допомогою витратоміра ВМ-1. В реакторі Р-1 бітум нагрівається до робочої температури процесу завдяки механічному перемішуванню і подачі теплоносія в нагрівну оболонку реактора. Після досягнення необхідної температури в реактор Р-1 подають модифікатори (або компоненти бітумної композиції) з ємностей Є-2, Є-3, Є-4. Їхня витрата регулюється за допомогою дозаторів Д-1, Д-2, Д-3.

В реакторі Р-1 відбувається процес змішування компонентів при заданих умовах. Робоча температура забезпечується подачею теплоносія в нагрівну оболонку реактора.

Після закінчення модифікування бітуму або одержання бітумної композиції готовий продукт з реактора Р-1 насосом Н-2 перекачують в ємність Є-5, попередньо охолодивши в холодильнику повітряного охолодження АПО-1. За необхідності готовий продукт можна подавати в ємність Є-5 без охолодження. Для цього передбачена додаткова байпасна лінія.

Робоча температура рідкого теплоносія, для нагрівання реактора Р-1 і емностей Є-1 та Є-5 підтримується за допомогою трубчастої печі П-1.

У цьому ж розділі розроблено технологічні карти процесів модифікування бітумів каучуками, гумовою крихтою та процесу одержання покрівельних бітумних матеріалів холодного нанесення. Складено матеріальні баланси цих процесів та проведено наближений розрахунок собівартості одержаних бітумних матеріалів.

Розроблено Технічні умови ТУ У 19.2-02071010-171:2016 Гумово-бітумна композиція для покрівельних матеріалів. На промислових потужностях ТзОВ «Діром» здійснено випуск дослідної партії розробленого рулонного покрівельного матеріалу холодного нанесення (200 м²) та використано цей матеріал для облаштування покрівлі технологічного приміщення загальною площею 180 м² у м. Львів.

ВИСНОВКИ

1. Вирішено важливе науково-прикладне завдання – розроблено основи технології модифікування бітумів, одержаних з залишків переробки парафіністих нафт, каучуками та гумовою крихтою.

2. Встановлено, що для модифікування бітумів, отриманих з залишків переробки парафіністих нафт, можна використовувати катіонні латекси. Показано, що модифікуванням бітуму БНД 60/90 латексом Butonal NS 198 у кількості 1-2 % мас. при 170 °С впродовж 2 год. можна одержати бітум марки БМПА 60/90-53, а додаванням 4 % мас. цього модифікатора – бітум БМПА 40/60-57.

3. Доведено принципову можливість використання гумової крихти, одержаної подрібненням зношених автомобільних шин, для модифікування бітумів, отриманих з залишків переробки парафіністих нафт. Встановлено, що при модифікуванні дорожнього бітуму БНД 90/130 гумовою крихтою у кількості 5 % мас. за температури 160°С впродовж 4 год. можна отримати модифікований бітум марки БМПА 90/130-50, а при додаванні 10 % мас. ГК і цих же умовах – модифікований бітум БМПА 60/90-53.

4. За допомогою дериватографічного аналізу та вивчення процесу розчинення гуми в бітумі і його компонентах встановлено, що за температур понад 210-220°С відбувається девулканізація гуми з руйнуванням тривимірної структури. Утворені при цьому лінійні фрагменти повністю розчиняються в бітумі, спричиняючи значне підвищення його еластичності.

5. Доведено, що за температур 160-180°С ефект модифікування зумовлений набуханням гумової крихти завдяки поглинанню частини оливних компонентів. Внаслідок цього змінюється груповий склад бітумів і, як результат, збільшується температура розм'якшення і зменшується penetрація.

6. Встановлено, що в результаті модифікування бітуму гумовою крихтою за низьких температур (160-180°С) відбувається підвищення в ньому вмісту

смола та асфальтенів та зменшення вмісту оливних компонентів. В результаті модифікування при високих температурах (220-250°C) спостерігається підвищення вмісту смола та зниження вмісту оливних компонентів і асфальтенів.

