

*А.Б. ГРИГОРОВ, О.О. МАРДУПЕНКО, І.В. СІНКЕВИЧ*

---

**ТЕХНОЛОГІЯ ПОЛІМЕРВМІСНИХ БІТУМНИХ МАТЕРІАЛІВ**

---



Харків 2022

Міністерство освіти і науки України  
Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»

А.Б. Григоров, О.О. Мардупенко, І.В. Сінкевич

## **ТЕХНОЛОГІЯ ПОЛІМЕРВМІСНИХ БІТУМНИХ МАТЕРІАЛІВ**

*Монографія*

*Рекомендовано Вченою радою  
Національного технічного університету  
«Харківський політехнічний інститут»*

Харків  
НТУ «ХПІ»  
2022

**УДК 665.6/7**

Г-83

Рецензенти: Тульський Геннадій Георгійович, д.т.н., проф., НТУ «ХП»

Чешко Федір Федорович, д.т.н., с.н.с., ДП «УХІН»

*Рекомендовано Вченою радою НТУ «ХП»  
(протокол № 10 від 29.10.2021 року)*

**Григоров А.Б.**

Г-83

Технологія полімервмісних бітумних матеріалів [Електронний ресурс] / А.Б. Григоров, О.О. Мардупенко, І.В. Сінкевич. – Харків-Тернопіль: НТУ «ХП», Видавництво «Крок», 2022. – 156 с.

ISBN 978-617-692-685-6

Викладені основні питання щодо особливостей формування властивостей та виробництва бітумних матеріалів. Запропановано використовувати численні промислові та побутові відходи в технології полімервмісних бітумних матеріалів.

Монографія призначена для інженерно-технічних та наукових співробітників нафтопереробної та нафтохімічної галузі України, що займаються розробкою, дослідженням та застосуванням бітумних матеріалів. Рекомендовано для студентів спеціальності 161 - «Хімічні технології та інженерія» денної та заочної форм навчання.

Іл. 78 Табл. 17 Бібліогр.: 164 назв.

**УДК 665.6/7**

ISBN 978-617-692-685-6

© А.Б. Григоров, О.О. Мардупенко,

І.В. Сінкевич, 2022

© НТУ «ХП», 2022

## ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ .....	6
ВСТУП.....	7
ГЛАВА 1. СКЛАД, ВЛАСТИВОСТІ ТА ПРОМИСЛОВІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА БІТУМІВ .....	8
<i>Поняття про бітум</i> .....	8
<i>Хімічний склад бітуму</i> .....	10
<i>Типи структур бітумів</i> .....	13
<i>Властивості бітумів</i> .....	16
<i>Промислові технології виробництва товарних бітумів</i> .....	19
<i>Марки товарних бітумів</i> .....	24
<i>Список літературних джерел до 1 глави</i> .....	26
ГЛАВА 2. МОДИФІКУВАННЯ ТОВАРНИХ БІТУМІВ ТА ЗАЛУЧЕННЯ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ПВБМ.....	28
<i>Необхідність модифікування товарних нафтових бітумів</i> .....	28
<i>Перспективне використання вторинної сировини для отримання ПВБМ</i> .....	31
<i>Список літературних джерел до 2 глави</i> .....	39
ГЛАВА 3. ОТРИМАННЯ ПВБМ З НАФТОВИХ ШЛАМІВ.....	45
<i>Вибір технології отримання ПВБМ з нафтових шламів</i> .....	45
<i>Механізм формування структури ПВБМ</i> .....	51
<i>Вплив полімерної добавки на ПЯ ПВБМ</i> .....	59
<i>Вимоги до вибору полімерних добавок та діапазон їх раціональних концентрацій</i> .....	67
<i>Валив полімерної добавки на процес «старіння» АБС</i> .....	72

<i>Список літературних джерел до 3 глави.....</i>	73
<b>ГЛАВА 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПВБМ З НАФТОВОГО ШЛАМУ.....</b>	80
<i>Дослідження хімічного складу КВФ отриманих при атмосферному тиску та під вакуумом.....</i>	80
<i>Мікроскопічне дослідження структури ПВБМ.....</i>	84
<i>Вплив концентрації полімерної добавки на фізико-механічні показники КВФ.....</i>	85
<i>Адгезійні властивості ПВБМ .....</i>	101
<i>Дослідження захисних властивостей ПВБМ .....</i>	114
<i>Дослідження електричних властивостей ПВБМ .....</i>	118
<i>Дослідження швидкості формування захисного твердого шару ПВБМ.....</i>	123
<i>Список літературних джерел до 4 глави.....</i>	127
<b>ГЛАВА 5. ТЕХНОЛОГІЧНІ ПИТАННЯ ЩОДО ВИРОБНИЦТВА ПВБМ З НАФТОВОГО ШЛАМУ.....</b>	131
<i>Принципи проектування виробництва ПВБМ з нафтового шламу.....</i>	131
<i>Основні напрямки виробництва ПВБМ з нафтового шламу .....</i>	132
<i>Блок попередньої підготовки основних сировинних компонентів.....</i>	134
<i>Блок концентрування та компаундування вуглеводневої фракції.....</i>	142
<i>Використання ПВБМ у виробництві асфальтобетону .....</i>	150
<i>Список літературних джерел до 5 глави.....</i>	152

## СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

- АБЗ – асфальтобетонний завод  
АБС – асфальтобетонна суміш  
БНД – бітум нафтовий дорожній  
ВФ – вуглеводнева фракція  
ДСТУ – державний стандарт України  
ЕПР – електронний парамагнітний резонанс  
ІП – індекс пенетрації  
КВФ – концентрована вуглеводнева фракція  
НПЗ – нафтопереробний завод  
НПС – нафтополімерні смоли  
НШ – нафтовий шлам  
ПАР – поверхнево-активна речовина  
ПП – поліпропілен  
ПВБМ – полімервмісний бітумний матеріал  
ППСГ – пінополістирол з додаванням графіту  
ПЯ – показник якості  
ТГК – тверді горючі копалини  
ТУ – технічні умови

## ВСТУП

Бітуми є основними компонентами, що визначають функціональні властивості будівельних конструкцій та відносяться до числа нафтопродуктів світове споживання яких, з року в рік, безперервно зростає. Високий попит на бітумні матеріали зумовлено, у першу чергу, їх універсальністю, невисокою вартістю, у порівнянні з іншими нафтопродуктами, та відносною простотою виробництва.

На сьогоднішній день біля 90 % усіх бітумів, які виробляються на підприємствах нафтопереробної та нафтохімічної галузях промисловості України, отримані шляхом окиснення розігрітої сировини (нафтових залишків) при пропусканні крізь неї повітря. Отримувані за такою технологією товарні бітуми, використовуються у дорожньому будівництві та часто мають не високі значення показників якості, особливо вузький температурний діапазон їх застосування, не розрахований на значні середньорічні коливання температури. Також, в умовах зростання інтенсивності руху автомобільного транспорту, вони не здатні забезпечити міцність дорожнього полотна, його довговічність, і як наслідок, безпечну експлуатацію. Отже, виникає потреба підвищувати функціональні властивості товарних бітумів, що можна зробити за рахунок їх модифікування різними добавками, зокрема полімерними, але при цьому значно зростає вартість таких полімервмісних бітумних матеріалів (ПВБМ).

Таким чином, дуже важливого значення набувають дослідження скеровані на отримання бітумного матеріалу з експлуатаційними властивостями, вищими ніж у окиснених нафтових бітумів, з одночасним зниженням виробничих витрат, пов'язаних з закупівлею сировини та модифікуючих добавок. Цього можна досягти, використовуючи у технологічному процесі виробництва бітумних матеріалів, вторинної сировини: нафтового шламу (НШ) та відпрацьованих полімерних матеріалів.

## ГЛАВА 1. СКЛАД, ВЛАСТИВОСТІ ТА ПРОМИСЛОВІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА БІТУМІВ

### *Поняття про бітум.*

Бітуми – це природні або штучно отримані складні суміші, які складаються з високомолекулярних вуглеводнів та їх похідних (сірчисті, азот - та кисневмісні сполуки) [1-3].

Бітуми зазвичай мають колір від темно-коричневого до чорного та в'язкопластичну або тверду консистенцію.

Будучи аморфними речовинами бітуми не має температури плавлення. Перехід від твердого стану до рідкого характеризується температурою розм'якшення. Бітуми не розчинні у воді, повністю або частково розчиняються в бензолі, хлороформі, сірковуглеці та інших органічних розчинниках. Густина бітумів знаходиться у межах 0,95-1,50 г/см<sup>3</sup> [1, 3].

У технічній літературі, зазвичай до бітумів відносять широку групу різноманітних за фізико-хімічними властивостями речовини [1, 2, 4]:

1) Асфальтові бітуми – характеризуються незначним вмістом легкокиплячих речовин та в'язкими властивостями. До асфальтових бітумів, у відповідності до їх походження і способу приготування відносять:

- природні асфальтові бітуми зустрічаються у природі, зокрема гірська смола або видаляються з асфальтовмісних порід, таких як вапняки, доломіти, пісковики тощо;

- нафтові асфальтові бітуми які отримують при переробці нафтової сировини: залишки при первинній переробці, продукт процесу окиснення повітрям або крекінгу;

- розріджені бітуми, які містять у своєму складі розчинник, що знижує їх в'язкість та спрощує їх транспортування;



- емульсії і суспензії – рухливі рідини, що складаються з тонко диспергованих частинок бітум, що знаходяться в підвішеному стані в воді, та за стабілізовані емульгатором;

2) Асфальтиди – природні високоплавкі бітуми, які мають у своєму складі певну кількість нерозчинного залишку;

3) Асфальтові породи - вапняки, доломіт, пісковики та інші гірські породи, що містять асфальтовий бітум або асфальт.

4) Асфальт – природні або штучні суміші, в яких асфальтовий бітум служить для з'єднання інертних мінеральних матеріалів.

5) Асфальтовий порошок – продукт тонкого подрібнення асфальтових вапняків або доломітів.

6) Асфальтова мастика – суміш асфальтового порошку з асфальтовим бітумом, введеним в порошок при нагріванні, або штучна суміш асфальтового бітуму з мінеральним агрегатом.

7) Висококиплячі залишки від первинної переробки нафти:

- мазут – залишок від переробки нафти при атмосферному тиску;

- гудрон – залишок від переробки нафти під вакуумом;

- крекінг-мазут – залишок від переробки нафти шляхом крекінгу;

- кислий гудрон – залишок від контактного очищення нафтопродуктів сірчаною кислотою;

- суміш мазуту та крекінг-мазут з сировою нафтою.

8) В'язкі матеріали, що отримані шляхом деструктивної переробки органічних речовин або продукти їх глибоких хімічних перетворень:

- дьоготь – це в'язкий рідкий продукт деструктивної переробки викопного палива: кам'яного вугілля, горючих сланців, торфу і нафтових продуктів, а також дерева різних порід;

- пек – залишок, що отримують у процесі видалення з дьогтю оливних фракцій;

- кам'яновугільна олива (важка антраценова олива) – оливні фракції, які отримують при переробці кам'яновугільного дьогтю.

### *Хімічний склад бітуму.*

Органічна частина бітуму зазвичай представлена такими основними елементами, як вуглець та водень а їх вміст коливається в наступних межах: від 80 до 95 % (для вуглецю) і 12-13 % (для водню) [1].

Високий вміст вуглецю дозволяє бітумам різної природи утворювати під впливом різних факторів, наприклад температури колоїдну систему.

Підтвердженням цього, є броунівський рух і тендалев ефект, які завжди вільно спостерігаються в розведених розчинах. Крім того, при перегонці бітуму у дистиллятах ніколи не виявляється навіть слідів асфальтових або вуглеподібних речовин.

Колоїдні частинки вуглецю є таким чином діофобною фазою системи, а захисною – ліофільним органічним середовищем їм служать високомолекулярні речовини, що відносяться головним чином до групи смол. Вміст сірки, азоту і кисню залежить від вмісту похідних, що включають ці елементи, що в свою чергу залежить як від походження бітумів, так і від способів їх виготовлення. Усі бітуми зазвичай містять також і деяку кількість мінеральних домішок. У природних - домішки складаються головним чином з піску, глини, вапняків, доломітів, гіпсу, залізистих мінералів і ін. Іноді зустрічаються також і домішки рідкісних елементів.

Бітуми складаються з асфальтенів, смол і олив. Сумарний вміст молив і смол має назву – мальтенів [1, 3, 4].

*Оливи* у бітумі знижують температуру його розм'якшення, твердість, збільшують пластичність, випаровуваність і температуру крихкості. Вони складаються з парафінових сполук, представлених гомологічними рядами нормальних і розгалужених алканів, з числом вуглецевих атомів від 26 які мають температуру кипіння в межах 350-520 °С та густину 790-820 кг/м<sup>3</sup>; нафтонових структур з числом вуглецевих атомів від 20 до 35, що мають густину 820-870 кг/м<sup>3</sup>; ароматичних сполук: моноциклічних, що мають молекулярну масу 450-620, біциклічних - 430-600, поліциклічних - 420-670.

При переході від моно- до поліароматичних сполук бокові вуглеводневі ланцюги зменшуються.

*Смоли* додають бітуму твердість, пластичність і еластичність. Це високомолекулярні органічні сполуки циклічної і гетероциклічної структури високого ступеня конденсації, пов'язані між собою аліфатичними ланцюгами. До складу смол крім вуглецю (79-87 %) і водню (8,5-9,5 %) входять азот (до 2 %), кисень (1-10 %) і сірка (1-10 %). Молекулярна маса смол становить від 300 до 2500, а щільність коливається в межах 990-1100 кг/м<sup>3</sup>. Смоли розглядають, як проміжну форму між олівами і асфальтенами, хімічний склад яких до теперішнього часу мало вивчений [5].

*Асфальтени* – це концентрат найбільш високомолекулярних сполук нафти, як правило, гетероатомних. Асфальтени є основним з структуроутворюючих компонентів бітумів. Завдяки полярності вони схильні до асоціації. Молекули асфальтенов утворюють асоціати у вигляді пачок паралельно розташованих плоских молекул. Сольватна оболонка з олів і смол не дає злипатися часткам асфальтенов [6, 7]. Молекулярна маса асоціатів – від 1500 до 4000, однак справжня молекулярна маса асфальтенов – 400-500 [8]. Асфальтени – це продукти подальшого ущільнення смол та є твердими речовинами чорного або бурого кольору, нерозчинні в вуглеводнях нормального будови, спиртах та спирто-ефірних сумішах, але добре розчинні в бензолі і його гомологах, сірковуглецю, хлороформі і чотирьохлористому вуглецю.

*Асфальтогенові кислоти* та їх ангідриди - це речовини коричнево-сірого кольору, густої смолистої консистенції, добре розчинні в спирті або хлороформі, але важко розчинні в бензині. Мають густину більш 1000кг/м<sup>3</sup>.

*Карбени і карбоїди* – це високовуглецеві продукти високотемпературної переробки нафти і її залишків. Карбени нерозчинні в чотирьохлористому вуглецю, карбоїди – в сірковуглецю.

Серед гетероатомних з'єднань нафти найбільш поширені сірковмісні органічні сполуки [6]. Основними типами сірковмісних сполук нафти є

меркаптани, сульфідни, дисульфідни і тіофени. З ростом температури кипіння фракцій змінюється хімічний склад сірчистих компонентів нафти. Високомолекулярні сірковмісні сполуки нафти переважно представлені похідними тіофенів, сульфідними, тіоциклановими сполуками [7, 9]. Слід зазначити, що для сірковмісних компонентів характерні поліфункціональні сполуки, частка яких значно збільшується при переході до важких нафтовим залишкам. Тому сполуки, включають атоми сірки, присутні в складі концентратів як азот -, так і кисневмісних високомолекулярних сполук нафти [7, 9].

*Азотовмісні сполуки* в основному сконцентровані в важких нафтових залишках, в смолисто-асфальтенових фракціях. Існує думка, що велика частина атомів азоту включена до складу поліароматичних блоків молекул смол і асфальтенів, а вся їх кількість пов'язана з ними у вигляді донорно-акцепторних асоціатів. Встановлено, що склад сполук які екстрагуються представлено сильноосновними азотовмісних сполук виражається загальними формулами  $C_nH_{2n-z}$  і  $C_nH_{2n-z}NS$ . Сполуки першого типу переважають: 62,5 %. Вони представлені похідними піридину, хіноліну, бензо- і дібензохіноліну. Загальний вміст азоту у бітумах рідко перевищує 2 %.

*Кисневмісні сполуки* представлені карбоновими кислотами, фенолами, складними ефірами, кетонами, ангідридами і ін. Близько 60 % кисню, в важких нафтових залишках, пов'язано в вигляді складноефірних груп. Загальний вміст кисню у бітумах, зазвичай, не перевищує 5 %.

У складі нафтових кислот ідентифіковані сполуки, що містять спільно азот і кисень, або сірку і кисень, причому атоми азоту і сірки знаходяться в гетероциклічних сполуках. Значна частина поліфункціональних сполук входить до складу смолисто-асфальтенових речовин (ПАР) нафти [1].

Відомо, що нафтові бітуми поряд з основними складовими елементами (С, Н, S, N, О) містять 7-10 % мас. інших елементів - металів і неметалів [9, 10]. До теперішнього часу у нафтах виявлено присутність понад 60 мікроелементів. Основна частина всіх мікроелементів сконцентрована в

найбільш висококиплячих фракціях нафт [7], причому більше 50 % металів від їх загальної кількості в нафті, сконцентровано в асфальтенах [5].

*Метали* основна частина яких у нафтах знаходиться в формі солей органічних кислот і хелатних комплексів, в яких атом металу розміщений в центрі порфіринового циклу або в порожнинах конденсованих ароматичних фрагментів. Основна маса металів міститься у вигляді складних полідентатних комплексів [10]. З усього різноманіття металів, що містяться в нафтах, найбільша інформація є про ванадій і нікель, що, очевидно, пов'язано з їх порівняно великими концентраціями. Існує припущення [7,10], що V і Ni входять до складу асфальтенів у вигляді відповідних ванадій- і нікельпорфіринових комплексів, які є частиною структури молекул асфальтенів і концентруються у фракціях, що википають при температурі вище 350 °С. Метали (Fe, Mg, V, Ni та ін.) присутні в бітумах в невеликих кількостях [3,11].

### ***Типи структур бітумів.***

Як відмічалось раніше, бітум – це колоїдна система, в якій дисперговані асфальтени (дисперсна фаза) у оливі та смолах (дисперсійне середовище). Досить спрощено можна уявити структуру бітуму як що складається з ядра (18-20 мкм), яке складають асфальтени, оточеного оболонкою з адсорбційно-сольватних шарів смол. Ці агрегатні частинки розподілені в масляному середовищі.

За класифікацією [5] розрізняють бітуми I, II і III структурних типів, які можна ототожнювати з колоїдними системами гель, золь, золь-гель.

Все високодисперсні колоїдні системи підрозділяються на зв'язанодисперсні і вільнодисперсні [6].

У зв'язанодисперсних системах частинки пов'язані один з одним міжмолекулярними силами, утворюючи в дисперсійному середовищі просторові сітки або каркаси (структури). До таких систем відносяться гелі.

Гелі можуть утворюватися як в результаті коагуляції (осадження) колоїдних систем і об'єднання у єдине ціле осаду (коагелі), що випав так і внаслідок молекулярного зчеплення частинок золю, що утворюють порівняно пухкі сітки або каркаси (ліогелі) (див. рис. 1, а). Утворення гелю завжди сприяє підвищення концентрації дисперсної фази в системі. Перехід золю в гель має назву гелеутворення.

Бітуми цієї структури містять, як правило, понад 25 % мас. асфальтенов, менше 24 % мас. смол і більше 50 % мас. поліциклічних ароматичних сполук.

При цьому частка асфальтенов в загальній сумі смолисто-асфальтенових речовин становить понад 0,5, а співвідношення кількості асфальтенов до суми концентрацій поліциклічних ароматичних сполук і смол – більше 0,35.

До вільнодисперсних систем відносяться безструктурні системи, в яких частинки дисперсної фази не пов'язані один з одним в одну суцільну сітку і вільно переміщуються в дисперсійному середовищі під вплив броунівського руху або сили тяжіння (див. рис. 1, б). Вони називаються золями. Бітуми цього типу містять не більше 18 % мас. асфальтенов, понад 36 % мас. смол і не більше 48 % мас. поліциклічних ароматичних сполук. Масова частка асфальтенов в загальній сумі смолисто-асфальтенових речовин становить менше 0,34, а по відношенню до суми поліциклічних ароматичних сполук і смол - менше 0,22.

Золь-гель - така структура має проміжні розміри дисперсних частинок, взаємодіють один з одним (див. рис. 1, в). Між ними встановлюються також певні сили міжмолекулярної взаємодії, що обумовлюють деякий рівень структурно-механічної міцності всієї нафтової дисперсної системи в цілому.

Бітуми I типу мають низьку стійкість проти дії окислювальних факторів у процесі технологічної переробки при виробництві асфальтобетону.

Переваги бітуму II типу: висока когезія і деформаційна стійкість в пружно-в'язкому стані, підвищена стійкість проти впливу окисних чинників, що призводять до старіння. Недоліки: відсутність еластичного і пружно-пластичного станів, низька теплостійкість і погана водостійкість. До II типу відносяться бітуми марок БН з регламентованими стандартом показниками властивостей. Залишкові бітуми належать в основному до цього типу.

Структура бітумів III типу вважається оптимальною для дорожнього будівництва. Цей тип бітумів не має явно виражених недоліків I і II типу. Марки БНД бітумів відповідає III структурному типу, рекомендовані для застосування в усіх дорожньо-кліматичних зонах. Для будівництва доріг вищої категорії в багатьох країнах використовують компаундують в'язучі, отримані шляхом об'єднання різних нафтових фракцій, високомолекулярних смол еластомерів, поверхнево-активних речовин, сірки. Введення в бітум II структурного типу реакційноздатного ПАР може призвести до перетворення структури в III тип [6, 12].

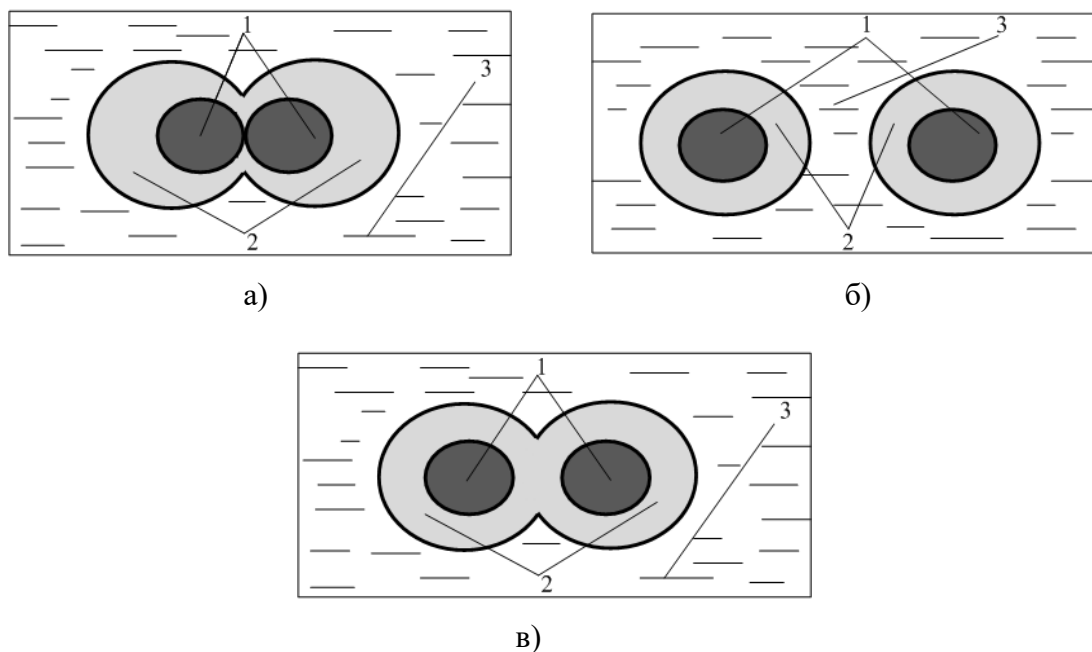


Рис. 1. Будова бітуму: а) I тип структури – гель; б) II тип структури – золь;  
в) III тип структури – золь-гель; 1 – асфальтенові ядра;  
2 – сольватні оболонки; 3 – олива

### ***Властивості бітумів.***

До бітумів, що виробляються на нафтопереробних підприємства України, висувається ряд специфічних вимог [1, 3-5, 13]:

а) вони повинні зберігати міцність при підвищених температурах, тобто бути теплостійкими;

б) повинні зберігати еластичність при негативних температурах, тобто бути морозостійкими;

в) повинні забезпечувати хороше зчеплення з сухою і вологою поверхнею мінеральних матеріалів;

г) повинні зберігати протягом тривалого часу первісну міцність.

Забезпечити ці вимоги, бітуми здатні завдяки своїм основним властивостям, що виражені у числових значеннях наступних показників якості:

- Густина бітумів становить 0,8-1,3 г/см<sup>3</sup>.

- Теплопровідність бітумів складає 0,5-0,6 Вт / м × °С.

- Водостійкість. Вона характеризується вмістом водорозчинних сполук (в бітумі не більше 0,2-0,3 % мас.). Чим менше водорозчинних речовин, тим більше водостійкий бітум.

- Хімічна стійкість бітумів до впливу агресивних речовин. Бітуми добре чинять опір дії лугів (з концентрацією до 50 %), соляної (до 25 %) і оцтової (до 10 %) кислот. Менш стійки бітуми в атмосфері, що містить оксиди азоту а також при дії концентрованих розчинів кислот. Завдяки своїй хімічній стійкості бітумні матеріали широко застосовують для захисту від корозії залізобетону, сталі труб і ін. Бітум розчиняється в органічних розчинниках а його розчинність, характеризується показником розчинності та дорівнює 99 %.

- В'язкість змінюється в широких межах в залежності від групового складу і температури. Найбільш значимий вплив на в'язкість бітумів надає співвідношення асфальтенов і олив. Зі збільшенням вмісту асфальтенів в'язкість підвищується.



- Пенетрація - глибини занурення голки залежить від температури бітуму а також від тиску на голку і часу її занурення. Випробування проводяться при 25 °С і при 0 °С. За одиницю пенетрації прийнята глибина проникнення голки рівна 0,1 мм. До стандартних умов визначення пенетрації відносяться: навантаження на голку - 100 г при 25 °С і 200 г з при 0 °С та тривалість занурення - 5 с при 25 °С і 60 с при 0 °С

Досить часто для оцінки пенетрації використовують індекс пенетрації ІП [14], який розраховується за формулою:

$$ІП = \frac{30}{1 + 50 \times A} - 10 \quad (1)$$

де

$$A = \frac{2,9 - \lg П_{25}}{t_{роз} - 25} - 10 \quad (2)$$

$П_{25}$  - глибина проникнення голки (в 0,1 мм) при 25 °С;

$t_{роз}$  – температура розм'якшення бітуму, °С.

- Температура розм'якшення. Велике значення має співвідношення між глибиною занурення голки і температурою розм'якшення. Більш цінними є бітуми, у яких при даній температурі розм'якшення вищий показник глибини занурення голки. Це буде означати щодо меншу сприйнятливості бітумів до зміни температури.

- Температура спалаху – це показник пожежонебезпечності бітуму. Температура спалаху бітуму залежить від наявності у ньому низькокиплячих вуглеводневих фракцій і повинна перевищувати 230 °С.

- Температура крихкості. Це характеристика в'язкості дорожньо-будівельних бітумів при негативних температурах. Температура крихкості - це та температура, при якій бітум стає крихким, тобто втрачає свої в'язко-пластичні властивості.

- Зміна маси після прогрівання залежить від вмісту вуглеводневих фракцій здатних випаровуватися з бітуму після його прогрівання при певній температурі.

- Дуктильність. Це властивість бітумів прийнято оцінювати по їх здатності розтягуватися в нитку певної довжини під дією навантаження. Чим більше в'язкість бітумів, тим менше його еластичність, тобто чим менше глибина проникнення голки, тим менше його еластичність. Носієм еластичності бітумів є смоли, чим більше смол, тим більше еластичність. Дуктильність визначається при температурі, яка дорівнює 25 °С і швидкості розтягування 5 см /хв.

- Коефіцієнт стандартних властивостей. Розрахунок коефіцієнта стандартних властивостей проводиться для визначення структурного типу бітуму [15]. Його визначають за наступною формулою:

$$K_{CT} = \frac{t_{роз} - t_{кр}}{D_{25}} \quad (3)$$

де  $t_{роз}$  – температура розм'якшення, °С;

$t_{кр}$  – температура крихкості, °С;

$D_{25}$  – дуктильність при 25 °С.

Якщо  $K_{CT}$  становить  $\geq 1,15$ , то бітум має структуру гелю (I структурний тип), при  $K_{CT} \leq 0,65$  – структуру золю (II структурний тип), при  $K_{CT} = 0,65-1,15$  для бітуму характерний III структурний тип (золь-гель).

- Старіння бітумів. Під старінням бітумів мають на увазі сукупність всіх хімічних і фізичних процесів, що призводять згодом до зміни їх властивостей [16, 17]. Зазвичай на бітуми діють тепло, сонячне світло, кисень повітря, озон, вода, бактерії, а на бітуми в дорожніх покриттях – динамічні навантаження від автомобільного транспорту.

Ці фактори викликають в молекулах бітумів розрив хімічних зв'язків і утворення вільних радикалів. Стійкість бітумів до дії тепла і кисню залежить

від їх будови і, перш за все, від наявності груп і зв'язків в макромолекулах, які легко окиснюються, кількість яких встановлюється методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) [16].

