

М.Д. ВОЛОШИН, докт. техн. наук, ДГТУ,
Н.П. ПОЛІТОВА, аспірантка, ТОВ «Завод ТехноНіколь»,
м. Дніпродзержинськ, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СТАРІННЯ БІТУМУ ЗА ПОКАЗНИКОМ ТЕМПЕРАТУРИ КРИХКОСТІ

В статті зображено результати вивчення процесу старіння бітуму при впливі підвищених температур у вентиляваній печі. Аналіз змін властивостей бітуму проводився за допомогою виміру температури крихкості у відповідності з ГОСТ 11507. На основі отриманих даних був зроблений розрахунок константи швидкості штучного старіння бітуму. Отриманні данні представлені в статті у вигляді таблиць, графіків та діаграм.

In the article the results study of process of senescence of bitumen is shown under influence of the increased temperatures in the ventilated dryer cell. The analysis of changes of properties of bitumen was made by means of measuring of temperature of fragility in accordance with GOST 11507. On the basis of findings was done calculation constant of speed of artificial senescence of bitumen. Findings are presented in the article as tables, graphs and diagrams.

Вступ.

Будівельні матеріали, що містять в собі в якості основного компоненту бітум, є досить розповсюдженими у наш час і користуються великим попитом.

Бітум – типовий будівельний матеріал, історія використання якого нараховує декілька тисячоліть.

Традиційним методом отримання бітумів для нафтопереробних заводів багатьох країн світу є метод окиснення гудронів.

Відомо, що гудрони містять в собі високомолекулярні сполуки – мастила, смоли і асфальтени.

Мастила створюють середовище, в якому розчиняються смоли і набухають асфальтени, смоли підвищують цементуючі властивості та еластичність, асфальтени надають бітуму твердість і високу температуру розм'якшення [1].

Якість бітумів забезпечують умовами окиснення гудронів, а також добавками високомолекулярних ароматичних залишків від термодеструктивної переробки нафти.

В процесі окиснення в контакт з повітрям мастила, смоли і асфальтени перетворюються в більш високомолекулярні сполуки, які забезпечують дос-

татньо високі якості бітумів – глибину проникнення голки (пенетрацію), температуру розм'якшення, розтяжність (дуктильність), температуру хрупкості, адгезію, температуру спалу, реологічні властивості.

Бітуми містять вуглецю 80 – 85 %, водню 8 – 11,5 %, кисню 0,2 – 4 %, сірки 0,5 – 7 %, азоту 0,2 – 0,5 %, метали (ванадій, нікель, залізо, натрій і ін.) [2].

Наявність сірки підвищує якість окислених бітумів, а присутність металів – зменшує.

За даними [3] наявність в молекулах асфальтенів гетеро атомів задає їм більш високу стабільність. Інгібіруючими центрами в молекулах асфальтенів є гетеро атоми, що містять рухомі атоми водню.

При експлуатації будівельних матеріалів на основі бітумів спостерігається процес їхнього старіння внаслідок окиснення асфальтенів, який призводить до погіршення показників якості, в тому числі температури крихкості. Тому важливим є прогнозування терміну придатності цих матеріалів.

Під час штучного та природного окислення при експлуатації, бітум втрачає свої низькотемпературні властивості такі як еластичність. Значно погіршується відносно з початковою його показник дуктильності, а також температура крихкості, що в подальшому призводить до повної його деструкції.

Постанова задачі.

Ціллю даного дослідження було розглянути зміну одної з якісних характеристик бітуму, такої як температура крихкості (за Фраасом) після відносно тривалого впливу високих температур у вентильованій печі. Повітря в печі повинно циркулювати таким чином, щоб зразки які проходять тестування могли зберігатись при постійній температурі протягом усього періоду тестування [4]. Для проведення досліджень був взятий бітум що відповідає за своїми показниками якості ДСТУ 4044-2001. Проба бітуму була піддана витримці у печі при температурах 80 °С, 100 °С та 130 °С.

Метода проведення експерименту. Для виміру температури крихкості використовували прилад виконаний відповідно до ГОСТ 11507, тип АТХ-02. Підготовка проб до визначення температури крихкості також проводилась згідно з вимогами віще вказаного стандарту. Було обрано режим роботи приладу при якому охолодження зразка бітуму проходило зі швидкістю (2 – 3) °С/хв. Після досягнення зразком температури, що перевищує на 15 °С

ймовірну температуру крихкості, апарат автоматично переходить в стандартний режим. При якому зразок продовжує охолоджуватись але вже зі швидкістю 1 °С/хв. Після досягнення зразком температури, що перевищує на 10 °С ймовірну температуру, розпочинається деформація зразка бітуму.