7. Розроблено метод одержання гумово-бітумної композиції для виробництва рулонних покрівельних матеріалів холодного нанесення. Встановлено оптимальний склад такої суміші: бітум БНБ 70/30 – 65,0-78,5 % мас., рослинна олія – 12,5-22,5 % мас., гумова крихта – 9,0-12,5 % мас. та оптимальні умови одержання: температура 220°C та тривалість 1 год. Встановлено, що найкращими властивостями серед рослинних олій для одержання таких бітумних композицій володіє лляна олія.

8. Розроблено принципову технологічну схему установки модифікування бітуму каучуками або гумовою крихтою та технологічну карту процесу, складено матеріальний баланс, проведено наближений розрахунок собівартості товарної продукції для різних режимів роботи установки.

9. Розроблено Технічні умови ТУ У 19.2-02071010-171:2016 Гумово-бітумна композиція для покрівельних матеріалів. На промислових потужностях ТзОВ «Діром» здійснено випуск дослідної партії розробленого рулонного покрівельного матеріалу холодного нанесення та використано цей матеріал для облаштування покрівлі промислової будівлі.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. 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. *(Участь автора полягає у проведенні процесу модифікування бітуму гумовою крихтою).*

2. Нагурський А.О. Модифікування дорожнього бітуму катіонним латексом Butonal NS 198 / Нагурський А.О., Гринишин О.Б., Хлібишин Ю.Я. // Вісник Національного університету «Львівська політехніка» № 812 – Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2015. – С.142-147. *(Участь автора полягає у визначенні характеристик модифікованого бітуму).*

3. Гринишин О.Б. Методи одержання бітумів з залишків переробки важких нафт / Гринишин О.Б., Хлібишин Ю.Я., Нагурський А.О., Нагурський О.А. // Технологический аудит и резервы производства.– 2015.– №5/4 (25).– С. 45-48. **(Index Copernicus)**. *(Участь автора полягає в обробленні результатів досліджень).*

4. 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. **(Index Copernicus)**. *(Участь автора полягає у вивченні набухання гумової крихти).*

5. Nagurskyu A. Bitumen compositions for cold applied roofing products / Andriy Nagurskyu, Yuriy Khlbyshyn, Oleg Grynysyn // Chemistry & Chemical Technology.– 2017.– Vol.11, №2.– P. 226-229. (*Scopus*). (Участь автора полягає у вивченні впливу лляної олії на основні властивості бітумної композиції).

6. Пат. 116278 Україна, (51) МПК С10С 3/10 (2006.01). Композиція для виробництва в'язучого покрівельних матеріалів / Нагурський А.О., Гринишин О.Б., Хлібишин Ю.Я.; заявник і власник патенту – Національний університет «Львівська політехніка». – №u201612700; заявл. 13.12.2016; опубл. 10.05.2017. Бюл. №9. (Участь автора полягає у вивченні впливу кількості лляної олії на основні властивості в'язучого і обробці результатів).

7. Хлібишин Ю.Я. Девулканізовані гумові відходи як модифікатори бітумів. / Ю.Я. Хлібишин., І.Я Почапська., О.Б. Гринишин., А.О. Нагурський // Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості: VII міжнародна наук.-техн. конф., 19-24 травня 2014 р.: збірник тез доп. – Львів, 2014. – С. 101. (Участь автора полягає у проведенні досліджень і обробці результатів).

8. Нагурський А.О. Використання зношених автомобільних шин у бітумному виробництві / Нагурський А.О., Гринишин О.Б.// Хімія та сучасні технології: VII Міжн. наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 27-29 квітня 2015 р.: тези доп.– Дніпропетровськ, 2015.– С 76. (Участь автора полягає у формулюванні висновків і написанні тезів).

9. Нагурський А.О. Використання каучуків та гуми для модифікування дорожніх бітумів / Нагурський А.О., Гринишин О.Б. Хлібишин Ю.Я.// Львівські хімічні читання – 2015: XV наук. конф., 24-27 травня 2015 р.: тези доп.– Львів, 2015.– Т10. (Участь автора полягає у проведенні досліджень пов'язаних з модифікуванням бітуму каучуками).