В результаті старіння зростає вміст твердих крихких складових (асфальтенов) за рахунок зменшення вмісту смолистих речовин і масел. Оцінка інтенсивності старіння бітумів заснована на вивченні ступеня зміни властивостей в результаті нагрівання до 160°C протягом 5 годин. Зміна температури розм'якшення після прогріву і служить показником його стійкості до старіння. Бітуми, які виявляють великі зміни цього показника, виявляються більш схильними до атмосферного старіння [16, 17].

Підвищення опору старінню бітумів забезпечують добавками інгібіторів, що сприяють придушенню окислювальних процесів, наприклад, антиоксидантів (феноли, ароматичні аміни та амінофеноли) [18, 19]. Уповільненню старіння бітуму сприяє введення до складу асфальтобетону сажі або технічного вуглецю [20].

### ***Промислові технології виробництва товарних бітумів.***

Сьогодні, на нафтопереробних підприємствах України широко застосовуються три основних технології виробництва товарних нафтових бітумів до яких, можна віднести [1-5]:

1. *Концентрування нафтових залишків* шляхом перегонки їх у вакуумі отримують залишкові бітуми. Для отримання остаточних бітумів може бути використано тільки сировина з великим вмістом смолисто-асфальтенових речовин, які в достатній кількості присутні в важких сірчистих нафтах. У процесах вакуумної перегонки і деасфальтизації отримують залишкові і обложені бітуми. Головне призначення цих процесів – видалення дистильованих фракцій для виробництва моторних палив та підготовка сировини для виробництва базових олив (початковий етап). У той же час побічні продукти цих процесів - гудрон перегонки і асфальт деасфальтизації -

відповідають вимогам по сировині у виробництві бітумів або їх використовують в якості сировини у виробництві окиснених бітумів.

2. Окиснення нафтових залишків киснем повітря і їх композицій при температурі 180 - 300 °С (окиснені бітуми). Окиснення повітрям дозволяє істотно збільшити вміст смолисто-асфальтенових речовин, найбільш бажаного компонента у складі бітумів. Для виробництва окиснених бітумів БашНДІНП запропоновано класифікувати нафти за змістом (% мас.) в них асфальтенів (А), смол (С) і твердих парафінів (П). Нафта вважається придатною для виробництва окислених бітумів, якщо виконується умова [4]:

$$\begin{cases} A + C - 2,5 \times P \geq 0 \\ A + C > 6 \end{cases} \quad (4)$$

Основним процесом виробництва бітумів є окиснення – продування крізь залишки (мазути/гудрони) повітря. Окиснені бітуми отримують в апаратах періодичної і безперервної дії. Останні більш економічні і прості в обслуговуванні.

Процес окиснення нафтових залишків має особливо важливе практичне значення, так як в даний час, особливо в Україні, він є основним процесом, який застосовується для виробництва високоякісних дорожніх, будівельних і спеціальних бітумів з різними реологічними і експлуатаційними властивостями. За результатами работ Н. І. Черножуков і С. Е. Крейн [1, 3], нафтові вуглеводні здатні одночасно окислюватися у двох напрямках, що наведені на рис. 2.

Як показано на рис. 2. процес окиснення вуглеводнів нафтових залишків, призводить до збільшення концентрації асфальтенов, що сприяють підвищенню температури розм'якшення бітумів, і смол, які поліпшують адгезійні і еластичні властивості товарного продукту.



Рис. 2. Схема окиснення вуглеводнів нафтових залишків

Залежно від умов окиснення можливі взаємні перетворення кислих і нейтральних продуктів окиснення. При високих температурах виділяється двоокис вуглецю і асфальтогенні кислоти переходять в асфальтени.

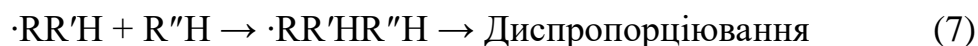
Процес окиснення сировини до бітуму є гетерогенною реакцією між газовою (повітря, повітря + кисень або озон, повітря + вуглекислий газ, повітря + водяна пара і т. д.) і рідкою (нафтовий залишок) фазами. При цьому протікають реакції чотирьох типів: що ведуть до зменшення молекулярної ваги з утворенням дистилляту, води і вуглекислого газу; з незначною зміною молекулярної маси з утворенням води; що ведуть до збільшення молекулярного маси з утворенням води, вуглекислого газу та асфальтенів; концентрації (відгін дистилляту і концентрація асфальтенів).

Кисень повітря реагує з воднем, який міститься у сировині, утворюючи водяну пару. Зростаюча втрата водню супроводжується процесами ущільнення з утворенням високомолекулярних високо ароматизованих продуктів – асфальтенів. У результаті змінюється консистенція бітуму. Основна частина кисню повітря йде на утворення води, біля 10-20 %, на утворення вуглекислого газу і лише незначна частина - на утворення органічних речовин, що містять кисень [1-4].

На підставі аналізу літературних даних і власних досліджень І. Н. Кудрявцева наводить таку схему перетворень при окисненні сировини в бітуми [1, 3, 4]. На початку процесу окиснення:



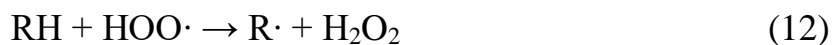
Взаємодія радикалів, що утворилися з новою молекулою вуглеводню призводить до отримання стійких продуктів:



Внаслідок порівняно низької концентрації вуглеводневих радикалів їх рекомбінація ( $2R\cdot \rightarrow R-R$ ) мало імовірна, і взаємодія радикалів з киснем протікає в меншій мірі, ніж з молекулами вихідної речовини:



Продовження ланцюга:



Однак цю схему не можна вважати повною. Вона є лише одним з варіантів і ланок складних перетворень, що протікають в процесі окиснення

сировини в бітуми. Цікаво відзначити, що при використанні азоту для отримання окиснених бітумів спостерігаються такі ж явища ущільнення з утворенням високомолекулярних продуктів, як і при окисненні киснем повітря [1, 2, 4].

Бітум хімічно пов'язує кисень тим менше, чим вище температура окиснення сировини. Основна кількість кисню, що подається на окиснення, уноситься (у вигляді сполук) з газами, що видаляються із зони реакції, процес окиснення носить дегідрогенізаційний характер.

З поглибленням окиснення спостерігається відносно збільшення вмісту в бітумі сполук з короткими алкільними ланцюгами  $(\text{CH}_2)_n$ , де  $n \leq 4$ , внаслідок відщеплення алкільних груп циклічних сполук з довгими алкільними ланцюгами; спостерігається також відносно підвищення частки бензольних кілець в циклах, що підтверджує дегідрогенізаційний характер реакцій. Відношення С:Н в бітумі підвищується.

Кількість хімічно пов'язаного кисню в окисненого бітуму збільшується з підвищенням вмісту ароматичних вуглеводнів в сировині - нафтовому залишку. Основна кількість кисню, пов'язаного в окисненому бітумі, знаходиться в вигляді складноефірних груп. В середньому вони містять 60 % кисню, поглиненого бітумом. Решта 40 % розподілені приблизно порівну між гідроксильними, карбоксильними і карбонільними групами. Оптимальною температурою утворення зв'язку С-С є 250 °С [1, 4].

При більш низькій температурі має місце більше утворення складних ефірів з великою витратою кисню. При температурі вище 250 °С переважають реакції, що сприяють утворенню карбенів і карбоїдів. Вміст хімічно пов'язаного кисню в бітумі зростає з полегшенням сировини, так як з зменшенням його молекулярного маси і з підвищенням penetрації утворюється більше число складноефірних містків. Частка кисневих функціональних груп в бітумах зростає в міру поглиблення окиснення.

Під час продування крізь сировину повітря збільшується вміст твердих смол і асфальтенів і зменшується вміст олив. Якщо в процесі продувки вміст

смола практично не змінюється, то вміст олів постійно зменшується, а вміст асфальтенів в тій же мірі збільшується. Отже, утворення смол з олів є проміжною стадією утворення асфальтенів.

З усього вищевикладеного можна зробити висновок, що природа сировини безпосередньо впливає на властивості окиснених бітумів.

Апарати, які використовуються у виробництві окиснених бітумів - трубчасті реактора або окислювальні колони. При отриманні будівельних бітумів переважні перші, дорожніх – другі.

3. *Компаундування* різних окиснених і залишкових бітумів, а також нафтових залишків і дистилатів між собою з отриманням компаундованих бітумів.

### ***Марки товарних бітумів.***

В залежності від показника пенетрації, температури розм'якшення і дуктильності вітчизняна нафтопереробна промисловість випускає бітуми наступних марок: БН (бітум нафтовий), БНК (бітум нафтовий покрівельний), БНД (бітум нафтовий дорожній) і БД (бітуми дистиляційні).

Літери БНД означають «бітум нафтовий дорожній». Після «БНД» у маркуванні йдуть цифри й дроби, наприклад, 40/60, 60/90, що вказують на допустимі для марки межі показників глибини проникнення стандартної голки при 25 °С.

В дорожньому будівництві в Україні виконується в основному в'язкий дорожній бітум марок БНД, який відрізняється добрим зчепленням з кам'яними матеріалами та має достатньо високу пластичність при від'ємних температурах, стійкий до кліматичного впливу.

Згідно ДСТУ 4044-01. «Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические условия», властивості в'язких нафтових дорожніх бітумів повинні відповідати показникам, що наведені у табл. 1.



## Показники властивостей в'язких нафтових дорожніх бітумів

Найменування показника	Норма для бітуму марки			
	БНД 130/200	БНД 90/130	БНД 60/90	БНД 40/60
Глибина проникнення голки, 0,1 мм: - при 25 °С	131-200	91-130	61-90	40-60
Температура розм'якшення за кільцем і шаром, °С	39-45	43-49	47-53	51-57
Дуктильність, м $\times 10^{-2}$ , не менше: - при 25 °С - при 0 °С	70 6,0	65 4,0	55 3,0	45 -
Температура крихкості, °С, не вище	-17	-15	-12	-10
Температура спалаху, °С, не нижче	220	230	230	240
Розчинність у органічному розчиннику, %, не менше	99,0			
Зміна властивостей після прогрівання: - зміна маси, %, не більше - залишкова пенетрація, %, не менше - зміна температури розм'якшення, °С, не більше	1,2 50 7,0	1,0 55 6,0	0,8 60 6,0	0,8 60 6,0
Масова доля парафінів, %	Не нормується. Визначення обов'язкове			
Зчеплення зі склом	Не нормується. Визначення обов'язкове			
Індекс пенетрації	Від -2,0 до + 1,0			

### *Список літературних джерел до 1 глави.*

1. Поконова Ю.В. Нефтяные битумы / Ю.В. Поконова. – С.П-б.: Изд-во "Синтез", 2005. – 154 с.
2. Грудников И.Б. Производство нефтяных битумов / И.Б. Грудников. – М.: Химия, 1983. – 192 с.
3. Гуреев А.А. Производство нефтяных битумов / А.А. Гуреев, Е.А.Чернышева, А.А. Коновалов, Ю.В. Кожевникова. – М.: Изд. Нефть и газ, 2007. - 102 с.
4. Гун Р.Б. Нефтяные битумы / Р.Б. Гун. – М.: Химия, 1973. – 432 с.
5. Колбановская А.С. Дорожные битумы / А.С. Колбановская, В.В. Михайлов. - М., Транспорт, 1973. - 284 с.
6. Сюняев З.И. Нефтяные дисперсные системы / З.И. Сюняев, Р.З. Сюняев, Р.З. Сафиева. - М.: Химия, 1990. - 226 с.
7. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти / Р.З. Сафиева. – М., Химия, 1998. – 448 с.
8. Туманян Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем / Б.П. Туманян. - М.: Изд.Техника, 2000. - 336 с.
9. Калинина Т. А. Химия нефти и газа. Учебно-методический комплекс / Т. А. Калинина. – Изд.-во «Прспект», 2017. – 194с.
10. Братичак М. М. Хімія нафти та газу : навч. посіб. / Михайло Миколайович Братичак, Володимир Мирославович Гунька ; Нац. ун-т "Львівська політехніка". – Львів : Вид-во Львівської політехніки, 2017. – 445 с.
11. Гуреев А.А. Технология органических вяжущих материалов / А.А. Гуреев, А.М. Гохман, Л.П. Гилязетдинов. - Уч. пос., М., МИНХ и ГП им. И.М. Губкина, 1986. – 126 с.
12. Руденская И.М. Состав, структура и физико-механические свойства нефтяных дорожных битумов / И.М. Руденская, А.В. Руденский // Вестник ХНАДУ. – 2017. – Вып. 79. – С. 17-21.

13. Железко Е.П. О нормировании качества вязких дорожных битумов / Е.П. Железко, Т.В. Железко // Химия и технология топлив и масел. □ 2007. □ № 3. – С. 7□11.
14. Пыриг Я.И. О показателе температурной чувствительности битумов /Я.И. Пыриг // Вестник ХНАДУ. – 2015. - Вып. №69. – С. 128-133.
15. Усов Б.А. Свойства и модификация битумных вяжущих / Б.А. Усов, Т.Н. Горбунова // Системые технологии, 2017. - №22. С.72-88.
16. Рыбачук Н.А. Старение битумного вяжущего / Н.А. Рыбачук // Вестник ИрГТУ. – 2015. - №2 (97). - С. 120-125.
17. Урьев Н.Б. Исследование процесса старения щебнемастичного асфальтобетона / Н.Б. Урьев // Наука и техника в дорожной отрасли. - 2002. №4- С. 26-29.
18. Чан НятГан Регулирование термоокислительной стабильности дорожных битумов и битумных материалов: дисс. ... канд. техн. наук : 05.17.07 /Чан Нят Тан. - Москва, 2010 - 121 с.
19. Влияние антиоксидантов на термоокислительную стабильность нефтяных дорожных битумов / Р. И. Сибгатуллина, А. И. Абдуллин, Е. А. Емельянычева, М. Р. Идрисов, Г. К. Бикмухаметова, А. М. Мустафина // Вестник технологического университета. 2016. - Т.19. - №18. – С. 54-57.
20. Улучшение свойств битума и асфальтобетона введением углеродного наномодификатора / Л.А. Урханова, Н.И. Шестаков, С.Л. Буянтуев, А.П. Семенов, Н.Н. Смирнягина // Научные технологии и инновации (XXI научные чтения). Белгород: Изд-во БГТУ, 2014. - Ч. 3. - С. 391-399.

## ГЛАВА 2. МОДИФІКУВАННЯ ТОВАРНИХ БІТУМІВ ТА ЗАЛУЧЕННЯ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ПВБМ.

### *Необхідність модифікування товарних нафтових бітумів.*

Нафтовий бітум - основний вид зв'язуючого матеріалу, який успішно застосовуваного в дорожній галузі при будівництві та ремонті дорожніх покриттів. Однак специфічні умови експлуатації високонавантажених об'єктів дорожнього будівництва (мости, шляхопроводи), зумовлюють постійне посилення вимог до функціональних властивостей асфальтобетонних покриттів. Задовольнити у повній мірі, особливо в умовах щорічного збільшення інтенсивності руху а отже і навантаження на дорожнє покриття, ці вимоги за рахунок використання класичних окиснених нафтових бітумів вже неможливо.

Зважаючи на це, досить перспективними стають роботи, що направлені на забезпечення надійної експлуатації та підвищення довговічності дорожніх покриттів. У зв'язку з чим, з метою підвищення якості бітуму, і як наслідку функціональних властивостей дорожніх покриттів на їх основі, в них додають речовини, здатні змінити їх структуру і властивості - модифікатори, якими виступають поверхнево активні речовини, полімерні добавки і різні наповнювачі.

Модифікатором структури і властивостей нафтових бітумів може виступати будь-яка речовина, що задовольняє наступним вимогам:

- бути в кількості, що забезпечує промислові обсяги виробництва модифікованих бітумів;
- мати низьку вартість;
- мати властивість технологічності, тобто здатністю до обробки;
- мати здатність, утворювати з бітумом певну однорідну структуру;
- покращувати властивості бітуму;

- не чинити негативного впливу на навколишнє середовище і організм людини.

Слід зазначити, що на сьогоднішній день, в світовій практиці виробництва дорожніх покриттів, одними з найпоширеніших добавок, що модифікують властивості нафтових бітумів, є полімери, що підвищують температуру розм'якшення бітуму, його еластичність і низькотемпературні властивості, що в кінцевому підсумку впливає на підвищення довговічності матеріалу [1-3].

Серед полімерних матеріалів, які можуть застосовуватися для модифікації бітумів можна виділити наступні:

1. Еластомери (наприклад, дівінілстирольні сополімери марок СКС, СКС-ШХП, натуральні каучуки тощо. Ці полімери в не вулканізовані стані мають невисоку міцність, здатні до хладотекучесті).

2. Термопласти (наприклад, поліпропілен, поліетилен, полістирол, нафтеполімерні смоли. Ці полімери мають високу міцність, проте вони недостатньо тріщиностійкі і еластичні при дуже низьких температурах).

3. Реактопласти (наприклад, епоксидні смоли, мочевіноформальдегідні, карбамідні та інші смоли. Ці полімери для освітипросторової структури потребують затверджувача і після реакції стають вельми твердими і крихкими речовинами. При використанні їх для приготування полімервмісних бітумних матеріалів (ПВБМ) виникає, по-перше, небезпека різкого погіршення технологічних властивостей полімер-асфальтобетонних сумішей практично відразу після введення затверджувача, а по-друге, підвищена жорсткість при низьких температурах. Застосування спеціальних сповільнювачів затвердіння ускладнює і здорожує систему).

4. Термоеластоласти (наприклад, гуми-термоеластоласти блоксополімери бутадієну і стиролу типу СБС марок ДСТ-30-01, ДСТ-30Р-01; Кратон D 1101, Кратон D 1184, Кратон D фірми «Шелл»; Фінапрен 502

або Фінапрен 411 фірми «Петрофіна»; ЕвропренСол Т 161 фірми «Енікен»; Калпрен 411 фірми «Репсол»).

З існуючих уявлень про структуру полімерно-бітумних в'язучих композицій найбільш правильним видається думка про них як про системи, в яких полімер при певному змісті в системі утворює просторові структурні каркаси, відповідальні за деформаційні характеристики композитів. Це положення добре узгоджується з сучасними поглядами на процеси структуроутворення в розчинах полімерів [4-7].

Існує гіпотеза про те, що вміст полімеру, при якому він утворює просторову сітку в бітумі, буде визначатися здатністю макромолекул полімеру до асоціації. При цьому міцність сітки визначається міцністю зв'язків у вузлі сітки і кількістю вузлів, а еластичність – гнучкістю ланцюгів між вузлами сітки. У зв'язку з цим вирішальне значення для отримання композицій з просторової полімерної структурної сіткою має здатність макромолекул до асоціації. За цією ознакою всі полімери можна розділити на дві групи [8].

1. Полімери, макромолекули яких характеризуються схильністю до асоціації. До них відносяться полімери, макромолекули яких містять функціональні групи і можуть утворити міцну просторову структурну сітку за рахунок взаємодії останніх між собою, або «зв'язані» структури з функціональними групами асфальтенов, утворюючи хімічні зв'язки, або блоксополімери, макромолекули яких містять блоки, здатні утворити також сітку за рахунок взаємодії між собою, або пов'язані з асфальтенами, але при цьому утворюючи фізичні зв'язку [8].

2. Полімери, макромолекули яких не виявляють схильності до асоціації. До них відносяться полімери, макромолекули яких здатні утворити просторову сітку лише за рахунок фізичних сил міжмолекулярної взаємодії або випадкових зачеплень і переплетень ланцюгів. Щоб отримати структурну сітку в бітумі при мінімальному вмісті полімеру, слід орієнтуватися на полімери першої групи, так як відомо, що для утворення просторової

структури в розчині потрібно значно більше вміст полімерів другої групи, ніж першої при тій же молекулярній масі [9].

Підсумовуючи відмітимо, що найбільш придатними класами полімерів для отримання ПВБМ можна вважати, термоеластоласти і термоласти [9].

### ***Перспективна використання вторинної сировини для отримання ПВБМ.***

Підвищення конкурентоспроможності ПВБМ передбачає зниження його собівартості з одночасним збереженням/підвищенням певного рівня функціональних властивостей. Такий підхід можна реалізувати за рахунок використання більш дешевої сировини. На сьогоднішній день найдешевшою сировиною, за рахунок якої можна значно розширити сировинну базу технологічного процесу є вторинна сировина – відходи виробництва.

Одним з основних виробничих відходів, який суттєво забруднюють навколишнє середовище, та утворюється як при експлуатації установок комплексної підготовки нафти, так і безпосередньо на установках її технологічної переробки є нафтовий шлам (НШ). За даними, представленими в [10] загальний об'єм НШ в Україні складає більше ніж 5 млн. тон.

Основним напрямком у стратегії розвитку нафтопереробної промисловості України є зниження шкідливого впливу відходів виробництва на навколишнє середовище з одночасним збільшенням глибини переробки нафти. Таким чином, НШ може бути залучений в технологічні процеси переробки вуглеводневої сировини, спрямовані на отримання товарних нафтопродуктів, зокрема нафтових бітумів.

З огляду на показник токсичності (III клас небезпеки), НШ є дуже небезпечним для навколишнього середовища (забруднює водойми і ґрунтові води, ґрунтово-рослинний покрив, атмосферу) і здоров'я людини. Він утворюється при роботі технологічного обладнання (в резервуарах, насосних станціях, трубопроводах і тд.) і представлений різноманітною сумішшю

водонафтовою емульсією з різними механічними домішками (органічні і неорганічні). Стійкість такої суміші залежить від тривалості зберігання, при якому зі складу шламу в результаті випаровування видаляються легкі вуглеводневі фракції і збільшується кількість механічних домішок, що потрапляють з атмосфери у вигляді пилу. Слід зазначити, що вибір того чи іншого способу утилізації або переробки НШ буде визначатися походженням, а, отже, і його складом.

Найбільш простий спосіб утилізації НШ - це спалювання в інсенираторах – топках спеціальних конструкцій [11]. В результаті спалювання утворюється значна кількість золи і викиди вуглекислого та інших небезпечних газів в атмосферу. А з цінного вуглеводневої сировини утворюється теплова енергія, яка направляється на вироблення електроенергії або інші технологічні потреби.

З огляду на світовий багаторічний досвід переробки НШ, представимо напрямки, які сьогодні широко застосовуються для отримання товарних нафтопродуктів, у вигляді структурної схеми, наведеної на рис. 1.

Після підготовки НШ, тобто видалення з його складу води і механічних домішок в спеціальних апаратах – декантерах. Очищена вуглеводнева частина, яка становить приблизно 30-80 % мас. Від шламу, може додаватися до нафти, що надходить на переробку [12]. Відзначимо, що істотним недоліком при додаванні вуглеводневої частини після очищення шламу в нафту є економічно недоцільним, оскільки не дозволить отримати продукти високого рівня якості через що містяться в ній високомолекулярних сполук (смола, асфальтенів) і сірки.

На сьогоднішній день широкого поширення набули технології, що передбачають отримання котелень і пічних палив, шляхом змішування вуглеводневої частини НШ з нафтою, товарними нафтопродуктами або спеціальними добавками. Відомі роботи, в яких запропонована композиція, яка може застосовуватися в якості котельних і пічних палив на основі суміші твердого НШ і шламової нафти після термообробки [13- 15].



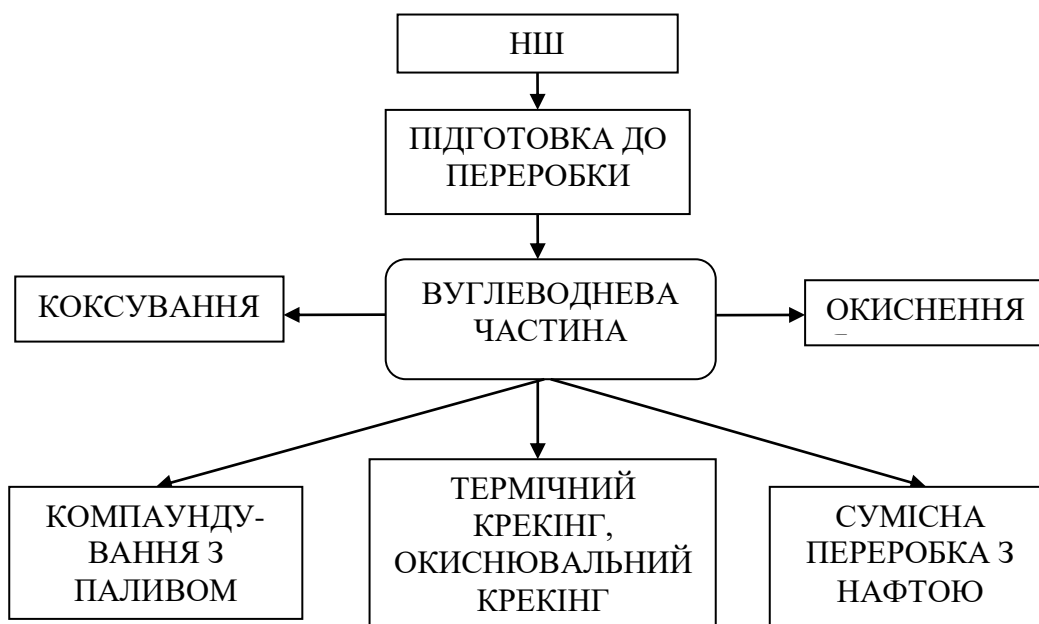


Рис.1. Сучасні напрямки переробки НШ

Відома паливна композиція [16], що містить 10-70 % НШ, 30-90 % важкого газойля каталітичного крекінгу, або важкого газойля сповільненого коксування, або важкої смоли піролізу, або кубового залишку виробництва бутилового спирту і інше топковий мазут. Композицію отримують шляхом попереднього змішування НШ з важким газойлем, а потім з топковим мазутом при температурі 25-50 °С. Запропоновано паливо для котельні, що характеризується високою стабільністю, низькою корозійною активністю, зольністю і в'язкістю, а також високою теплотворною здатністю і складається з суміші НШ і карбоксилату натрію в співвідношенні 1: (1-3) в загальній кількості 40-50 % і 60-50 % вугільного пилу [17]. НШ може використовуватися в технології виробництва паливних брикетів для комунально-побутових потреб, де торф і вугільний пил перемішуються до однорідної маси, після чого додається пластифікатор (нейтралізовані мулові опади очисних споруд) в кількості 4 %. Потім суміш промаслюють НШ в кількості 14 % мас., Після чого додають розігрітий до температури 80 °С парафін в кількості 2 % мас., і перемішують до тугопластичної консистенції,

потім суміш надходила у прес, де під тиском 2,5 МПа формувалися паливні брикети [18].

Однак, вуглеводнева частина, виділена з НШ, може служити джерелом цінної сировини для термодеструктивних процесів переробки, спрямованих на отримання компонентів моторних і котельних палив високої якості. У зв'язку з цим, розглянемо спосіб термічного крекінгу НШ [19], що включає його подачу спільно з активною донорно-водневою добавкою (10-50 % мас. води) як вихідної сировини в зону крекінгу і його термообробку. В зоні крекінгу, сировина знаходиться у вигляді водно-нафтової емульсії під надкритичним тиском 22,5-35,0 МПа, при якому проводять термообробку при температурі 320-480 °С. Продуктами крекінгу є: 1,0 % мас. Газ C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; 8 % мас. фракції (п.к.-160 °С); 64 % мас. фракції (160 -360 °С); 12 % мас. фракції (360-500 °С); 15 % мас. фракції (вище 500 °С). Отримання світлих дистильованих фракцій, також можливо шляхом термодеструкції НШ, шляхом термічного крекінгу з послідовним 3-4-ступінчастим зниженням температури сировини в кожному наступному рівні в контакт з інертним по відношенню до сировини газом [20]. Також існує спосіб переробки нафтошламу шляхом термічного крекінгу при атмосферному тиску і температурі 350-400 °С в зоні кавітації, на яку накладають постійне електричному полі напруженістю 0,5-2,0 кВ/см. Продукти парової і рідкої фаз термічного крекінгу змішують в буферній ємності для магістральної транспортування [21]. Відома технологія окислювального крекінгу важких нафтових залишків (зокрема НШ) з їх попереднім очищенням від грубих механічних домішок і подальшим нагріванням до 450 °С. Далі здійснюється обробка сировини повітрям, нагрітим до 530 °С, і термічний крекінг в виносному реакторі (тиск в реакторі 0,12 МПа) з наступним відділенням легких продуктів реакції. Важкий залишок, отриманий при термічному крекінгу, направляють в гартівний апарат або отпарную колону [22]. НШ також використовують, як зв'язуючий компонент при підготовці шихти для напівкоксування ТГК [23] або на установках сповільненого коксування, які включають нагрів сировини

і змішування його з рециркулятом (важкий газойль коксування) з утворенням вторинної сировини і подальшою подачею нагрітого до 380-390 °С вторинної сировини в камеру коксування [24]. Продукти коксування - кокс і дистилат, який з температурою 400-420 °С відводиться в колону ректифікації для виділення легких продуктів коксування і кубового залишку.