Результати роботи та їх обговорення. Для дослідження був використаний бітум виробництва Лисичанського нафтопереробного заводу марки БНД 90\130. Якісні характеристики які мав бітум перед початком проведення дослідження наведені у табл.1.

Витримка проб бітуму у вентильованій печі була проведена у відповідності з [4], який в свою чергу не дає значення даних, а лише описує процедуру впливу.

Таблиця 1

Якісні характеристики проби дослідного бітуму

№ п/п	Назва показника	Метод випробування	Норма	Фактично
1	Глибина проникнення голки (пенетрація) за температури 25 °С, $m \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	ГОСТ 11501	від 91 до 130	98
2	Температура розм'якшення за кільцем та кулею, °С	ГОСТ 11506	від 43 до 49	44
3	Зміна властивостей після прогріття:	ДСТУ 4044 п. 8.3	1,0	0,2
3.1	Зміна маси після прогріття, %, не більше			
3.2	Глибина проникнення голки (пенетрація) за температури 25 °С у залишок, % відсоток від початкової величини, не менше			
3.3	Зміна температури розм'якшення, °С, не більше	ДСТУ 4044 п. 8.5	6,0	3,7
4	Температура крихкості, °С, не вище	ГОСТ 11507	-15	-18
5	Температура спалахнення у відкритому тиглі, °С, не нижче	ГОСТ 4333	230	286
6	Індекс пенетрації	ДСТУ 4044 п.8.7.	від -2,0 до +1,0	-1,3

Після витримки проб бітуму при підвищеній температурі спостерігаються закономірні зміни його температури крихкості які наведені в табл. 2.

Як можна бачити з таблиці, температура крихкості з впливом часу зростає, в усіх інтервалах температур в яких був проведений експеримент.

Зміни температури крихкості з впливом високих температур

Крихкість бітуму після витримки його при температурах:	Тривалість експерименту, год.					
	0	24	65	75	105	118
80 °С	-18	-15	-15	-13	-13	-8
100 °С	-18	-15	-14	-13	-13	-7
130 °С	-18	-15	-14	-12	-12	-6

Як будь-яку хімічну реакцію, процес окислення бітуму атмосферним повітрям при підвищених температурах можливо представити кінематичним рівнянням.

$$\ln \frac{dT}{dt} = \ln f(T), \quad (1)$$

На рис. 1 зображено логарифмічну форму залежності зміни температури крихкості від часу впливу підвищеної температури. Для зручності проведення розрахунків показник температури був взятий у абсолютних величині (Кельвін).

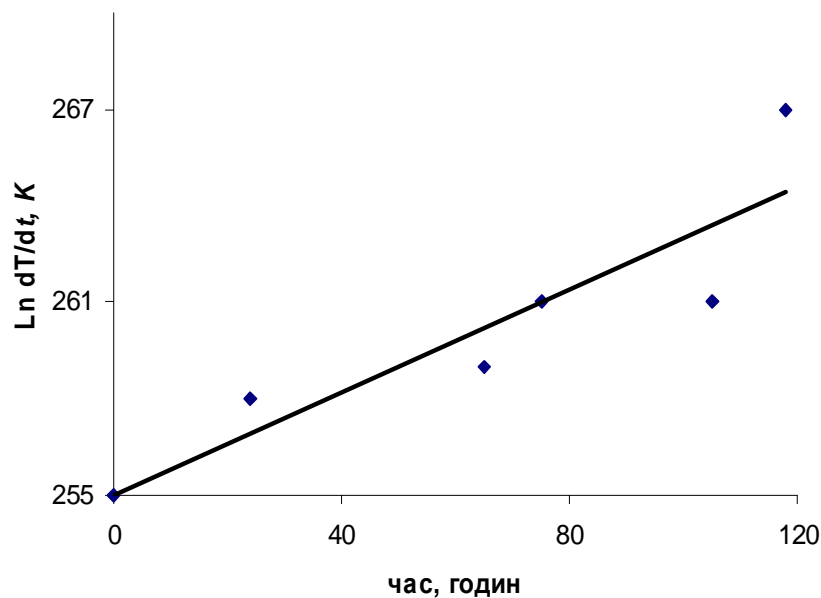


Рис. 1. Логарифмічна залежність зміни температури крихкості від часу витримки при підвищенні температури до 130 °С

Оскільки tg кута нахилу між логарифмічною залежністю та віссю абсцис (вісь часу) приблизно дорівнює одиниці.