10. Нагурський А.О. Використання гумової крихти для модифікування залишкового бітуму орховицької нафти / Нагурський А.О., Гринишин О.Б. Хлібишин Ю.Я.// Тези доповідей II міжнародної науково конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин» Львів, 5-7 листопада 2015.-С.60. (Участь автора полягає у проведенні досліджень пов'язаних з модифікуванням бітуму гумовою крихтою).

11. Нагурський А.О. Метод утилізації зношених автомобільних шин. /Нагурський А.О.// Тези доповідей X всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених і студентів «Екологічна безпека держави» Київ, 21квітня 2016.-С.6.

12. Нагурський А.О. Використання гуми та каучуків для модифікування бітумів / А.О. Нагурський, О.Б. Гринишин, Ю.Я. Хлібишин // Міжнародна науково практична конференція «Високоякісні бітуми для будівництва українських доріг», 26 квітня 2016р.: монографія. – К: ТОВ «НВФ«Славутич-Дельфін» – Київ, 2016 р. – С.149-158. (Участь автора полягає у обробці експериментальних досліджень).

13. Нагурський А. Одержання модифікованого бітуму для покрівельних матеріалів холодного нанесення / Нагурський А., Хлібишин Ю., Гринишин О. // Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості: VIII міжнародна наук.-техн. конф., 16-21 травня 2016 р.: збірник тез доп.– Львів, 2016.– С. 86. *(Участь автора полягає у обробці результатів і написанні матеріалів).*

14. Гринишин О.Б. Получение битумных материалов с применением резиновой крошки / О.Б Гринишин, А.О. Нагурский, Ю.Я. Хлибишин // Нефтегазопереработка-2016: Межд. науч.-практ. конф., 24 мая 2016 г.: материалы конф.– Уфа, 2016.– С. 62-63. *(Участь автора полягає у постановці задачі досліджень).*

15. Нагурський А.О. Утилізація зношених автомобільних шин / А.О. Нагурський, О.Б. Гринишин, Ю.Я. Хлібишин // 4-й міжнародний конгрес захисту навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природо-користування. Львів, 21-23 вересня 2016 р.– С.129. *(Участь автора полягає у обробці результатів і написанні матеріалів).*

16. Nagurskyu A. The study of swelling and solubility of crumb rubber in the medium of residual base oil / A. Nagurskyu, O. Grynushyn, Yu. Khlibyshyn, R. Fedoriv // VI міжнародний молодіжний науковий форум «Litteris et Artibus», 24-26 листопада 2016р.– С.412-413. *(Участь автора полягає у проведенні експериментальних досліджень, їх обробленні і узагальненні).*

17. Нагурський А.О. Вивчення механізму модифікування бітумів гумовою крихтою / Нагурський А.О., Гринишин О.Б., Хлібишин Ю.Я. Кочубей В.В. // VI Міжнародна науково-технічна конференція “Проблеми хімотології”, 19-23 червня 2017 р.: монографія. – К: Центр учбової літератури. – Київ, 2017 р. – С.39-45. *(Участь автора полягає у обробці результатів і написанні матеріалів).*

АНОТАЦІЯ

Нагурський А.О. Модифікування бітумів з парафіністих залишків каучуками і гумою. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів. – Національний університет «Львівська політехніка», Міністерство освіти і науки України, Львів, 2018.

Наведено результати досліджень основних закономірностей процесу модифікування бітумів, одержаних з залишків переробки парафіністих нафт гумовою крихтою і каучуками. Вивчено вплив технологічних чинників на основні показники якості отриманих модифікованих бітумів. Встановлено оптимальні параметри процесу модифікування бітумів. Вивчено термічну стійкість гумової крихти дериватографічним методом. Встановлено механізм модифікування бітумів гумовою крихтою за низьких та високих температур. Наведено результати досліджень фізико-хімічних характеристик трикомпонентних бітумних композицій «бітум : лляна олія : каучук СБС» і

«бітум : лляна олія : гумова крихта», які можуть використовуватися для одержання рулонних покрівельних матеріалів холодного нанесення. Вивчено залежність температури розм'якшення, дуктильності, пенетрації, адгезії, еластичності та водостійкості бітумних композицій залежно від їхнього складу. Запропоновано принципову технологічну схему установки одержання модифікованих бітумів та бітумних композицій спеціального призначення.