У технічній літературі зустрічається інформація про методи переробки НШ, шляхом окиснення або компаундування, спрямованих на отримання компонентів для виробництва дорожніх покриттів і різних будівельних, гідроізоляційних композицій. Відомий спосіб отримання бітуму шляхом попередньої підготовки НШ (вміст води не більше 5 % мас. і механічних домішок не більше 16,4 % мас.), поділу сировини на два потоки, один з яких піддають послідовно нагрівання при атмосферному тиску при температурі до 195-235 °С з одночасною відгонкою світлих нафтопродуктів; окисненням киснем повітря при температурі не більше 240 °С і витраті повітря до 3,3 л×кг×хв<sup>-1</sup>, протягом 6-20 годин, з отриманням окисленого гудрону. Іншу частину підготовленої сировини піддають нагріванню при тиску 8-10 мм ртутного стовпа і температурі 205-360 °С в атмосфері інертного газу (азоту, аргону або вуглекислого газу), при цьому отримують вакуумний гудрон з одночасною відгонкою світлих і темних нафтопродуктів. Фракції світлих і темних нафтопродуктів застосовують як розчинник вихідної сировини, як пічне паливо або як сировину процесу крекінгу або гідроочищення на нафтопереробних заводах. Потім визначають ряд нормованих показників відповідності якості отриманих окисненого і вакуумного гудронів для застосування їх в якості бітумної сировини СБ 20/40. На підставі даних аналізу і відповідно до необхідними споживчими властивостями кінцевого товарного бітуму визначають співвідношення окисленого і вакуумного гудронів і компаундують їх при температурі 160-190 °С [25]. Авторами роботи [26] запропоновано суміш для приготування холодного асфальтобетону, що включає бітум, пісок (відсів дроблення граніту фракції 0-5 мм) і НШ (органічна частина 60-80 % мас., мінеральна частина 2-4 % мас.,

сірка 3-5 % мас., вода - інше). Також до складу суміші входить 20-50 % мас. вапняковий мінеральний порошок при наступному співвідношенні компонентів складу: бітум 3,0-6,0 % мас., НШ 1,0-3,0 % мас., вапняковий мінеральний порошок 5,0-6,0% мас., відсів дроблення граніту - інше. Відомий склад холодного піщаного асфальтобетону, що включає бітум, сірковмісні фракції 0-5 мм, що є продуктом відсіву каменедробіння виробництва сірки, і НШ нафтопереробного заводу в таких кількостях: бітум МГ 70/130 6,0-6,5 % мас.; сірковмісні фракції 0-5 мм 99,0-98,0 % мас.; НШ 1,0-2,0% мас. [27]. Запропоновано матеріал, який використовується в якості гідроізоляції підземних споруд, фундаментів і для м'якої покрівлі, що складається з суміші 50-65 % мас. НШ, що містить 60-80 % мас. парафінів і церезинів, і 20-40 % мас. наповнювача, в якості якого використовують глину фракції 0,1-1,0 мм або керамзитовий пил [28].

Аналізуючи сказане вище відзначимо, що, на нашу думку, найбільш раціональним з технологічної та економічної точок зору є переробка НШ в бітуми, зокрема дорожні. [29-32]. Так як в даному випадку в технологічних схемах виробництва застосовується менш складне устаткування і більш м'які технологічні режими. У зв'язку з чим запропонуємо структурну схему комплексної переробки НШ (див. рис. 2), спрямовану на отримання ПВБМ.

За наведеною схемою, механічні домішки і вода, що містяться в НШ, після попередньої очистки, знаходять застосування. Вода після біологічної очистки, може використовуватися в якості технічної оборотної води в технологічному процесі в апаратах водяного охолодження або направлятися в окислювальну колону для зниження в ній температури, а механічні домішки можуть додаватися до асфальтобетону у якості наповнювача для підвищення його міцності [33].

Видалена після підготовки вуглеводнева частина, містить в середньому 30-50 % мас. парафіно-нафтоених вуглеводнів, 25-29 % мас. циклічних ароматичних вуглеводнів, 17-27 % мас. смол, 4-14 % мас. асфальтенів [34]. Такий груповий склад вуглеводневої частини, зумовлює можливість її

окиснення при продуванні крізь неї повітря. З утворенням бітумного матеріалу. Тому її можна відправити або на класичне окиснення в колоні періодичної дії для отримання товарних бітумів різного призначення, або на процеси концентрування як при атмосферному тиску, так і під вакуумом.

При концентруванні вуглеводневої компонента отримують атмосферну або вакуумну концентровану вуглеводневу фракцію (КВФ) – основу для виробництва ПВБМ. При цьому утворюються легкокиплячі вуглеводневі фракції (п.к. < 360(380) °С), які знаходять своє застосування у якості компонентів моторних та котельних палив.

Далі за схемою, окиснений бітум та КВФ надходять до вузла компаундування з полімерною добавкою, наповнювачами та присадкою (за необхідністю).

З блоку компаундування виходить товарний ПВБМ, з рівнем функціональних властивостей, який здатен задовольнити сучасні вимоги до бітумних матеріалів, які використовуються при виробництві асфальтобетонних сумішей (АБС).

На сьогоднішній день, виробництво модифікованих полімерними добавками бітумів, незважаючи на їх високі функціональні властивості, не знайшло свого широкого промислового впровадження. Це, насамперед, пов'язано з тим, що для отримання більшості модифікаторів, необхідно здійснювати енергоємні технологічні процеси (наприклад, спрямований синтез), інші або знаходять своє широке застосування в інших галузях промисловості, або мають значну вартість.

Отже, пошук альтернативної добавки, що дозволить впровадити технологію схема якої, представлена на рис. 2. слід проводити серед вторинної сировини – багатотонних твердих побутових відходів, представлених такими термопластами, як поліпропілен (ПП) та пінополістирол (ППС) [35-37].

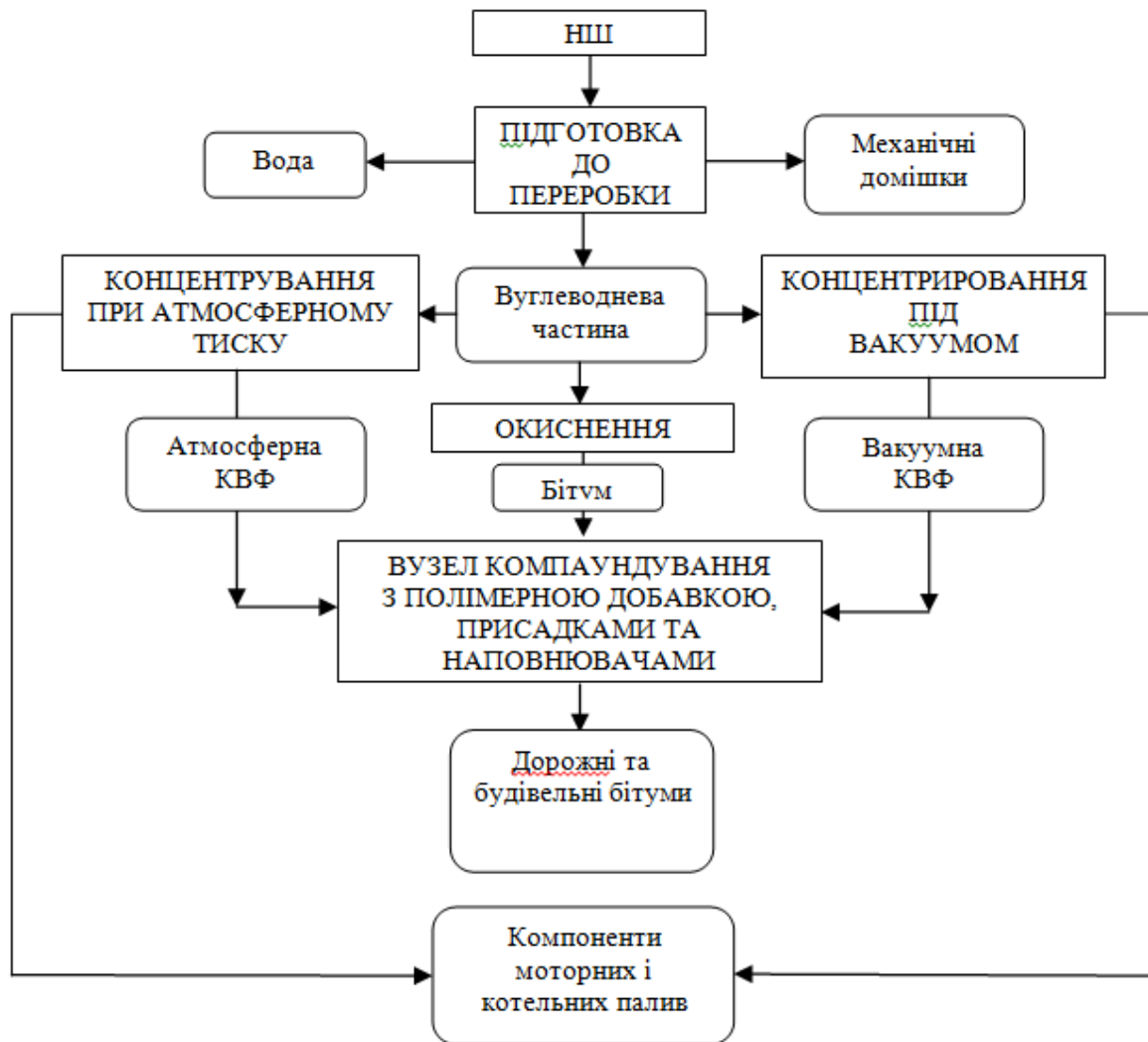


Рис. 2. Схема комплексної переробки НШ у ПВБМ

Ці термопласти характеризуються високою хімічною стійкістю, еластичністю в широкому інтервалі температур, особливо при негативних температурах, механічна міцність цих полімерів надає можливість при поєднанні з бітумами отримати матеріали з високими експлуатаційними показниками [38-42].

Також, позитивним моментом для використання ПП та ПСС у якості полімерних добавок для модифікації бітумів є те, що їх термічна деструкція відбувається при температурах вищих за 300 °С, що дає можливість застосовувати ПВБМ, отриманих на їх базі, при приготуванні АБС без зміни технологічних режимів виробництва.

### *Список литературных джерел до 2 глави.*

1. Emanuele Toraldo. Effects of polymer additives on bituminous mixtures / Emanuele Toraldo, Edoardo Mariani // Construction and Building Materials. – 2014. - Volume 65. - pp. 38-42.
2. Худякова Т.С. Особенности структуры и свойств битумов, модифицированных полимерами / Т.С. Худякова, А.Ф. Масюк, В.В. Калинин // Дорожная техника. - 2003. - №7. -С. 174-181.
3. Jiqing Zhu. Polymer modification of bitumen: Advances and challenges / Jiqing Zhu, Björn Birgisson, Niki Kringos // European Polymer Journal. – 2014. - Volume 54. - pp. 18-38.
4. Emanuele Toraldo. Effects of polymer additives on bituminous mixtures / Emanuele Toraldo, Edoardo Mariani // Construction and Building Materials. – 2014. - Volume 65. - pp. 38-42.
5. Евдокимова Н.Г. О выборе технологии получения остаточных и модифицированных остаточных дорожных битумов из сахалинских нефтей / Н.Г. Евдокимова, Ю.А. Байгузина, А.В. Иванова // Нефтегазовое Дело. – 2017. - № 4. – С. 55-68.
6. Андреев А.Ф. Современное состояние и перспективы развития битумного производства в России / А.Ф. Андреев, С.В. Марков // Проблемы экономики и управления нефтегазовым комплексом. – 2009. - № 7 . - С.31-34.
7. Ковалев Я.Н., Романюк В.Н. Капсулирование битума химически совместимой полимерной добавкой, свойства модифицированного вяжущего и асфальтобетона на его основе / Наука и техника в дорожной отрасли. – 2007. – № 1. – С. 29 – 31.
8. Гохман Л.М. Комплексные органические вяжущие материалы на основе блоксополимеров типа СБС / Л.М. Гохман Уч. пособие. М., ЗАО «ЭКОН-ИНФОРМ», 2004. - 585 с.

9. Самсонов М.В. Модификация свойств дорожных вяжущих материалов полимерами: дисс. ... канд. техн. наук : 05.17.07 /Самсонов Михаил Витальевич. - Москва, 2015 - 158 с.

10. Офіційний сайт інформаційного агентства «УНІАН»: [Електронний ресурс]. Режим доступу к ресурсу:  
<https://www.unian.net/economics/energetics/474330-v-ukraine-budet-sozdan-sovremennyiy-kompleks-po-pererabotke-nefteshlama.html>

11. Офіційний сайт компанії ТОВ «Вест Дала», [Електронний ресурс]. Режим доступу к ресурсу: <http://www.westdala.kz>.

12. Мазлова Е.А. Проблемы утилизации нефтешламов и способы их переработки / Е.А. Мазлова, С.В. Мещеряков. – М.: Ноосфера, 2001. - 52 с.

13. Шрубок А.О. Перспективы использования нефтешлама в составе топливной композиции / А.О. Шрубок, Е.И. Грушова, А.И. Юсевич, М.А.Тимошкина // Труды БГТУ. Серия 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2010. – Выпуск XVIII. – С. 57-60.

14. Mardupenko O.O. Oil sludge as source of a valuable carbon raw material. / [Aleksey Mardupenko, Andrey Grigorov, Irina Sinkevich, Alena Tulskaaya] // Petroleum & Coal journal. – 2018. – Volume 60, Issue 3, P. 353-357.

15. Mardupenko O.O. Technological processing of oil waste. / [A. Grigorov, O. Mardupenko, I. Sinkevich] // Oil and Gas research, – 2016. – Volume 2, Issue 2, P. 115.

16. Мардупенко О.О. Шляхи переробки нафтового шламу. / [Мардупенко О.О., Григоров А.Б.] // Майбутній науковець – 2017: матеріали всеукраїнської науково-практичної конференції, 1 грудня 2017, м. Сєверодонецьк: [СНУ ім. В. Даля]. тез. доп. – Сєверодонецьк – 2017. – С. 168.

17. Патент Российской Федерации. RU 2553998, С10L1/04. Топливо для котельной ТОКОШ. Авторы патента: Шпербер Б.Е., Дун М.И., Дун С.И., Дун И.Р., Шпербер Д.Р., Шпербер Е.Р., Шпербер Р.Е., Дун И.В., Дун Л.И. Владелец патента: Общество с Ограниченной Ответственностью



Строительное научно-техническое малое предприятие "ЭЗИП" (RU).  
Публикация патента: 28.11.2016.

18. Патент Российской Федерации. RU 2174535, C 10L5/16. Способ получения торфяных топливных брикетов и состав для брикетирования. Авторы патента: Агафонов Р.К.; Ивашкин Е.Б.; Кнатько М.В.; Самотой М.В. Владельцы патента: Агафонов Р.К.; Ивашкин Е.Б.; Кнатько М.В.; Самотой М.В. Публикация патента: 16.01.2007.

19. Патент Российской Федерации. RU 2354681, C10G47/32. Способ термического крекинга тяжелых нефтепродуктов итэр. Автор патента: Щукин В.А. Владелец патента: Щукин В.А. Публикация патента: 20.02.2009.

20. Патент Российской Федерации. RU 2204583, C10G9/00. Способ получения дистиллятных фракций из нефтепродуктов, остатков перегонки нефти, газового конденсата и нефтешламов и устройство для его осуществления. Авторы патента: Чиндяскин В.А., Чиндяскин А.В. Владельцы патента: Чиндяскин В.А., Чиндяскин А.В. Публикация патента: 20.05.2003.

21. Патент WO 2010117292 A1, C10G9/00. Способ снижения вязкости тяжелых нефтесодержащих фракций. Авторы патента: Некипелов В.М., Калинин П.А. Владельцы патента: Некипелов В.М., Калинин П.А. Публикация патента: 14.10.2010.

22. Патент Российской Федерации. RU 2335525, C10G9/00. Способ и установка для переработки тяжелых нефтяных остатков. Авторы патента: Галиев Р.Г., Гольдберг Ю.М., Демьянов С.В. Владельцы патента: Галиев Р.Г., Гольдберг Ю.М., Демьянов С.В. Публикация патента: 10.10.2008.

23. Громов С.Н. Перспективы совместной термической переработки нефтешламов (кислых гудронов) и твёрдых горючих ископаемых / С.Н. Громов, В.А. Ицкович, А.М. Сыроежко, А.В. Мережкин // Вестник Санкт-Петербургского государственного технологического института (технический университет). – 2014. – № 23. – С. 69-71.

24. Патент Российской Федерации. RU 2495088, C10B55/00. Способ переработки нефтяных остатков и нефтешлама процессом замедленного коксования. Авторы патента: Таушева Е.В., Хайрудинов И.Р., Таушев В.В., Теляшев Э.Г. Владелец патента: Государственное унитарное предприятие "Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан" (ГУП "ИНХП РБ") (RU). Публикация патента: 27.12.2011.

25. Сухонослова А.Н. Основные направления квалифицированного использования кубовых остатков выделения дизельных фракций из нефтесодержащих отходов/ А.Н. Сухонослова, М.С. Кузнецова, Н.Г. Гладышев, В.В. Ермаков, А.А. Пименов // Экология и промышленность России. - 2011. - №12. С.10-14.

26. Патент Российской Федерации. RU 2535325, C08L95/00. Состав для приготовления холодного асфальтобетона. Авторы патента: Сыроежко А.М., Дронов С.В, Идрисов В. И., Гарабаджиу А.В. Владелец патента: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)" (RU). Публикация патента: 12.10.2014.

27. Патент Российской Федерации. RU 2174498, C04B26/26, C08L95/00. Холодный песчаный асфальтобетон. Авторы патента: Шеина Т.В.; Солодилов А.В.; Неклюдов А.Г. Владелец патента: Самарская государственная архитектурно-строительная академия (RU). Публикация патента: 10.10.2001.

28. Патент Российской Федерации. RU 2174498, C04B26/26, C08L95/00. Гидроизоляционный кровельный материал. Авторы патента: Шпербер Р.Е., Шпербер Е.Р., Шпербер Ф.Р., Шпербер И.Р., Шпербер Р.С., Шпербер Д.Р. Владелец патента: Строительное научно-техническое малое предприятие "ЭЗИП" (RU). Публикация патента: 10.12.2001.

29. Мардупенко О.О. Компаундовані полімервмісні бітуми. / [Мардупенко О.О., Григоров А.Б.] // IX всеукраїнська науково-практична

конференція з міжнародною участю „Майбутній науковець – 2018” 14 грудня 2018 року, м. Сєверодонецьк. тез. доп. – Сєверодонецьк. – С. 108.

30. Мардупенко О.О. Виробництво бітумних композицій з вторинної сировини. / [Мардупенко О.О., Григоров А.Б., Сінкевич І.В.] // Всеукраїнська науково-практична конференція з міжнародною участю „Майбутній науковець – 2019” 12 грудня 2019 року м. Сєверодонецьк. тез. доп. – Сєверодонецьк.– С. 81.

31. Мардупенко О.О. Отримання полімервмісних бітумів. / [Мардупенко О.О.] // I Міжнародна заочна науково-технічна конференція з сучасних технологій переробки паливних копалин 19-20 квітня 2018 року м.Харків, тез. доп. – Харків.– С. 40.

32. Мардупенко О.О. Основні аспекти технології виробництва дорожніх бітумів з нафтового шламу. / [Григоров А.Б., Мардупенко О.О., Шевченко К.В.] // The 6th International scientific and practical conference “Topical issues of the development of modern science” (February 12-14, 2020) Publishing House “ACCENT”, тез. доп. – Sofia, Bulgaria. – 2020. – С. 349-354.

33. Ярцев В. П. Битумные композиты : [учебное пособие для студентов, обучающихся по специальностям 270102, 270105, 270205] / В. П. Ярцев, А. В. Ерофеев. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2014. – 80 с.

34. Десяткин А.А. Разработка технологии утилизации нефтяных шламов/: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.17.07 / Десяткин Алексей Александрович. – Уфа., 2004. – 193 с.

35. Mardupenko O.O. Production of boiler and furnace fuels from domestic wastes (polyethylene items). / [Andrey Grigorov, Aleksey Mardupenko, Irina Sinkevich, Alena Tulskaaya] // Petroleum & Coal journal – 2018. – Volume 60, Issue 6. P. 1149-1153.

36. Мардупенко О.О. Исследование процессов переработки полимерных материалов. / [Мардупенко А.А., Григоров А.Б.] // Всеукраїнська студентська конференція «Наукова Україна». тез. доп. – Дніпропетровськ, – 2015 – С. 94-95.

37. Мардупенко О.О. Термодеструктивная переработка полиэтилена во вторичные энергоресурсы. / [Мардупенко А.А., Григоров А.Б.] // III міжнародна науково – практична конференція «Сучасні ресурсозберігаючі технології. Проблеми і перспективи». тез. доп. – Одеса, – 2015 – С. 173.

38. Дорожные битумы с модифицирующими добавками / С.В. Котов, Г.В. Тимофеева, С.В. Леванова, В.А. Ясиненко, Л.В. Зиновьева, З.Р. Мадумарова // ХТТМ. – 2003. - №3. - С. 52-53.

39. Himmat S. Upgrading Iranian petroleum sludge using polymers / E. Karami, T. Ja-fari Behbahani / S. Himmat, K. J. Pankaj // Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. – 2018. – Volume 8. – Issue 4. – pp 1319–1324.

40. Toraldo E. Effects of polymer additives on bituminous mixtures / E.Toraldo, E. Ma-riani // Construction and Building Materials. – 2014. - Volume 65. – pp. 38-42.

41. Bitumen and Bitumen Modification: A Review on Latest Advances / M. Porto, P. Caputo, V. Loise, S. Eskandarsefat, B. Teltayev, C. Oliviero Rossi // Applied Science.- 2019. - № 9(4). –742.

42. Moreno-Navarro F. Structural analysis of polymer modified bituminous materials in the rehabilitation of light-medium traffic volume roads / F. Moreno-Navarro, M. Sol-Sánchez, M.C. Rubio-Gómez // Constr. Build. Mater. – 2017. - №156. – pp.621–631.

## ГЛАВА 3. ОТРИМАННЯ ПВБМ З НАФТОВИХ ШЛАМІВ.

### *Вибір технології отримання ПВБМ з нафтових шламів*

Промислове впровадження виробництва будь-якого нового матеріалу, зокрема ПВБМ для дорожнього будівництва, передбачає вирішення ряду основних завдань, які можна поділити на три групи: екологічні, економічні та технологічні. Частіше за все, ці задачі вирішуються ще на стадії проектування виробництва але існують випадки, коли їх вирішенням займаються і виробництва. Останнє може бути зумовлено наступними чинниками:

- заміна сировини;
- отримання продукту з іншими властивостями;
- підвищення ефективності експлуатації установок (зниження собівартості кінцевого продукту);
- заміна технологічного обладнання;
- посилення екологічних норм.

Слід зазначити, що ці завдання є універсальними для будь-якого виробництва та є пов'язаними між собою. Але їх вирішення, у свою чергу обмежує рівень функціональних властивостей кінцевого продукту - бітуму (див. рис. 1).

Так, до екологічних завдань виробництва відносяться:

- клас небезпеки сировини (нафтового шламу) та кінцевого продукту (ПВБМ);
- утилізація шкідливих рідких, твердих та газоподібних відходів виробництва.

Технологічні завдання виробництва складаються з:

- складності виробництва;
- особливості компоновки технологічної схеми;
- конструкційних особливостей обладнання;

- можливості інтегрування виробництва у існуючі технологічні схеми;
- можливості отримання бітуму заданого рівня функціональних властивостей.

Економічні завдання складаються з наступних витрат:

- на закупівлю сировини, її транспортування, зберігання;
- на логістичні дослідження;
- на ремонт та експлуатацію обладнання;
- на заробітну плату робітникам;
- на енергоносії та переобладнання виробництва.



Рис. 1. Схема обмеження функціональних властивостей ПБМ

В сукупності вирішення всіх цих завдань визначає економічну доцільність (собівартість) проектування та промислового впровадження технології виробництва ПБМ з нафтового шламу. Також, слід враховувати, що отриманий ПБМ, повинен або мати меншу собівартість і такий самий рівень функціональних властивостей, як нафтовий бітумний в'язучий матеріал (ВБМ), або мати більш високі функціональні властивості та меншу собівартість.

Користуючись цим підходом, запропонуємо виробництво ПВБМ для дорожнього будівництва, з нафтових шламів (НШ), які на сьогоднішній день мають ряд позитивних моментів, що дозволяють розглядати їх у якості основної сировини для технологічного процесу.

До цих моментів можна віднести:

- об'єм, що може забезпечити потрібну потужність виробництва;
- вони відносяться до III класу небезпеки (помірно небезпечні) [1];
- переробка нафтового шламу, у свою чергу, дозволить значно знизити екологічне навантаження на довкілля;
- побочні продукти, які утворюються при їх переробки (вода та механічні домішки), після очистки також використовуються у технологічному процесі;
- для їх переробки використовується стандартне заводське обладнання;
- вони мають позитивні властивості, які знайдуть своє відображення у властивостях ПВБМ;
- вони є значно дешевшою вуглеводневою сировиною у порівнянні з мазутом та гудроном.

Зміну властивостей продукту, що виражена рівнем показника якості (ПЯ, од.) на кожній стадії технологічного процесу виробництва, можна представити у вигляді залежності, що наведена на рис. 2.

Розглядаючи усі наведені вище стадії є справедливим, що

$$\text{ПЯ}_I < \text{ПЯ}_{II} < \text{ПЯ}_{III} \quad (1)$$

Тобто, якщо не використовувати окиснення сировини, область раціональних значень можна досягти, тільки при послідовній реалізації усіх стадій. Причому, стадія I (попередня підготовка) передбачає видалення з НШ рідку ВФ та здійснити її зневоднення до рівня, який дозволить проводити наступні стадії (до рівня <0,05% мас.).

Розглядаючи хімічний склад НШ відмітимо, що при їх накопиченні у технологічному обладнанні та тривалому зберіганні протікає процес окиснення вуглеводневої сировини.

Окисленню вуглеводнів сприяє підвищена температура, каталітична дія металу та контакт вуглеводнів з киснем повітря. Окиснення вуглеводнів НШ протікає у об'ємі, а значить дуже повільно.

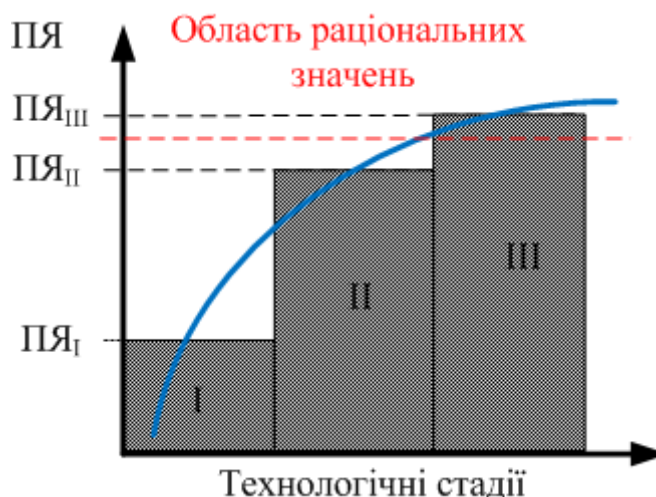


Рис. 2. Зміна ПЯ в залежності від стадії виробництва ПВБМ: стадія I – попередня підготовка; стадія II – концентрування; стадія III – компаундування з полімером.

Завдяки процесу окиснення, в хімічному складі НШ присутні високомолекулярні сполуки, зокрема смоли, масла і асфальтенові речовини. Згідно ряду робіт [8-13], від їх співвідношення істотно залежать функціональні властивості ВБМ.

Асфальтени, зазвичай, розглядають, як конденсовані високомолекулярні ( $M=900-6000$  од.) гетероорганічні порошкоподібні речовини, що мають чорний колір. Вони мають структуру подібну графіту, високу температуру розм'яккання (від 170 до 300 °C), добре набухають і розчиняються в ароматичних, і не розчиняються в насичених парафінових вуглеводнях. Асфальтени хімічно активні, вони легко вступають в реакції і



асоціюються навіть в розведених розчинах та можуть виступати інгібіторами полімеризації [8,10,13].

Смоли можна розглядати, як конденсовані системи ( $M=500-2000$  од.), що складаються з ароматичних, нафтових і гетероциклічних кілець, з'єднаних між собою короткими аліфатичними мітками, і містять в кільці один або кілька аліфатичних замісників. Смоли за своїми властивостями, складом і генетикою є проміжними системами між асфальтенами і оливами. Смоли розчиняються у насичених вуглеводнях парафінового ряду та можуть бути твердими, аморфними речовинами або малорухомою тягучою липкою масою від темно-коричневого до бурого кольору. Вони легко окиснюються киснем повітря, перетворюючись у асфальтени. Розрізняють петролейно-бензольні смоли, які є хімічно інертними твердими речовинами з досить високою температурою розм'якшення та спиртобензольні смоли, які активно змінюють свої властивості при окисненні, є більш твердими і мають більш високу температуру крихкості [10-12].

У смолах, також можуть міститися активні асфальтогенні кислоти, що добре розчиняються в спирті, бензолі, хлороформі; підвищують зчеплення бітуму з поверхнею мінеральних матеріалів, представлених карбонатами.

Оливи - це відносно в'язкі рідини ( $M=300-600$  од.), представлені парафіновими, нафтовими і ароматичними вуглеводнями. Парафінові насичені вуглеводні не взаємодіють з асфальтенами, осаджують їх, порушують однорідність ВБМ, знижують зчеплення бітуму з поверхнею мінеральних матеріалів, погано взаємодіють з іншими складовими ВБМ. Ароматичні вуглеводні добре взаємодіють з макромолекулами асфальтенов, пластичність і розчиняють їх, підвищують стійкість ВБМ під дією тепла, ультрафіолету. Одночасно з цим, вони є нестабільними при нагріванні і впливу кисню повітря. Ароматичні вуглеводні окиснюються з утворенням карбоксильних груп. Нафтові ненасичені вуглеводні окислюються недостатньо активно [12].