То можемо розглядати процес підвищення температури крихкості після впливу підвищених температур при використанні бітуму, і підвищених навколишнього середовища як реакцію першого порядку.

Тому для проведення розрахунків і визначення сумарної константи швидкості реакції, можна скористатись формулою Д. Ц. Локвуда [3] але адаптувавши до отриманих нами даних під час експерименту при 130 °С:

$$K_0 = \frac{1}{t} \ln \frac{T_{p,t}}{T_{p,0}}, \quad (2)$$

де K_0 – сумарна константа швидкості реакції, с^{-1} ; t – тривалість реакції, год.; $T_{p,t}$ – крихкість зразка бітуму в момент часу t , К; $T_{p,0}$ – крихкість зразка бітуму в початковий момент часу, К.

Зробивши певні розрахунки, отримані данні можливо відобразити у вигляді порівняльної діаграми (рис. 2).

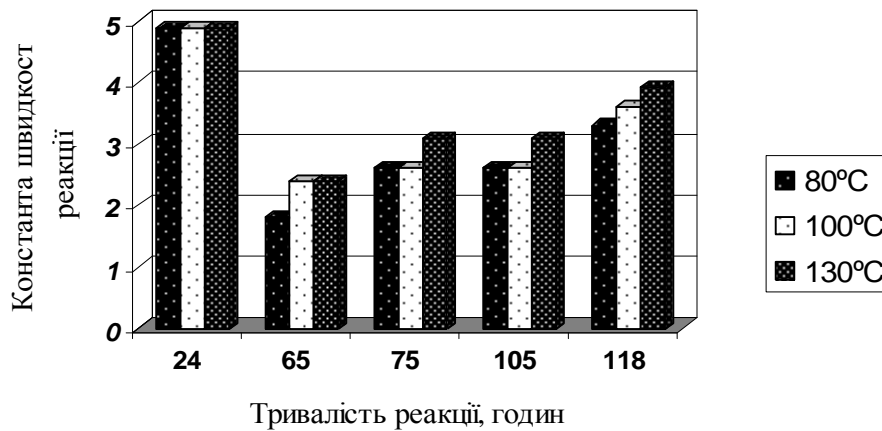


Рис. 2. Сумарна константа швидкості реакції при різних температурах

На ній можливо спостерігати досить високу швидкість реакції протягом перших годин проведення експерименту, в перші часи впливу підвищених температур бітум втрачає значну кількість компонентів легкої фракції, які знаходяться у верхньому шарі зразка бітуму. Найбільш швидко реакція «природного окислення» проходить при 130 °С. Однак це оптимальна температура при якій зберігається тимчасово бітум, у стані придатному для перекачу-

вання по трубопроводах для використання його на виробництві покрівельних матеріалів.

Висновки.

Результати проведених досліджень дозволяють зробити головний висновок, що під дією підвищених температур викликаних технологічними операціями, такими як транспортування, тимчасове зберігання та інше, призводять до значних негативних наслідків – зміни якісних властивостей бітумів.

Зокрема погіршення його температури крихкості, і як наслідок зменшення еластичності через незначний проміжок часу, що призводить до використання бітумів у виробництві з непередбачуваними властивостями.

Таким чином природному процесу старіння бітуму, що входить до складу покрівельних матеріалів, завжди передує більше або менше штучне старіння бітуму при його використанні під час виробництва покрівельних матеріалів.

Слід також враховувати все вище сказане при модифікуванні бітуму під час виробництва покрівельних матеріалів, та при розрахунку кількості модифікатору.

Список літератури: **1.** Черножуков Н.И. Технология нефти и газа. Часть 3. Очистка и разделение сырья, производство товарных нефтепродуктов / Н.И. Черножуков. – М.: Химия, 1978. – 424 с. **2.** Танатаров М.А. Технологические расчеты установок переработки нефти / [М.А. Танатаров, М.Н. Ахметшина, Р.А. Фасхутдинов и др.]. – М.: Химия, 1987. – 352 с. **3.** Гун Р.Б. Нефтяные битумы / Р.Б. Гун. – М.: Химия, 1973. – 432 с. **4.** Гибкие водостойкие изделия. – Битумные изделия из пластмассы и каучука для покрытия крыш. – Метод искусственного старения путем продолжительного воздействия высокой температуры: EN 1296:2000E. – [Введен с 2000-11-23]. – ЕС: Европейский комитет по стандартизации, 2000. – 5 с. **5.** Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти / С.Р. Сергиенко. – М.: Химия, 1964. – 540 с.

Надішла до редколегії 22.03.10