Ключові слова: бітум, гумова крихта, модифікування бітуму, каучук, лляна олія, розчинення, бітумна композиція, залишкова олива, термічна стійкість, груповий склад.

АННОТАЦІЯ

Нагурский А.О. Модифицирование битумов из парафинистых остатков каучуками и резиной. - На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.07 - химическая технология топлива и горюче-смазочных материалов. - Национальный университет "Львівська політехніка", Министерство образования и науки Украины, Львов, 2018.

Приведены результаты исследований основных закономерностей процесса модифицирования битумов, полученных из остатков переработки парафинистых нефтей каучуками и резиновой крошкой, полученной в результате измельчения изношенных автомобильных шин. Изучено влияние технологических факторов на основные показатели качества полученных модифицированных битумов. Подтверждена высокая эффективность катионных латексов используемых в качестве модификаторов нефтяных битумов. Установлены оптимальные параметры процесса модифицирования битумов. Изучена термическая стабильность резиновой крошки дериватографическим методом. Установлен механизм модифицирования битумов резиновой крошкой при низких и высоких температурах. Установлено, что при модифицировании нефтяных битумов резиновой крошкой при низких температурах (160-180°C) основным явлением, сопровождающим модификацию, является набухание резиновой крошки, а при высоких температурах (220-250°C) происходит частичная или полная девулканизация резины. Описанный в работе механизм согласуется с результатами дериватографических исследований резиновой крошки, а также с результатами изучения процесса набухания резиновой крошки и результатами золь-гель анализа ГК в процессе модифицирования. Приведены результаты исследований физико-химических характеристик трехкомпонентных битумных композиций «битум: льняное масло: каучук СБС» и «битум: льняное масло: резиновая крошка», которые могут использоваться для получения рулонных кровельных материалов холодного нанесения. Изучена зависимость температуры размягчения, дуктильности, пенетрации, адгезии, эластичности и водостойкости битумных композиций в зависимости от их состава. В результате изучения зависимостей между

составами трехкомпонентных смесей и их свойствами определен оптимальный состав битумной композиции, соответствующей всем требованиям, предъявляемым к битумным материалам холодного нанесения, температура размягчения которой достигает 80°C, что значительно лучше существующих аналогов. Предложена принципиальная технологическая схема установки получения модифицированных битумов и битумных композиций специального назначения, которая может работать в трех режимах: модифицирования битума каучуками; модифицирования битума резиновой крошкой; получения битумных композиций для производства на их основе рулонных самоклеящихся кровельных материалов холодного нанесения.

Ключевые слова: битум, резиновая крошка, модифицирование битума, каучук, льняное масло, растворение, битумная композиция, остаточное масло, термическая устойчивость, групповой состав.

SUMMARY

Nagurskyy A.O. Modification of bitumen from paraffinic residues with rubbers and rubber crumb. – On the rights of manuscript.

The thesis for a scientific degree of doctor of philosophy in technical sciences in specialty 05.17.07 – chemical technology of fuel and lubricants materials. – Lviv Polytechnic National University, the Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2018.

The main regularities of the modification process of bitumen produced from the residue of paraffinic oils with rubber crumb and rubbers have been obtained. The effect of operational parameters on the quality indices of the modified bitumen has been investigated. The process optimal parameters have been determined. The thermal stability of the rubber crumb has been studied using derivatography. The mechanism of bitumen modification with rubber crumb has been established at low and high temperatures. The experimental results about the physico-chemical characteristics of three-component compositions bitumen : linseed oil : SBS rubber and bitumen : linseed oil : rubber crumb may be used for the production of cold applied roll roofing and insulating materials. The dependence of softening temperature, ductility, penetration, adhesion, elasticity and waterproofness of bitumen compositions depending on their structure has been studied. The schematic flowsheet to produce modified bitumen and bitumen compositions of special application was proposed.

Keywords: bitumen, rubber crumb, bitumen modification, rubber, linseed oil, dilution, bitumen composition, residual oil, thermal resistance, group composition.