Крім названих вище груп в ВБМ в невеликих кількостях можуть бути присутніми карбени і карбоїди – продукти глибокого окиснення вуглеводнів, які є мало - або практично не розчинними сполуками. Залежно від співвідношення асфальтенів, смол, олив а також їх хімічного складу, в ВБМ утворюються різні структури [13].

Так, відповідно до роботи [14], ВБМ з вмістом асфальтенів  $> 25\%$ , смол  $< 24\%$  і олив  $> 50\%$  можна розглядати у якості дисперсних систем у яких з асфальтенів утворюється коагуляційна сітка-каркас, що знаходиться у слабо структурованому смолами дисперсійному середовище, яке складається з суміші парафіно-нафтонових і ароматичних вуглеводнів. Асфальтени у межах цієї сітки-каркасу взаємодіють один з одним полярними ліофобними ділянками крізь тонкі прошарки середовища з олив. На ліофільних ділянках асфальтенів, які добре взаємодіють із середовищем, адсорбуються смоли. Такі ВБМ можна віднести до першого структурного типу, по європейській термінології - типу «гель».

ВМ з вмістом асфальтенів  $< 18\%$ , смол  $> 36\%$  і олив  $< 48\%$  є гранично стабілізованою розбавленою суспензією - асфальтени в сильно структурованій смолами дисперсійному середовище. При цьому, асфальтени не взаємодіють один з одним а смоли, адсорбовані на них, знаходяться у стані тонкої плівки. Такі ВБМ вже при кімнатній температурі близькі до розчинів полімерів, а при підвищеній температурі, істотно вище температури розм'яккання, вони практично повністю наближаються до розчинів - однорідним системам. Такі ВБМ можна віднести до другого структурного типу, по європейській термінології - типу «золь» [14].

Між ВБМ з цими двома крайніми типами структур знаходяться ВБМ третього структурного типу («золь-гель» або «гель-золь»).

Отже, розглядаючи вплив групового складу на властивості ВБМ, які виражені у ПЯ, слід відмітити, що асфальтени що містяться у ВБМ будуть зумовлювати їх температуру розм'яккання та penetрацію, смоли – зчеплення з

поверхнею мінеральних матеріалів, а оливи - дуктильність та низькотемпературні властивості (температуру крихкості).

У тому випадку, коли асфальтенів у НШ недостатньо для того, щоб ВФ, отримана з НШ мала властивості подібні до окиснених БВМ, необхідно здійснювати її концентрування при атмосферному тиску до кінцевої температурі 360 °С. При збільшенні температури концентрування вище 360°С з'являється загроза деструкції вуглеводнів, яка стає більш інтенсивною при подальшому збільшенні температури [5-7]. У деяких випадках можна використовувати і концентрування під вакуумом, що є більш ефективним ніж при атмосферному тиску, але, у свою чергу, зменшується вихід кінцевого продукту та збільшуються виробничі витрати, пов'язані з необхідністю використання системи створення вакууму. Процес концентрування сировини, також сприяє зменшенню її пожежо-вибухонебезпечності, що досягається шляхом видалення легкозаймистих вуглеводневих фракцій, які мають температуру кипіння менше ніж 360 °С.

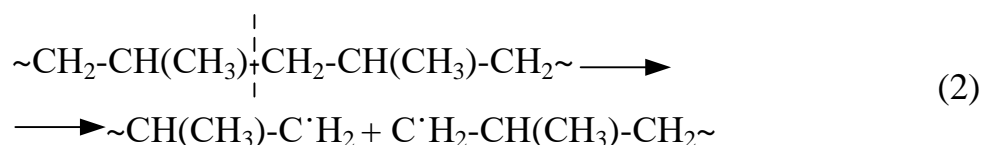
Завершальною стадією, після реалізації якої можна отримати продукт - новий ПВБМ для дорожнього будівництва, що за числовим значенням ПЯ буде знаходитися у області оптимальних значень (відповідати вимогам нормативної документації, які висуваються до бітумів нафтових дорожніх) є стадія III. На цій стадії у КВФ вводять компонент, який дозволить досягти певний рівень ПЯ – полімерну добавку. Але, концентрація полімерної добавки буде залежати від індивідуальних властивостей полімер: температури плавлення, здатності диспергуватися у вуглеводневому середовищі тощо.

### ***Механізм формування структури ПВБМ.***

При диспергуванні твердої полімерної добавки у КВФ при температурах вищих за температуру плавлення полімеру, відбувається його механічна деструкція [15]. Ця деструкція протікає інтенсивніше з чим вище

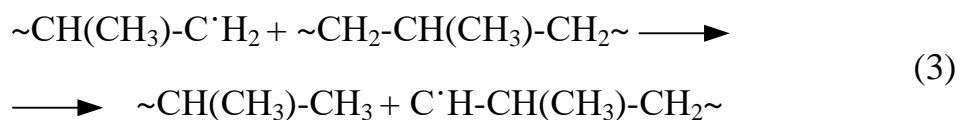
молекулярна маса полімеру та механічний вплив на полімер. Під час механічної деструкції сумарна енергія слабкої фізичної взаємодії між ланцюгами макромолекул стає більшою ніж енергія хімічної взаємодії головного ланцюга полімеру. При цьому, механічна енергія, що прикладена до полімеру, викликає розрив більш слабого зв'язку у макромолекулі. Механічна деструкція буде протікати до тих пір поки сумарна енергія фізичного впливу на макромолекулу полімеру не зрівняється з енергією хімічного зв'язку у ланцюгу полімеру. Розглянемо механізм механічної деструкції полімерів на прикладі поліпропілену.

Ця реакція має наступний вигляд

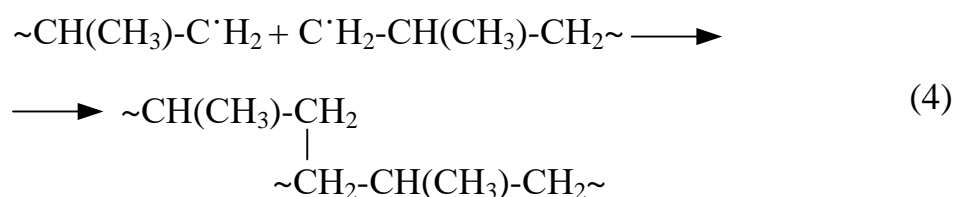


У результаті цієї реакції утворюються первинні активні радикали (C·H<sub>2</sub>), які здатні ініціювати подальші хімічні реакції.

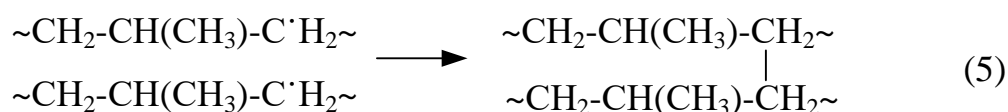
При цьому, може відщеплюватися молекула водню від основної макромолекули полімеру



Активні радикали здатні вступати у хімічну взаємодію один з одним, з утворенням розгалужених структур



Активні радикали здатні рекомбінувати з утворенням поперечного зв'язку між макромолекулами полімеру



Взаємодія активних радикалів за механізмами (4) та (5) сприяє формуванню просторової сітчастої структури полімеру, яка буде зумовлювати високу міцність ПВБМ, особливо у діапазоні високих позитивних температур.

Також, вкрай важливе значення для забезпечення високих функціональних властивостей, має хімічна взаємодія активних радикалів з молекулами КВФ.

Дана взаємодія на нашу думку, буде протікати за двома напрямками:

- 1) Взаємодія активних радикалів з сірковмісними сполуками КВФ.
- 2) Взаємодія активних радикалів з асфальтенами КВФ.

Реакційна здатність сірки і механізм її реакцій з різними органічними сполуками, насамперед з активними радикалами, залежить, перш за все, від унікальної електронної будови сірки.

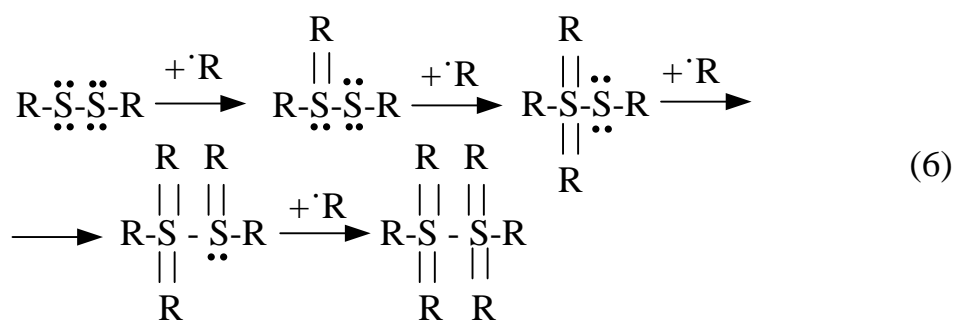
Одночасна наявність вакантних d-орбіталей і неподіленої електронної пари в молекулі сірки є визначальним в її реакційній активності.

На сьогоднішній день у технічній літературі існує ряд робіт [16-18] в яких, запропоновано використовувати сірку у якості вулканизуючого агенту (у кількості до 10 % мас.) у виробництві ПВБМ для підвищення його функціональних властивостей (міцності, температури крихкості та розм'якшення тощо).

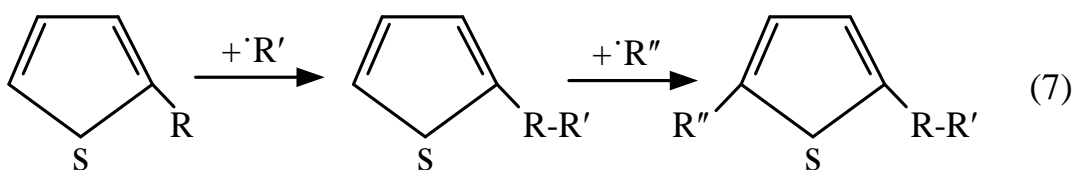
Зважаючи на це, відмітимо, що вміст сірковмісних сполук у НШ - сировині для отримання КВФ, складає від 2,0 до 7,0 % мас. [19, 20]. Основна її кількість, з огляду на температуру початку кипіння (360 °С) КВФ,

представлена дисульфідами, тіофеном та його похідними, переходить до КВФ. Тобто, на нашу думку, цієї кількості сірковмісних сполук буде достатньо для виникнення стійкої хімічної взаємодії між ними та активними радикалами, які утворюються в наслідок механічної деструкції полімеру при його диспергуванні у КВФ.

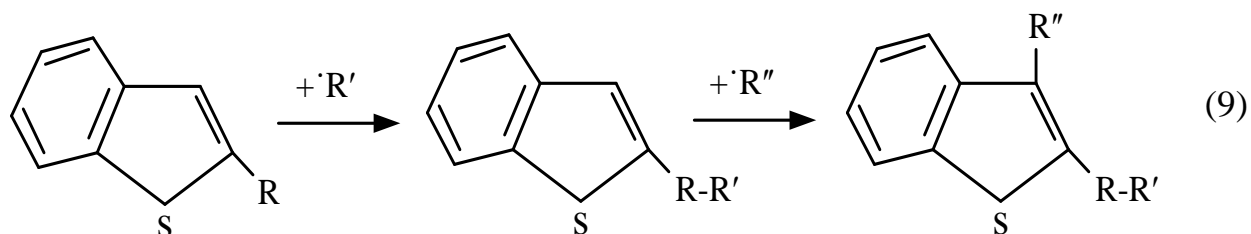
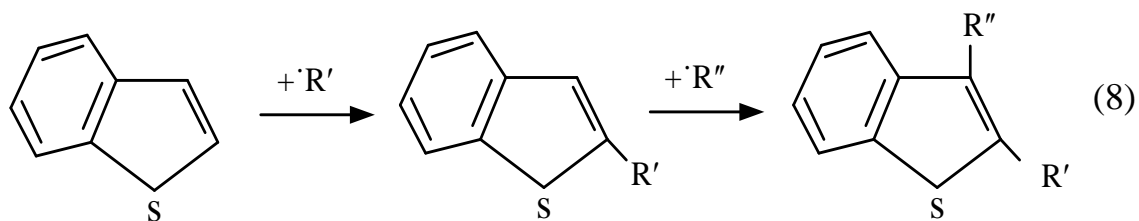
Загальний механізм хімічної взаємодії між дисульфідами КВФ та активними радикалами ( $\cdot R$ ), що утворюються при механодеструкції полімерів представимо наступним чином



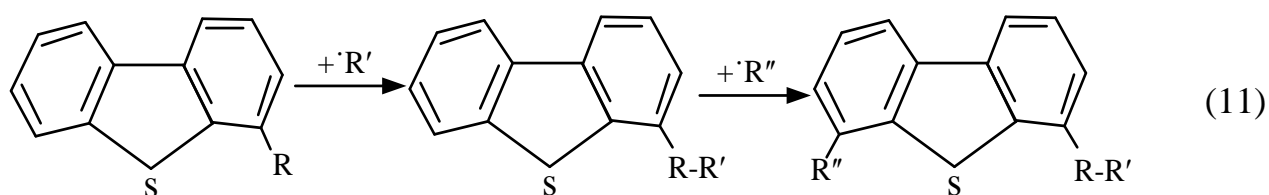
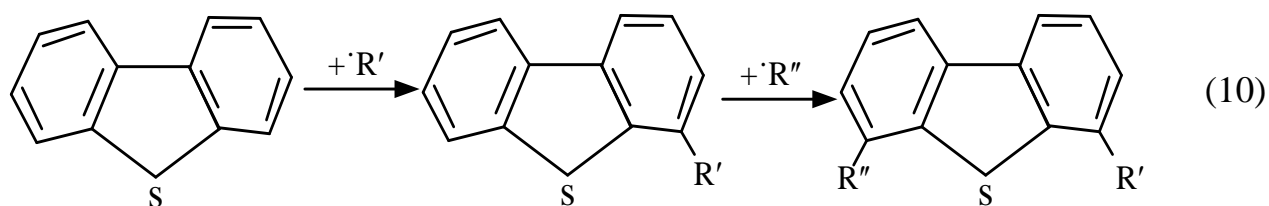
Загальний механізм хімічної взаємодії між тіофеном КВФ та активними радикалами ( $\cdot R'$  та  $\cdot R''$ ), що утворюються при механодеструкції полімерів представимо наступним чином



Загальний механізм хімічної взаємодії між бензтіофеном КВФ та активними радикалами ( $\cdot R'$  та  $\cdot R''$ ), що утворюються при механодеструкції полімерів представимо наступним чином



Загальний механізм хімічної взаємодії між дібензтіофеном КВФ та активними радикалами ( $\cdot R'$  та  $\cdot R''$ ), що утворюються при механодеструкції полімерів представимо наступним чином

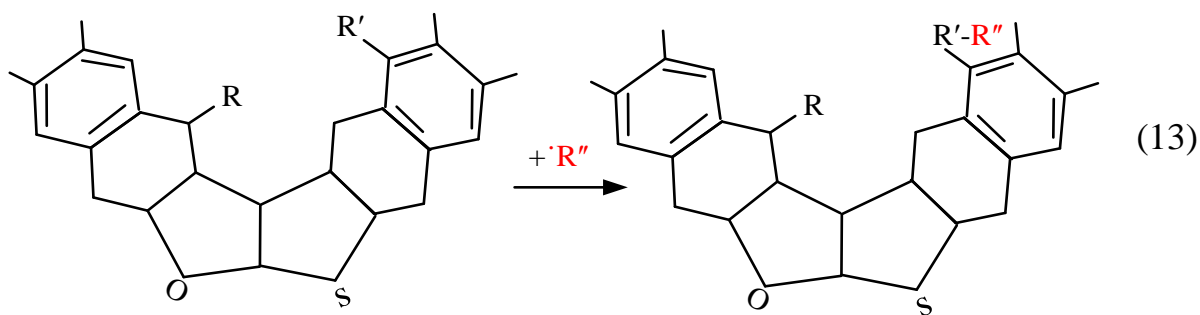
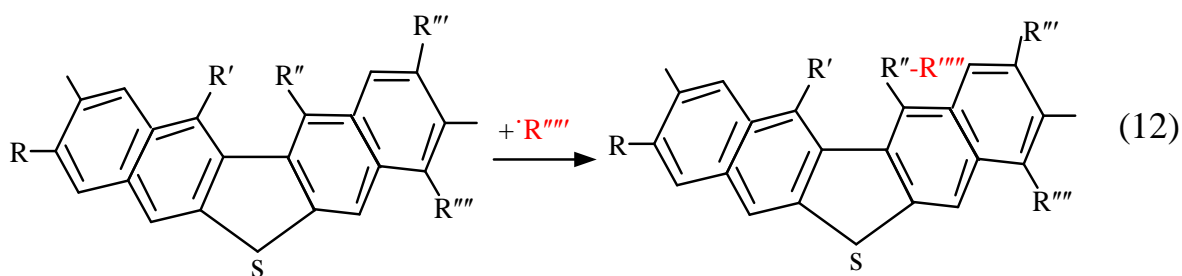


Вміст асфальтенів у вуглеводневих частинах НШ сягає до 45 % [19, 20]. Вони відносяться до висококиплячих сполук, а значить, при концентруванні вуглеводневої частини НШ їх вміст у продуктах (КВФ) буде тільки збільшуватися, що є позитивним моментом у формуванні міцної структури БВМ, отриманого на базі КВФ.

Розглядаючи такі речовини КВФ як асфальтени, слід зауважити, що вони відносяться до хімічно активних речовин [21]. Цьому сприяє наявність в молекулі асфальтенів полярних центрів, які виникають за рахунок гетероатомів і сполучених систем-електронів ароматичних фрагментів.

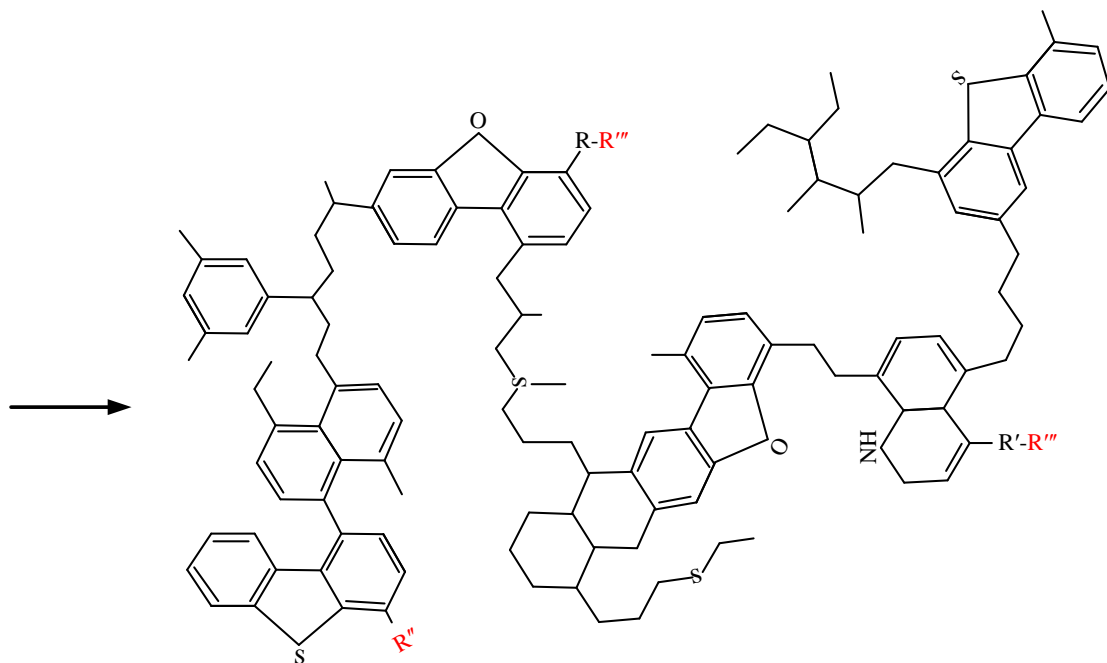
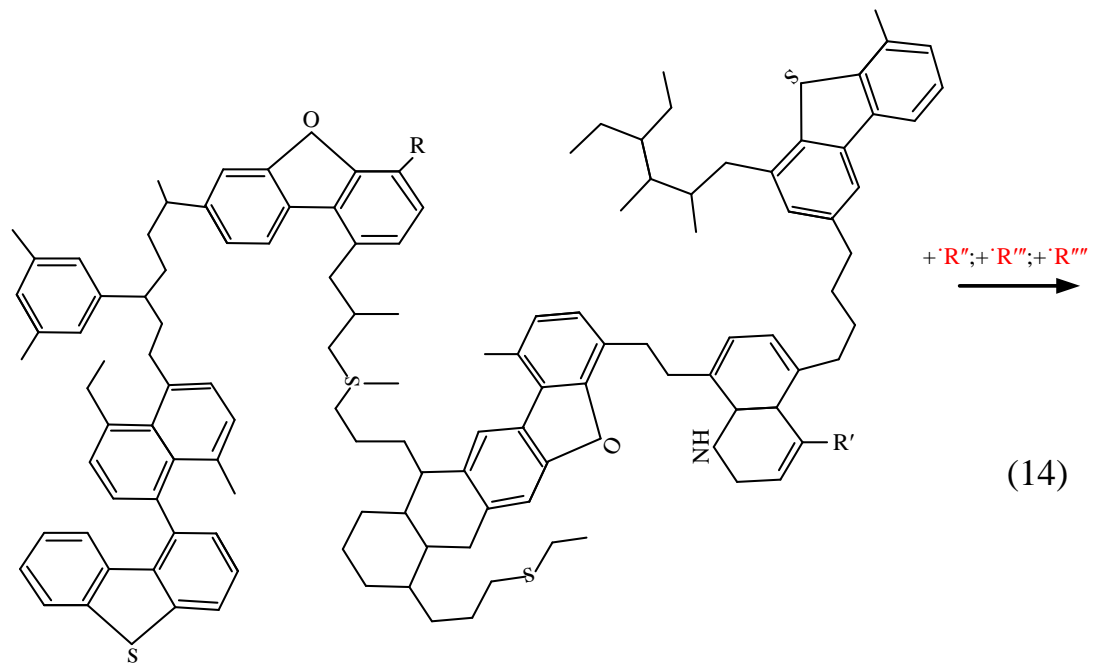
Асфальтени мають схильність до асоціації навіть у незначних концентраціях а при великій концентрації – вони здатні утворювати колоїдну систему, яка зумовлює низьку penetрацію високі та високу температуру розм'якшення БВМ.

Тоді, загальний механізм хімічної взаємодії між функціональними групами асфальтенів КВФ та активним радикалам ( $\cdot R'''$ ) представимо наступним чином



Загальний механізм хімічної взаємодії між молекулою («Молекула – архіпелаг») асфальтенів КВФ та активним радикалам ( $\cdot R'$ ,  $\cdot R''$  та  $\cdot R'''$ ) представимо наступним чином





Підсумовуючи наведену вище інформацію відзначмо, при диспергуванні полімерної добавки у КВФ, найбільш позитивними реакціями, які сприяють формуванню міцної структури ПВБМ є з'єднання вторинних макрорадикалів і формування (явище механічного зшивання), приєднання до первинних і вторинних радикалам активних (вільних) радикалів іншого полімеру, хімічне приєднання частинок полімеру з частинкам наповнювача

та хімічна взаємодія активних радикалів полімеру з молекулами КВФ (явище механічного синтезу).

З урахуванням цього, запропонуємо структурну схему (див. рис. 3 ), в якій реалізовано принцип формування властивостей кінцевого продукту – ПВБМ.

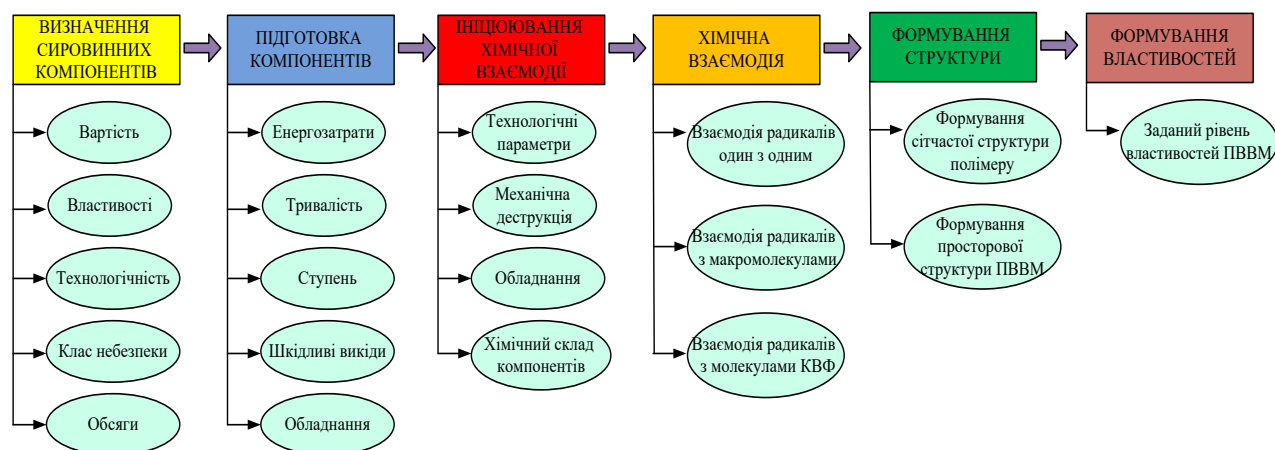


Рис. 3. Структурна схема формування властивостей ПВБМ

За схемою, наведеною на рис. 4. спочатку, необхідно визначити основні сировинні компоненти, враховуючи: їх вартість; обсяги для промислового використання; технологічність (здатність до підготовки або обробки), властивості, які можна використати для отримання продукту з заданим рівнем властивостей; клас небезпеки (необхідно використовувати речовини III або IV класу небезпеки).

Далі здійснюється підготовка компонентів: розраховуються енергетичні втрати пов'язані з технологічним процесом сортування, очистки, концентрування тощо; визначається тривалість процесу, яка здатна забезпечити необхідну ступень підготовки (наприклад, вміст шкідливих домішок); здійснюється урахування шкідливих викидів та розробка екологічних систем їх знешкодження; визначається основне технологічне обладнання та здійснюється компоновка технологічної схеми.

Наступним етапом є ініціювання хімічної взаємодії між визначеними та підготовленими сировинними компонентами. Для ініціювання хімічної взаємодії можна використовувати: технологічні параметри (температура, тиск, тривалість процесу тощо); механічний вплив на компоненти, який спричиняє виникнення механічної деструкції полімерної сировини; визначення основного технологічного обладнання, зокрема для здійснення механічної деструкції полімерної сировини; використання у хімічній взаємодії хімічний склад та властивості компонентів.

При цьому, активні радикали, які утворилися при диспергуванні полімерної сировини вступають у реакції один з одним, рекомбінують та взаємодіють з сірковмісними сполуками та асфальтенами КВФ.

Результатом такої взаємодії є утворення розгалужених полімерних структур та поперечного зв'язку між макромолекулами полімеру, що сприяє формуванню просторової сітчастої структури полімеру у ПВБМ. Цій структурі будуть відповідати високі функціональні властивості ПВБМ: низька penetрація та температура крихкості, високе значення температури розм'якшення тощо. Завдяки цим властивостям, можна отримати широкий спектр ПВБМ різного функціонального призначення: будівельний, дорожній, покрівельний або спеціальний ПВБМ.

### ***Вплив полімерної добавки на ПЯ ПВБМ.***

У технічній літературі існує ряд робіт, автори яких вважають, що між ВБМ та полімерною добавкою відсутня хімічна взаємодія. Тобто, полімерна добавка або здатна набухати та розчинятися у ВБМ, або лише диспергуються у ньому, тим самим зміцнюючи його структуру [22-24].

Полімерна добавка повинна забезпечувати утворення у ВБМ рівномірно розподіленої полімерної сітки [22, 23], яка буде схильна до пластифікації під впливом температури, тим самим, забезпечуючи більш високий рівень його функціональних властивостей у порівнянні з окисленим

нафтовим ВБМ (наприклад, БНД-60/90). По мірі збільшення полімерної добавки у складі ПВБМ часточки полімеру збільшуються у розмірі за рахунок агрегації, зближуються між собою та утворюють рихлу сітчасту структуру. При цьому, виникає ризик інверсії фаз [23, 26, 27], що сприяє або зниженню рівня ПЯ, або/та ускладненню технології використання такого ПВБМ.

Загальний перелік ПЯ наведено у ДСТУ 4279:2004 «Бітуми нафтові. Номенклатура показників якості», але, на нашу думку, до числа найбільш інформативних показників, для яких слід дослідити вплив полімерної добавки відносяться:

- температури розм'яккання ( $t_{роз}, ^\circ C$ );
- пенетрація ( $x_{пен}, мм \times 10^{-1}$ );
- дуктильність ( $x_{дук}, см$ );
- температури крихкості ( $t_{кр.}, ^\circ C$ );
- розчинність у органічному розчиннику ( $x_r, \%$ );
- втрата маси після прогрівання ( $\Delta m, \%$ );
- зчеплення з мінеральними компонентами (щебінь, пісок).

Припустимо, що існує певна область значень  $X$ , при який рівень ПЯ буде знаходитися у межах, що відповідають вимогам нормативно-технічній документації (ДСТУ, ТУ). Тоді, для визначення цієї області значень  $X$ , скористаємося методом графічної інтерпретації, що базується на припущенні про те, що залежність  $ПЯ=f(X)$  або повністю, або на певних ділянках, описується або лінійним, або квадратичним рівнянням регресії:

$$ПЯ = a \times X + b \quad (15)$$

$$ПЯ = a \times X^2 + b \times X + c \quad (16)$$

де  $a, b, c$  – константи рівняння регресії, що

В межах цієї інтерпретації, розглянемо змінення величини  $t_{роз}, ^\circ C$  від  $X$  (див. рис. 4), де при певній величині  $X$  полімерної добавки, величина ПЯ досягає першого допустимого значення, яке відповідає вимогам ДСТУ 4044-2001, тобто вона є  $ПЯ_{доп1}$  (для бітуму марки БНД-90/130,  $t_{роз} = 43-49^\circ C$ ) а  $X = X_{доп1}$ . При подальшому збільшенні величини  $X$  настає момент, коли рівень ПЯ досягає другого, або максимального значення,  $ПЯ_{доп2}$ , а це означає, що  $X = X_{доп2}$ . При подальшому збільшенні величини  $X$ , буде спостерігатися зростання величини ПЯ, що само по собі є позитивним моментом, але при цьому, може спостерігатися погіршення інших властивостей, виражених ПЯ, або ускладнювати технологію використання такого ПВБМ.

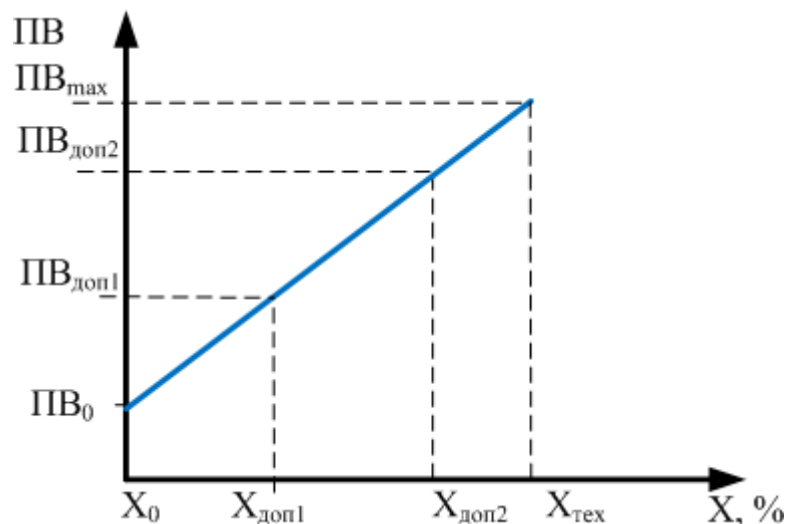


Рис. 4. Графічна інтерпретація залежності  $t_{роз}$  від  $X$

Так, у роботах [28, 29] встановлено, що з підвищенням вмісту полімерної добавки у ПВБМ підвищується температура розм'яккання, що значно розширює верхню температурну межу його застосування, але разом з тим, він втрачає пластичність, значно підвищується його в'язкість. Це, у свою чергу, призводить до виникнення складностей технологічного характеру при практичному застосуванні такого ПВБМ. Це виражено в тому, що для досягнення рівномірного перемішування компонентів при виготовленні асфальтобетонних сумішей (АБС), виникає потреба розігріву

утворюваної суміші до температур, що перевищують 160 °С (температура виготовлення АБС, що прийнята на асфальтобетонних заводах (АБЗ)) [30, 31]. Підвищення температури, у свою чергу, прискорює процес «старіння» ПВБМ та значно підвищує виробничі витрати, пов'язані з перевитратою енергоносіїв. Якщо припустити, що діапазон значень  $X$  в якій починається ускладнюватися технологія використання такого ПВБМ починається з величини  $X_{\text{тех}}$ , яка перевищує величину  $X_{\text{доп2}}$  то діапазон раціональних значень  $X$ , можна вважати від  $X_{\text{доп1}}$  до  $X_{\text{тех}}$ .

Розглядаючи вплив  $X$  на показник penetрації  $x_{\text{пен}}$  відмітимо, що найбільше значення ПЯ спостерігається при величині  $X_0$ , тобто у КВФ (див. рис. 5). При збільшенні величини  $X$ , спостерігається зниження величини ПЯ, що зумовлено функцією полімерної добавки структурувати систему та, як наслідок, підвищувати її міцність. З першу вона падає до значення ПЯ<sub>1доп</sub> (для БНД-90/130,  $x_{\text{пен}} = 130 \text{ мм} \times 10^{-1}$ ), далі – до значення ПЯ<sub>2доп</sub> (для БНД-90/130,  $x_{\text{пен}} = 91 \text{ мм} \times 10^{-1}$ ). Цім значенням відповідають величини  $X_{1\text{доп}}$  та  $X_{2\text{доп}}$ , відповідно, а область значень величини  $X$ , яка ними обмежена є областю раціональних значень.

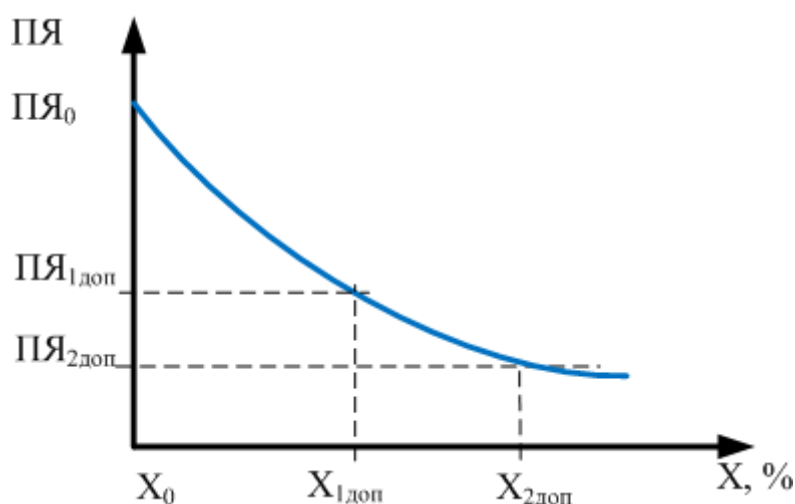


Рис. 5. Графічна інтерпретація залежності  $x_{\text{пен}}$  від  $X$

Розглядаючи вплив концентрації полімерної добавки на показник  $x_{\text{дукт}}$ , який характеризує ступень структурованості ПВБМ відмітимо, що з ростом величини  $X$  величина ПЯ буде знижуватися, що зумовлено підвищенням величини енергії міжмолекулярної взаємодії молекул полімеру і ПВБМ та утворенням міцної полімерної структурної сітки (див. рис. 6). Тоді, максимальне значення ПЯ, спостерігається при  $X=X_0$ , а збільшення величини  $X$ , як і у випадку з пенетрацією, призводить до зниження величини ПЯ, аж до значення  $\text{ПЯ}_{\text{доп}}$  (для бітуму марки БНД-90/130,  $x_{\text{дукт}} \geq 65 \times 10^{-2}$  м). Цьому значенню відповідає величини  $X_{\text{доп}}$ , а область значень величини  $X$ , яка обмежена величиною  $X_0$  та  $X_{\text{доп}}$  є областю раціональних значень.

Припустимо, що для залежності такого ПЯ, як  $t_{\text{кр}}$ . від  $X$ , можна запропонувати інтерпретацію, яка наведена на рис. 7. Величина  $t_{\text{кр}}$ . КВФ, незалежно від методу концентрування буде лежати у області більш низьких значень, ніж регламентовано ДСТУ4044-2001 (для бітуму марки БНД-90/130,  $t_{\text{кр.}} \leq -15$  °С), а значить  $\text{ПЯ}_0 \leq \text{ПЯ}_{\text{доп}}$ . Причому, зі збільшенням  $X$ , буде спостерігатися поступове зниження величини показника  $t_{\text{кр}}$ . Це можна пояснити таким чином, при певній величині  $X$  відбувається інверсія фаз, а як відомо, температура склування полімерів є дуже низькою [21, 32].

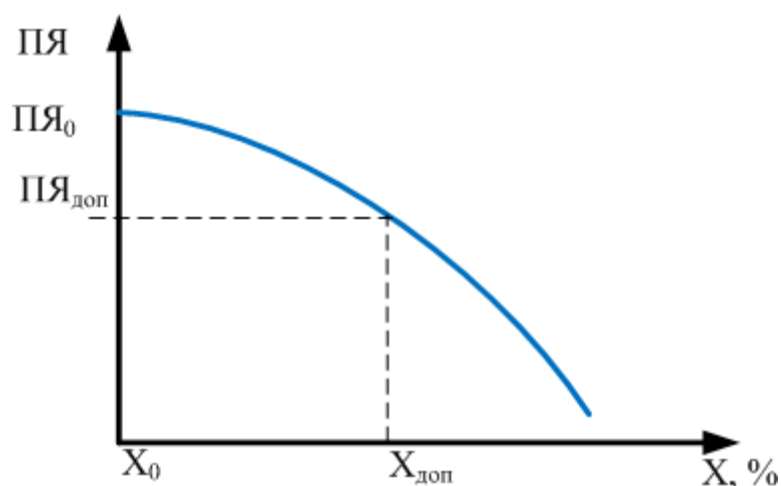


Рис. 6. Графічна інтерпретація залежності  $x_{\text{дукт}}$  від  $X$

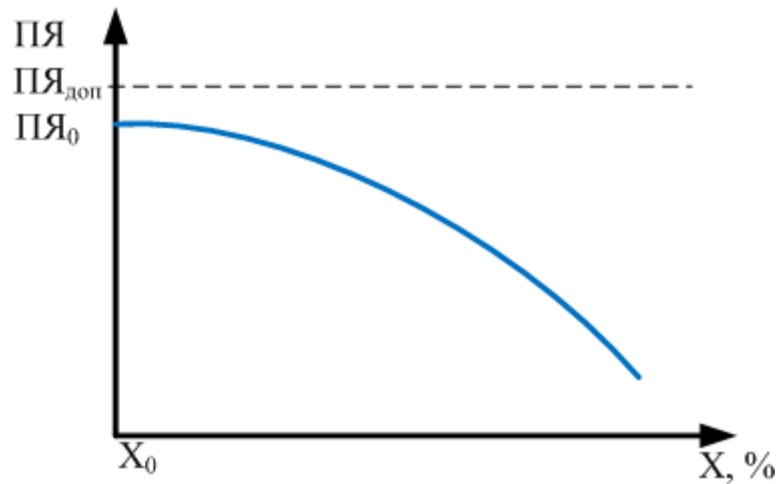


Рис. 7. Графічна інтерпретація залежності  $t_{кр}$  від  $X$

Розглядаючи вплив величини  $X$  на температуру спалаху ( $t_{сп}$ , °C) ПВБМ припустимо, що зі збільшенням  $X$  величина  $t_{сп}$  може дещо підвищуватися, але цей вплив, напевно, буде незначним, у порівнянні з впливом на інші ПЯ.

Дещо інша картина спостерігається при залежності розчинності ( $x_p$ , %) від величини  $X$  (рис. 8).

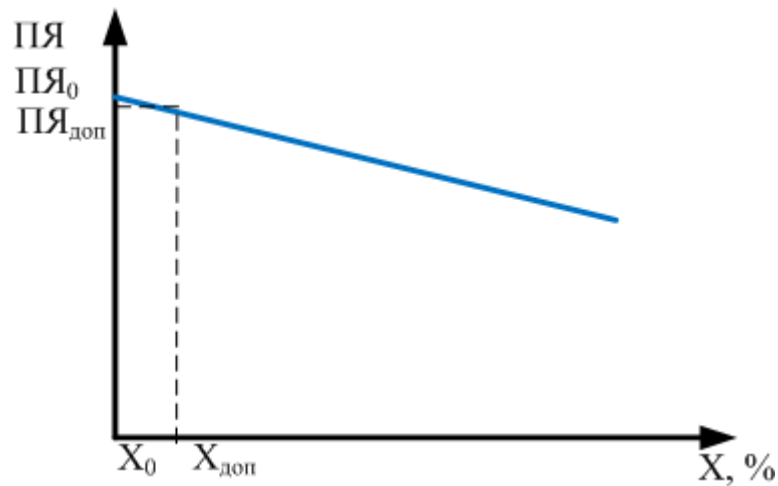


Рис. 8. Графічна інтерпретація залежності  $x_p$  від  $X$

Величина  $x_p$  для КВФ повинна відповідати вимогам ДСТУ4044-2001 (для бітуму марки БНД-90/130,  $x_p \geq 99$  %). Але зі збільшенням величини  $X$  буде спостерігатися зниження величини  $x_p$ , яке пов'язано з нерозчинністю



полімерних добавок у бензині та інших розчинниках, що можуть застосовуватися у відповідності до ДСТУ4044-2001.

Припустимо, що аналогічна залежність буде спостерігатися для такого ПЯ, як змінна маси після прогріву ( $\Delta m$ , %), що буде суттєво залежати від методу концентрування вуглеводневої фракції. Так,  $\Delta m$  для КВФ, що отримана під вакуумом, в наслідок меншої кількості легкокиплячих вуглеводневих фракцій, буде значно меншою, ніж  $\Delta m$  КВФ, отримана при атмосферному тиску. При збільшенні величини  $X$  у ПВБМ буде спостерігатися зменшення величини  $\Delta m$ , в наслідок стабілізування легкокиплячих фракцій полімерною добавкою при її набуханні.

Окрім впливу на ПЯ, означені вище, додавання до КВФ полімерної добавки сприяє утворенню міцного зчеплення з мінеральними компонентами (щебенем та піском). Зчеплення з мінеральними матеріалами (адгезія) відносяться до числа найбільш важливих функціональних властивостей ПВБМ. Найбільш поширеною теорією адгезії є адсорбційно-молекулярна теорія, що розглядає адгезію, як результат утворення сил молекулярної взаємодії між оливами та смолами, що входять до складу бітуму та поверхнею мінерального матеріалу. Механізм адгезії ПВБМ до поверхні мінеральних матеріалів можна поділити на декілька стадій. Початкова стадія характеризується переміщенням рухливих молекул олив та смол ПВБМ до поверхні мінеральних матеріалів з певною орієнтацією у між фазному шарі та закінчується тісним контактом між молекулами та поверхнею. Основними факторами, що сприяють цьому контакту є температура та ступінь змочування поверхні мінеральних матеріалів ПВБМ. Розподіл ПВБМ по поверхні супроводжується поверхневою дифузією та міграцією молекул олив та смол. Друга стадія - це виникає міжмолекулярна взаємодія між поверхнею та нанесеним на неї ПВБМ, що зумовлена різними хімічними та фізичними силами. Ця стадія розпочинається, коли відстань між молекулами олив і смол та поверхнею стає менше ніж  $5 \times 10^{-10}$  м. Тоді між молекулами та поверхнею починають діяти міжмолекулярні сили взаємодії, до яких відносяться водневі

сили, сили Вандервальсу та інші. Таким чином, на поверхні мінеральних матеріалів буде утворюватися плівка, яка складається з шару адсорбованих молекул та шару молекул, що примикають безпосередньо до поверхні. Адгезійна міцність, по-перше залежить від наявності активних центрів на поверхні мінеральних матеріалів, по-друге, від кількості вільних функціональних груп (гідроксильні; карбонільні альдегіди; складноєфірні і вільні радикали), що знаходяться у ПВБМ [33-36].

Зі збільшенням вмісту полімерної добавки у ПВБМ, спочатку буде спостерігатися поліпшення, далі стабілізація та поступове погіршення його зчеплення з поверхнею мінеральних матеріалів. Це пов'язано з тим, що збільшується кількість полімеру, який набухає і тим самим призводить до зменшення частки оливи, що знаходяться у ПВБМ та перерозподілу асоційованих асфальтенами оливи. При цьому, асфальтени коагулюють у вигляді твердої фази, порушується стабільність ПВБМ - знижується когезія, і як наслідок, адгезія [37].

Напевне, що величина  $X$  полімерної добавки буде по-різному впливати на ПЯ ПВБМ. Одні ПЯ будуть досягати допустимих значень при невисоких значеннях  $X$ , інші – навпаки, тільки при високих значеннях  $X$  можуть знаходитися у області допустимих значень, що регламентується нормативно-технічною документацією на бітуми. Зважаючи на це відмітимо, що визначені основні ПЯ можуть і не мати загальної області раціональних значень  $X_1$ - $X_2$ , яка визначається графічним методом, що наведено на рис. 9.

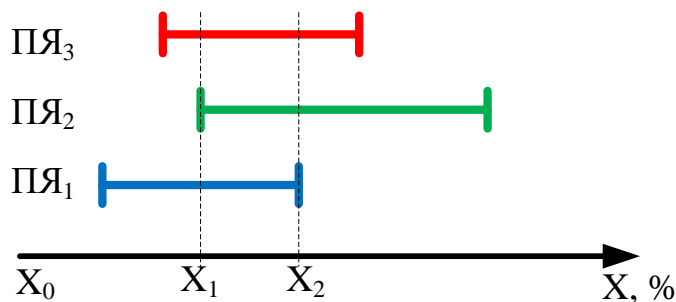


Рис. 9. Графічний метод визначення загальної області раціональних значень  $X$  для вибраних ПЯ.

У такому випадку, для ПВБМ – нового матеріалу для будівельної галузі, який за своїми властивостями може істотно відрізнятися від класичних нафтових окиснених бітумів, марок БНД або БН, буде виникати необхідність розробки нової нормативно-технічної документації (наприклад, ТУ), без якої неможливе промислове впровадження технології виробництва ПВБМ.

Але для цього необхідно провести експериментальні дослідження, які не тільки нададуть можливість визначити доцільність використання існуючої нормативно-технічної документації а і дозволять встановити область допустимих значень по кожному ПЯ, на підставі чого, за необхідністю, буде розроблена нова нормативно-технічна документація.

***Вимоги до вибору полімерних добавок та діапазон їх раціональних концентрацій.***

Вибір типу полімерної добавки при виробництві компаундованого ВБМ є одночасно досить важливим і складним питанням. Це пов'язано насамперед з тим, що полімерна добавка у бітумі повинна компенсувати недостатній рівень функціональних властивостей, що зумовлено особливостями групового складу ВБМ, тим самим підвищуючи надійність та довговічність АБС. Підвищення надійності та довговічності АБС полягає, насамперед, створенні просторової сітки полімеру та закупорці пор при додаванні полімерної добавки. При цьому, підвищується його теплостійкість при підвищених робочих температурах (у літній період експлуатації) та стійкість до утворення тріщин (у зимовий період експлуатації).

Зважаючи на все, що наведено вище, запропонуємо ряд вимог до підбору полімерних добавок, використовуючи які, можна отримати ПВБМ з заданим рівнем функціональних властивостей.

До цих вимог можна віднести:

- фізико-хімічна стабільність;

- технологічність;
- певний клас безпеки (III або IV клас);
- сумісність з речовинами, які зумовлюють груповий склад ВБМ;
- забезпечення високого рівня функціональних властивостей ПВБМ;
- витримувати вплив температур, які підтримуються під час приготування АБС на асфальтобетонному заводі;
- низька вартість.

Спираючись на закордонний досвід використання полімерних добавок у виробництві ПВБМ слід зазначити, що на сьогодні найбільш поширеними є термопластичні полімери (поліетилен, поліпропілен, полістирол) та блоксополімери (EVA, SBS, Elvaloy 4170).

В роботі [38] вивчався вплив 5 % добавки поліетиленової плівки представленої поліетиленом низького тиску (ПЕНТ) на властивості ПВБМ, на базі ВМ марки БН 90/10. Встановлено, що зі збільшенням кількості полімеру в шарі суміші підвищується температура розм'якшення ПВБМ (з 88 до 95 °С), знижуються penetрація (з 10 до 6 мм×10<sup>-1</sup>), розчинність в бензолі (з 98 до 95 %) і дуктильність (з 4,0 до 3,2 см). Це може свідчати про те, що набряклий в ПВБМ полімер створює в оливі ПВБМ просторову структуру (сітку), яка і визначає властивості бітуму. Композиція з великим вмістом полімеру відрізняється високою міцністю і теплостійкістю при підвищених температурах, але пластичність і еластичність матеріалу зменшуються. Досить хороше зчеплення з мармуром у ПВБМ, що містить 3 % поліетилену, з подальшим підвищенням вмісту полімеру цей показник суттєво погіршується.

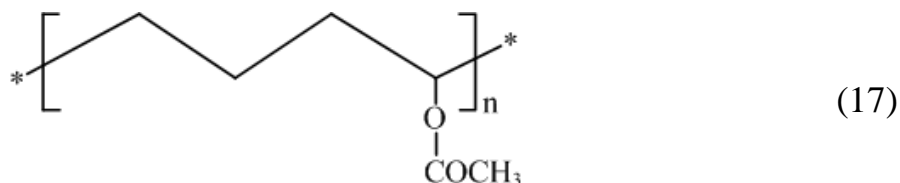
Для дослідження ефективності модифікування ВБМ марки БНД 80/120 полімерами, були проведені дослідження з використанням у якості добавки до ВБМ (вміст полімеру складав від 0 до 5,0 %) низкоокиснений атактичний пропілен (ОАПП-н) та побічні продукти поліпропіленових виробництв з різним ступенем полімеризації. Так, полімер з низьким ступенем полімеризації - це суміш олігомерів з розшитою структурою і меншою

молекулярною масою у порівнянні з полімером з високим ступенем полімеризації, який можна представити як зшитий клубок вуглеводневого ланцюга, щільної будови [39]. Автором було встановлено, що найбільш прийнятними є ПВБМ з вмістом полімерів 2,5-3,0 %, так при цьому досягається найбільш оптимальне співвідношення усіх показників.

Поліпшення властивостей АБС у роботі [40] запропоновано здійснювати сумісним введенням подрібненого полістиролу (фракція 0,01-1,0 мм) та мінерального порошку, в розігрітій до 120-140 °С бітум. Кількість компонентів у суміші складає: 2,9-11,1 % мас. полістиролу; 53,8-71,3 % мас. мінерального порошку; 24,8-35,1 % мас. ВБМ.

Етилен-вінілацетат (EVA) – це термопластична речовина, яку отримують в результаті сополімеризації етилену і мономера вінілацетату, його вміст визначає механічні властивості сополімеру.

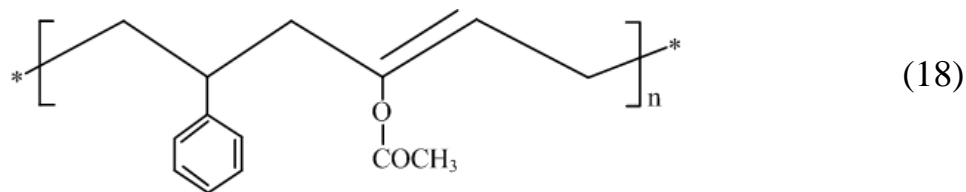
Його формула має наступний вигляд



Сополімер EVA здатен утворювати жорстку сітку в ПВБМ і протистоїть деформації (утворення колії). Термопласт досить швидко розчиняється в бітумі при температурі 155 - 180 °С. В роботі [41] досліджувались властивості ВБМ марки БНД-70/100, який був модифікований 3,0-10,0 % мас. сополімером EVA. Дослідження показали, що раціональний діапазон концентрацій у ПВБМ сополімеру, при якій спостерігається зростання температури розм'яккання (на 6 °С), зниження пенетрації (на  $12 \text{ мм} \times 10^{-1}$ ) при 25°С, збільшується дуктильність (на 37 см) при 25 °С, дорівнює 3-4 % мас. При збільшенні цього діапазону погіршується пластичність ПВБМ та показник температури крихкості, але поліпшується стійкість до високої температури.

Сополімер бутадієну і стиролу (SBS) - штучний каучук, в ньому тверді блоки стиролу з'єднані «пружинками» бутадієну.

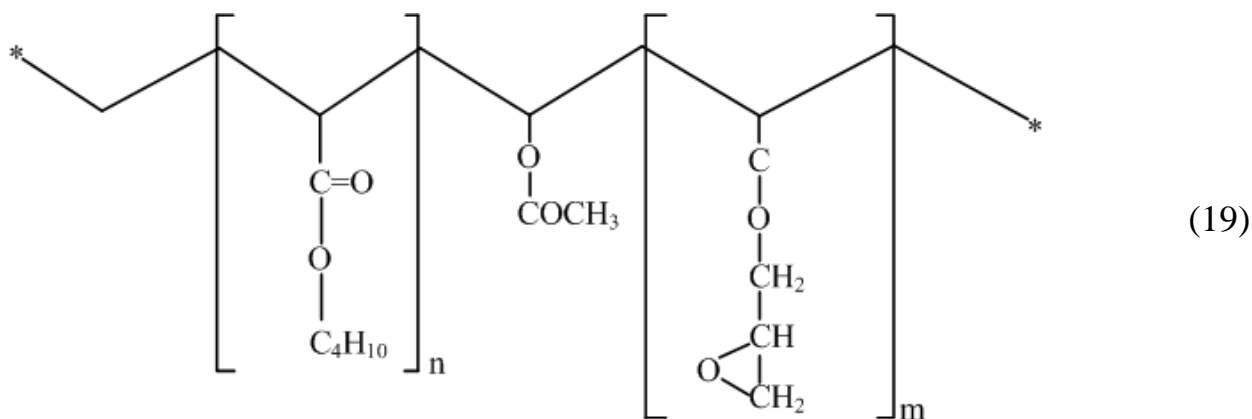
Його формула має наступний вигляд



Введення в ВБМ 2,5-6,0 % SBS, підвищується його температура розм'якшення, морозостійкість, еластичність і, як наслідок, підвищується теплостійкість і стійкість асфальтобетону до зсуву, поліпшується зчеплення бітуму з поверхнею мінерального матеріалу [41- 43]. Але, концентрація SBS понад 4 % мас. зумовлює підвищення в'язкості ПВБМ, а для його розм'якшення потрібна досить висока температура. Все це робить ПВБМ складним у використанні. Експериментально встановлено, що раціональна концентрація SBS у ПВБМ становить 3 % мас.[42, 43].

Сополімер «Elvaloy 4170» є розробкою американської хімічної корпорації «DuPont» та є сополімером етилену з бутилакрилатом і гліциділметакрилатом, який представлений безбарвними прозорими гранулами.

Його формула має наступний вигляд



Наявність у складі Elvaloy 4170 реакційно здатної епоксигрупи створює можливість хімічної взаємодії її з функціональними групами C=O, OH, COOH, -NH<sub>2</sub>, -SH і ін., що містяться в асфальтенах БВМ, поліпшуючи його властивості. Дослідження показали, що додавання усього 1,5% мас. Elvaloy 4170 до БВМ марки БНД 90/130 сприяє підвищенню його температури розм'якнення (з 46 до 64 °С), зниженню пенетрації (з 129 до 91 мм×10<sup>-1</sup>) та дуктильності (з 72 до 19 см) [44].

Особливий інтерес представляє поліпшення властивостей БВМ нафтополімерними смолами (НПС), які є особливим класом синтетичних смол і мають найбільше застосування при виробництві шин і гумотехнічних виробів, в якості пластифікатора та задля підвищення клейкості. Додавання НПС в БВМ призводить до утворення структури БВМ, що складається з просторової сітки смолисто-асфальтенових речовин БВМ і високомолекулярних сполук смоли. Також спостерігається пластифікація надмолекулярних структур смоли олійно-смолистим середовищем БВМ. Дослідження показали, що при додаванні до БВМ марок БНД 130/200 і Б-5, 1-3 % мас. НПС, спостерігалось поліпшення дуктильності, пластичності, еластичності, адгезійної і когезійної міцності БВМ [45].

Узагальнюючи наведені вище дані, відзначимо, що для отримання більшості полімерних добавок, необхідно використовувати складне обладнання (колоїдні млини) та здійснювати енергоємні технологічні процеси (проводити сополімеризацію тощо). Тому їх масштабному застосуванню у промисловості перешкоджає їх висока собівартість (наприклад, при використанні добавки SBS у ПБВМ, його собівартість збільшується майже у двічі [14, 46]).

У зв'язку з чим, пошук доступного, порівняно дешевого полімеру, що відповідає всім вимогам, що висувуються до полімерних добавок, які використовуються для отримання ПБВМ з високим рівнем якості, необхідно проводити серед багатотонних твердих побутових відходів, представлених

головним чином поліетиленом високого і низького тиску (ПВД і ПНД), поліпропіленом (ПП), пінополістиролом (ППС ) тощо [47, 48].

Стосовно вибору раціонального діапазону концентрацій полімерних добавок, спираючись на дані, наведені вище, відмітимо, що для отримання ПВБМ, який за своїми властивостями буде відповідати вимогам ДСТУ та ТУ, цей діапазон, в залежності від природи полімеру, що використовується, знаходиться у межах від 2 до 7 % мас. Зважаючи на це, подальші дослідження по визначенню властивостей ПВБМ, що у якості полімерної добавки містять тверді побутові відходи - подрібнений ПП та ППС, буде здійснюватися саме в цьому діапазоні значень.

### ***Валив полімерної добавки на процес «старіння» АБС.***

Процес старіння АБС це сукупність процесів, які протікають при термічному окисненні вуглеводневих сполук, які входять до їх складу [49, 50]. В технічній літературі, існує ряд робіт автори яких, вважають, що ефективною мірою по запобіганню процесам старіння АБС є комплексне фізико-хімічне регулювання їх макро-, мезо- і мікроструктури структури і властивостей, активації молекул, що призведе до інтенсифікації процесу взаємодії на поверхні розділу фаз «органічне в'язучий матеріал - мінеральний матеріал», шляхом додавання полімерної добавки [51-55]. Полімерна добавка дозволить отримати міцну АБС з високими адгезійно-когезійними властивостями та меншою водонепроникністю.

Наявність полімеру закриває пори та порожнечі у асфальтобетоні, тим самим, перешкоджаючи молекулярній фільтрації низькомолекулярних компонентів ПВБМ (олив та смол), запобігаючи синерезису ПВБМ та підвищенню жорсткості його коагуляції. Також, це буде сприяти збільшенню енергії активації термоокислювальних процесів, під дією різних факторів, що у остаточному підсумку, значно уповільнює процес «старіння» АБС [56, 57].



Найбільш раціональною сировиною для додавання полімерних добавок є ВМ третього структурного типу («золь-гель» або «гель-золь») в якому, при певній концентрації полімерної добавки X, що знаходиться у раціональній області значень, утворюється самостійна просторова полімерна сітка, міцність якої буде визначатися кількістю вузлів і енергією взаємодії в них, а еластичність кінетичної гнучкістю ланцюгів між вузлами сітки [58].

АБС на базі ПВБМ, у порівнянні з сумішами на базі класичних окиснених нафтових ВМ, володіють більш високим ущільненням, що пов'язане з більш розвинених адсорбційно-сольватованих шарів на поверхні мінеральних матеріалів.

Полімер, що знаходиться у ПВБМ здатен набухати, при цьому він здатний сорбувати значну частину олів і смол дисперсійного середовища, тим самим сповільнюючи інтенсивність випаровування і виборчої дифузії низькомолекулярних вуглеводнів всередину поверхні мінеральних матеріалів. Також, буде спостерігатися збільшення енергія активації реакції поліконденсації груп речовин складових ПВБМ. Сукупність цих процесів, у остаточному підсумку, призведе до значного уповільнення старіння покриттів автомобільних доріг, побудованих з АБС.

### ***Список літературних джерел до 3 глави.***

1. ДСТУ-Н Б А.3.2.1:2007. Настанова щодо визначення небезпечних і шкідливих факторів та захисту від їх впливу при виробництві будівельних матеріалів і виробів та їх використання в процесі зведення та експлуатації об'єктів будівництва. – К.: Мінбуд. України, 2007. – 7с.

2. Фомин В.М. Радикально-цепное окисление органических соединений и его торможение ингибиторами фенольного типа / В.М. Фомин. Электронное учебное пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. – 37с.

3. Теоритическое изучение механизма окисления углеводов молекуляном кислородом / Е.В. Николаева, А.Г. Шамоу, Г.М. Хропковский и др.// Нефтехимия – 99; тез. докл V конф. по интенсификации нефтехимических процессов – Нижнекамск – 1999. – с. 103- 105.
4. Денисов Е.Т. Химическая кинетика / О.М. Саркисов, Г.И. Лихтенштейн . – М.: Химия, 2000 – 568с.
5. Сыркин А.М. Основы химии нефти и газа: Учеб. Пособие / А.М. Сыркин, Э.М. Мовсумзаде. – Уфа: Из-во УГНТУ, 2002. – 109 с.
6. Химия нефти и газа: Учебное пособие / В.Д. Рябов. - 2-е изд., испр. и доп. - М.: ИД ФОРУМ: НИЦИНФРА-М, 2014. - 336 с.
7. Химия и технология нефти и газа: учебное пособие / С.В. Вержичинская, Н.Г. Дигуров, С.А. Синицин. - 2-е изд., испр. и доп. - М.: Форум, 2009. - 400 с.
8. Розенталь Д.А. Получение битумов различных марок компаундированием гудрона с природным асфальтитом / Д.А. Розенталь // Нефтехимия. 2007.-№4. - С.6-7.
9. Поконова Ю.В. Нефть и нефтепродукты / Ю.В. Поконова СПб.: АНО НПО «Мир и семья», 2003. - 904 с.
10. Производство нефтяных битумов / А.А. Гуреев, Е.А. Чернышева, А.А. Коновалов, Ю.В. Кожевникова. М., 2007. - 103 с.
11. Печеный Б.Г. Битумы и битумные композиции / Б.Г. Печеный. – М. : Химия, 1990. – 256 с.
12. Руденская И.М. Состав, структура и физико-механические свойства нефтяных дорожных битумов / И.М. Руденская, А.В. Руденский. – Вестник ХНАДУ. – 2017. - Вып. 79. – С. 17-21.
13. Туманян Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем /Б.П. Туманян. Изд.Техника, М., 2000. - 336 с.
14. Золотарев В.А. Дорожные битумные вяжущие и асфальтобетоны: в 2 ч.Ч.1: Дорожные битумные вяжущие: учебник / В. А.Золотарев. – Х.: ХНАДУ, 2014. – 180 с.

15. Тагер А.А. Физикохимия полимеров / А.А. Тагер .М.: Химия, 2007. – 378с.
16. Хрулев, В.М. Технология и свойства композиционных материалов для строительства / В.М. Хрулев. – Уфа: ТАУ, 2001. – 168 с.
17. Василевская Г.В. Сероасфальтобетон / Г.В. Василевская, Д.Р. Назиров // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. – 2011. - № 6. – С. 696-703.
18. Сероасфальтобетонные смеси / М.Н. Алехина, Ю.Э. Васильев, Н.В. Мотин, И.Ю. Сарычев // Строительные материалы. 2011. № 10. С. 12—13.
19. Ахметов А.Ф. Методы утилизации нефтешламов различного происхождения / А.Ф. Ахметов, А.Р. Гайсина, И.А. Мустафин // Нефтегазовое дело. 2011. Т.9. №3. С.98 – 101.
20. Гронь В.А. Проблема образования, переработки и утилизации нефтешламов / В.А. Гронь, В.В. Коростовенко, С.Г. Шахрай, Н.М. Капличенко, А.В. Галайко // Успехи современного естествознания. – 2013. - № 9. – С. 159–162.
21. Состав, свойства структура и фракции асфальтенов нефтяных дисперсных систем / Галимова Г.А., Юсупова Т.Н, Ибрагимова Д.А. и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. - №20. – С. 60-64.
22. Исследование особенностей взаимодействия битумов с полимерами /Д.А. Аюпов и др. // Известия КазГАСУ. - 2011, № 1 (15). – С. 140-146.
23. Кисина А.М. Полимербитумные кровельные и гидроизоляционные материалы / А.М. Кисина, В.И. Куценко. – Л.: Стройиздат, 1983. – 134 с.
24. Мурузина Е.В. Оценка совместимости нефтяных битумов с термоэластопластами / Е.В. Мурузина // Вестник МГСУ.– 2010. - №3. С. - 63-68.
25. Гохман Л.М. Битумы, полимерно-битумные вяжущие, асфальтобетон, полимерасфальтобетон / Л.М. Гохман. Москва, 2008. - 81 с.

26. Мурузина Е.В. Битум-полимерные композиции кровельного назначения / Дисс... канд. техн. наук. – Казань, 2000. – 189 с.
27. Самсонов М.В. Модификация свойств дорожных вяжущих материалов полимерами: дисс... канд. техн. наук.: 05.17.07 / Самсонов Михаил Витальевич.– Москва, 2015. – 158 с.
28. Долوماتов М.Ю. О взаимосвязи вязкости и температуры размягчения пеков и битумов / М.Ю. Долوماتов, А.А. Ишкинин // Нефтепереработка и нефтехимия.- 2010. - №8. - С. 8-12.
29. О некоторых особенностях реологических характеристик нефтяных окисленных битумов / Гилязова А.А. и др. // Нефтегазопереработка-2009. Материалы Международной научно-практической конференции. Ассоциация нефтепереработчиков и нефтехимиков, ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ». Уфа : 2009. С. 178 – 182.
30. Юрген Х. Асфальт в дорожном строительстве / Х. Юрген, В. Томас, 2013. - 450 с.
31. Асфальтобетон из горячих смесей / А. Н. Рябошапка // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. - Днепропетровск : ПГАСА, 2009. – № 12.– С. 25 – 29.
32. Зуев В.В. Физика и химия полимеров / В.В. Зуев, М.В. Успенская, А.О. Олехнович. Учеб. пособие. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2010. – 45 с.
33. Исследование свойств битумно-полимерных композиций [Текст] / П. В. Коваленко // Вестник Полоцкого государственного университета. Сер. В, Прикладные науки. - 2008. - № 2. - С. 128-133.
34. Изучение влияния полимерных добавок на свойства битума / А. И. Абдуллин, Е. А. Емельянычева, В. Ю. Марков, Т. К. Усманов // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. -№2. - С. 199-201.
35. Братчун В.И. Об особенностях формирования граничных слоев на поверхности раздела фаз «минеральный порошок (МП) – модифицированное органическое вяжущее» / В.И. Братчун, М.К. Пактер, В.Л. Беспалов и др. //

Вісник Донбаської державної академії будівництва і архітектури. – Макіївка: ДонДАБА, 2003. – Вип. 1(38). – С. 3-8.

36. Ковалев, Я. Н. Межфазные контакты в битумоминеральных системах и их усиление / Я. Н. Ковалев // Наука и техника. – 2014. – № 5. – С. 3–9.

37. Определение прочности сцепления дорожных битумов с минеральными материалами / Е.Е. Никитин [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия.- 2002.- №9.- С.28-33.

38. Ковалев, Я. Н. Модификация битума полиэтиленовой оболочкой и технология производства асфальтобетона на его основе / Я. Н. Ковалев, В. Н. Романюк // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. – 2008. – Вып. 40. – С. 45–47.

39. Котенко Н.П. Влияние полимерных и функциональных добавок на свойства битума и асфальтобетона / Н.П. Котенко, Ю.С. Щерба, А.С. // Известия вузов. Северо-кавказский регион. Технические науки. - 2019. - № 1. - С. 94-99.

40. Пат. 2128632 Россия, МКИ6 С 04 В 26/26; С 08 L 95/00. Способ приготовления вяжущего для дорожного строительства /А.М. Краснов, В.С. Романов, Ю.М. Яковлев. (Россия). - №97111746/04; Заявл. 04.07.97; Оpubл. 10.04.99, Бюл. № 10. – 7 с.

41. The Shell Bitumen Handbook. Fifth Edition. Shell Bitumen, 2003 - 460 с.

42. Использование полимерных материалов для модификации дорожного вяжущего / Ю.В. Князев, В.В. Буданцев, В.А. Фролов, С.А. Меркулов // Молодой ученый. - 2015. - №12. - С. 198 – 200.

43. Гохман Л.М. Комплексные органические вяжущие материалы на основе блоксополимеров типа СБС. Уч. Пособие / Л.М. Гохман. М., ЗАО «ЭКОН-ИНФОРМ», 2004. - 585 с.

44. Ширкунов А.С. Получение полимербитумных вяжущих с использованием модификатора ELVALOY 4170 RET на основе строительного битума марки БН 70/30 и неокисленных высококипящих нефтепродуктов / А.С.Ширкунов, В.Г.Рябов, И.К.Чудаков // Вестник

Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2010. -№3. – С. 106-112.

45. Поздняева Л.В. Нефтеполимерная смола в качестве модификатора нефтяных дорожных битумов / Л.В. Поздняева // Сб. науч. тр. ГП Росдории. – 1996. – № 8. – С. 42 – 55.

46. Белоконь Н.Ю. Современные проблемы модифицирования битумов / Н.Ю. Белоконь, А.В. Васькин, С.Н. Сюткин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2000. - №1. – С. 72–74.

47. Domínguez F.J.N. The use of waste polymers to modify bitumen / F.J.N. Domínguez, M. García-Morales // Polymer Modified Bitumen 2011. Pp. 98–135.

48. Корнейчук Н.С. Полимернобитумное вяжущее на основе вторичного полипропилена для производства асфальтобетонных смесей [Электронный ресурс] / Н.С. Корнейчук, А.И. Лескин, Н.А. Рахимова // ИВД. - 2017. № 2 (45). – Режим доступа:

[http://ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD\\_182\\_Korneichuk\\_Lesquin\\_Rakhimova.pdf\\_4e7ad4367c.pdf](http://ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_182_Korneichuk_Lesquin_Rakhimova.pdf_4e7ad4367c.pdf).

49. Исраилова З.С. Влияние технологии битумов на устойчивость к старению: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07/ Залла Солмановна Исраилова. - Астрахань. 2012. - 187с

50. Анализ изменения характеристик окисленных и полимерно-модифицированных дорожных битумов в ходе старения вяжущего в тонкой пленке / А.С. Ширкунов, В.Г. Рябов, А.Н. Нечаев, А.С. Дегтянников // Вестник Пермского национ. исслед. политехн. университета. Хим. технология и биотехнология. 2011. № 12. С. 80 – 85.

51. Калгин Ю.И. Дорожные битумо-минеральные материалы на основе модифицированных битумов: монография / Ю.И. Калгин. – Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2006. – 271 с.

52. Братчун В.И. Повышение долговечности бетонов на органических вяжущих регулированием свойств миктоструктуры / В.И. Братчун // Вісник Харківського автомобільно-дорожнього університету. – Харків: ХНАДУ, 2000. – Вип. 12-13. – С. 141-144.

53. Калгин Ю.И. Прогнозирование работоспособности модифицированного асфальтобетона в дорожном покрытии / Ю.И. Калгин, А.С. Строкин, Е.Б. Тюков // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура. – 2014. – №2(34). – С. 83-92.

54. Dony A. Bitumes-polymers. Adaptors nos test au techniques d'aujourd'hui / A. Dony, C. Turmee // 5th Eurobitumes Congress. – Stockholm. – 1993. – V1A. – 167 pp. 67-70.

55. Chaber D. Rheologie des liants elastomers et resistance a orniage des enrobes / D. Chaber, J.-C. Vaniscote // Eurobitum Workshop 99. – Luxembourg, 1999. – p. 28.

56. Об особенностях формирования граничных слоев на поверхности раздела фаз «минеральный порошок (МП) – модифицированное органическое вяжущее» / В.И. Братчун, М.К. Пактер, В.Л. Беспалов и др. // Вісник Донбаської державної академії будівництва і архітектури. – Макіївка: ДонДАБА, 2003. – Вип. 1(38). – С. 3-8.

57. Шамуа Д. Европейские стандарты на битумы, модифицированные полимерами / Д. Шамуа // Автошляховик України. – 2004. – №2. – С. 34-36.

58. Стукалов А. А. Старение асфальтобетонных смесей : дис.. на к.т.н. : 05.23.05 / Александр Анатольевич Стукалов. – Макеевка, 2015. – 179с.

## ГЛАВА 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРВМІСНИХ В'ЯЖУЧИХ БІТУМНИХ МАТЕРІАЛІВ (ПВБМ) З НАФТОВОГО ШЛАМУ

*Дослідження хімічного складу КВФ отриманих при атмосферному тиску та під вакуумом.*

Якісний хімічний склад КВФ отриманої при атмосферному тиску (Проба №1) та під вакуумом (Проба №2) вивчався методом ІЧ спектроскопії, який полягав у визначенні характеристичних частот для кожної групи сполук. Відомо, що груповий хімічний склад бітумів впливає на їх фізико-механічні властивості [1], у зв'язку з чим, першим етапом у дослідженні було визначення елементного та групового складу КВФ – бази для виробництва ПВБМ, які були видалені з НШ (див. табл. 1-2)

Таблиця 1

Елементний склад КВФ

Найменування проби	Вміст, % мас.				
	С	Н	N	S	O
Проба №1	82,9	9,4	1,9	5,5	3,5
Проба №2	85,7	7,5	1,2	7,8	1,8

Очевидно, що з підвищенням глибини концентрування, у складі КВФ спостерігається збільшення вмісту С і S, з одночасним зменшенням вмісту Н, N та O. Це може свідчити про ущільнення структури КВФ, що буде виражено у збільшенні величини температури розм'якшення та зниження величини пенетрації. Так, із багаторічного практичного досвіду виробництва нафтових бітумів витікає, що вміст олив і смол впливає на пластичні властивості стандартних бітумів, зокрема на їх дуктильність та адгезійні властивості [2].



При концентруванні під вакуумом вміст олив і смол зменшується у порівнянні з концентруванням при атмосферному тиску. Це у свою чергу призведе до зниження величини дуктильності та погіршенню адгезійних властивостей КВФ. Але, при цьому, збільшується вміст асфальтенів, що буде впливати на підвищення величини температури розм'яккання та зниження пенетрації КВФ, отриманої під вакуумом.

Для підтвердження викладеного вище матеріалу, наведемо порівняння фізико-механічних властивостей КВФ, отриманих різними способами та стандартного бітуму марки БНД- 90/130 (див. табл. 2).

Таблиця 2

Показники якості отриманих КВФ та стандартного бітуму

№	Найменування показника	КВФ	КВФ	БНД
		№1	№2	90/130
1.	Пенетрація, мм <sup>-1</sup> при 25 °С	201	147	91-130
2.	Температура розм'яккання за К і Ш, °С	37	41	43-49
3.	Дуктильність, м×10 <sup>-2</sup> при 25 °С	95	78	65
4.	Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	234	258	230
5.	Температура крижкості, °С	-21	-17	-15
6.	Зміна маси після прогріву, %,	1,21	1,05	1,0
7.	Адгезійні властивості, «активне» зчеплення з мармуром та піском за контрольним зразком №1	Витримує		

Зрозуміло, що одержані КВФ за температурою розм'яккання, пенетрацією, зміні маси після прогріву не відповідають вимогам до дорожнього бітуму БНД - 90/130 за ДСТУ 4044-2001. Але ці показники будуть поліпшуватися при додаванні полімерних добавок у КВФ та поступовому перетворенні КВФ у ПВБМ.

Другий етап досліджень включав у себе зняття ІЧ спектрів за допомогою Фур'є-ІЧ спектрометра Nicolet 380 Thermo Electron Corporation, США із діапазоном сканування  $4000\text{-}650\text{ см}^{-1}$  (див. рис. 1-2).

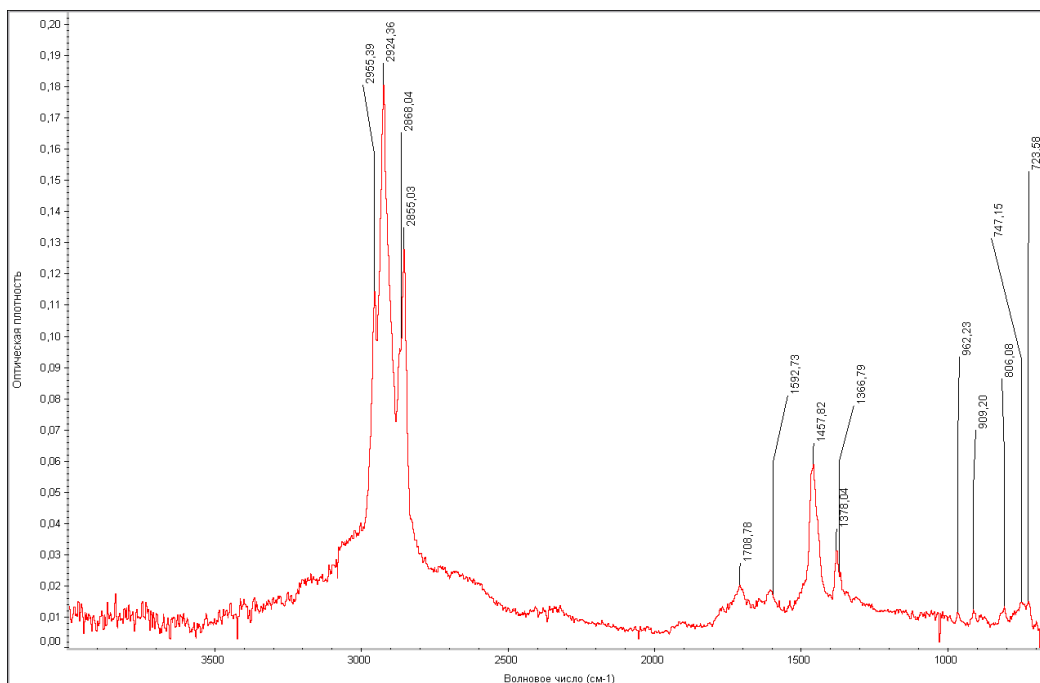


Рис. 1. ІЧ-спектр КВФ отриманої при атмосферному тиску

У досліджуваних пробах (Проба№1/Проба№2) в наведених ІЧ спектрограмах (див. рис. 1-2.) у області високих частот  $3200\text{-}2600\text{ см}^{-1}$  спостерігаються сильні полоси поглинання при  $2924,36(2921,99)\text{ см}^{-1}$  та  $2855,03(2852,64)\text{ см}^{-1}$ , що характеризують валентні коливання метильних і метиленових групи СН.

Наявність інтенсивних полос поглинання при  $1457,82(1461,65)\text{ см}^{-1}$  та  $1378,04(1376,77)\text{ см}^{-1}$  характеризують валентні коливання зв'язку С-С метильних груп  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ , що вказують на наявність алкільних замісників при їх незначній довженні [3].

Також у фракції концентрованої під атмосферним тиском, спостерігається наявність конденсованих ароматичних сполук, які здатні до

міжмолекулярної взаємодії [3] та, як наслідок, будуть сприяти підвищенню міцності і самого ПВБМ, і асфальтобетонної суміші.

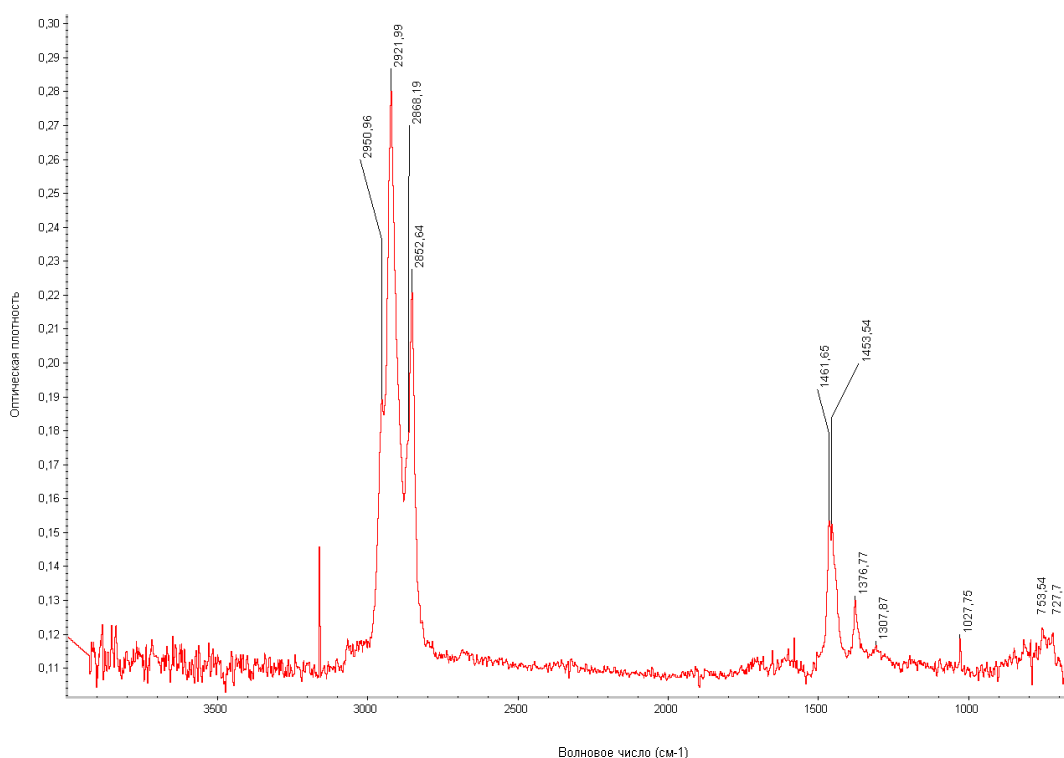


Рис. 2. ІЧ-спектр КВФ отриманої під вакуумом

Полоси поглинання при  $806,08 \text{ cm}^{-1}$  та  $747,15 \text{ cm}^{-1}$  у Пробі №1, пов'язані з деформаційними коливаннями СН ароматичних кілець, а інтенсивна полоса поглинання при  $729,58 \text{ cm}^{-1}$ , характеризує число мітєленових груп ( $\text{CH}_2$ ) у парафінах. Полоса поглинання при  $1720,11 \text{ cm}^{-1}$  може свідчати, що у Пробі №1 присутні карбонільні та карбоксильні групи, що мають високу реакційну здатність. Вони, зазвичай, утворюються в наслідок реакцій ненасичених вуглеводнів, що утворилися під час термічної деструкції [4] з киснем повітря, утворюються карбоксильні та карбонільні групи, які характеризують міцність та адгезійні властивості товарного ПВБМ.

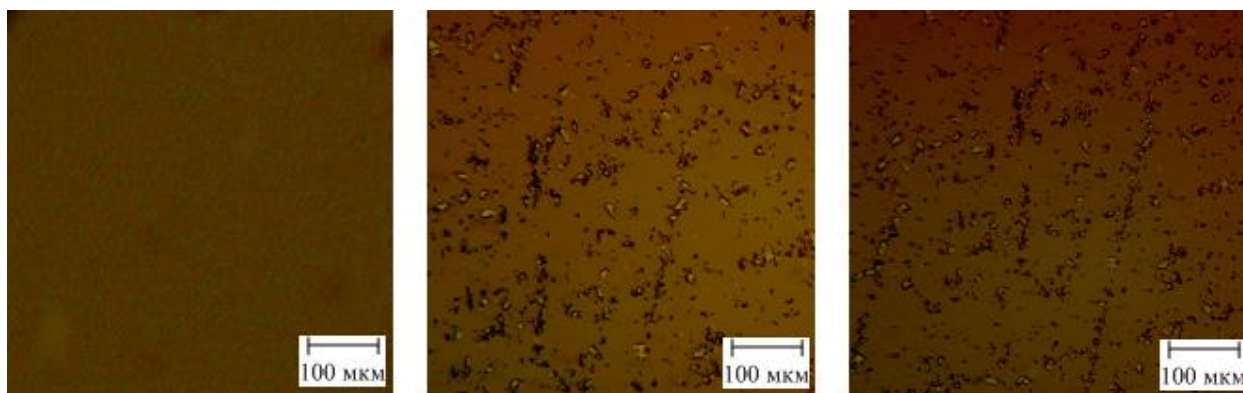
Таким чином, концентрування вуглеводневої фракції і під вакуумом і при атмосферному тиску, має ряд позитивних і негативних моментів (економічного та технологічного характеру), співвідношення яких разом з

попитом на продукт з конкретним рівнем функціональних властивостей, і будуть визначати вибір того чи іншого методу концентрування.

### *Мікроскопічне дослідження структури ПВБМ.*

Дослідження структури ПВБМ проводилося з метою вирішення ряду питань про те, як впливають вибрані полімерні добавки на структуру бітумів, які полімери є найбільш ефективними.

В процесі компаундування КВФ з полімерними добавками зміна фізико-механічних властивостей ПВБМ визначається зміною його макроструктури. При цьому найбільш достовірним є метод, що дозволяє спостерігати розподіл полімеру в бітумі – це оптична мікроскопія. На рис. 3 наведено знімки мікроструктури ПВБМ при збільшенні у 400 разів та температурі дослідження, що перевищувала на 10°C температуру його розм'якшення по «кільцю і кулі».



а) б) в)  
Рис. 3. Знімки мікроструктури ПВБМ: а) КВФ; б) КВФ +5% ПП;  
в) КВФ +5% ППСГ

Проведене мікроскопічне дослідження, що середній розмір частинок полімерних добавок в ПВБМ становить від 20 мкм до 40 мкм для ПП (див. рис. 3., б) та від 10 мкм до 20 мкм для ППСГ (див. рис. 3, в). Крім цього, при однаковій концентрації полімерної добавки, частинки ППСГ більш

рівномірно розподілені за об'ємом ПВБМ ніж частинки ПП, що пов'язано з властивостями полімерів, зокрема їх стійкості до термомеханічної деструкції.

Навкруги частинок полімерної добавки (світлі ділянки на знімках 3, б та 3, в) утворюється шар (темний ореол навколо світлих ділянок на знімках 3, б та 3, в) асфальтенових речовин КВФ, що свідчить про виникнення між ними взаємодії.

### ***Вплив концентрації полімерної добавки на фізико-механічні показники КВФ.***

Відомо, що виробництво і подальше практичне застосування ПВБМ передбачає встановлення впливу концентрації полімерної добавки на змінення основних ПЯ, проб представлених у табл. 3.

Таблиця 3

Склад досліджуваних проб

Найменування проби	Найменування зразка	Вміст компонентів, % мас.	
		База	Полімерна добавка
№1	1	97 % КВФ №1	3 % ПП
	2	95 % КВФ №1	5 % ПП
	3	93 % КВФ №1	7 % ПП
	4	90 % КВФ №1	10 % ПП
№2	5	97 % КВФ №1	3 % ППСГ
	6	95 % КВФ №1	5 % ППСГ
	7	93 % КВФ №1	7 % ППСГ
	8	90 % КВФ №1	10 % ППСГ
№3	9	97 % КВФ №2	3 % ПП
	10	95 % КВФ №2	5 % ПП
	11	93 % КВФ №2	7 % ПП
	12	90 % КВФ №2	10 % ПП

Продовження табл. 3

№4	13	97 % КВФ №2	3 % ППСГ
	14	95 % КВФ №2	5 % ППСГ
	15	93 % КВФ №2	7 % ППСГ
	16	90 % КВФ №2	10 % ППСГ

Для встановлення цього впливу, були проведені лабораторні дослідження, які включали у себе визначення стандартизованих ПЯ у відповідності до [5] в залежності від концентрації полімерної добавки у діапазоні значень від 3,0 до 10 % мас. (див. рис. 4 - 10).

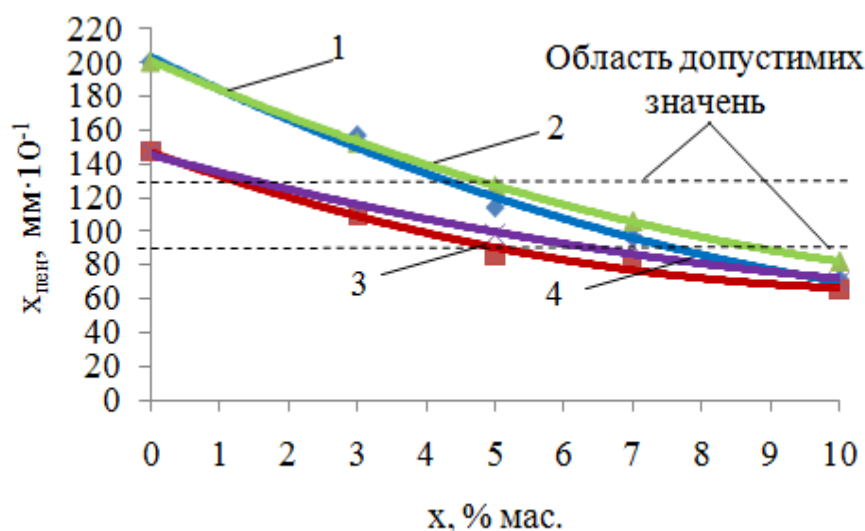


Рис. 4. Залежність  $x_{пен}$  від  $x$ : 1 – проба №1; 2 – проба №2;  
3 – проба №3; 4 – проба №4

Зі збільшенням концентрації полімерної добавки спостерігається суттєве зниження величини  $x_{пен}$  ПВБМ, що свідчить про ущільнення структури.

У відповідності до ДСТУ 4044-01 «Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические условия» раціональні значення  $x_{пен}$  при 25 °С для БНД-90/130 допустимі значення  $x_{пен}$  для знаходяться у діапазоні 91-130 мм×10<sup>-1</sup>. Тоді керуючись цими значеннями відмітимо, що для проби №1, діапазон

раціональних значень  $x$ , знаходиться у межах 4,2-7,5 % мас.; для проби №2 у межах 4,8-8,5 % мас.

Дещо менші значення величини  $x$ , спостерігаються для проб підготовлених під вакуумом, які мають більш щільну структуру ніж проби підготовлені при атмосферному тиску.

Так, для проба №3 цей діапазон знаходиться у межах 1,2-5,0 % мас.; для проба №4 - 1,85-6,3 % мас.

Як показано на рис 4. збільшенням концентрації полімерної добавки у складі ПВВМ, відбувається збільшення величини його  $t_{роз}$ . Причому, до 5 % мас. це змінення повільне, а при концентрації понад 5 % мас. більш стрімке.

Враховуючи, що для марки БНД-90/130 допустимі значення  $t_{роз}$  знаходяться у діапазоні 43-49 °С, визначимо для проби №1, діапазон раціональних значень  $x$ , який знаходиться у межах 1,15-1,85 % мас.; для проби №2 – 1,55-2,3 % мас.

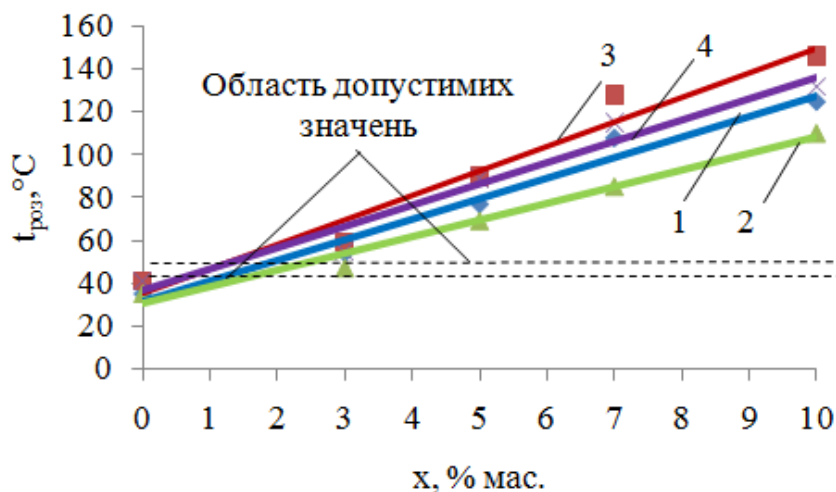


Рис. 5. Залежність  $t_{роз}$  від  $x$ : 1 – проба №1; 2 – проба №2;  
3 – проба №3; 4 – проба №4

Дещо менші значення величини  $x$ , спостерігаються для проб підготовлених під вакуумом: для проби №3 та №4 цей діапазон знаходиться у межах 0,9-1,25 % мас.

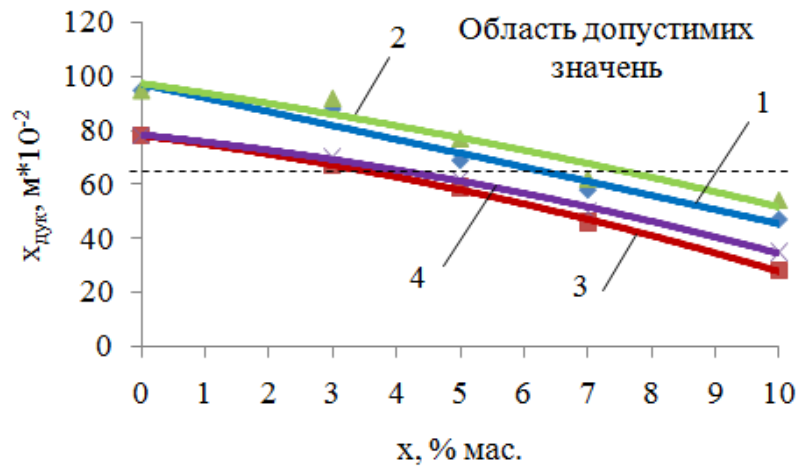


Рис. 6. Залежність  $x_{\text{дук}}$  від  $x$ : 1 – проба №1; 2 – проба №2;  
3 – проба №3; 4 – проба №4

Розглядаючи  $x_{\text{дук}}$  відмітимо, що зі збільшенням концентрації полімерної добавки, дуктильність ПВБМ суттєво знижується. Це зумовлено, насамперед, поглинанням полімерною добавкою молекул оливи (відбувається набухання полімеру), і як наслідок, спостерігається втрата еластичності ПВБМ.

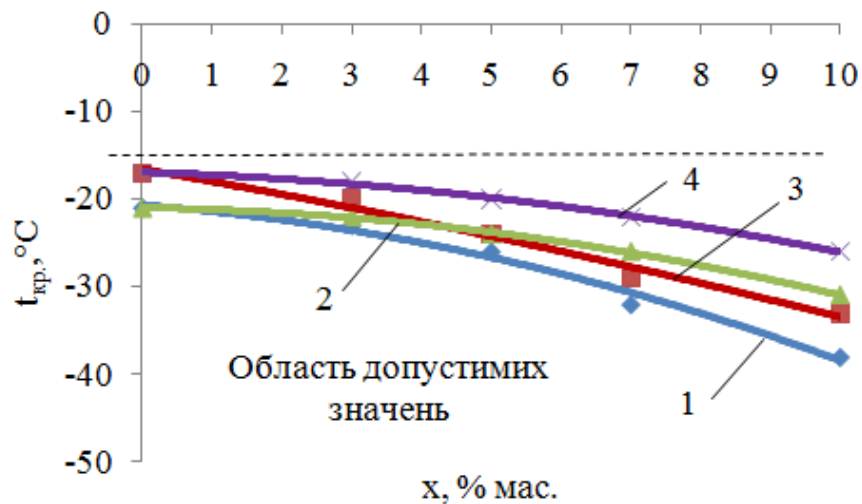


Рис. 7. Залежність  $t_{\text{кр}}$  від  $x$ : 1 – проба №1; 2 – проба №2;  
3 – проба №3; 4 – проба №4

Так, що для марки БНД-90/130 допустиме значення  $x_{\text{дук}}$  при 25 °C знаходяться на рівні  $65 \text{ м} \times 10^{-2}$ . Діапазон раціональних концентрацій



полімерної добавки для проби №1, перевищує 6,0 % мас.; для проби №2 – 7,5 % мас. Дещо менші значення величини  $x$ , спостерігаються для проб підготовлених під вакуумом: для проби №3 цей діапазон знаходиться вище 3,8 % мас.; для проби №4– 4,2 % мас.

Очевидно, що збільшення концентрації полімерної добавки у складі ПВБМ позитивно впливає на його низькотемпературні властивості, зокрема показник температури крижкості -  $t_{кр}$ . Дослідження показали, що незалежно від методу концентрування вуглеводневої фракції та типу полімерної добавки усі досліджувані проби перевищують допустиме значення  $t_{кр}$ , що для бітуму БНД-90/130 знаходиться на рівні – 15 °С.

Але більш низьким значенням  $t_{кр}$  володіють ті проби ПВБМ, які були отримані на базі фракцій, що концентрувалися при атмосферному тиску: проби №1 та проба №2. Це пов'язано з більшим вмістом олів у їх складі, у порівнянні з пробами №3 та №4.

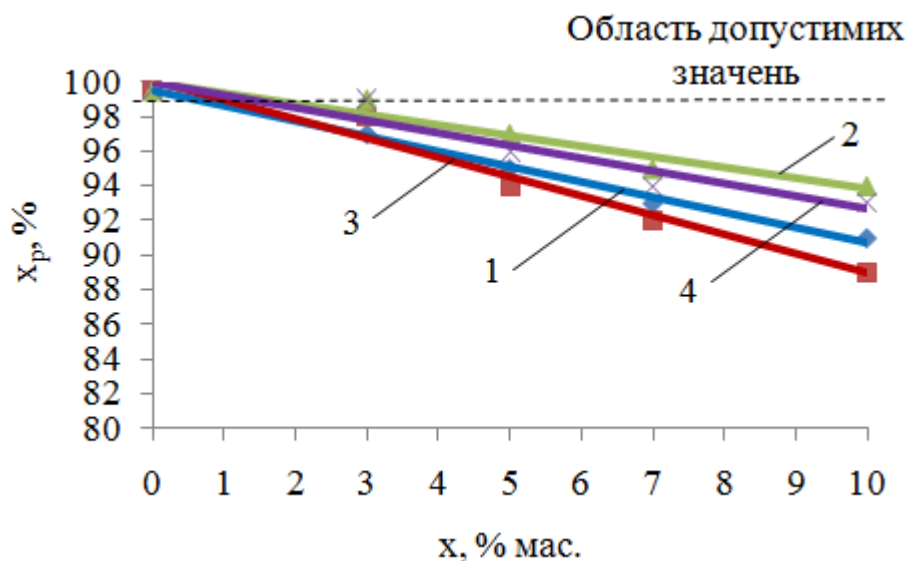


Рис. 8. Залежність  $x_p$  від  $x$ : 1 – проба №1; 2 – проба №2;  
3 – проба №3; 4 – проба №4

Розглядаючи залежність, що наведено на рис. 8, слід зауважити, що збільшення величини  $x$  полімерної добавки, призводить до погіршення розчинності ПВБМ у органічних розчинниках. Це пов'язано, насамперед, з стійкістю полімерів до різних агресивних середовищ і дії розчинників.

Область допустимих значень за показником розчинності ( $x_p$ , %) для бітуму БНД-90/130 повинне перевищувати 99,0 %. Тому, діапазон раціональних значень величини  $x$  полімерної добавки, в залежності від хімічного складу базової фракції та типу полімерної добавки знаходиться у досить вузьких межах: від 0,5 до 1,8 % мас.

Також слід відмітити, що проба №1 та проба №2 дещо більше розчиняються у органічному розчиннику (толуолі) ніж відповідні до них проби №2 та №4. Це пов'язано з особливостями полімерної добавки та ступеням її чистоти.

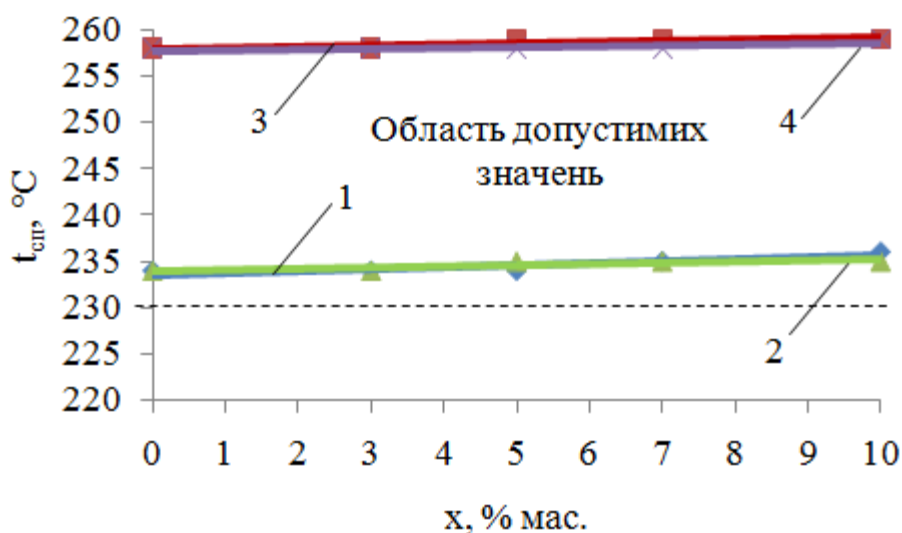


Рис. 9. Залежність  $t_{сп.}$  від  $x$ : 1 – проба №1; 2 – проба №2;  
3 – проба №3; 4 – проба №4

За величиною  $t_{сп.}$  досліджувані проби перевищують допустиме значення, що встановлено для БНД - 90/130 на рівні 230 °C. Це пов'язано, насамперед з методикою підготовки КВФ, зокрема глибиною видалення ВФ, які мають температуру кипіння до 360 °C. При концентруванні під вакуумом величина  $t_{сп.}$  дещо більша ніж при концентруванні при атмосферному тиску.

Полімерна добавка дещо підвищує величину  $t_{сп.}$  (у середньому при  $X=10$  % мас.,  $\Delta t_{сп.}=2$  °C) завдяки своїй здатності поглинати легкі оливні

фракції, які характеризуються найнижчою величиною  $t_{сп.}$ , серед усіх компонентів, що входять до складу бітуму.

Зменшення величини  $\Delta m$  досліджуваних проб пов'язано, як з наявністю легкокиплячих фракцій, що збереглися у КВФ, так і від температури при якій були отримані досліджувані проби. Також дуже суттєвим є такий технологічний параметр, як час впродовж якого здійснюється диспергування полімерної добавки. Так, найменші значення величини  $\Delta m$  спостерігаються у проб в яких, величина  $x$  перевищує 5 % мас.

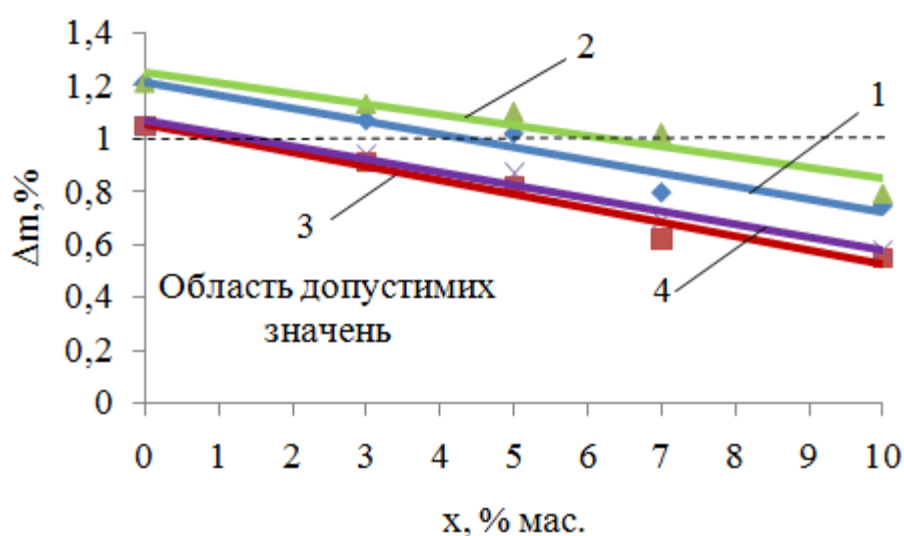


Рис. 10. Залежність  $\Delta m$  від  $x$ : 1 – проба №1; 2 – проба №2;  
3 – проба №3; 4 – проба №4

При отриманні таких проб, необхідно витратити більше часу на рівномірне диспергування полімерної добавки за об'ємом ПВБМ. При цьому, весь цей час, проба витримується при температурі вищою, ніж температура плавлення полімерної добавки, що у остаточному підсумку впливає на зменшення величини  $\Delta m$ , в наслідок втрати легкокиплячих фракцій.

Також проби, в яких КВФ була отримана під вакуумом, досягають величини  $\Delta m$ , рівної 1,0 % при  $x=1,0-1,5$  % мас.. Проби, отримані концентруванням при атмосферному тиску, в залежності від типу полімеру, досягають величини  $\Delta m$ , рівної 1,0 % при  $x=4,5-6,5$  % мас.

Очевидно, що величина  $x$  по різному впливає на числові значення основних ПЯ ПВБМ і для встановлення цього впливу виникає необхідність дослідити характер зміни одних ПЯ від інших у певному діапазоні величин  $x$  (див. рис. 11-31).

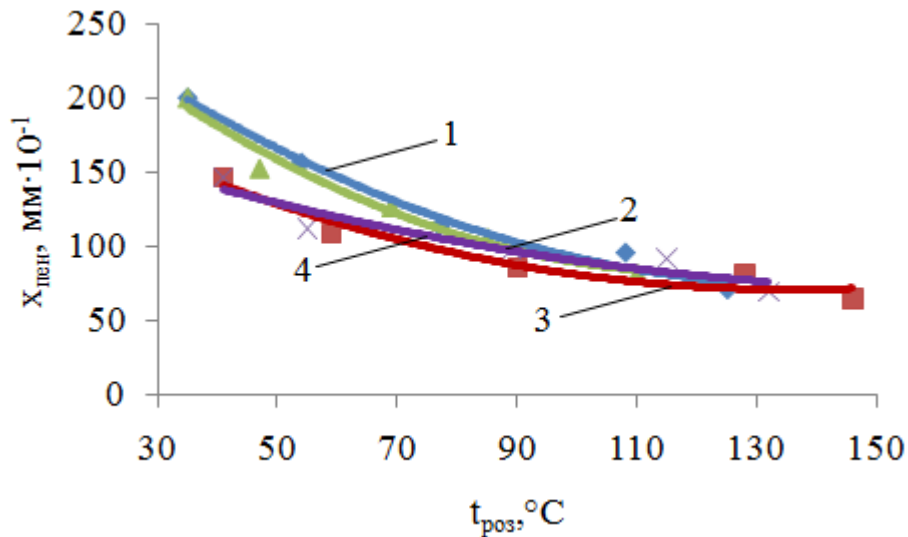


Рис. 11. Залежність  $X_{пен}$  від  $t_{роз}$ : 1 – проба №1; 2 – проба №2;  
3 – проба №3; 4 – проба №4

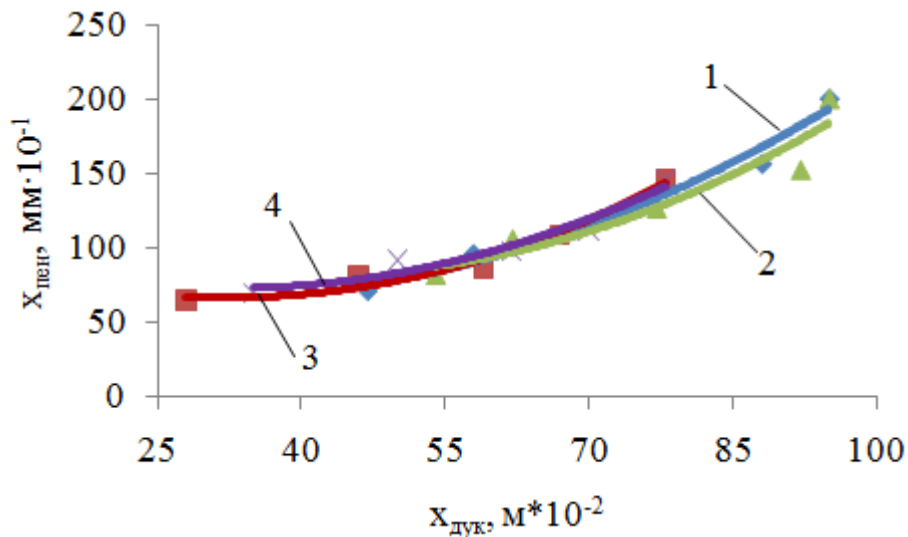


Рис. 12. Залежність  $X_{пен}$  від  $X_{дук}$ : 1 – проба №1; 2 – проба №2;  
3 – проба №3; 4 – проба №4

Коефіцієнт достовірності апроксимації  $R^2$  практично для усіх наведених залежностей, займає досить високі значення (0,90-0,99), що

свідчить про суттєвий вплив величини  $x$  на всі ПЯ. Винятком є залежності, що пов'язують  $t_{сп}$  з іншими ПЯ.

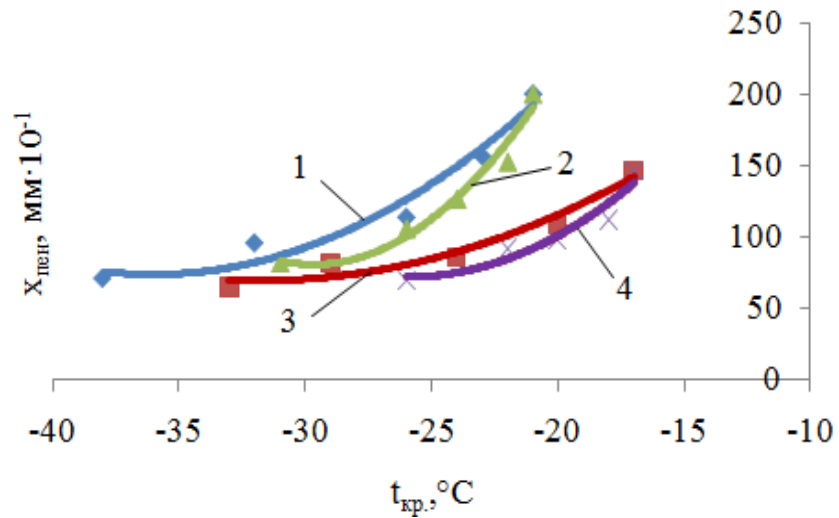


Рис. 13. Залежність  $X_{пен}$  від  $t_{кр}$ : 1 – проба №1; 2 – проба №2; 3 – проба №3; 4 – проба №4

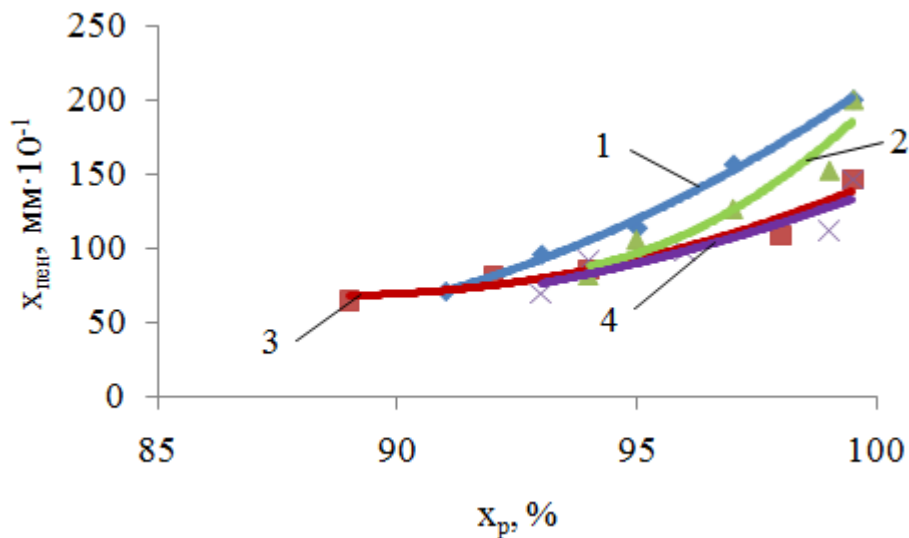


Рис. 14. Залежність  $X_{пен}$  від  $x_p$ : 1 – проба №1; 2 – проба №2; 3 – проба №3; 4 – проба №4

Для них  $R^2$  коливається у діапазоні 0,40-0,75, що пояснюється незначним впливом полімерної добавки на температуру спалаху ПВБМ. Про це також свідчить те, що найвищі значення середньої похибки достовірності апроксимації  $\bar{A}$  (12,12-33,96 %).

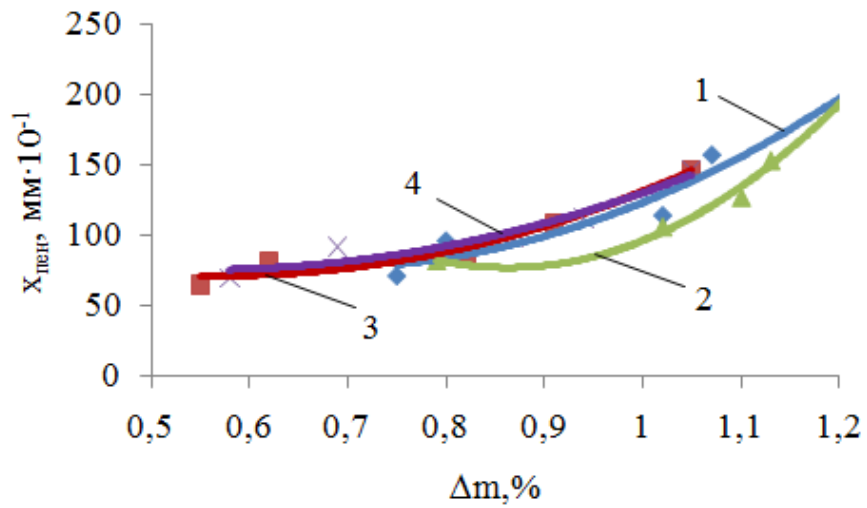


Рис. 15. Залежність  $x_{пен}$  від  $\Delta m$ : 1 – проба №1; 2 – проба №2; 3 – проба №3; 4 – проба №4

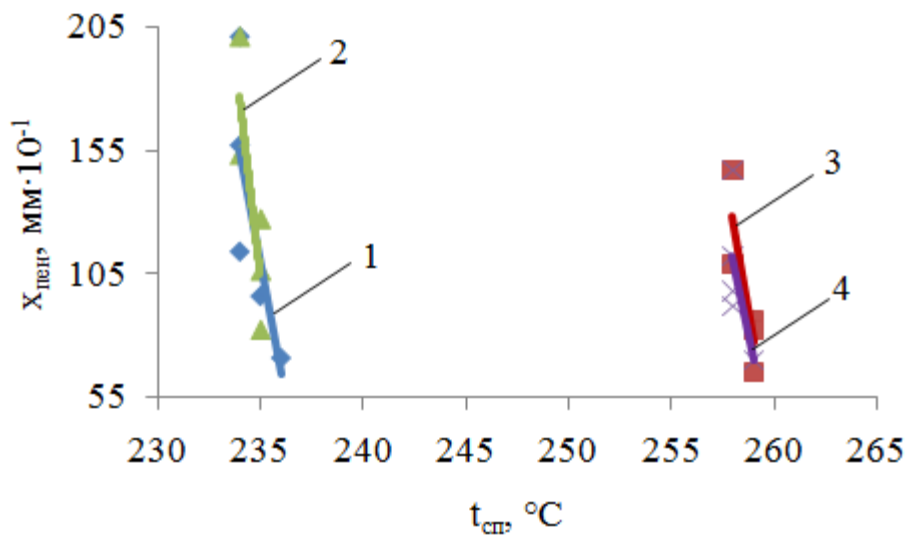


Рис. 16. Залежність  $x_{пен}$  від  $t_{сп}$ : 1 – проба №1; 2 – проба №2; 3 – проба №3; 4 – проба №4

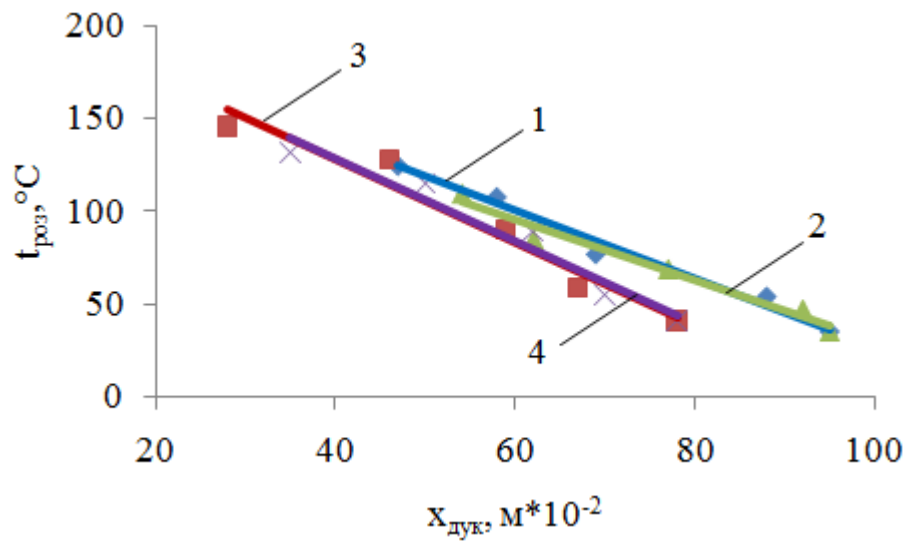


Рис. 17. Залежність  $t_{роз}$  від  $x_{дук}$ : 1 – проба №1; 2 – проба №2; 3 – проба №3; 4 – проба №4

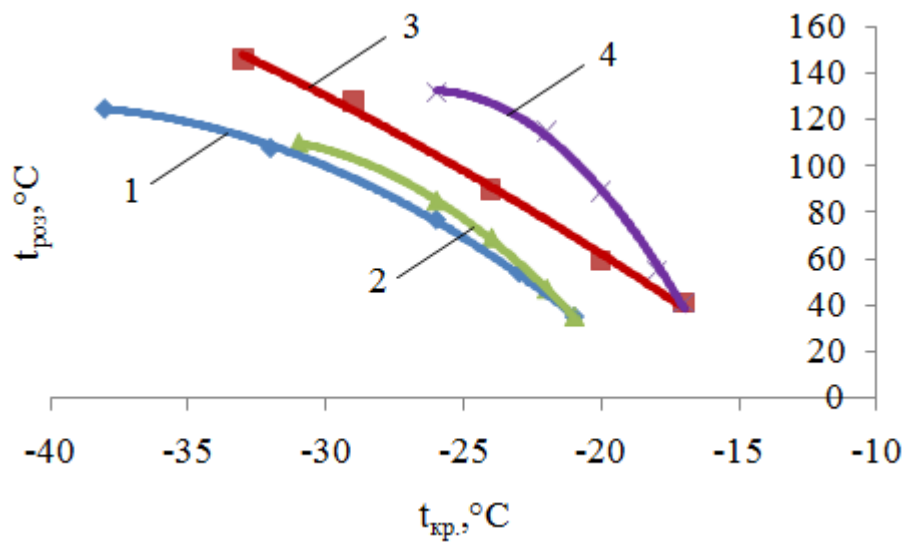


Рис. 18. Залежність  $t_{роз.}$  від  $t_{кр.}$ : 1 – проба №1; 2 – проба №2; 3 – проба №3; 4 – проба №4

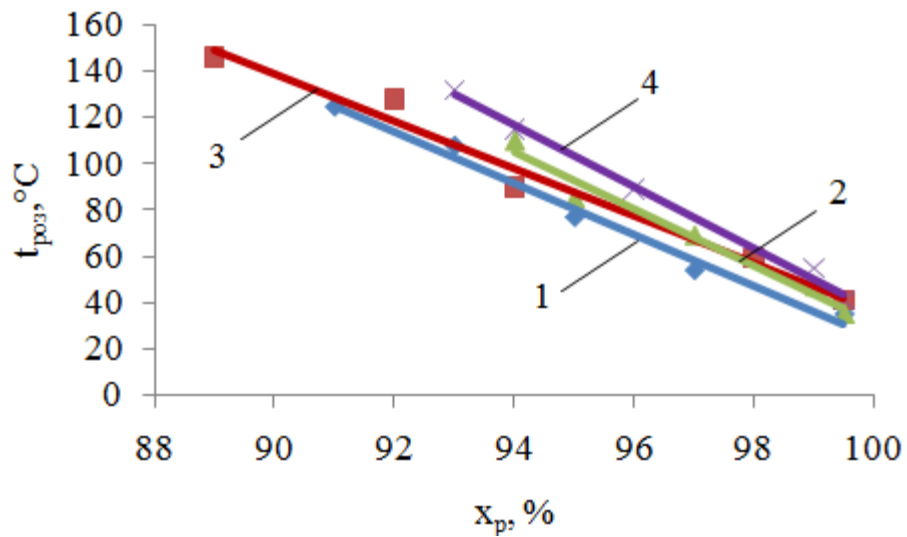


Рис. 19. Залежність  $t_{роз.}$  від  $x_p$ : 1 – проба №1; 2 – проба №2; 3 – проба №3; 4 – проба №4

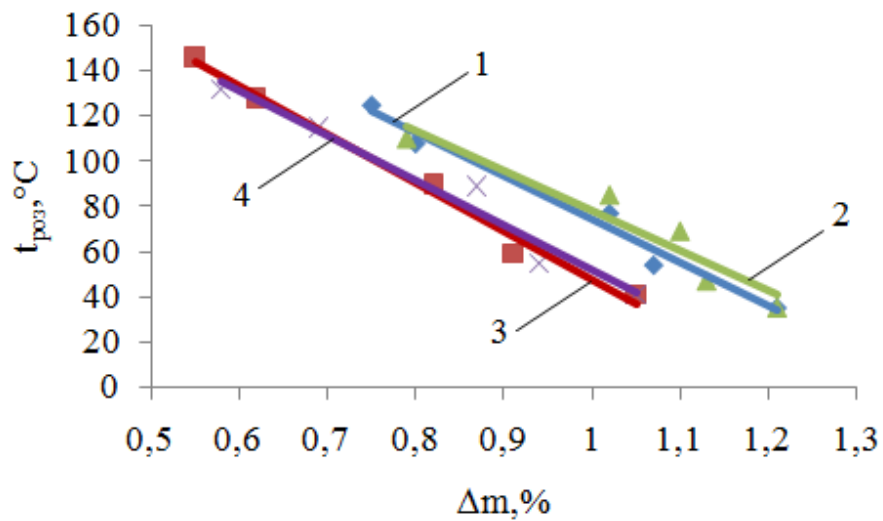


Рис. 20. Залежність  $t_{роз.}$  від  $\Delta m$ : 1 – проба №1; 2 – проба №2; 3 – проба №3; 4 – проба №4

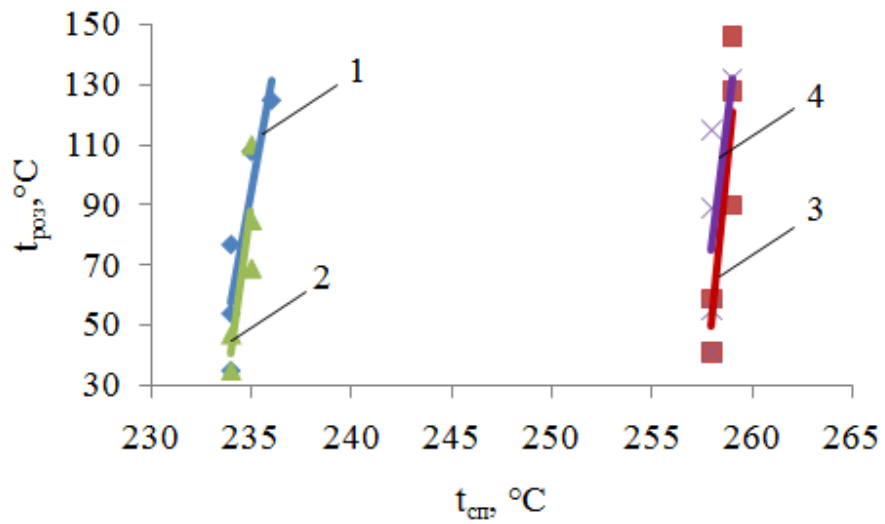


Рис. 21. Залежність  $t_{роз}$  від  $t_{сп}$ : 1 – проба №1; 2 – проба №2; 3 – проба №3; 4 – проба №4

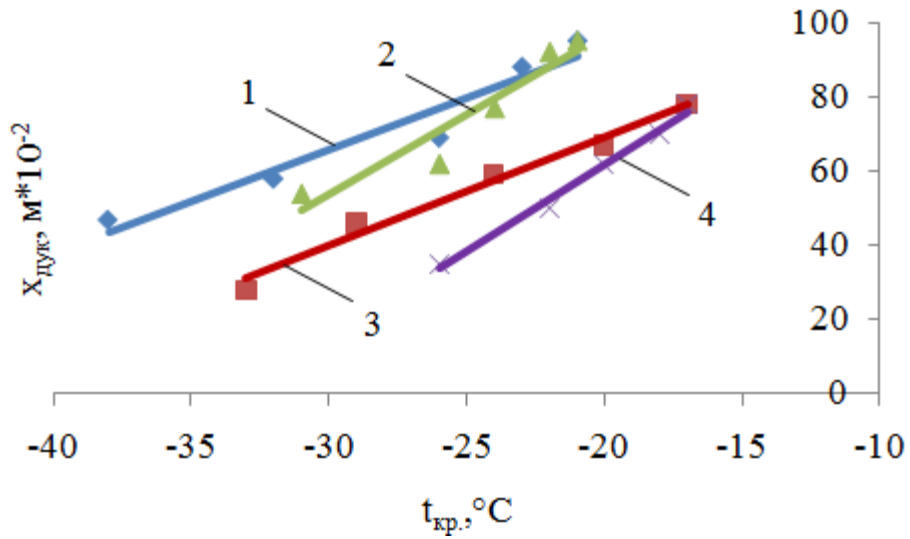


Рис. 22. Залежність  $X_{дук}$  від  $t_{кр}$ : 1 – проба №1; 2 – проба №2; 3 – проба №3; 4 – проба №4

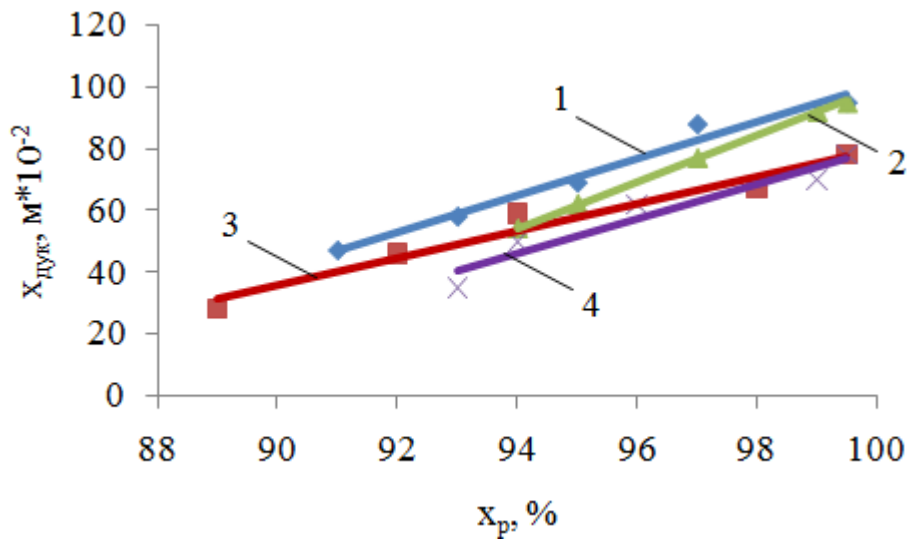


Рис. 23. Залежність  $X_{дук}$  від  $X_p$ : 1 – проба №1; 2 – проба №2; 3 – проба №3; 4 – проба №4



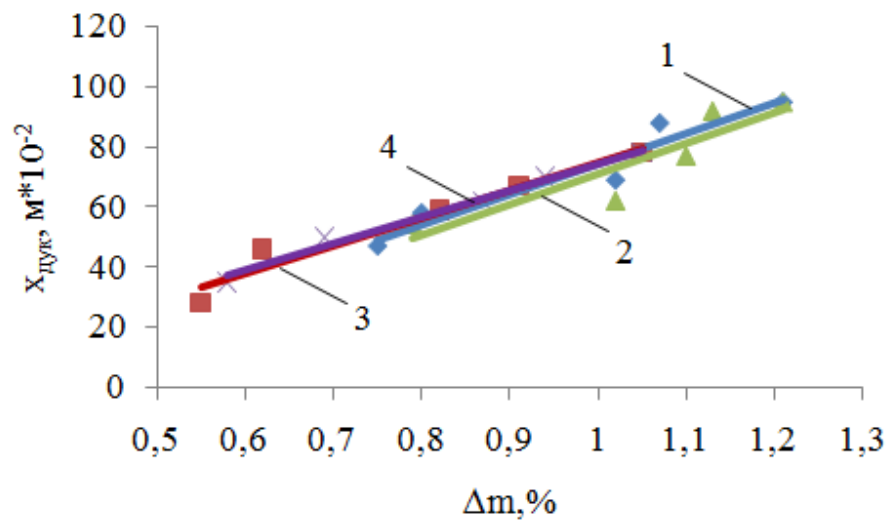


Рис. 24. Залежність  $x_{дук}$  від  $\Delta m$ : 1 – проба №1; 2 – проба №2; 3 – проба №3; 4 – проба №4

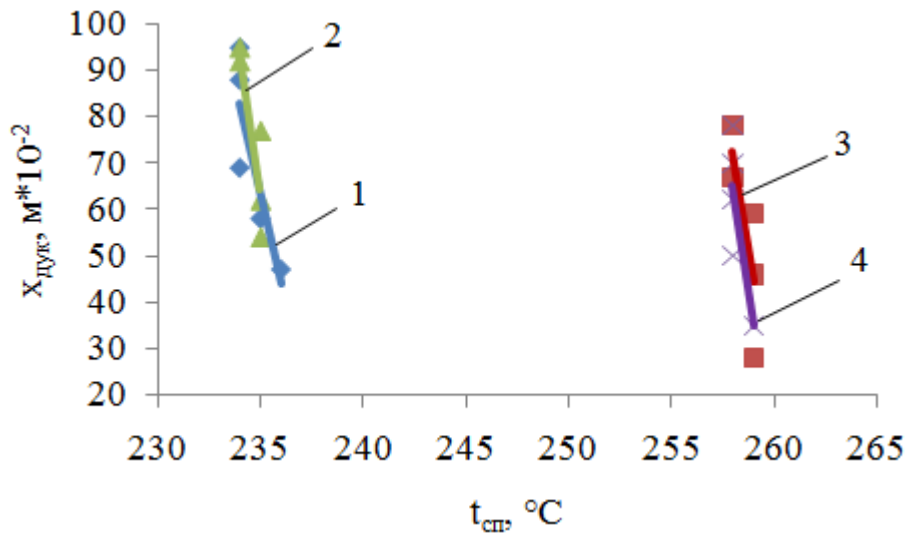


Рис. 25. Залежність  $x_{дук}$  від  $t_{сп}$ : 1 – проба №1; 2 – проба №2; 3 – проба №3; 4 – проба №4

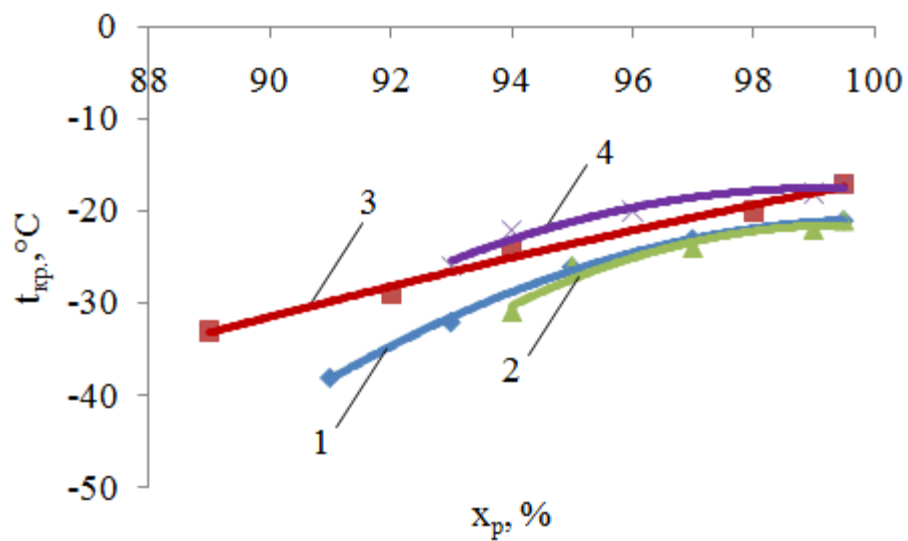


Рис. 26. Залежність  $t_{кр}$  від  $x_p$ : 1 – проба №1; 2 – проба №2; 3 – проба №3; 4 – проба №4

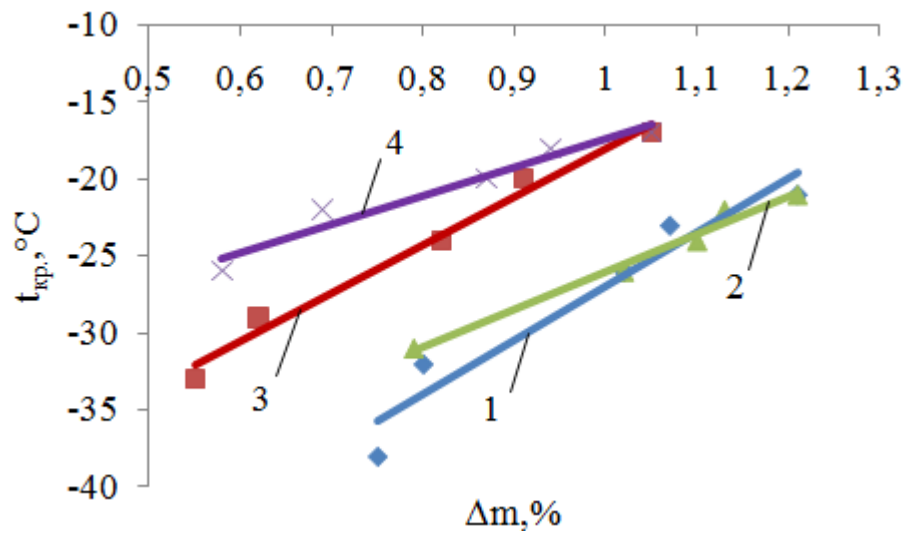


Рис. 27. Залежність  $t_{кр}$  від  $\Delta m$ : 1 – проба №1; 2 – проба №2; 3 – проба №3; 4 – проба №4

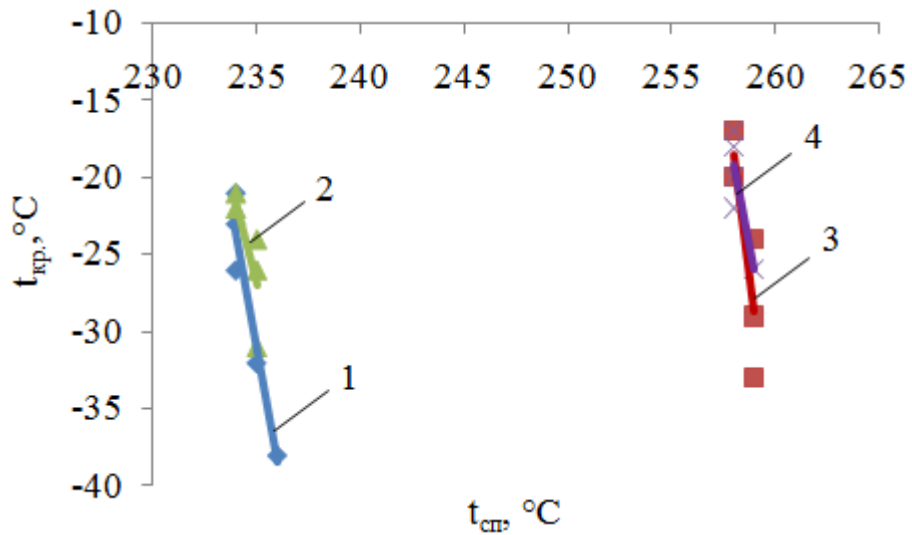


Рис. 28. Залежність  $t_{кр}$  від  $t_{сп}$ : 1 – проба №1; 2 – проба №2; 3 – проба №3; 4 – проба №4

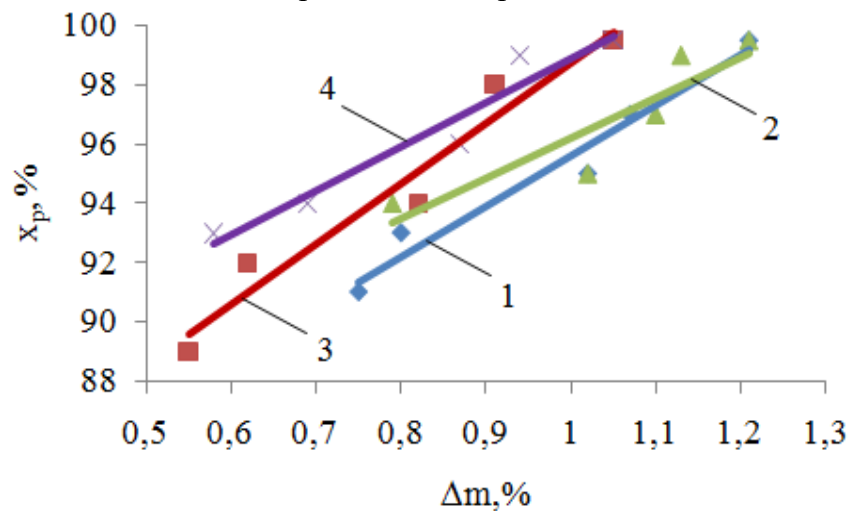


Рис. 29. Залежність  $x_p$  від  $\Delta m$ : 1 – проба №1; 2 – проба №2; 3 – проба №3; 4 – проба №4

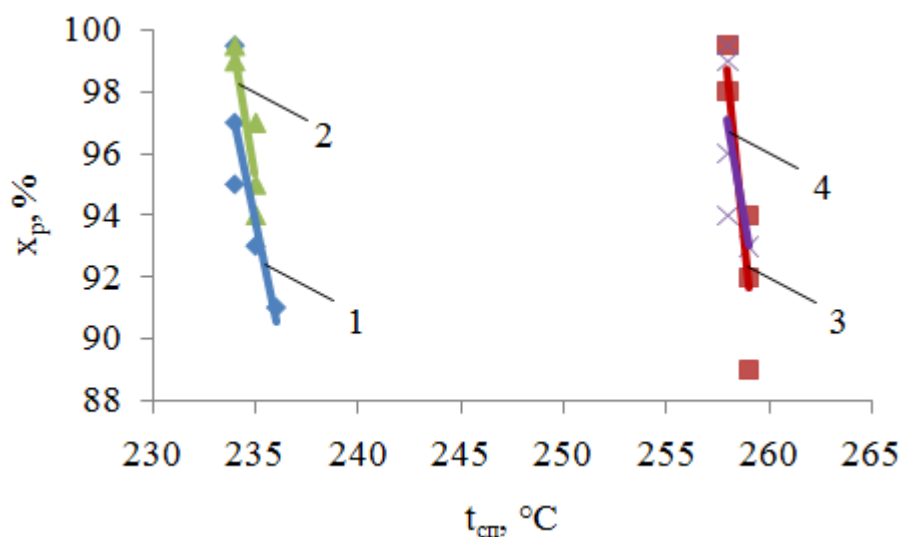


Рис. 30. Залежність  $x_p$  від  $t_{сп}$ : 1 – проба №1; 2 – проба №2;  
3 – проба №3; 4 – проба №4

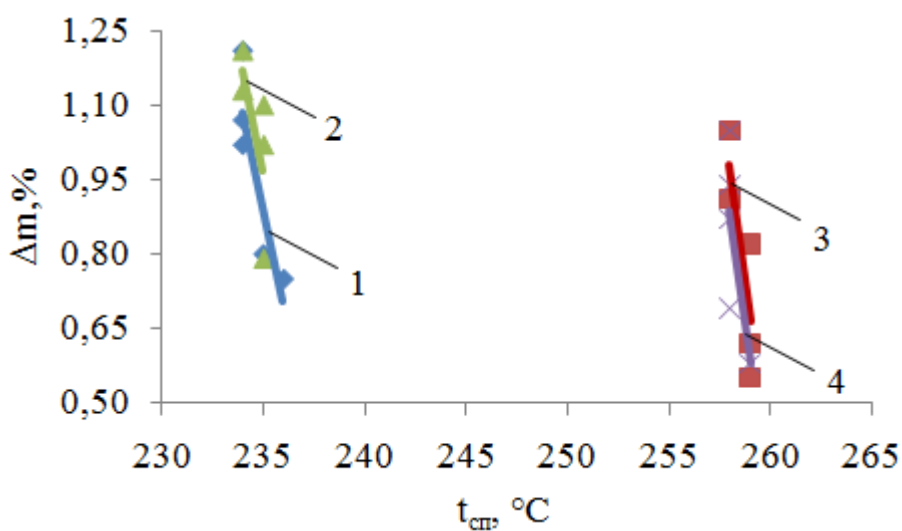


Рис. 31. Залежність  $\Delta m$  від  $t_{сп}$ : 1 – проба №1; 2 – проба №2;  
3 – проба №3; 4 – проба №4

Як, відомо, показник  $t_{сп}$  суттєвим образом залежить від наявності легкокиплячих вуглеводневих фракцій у КВФ [6] – основи для отримання ПВБМ. Тобто, величина  $t_{сп}$  буде визначатися методом та кінцевою температурою (глибиною) концентрування сировини, а не концентрацією полімерної добавки  $x$ , що і підтверджується результатами проведених досліджень.

Підсумовуючи отриману інформацію слід зазначити, що полімерна добавка у складі ПВБМ по-різному змінює його ПЯ а власне діапазон

раціональних значень величини  $x$  для кожного ПЯ, можна представити у вигляді

$$\Delta x = |x_1 - x_2| \quad (1)$$

де  $x_1$  – концентрація, що відповідає мінімально-допустимому значенню ПЯ, % мас.;  $x_2$  – концентрація, що відповідає максимально-допустимому значенню ПЯ, % мас.

Такі ПЯ, як  $\Delta m$ ,  $x_{пен}$  та  $x_{дук}$  ПВБМ характеризуються більш високими значеннями  $\Delta x$ , ніж  $x_p$  та  $t_{роз}$ , а такі показники, як  $t_{сп}$  та  $t_{кр}$  обмежені тільки мінімально-допустимими значеннями, тобто для них справедливе

$$\Delta x \geq |x_1| \quad (2)$$

Величина  $\Delta x$ , що знаходиться в області допустимих значень для одних ПЯ, може перевищувати цю область для інших ПЯ, що і проілюстровано на рис. 32.

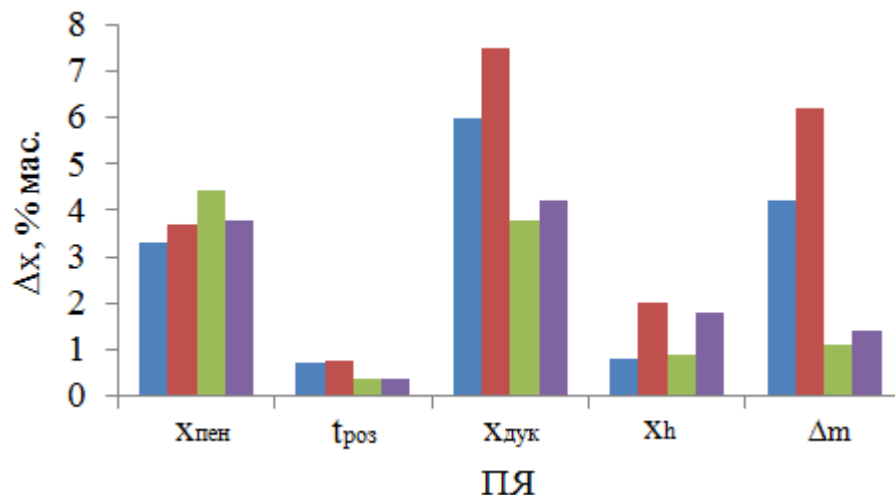


Рис. 32. Діапазон  $x$  для ПЯ ПВБМ: ■ – проба №1; ■ – проба №2; ■ – проба №3; ■ – проба №4

У зв'язку з тим, що гіпотеза про більш високий рівень функціональних властивостей ПВБМ ніж у класичних нафтових бітумів, повністю підтвердилася то існуюча нормативно-технічна документація, а саме ДСТУ 4044-2001, не підходить для нових матеріалів, якими є ПВБМ. Тому, для промислового випуску та подальшого застосування ПВБМ у будівельній галузі, необхідно розробляти і нову нормативно-технічну документацію (ДСТУ або ТУ), у якій допустимі числові значення, існуючих ПЯ повинні бути скореговані у відповідності до функціональних властивостей ПВБМ.

### ***Адгезійні властивості ПВБМ.***

Відомо, що основними властивостями бітуму, які обумовлюють його взаємодію з різними мінеральними компонентами (пісок, мармур, щебінь) і від яких залежить міцність і надійна експлуатація конструкцій, де він використовується, є адгезійні властивості. Зниження надійної експлуатації конструкцій головним чином обумовлено за рахунок недостатньої адгезії, і зумовлено слабкою міжмолекулярною взаємодією між бітумом і мінеральним компонентом. Отже, для практичного застосування ПВБМ, у першу чергу, необхідно визначити його адгезійні властивості та зміну цих властивостей від концентрації полімерної добавки. Далі оцінку адгезійних властивостей будемо здійснювати або по силі гравітації, яка викликає відрив двох поверхонь мінеральних матеріалів (наприклад, мармур) з'єднаних ПВБМ друг від друга або по втраті цілостності покриття ПВБМ, нанесеного на мінеральний матеріал (щебінь, мармур). Причому цілостність покриття будемо досліджувати як після впливу киплячої води, так і після впливу центробіжної сили.

Для визначення адгезійних властивостей ПВБМ у лабораторних умовах, використовувались зразки з певним співвідношенням основних компонентів, що наведені у табл. 3.

Для отриманих зразків були досліджені їх адгезійні властивості у полі дії сил гравітації. Результати цього дослідження, наведено у табл. 4.

Таблиця 4

Результати визначення адгезійних властивостей ПВБМ з використанням сили гравітації

Найменування зразка	Маса (пластини + навантаження), г	Сила гравітації (відриву) F, Н/см <sup>2</sup>
Зразок №1	11,5+240	2,47
<b>Зразок №2</b>	<b>11,5+282</b>	<b>2,88</b>
Зразок №3	11,5+272	2,78
Зразок №4	11,5+260	2,66
Зразок №5	11,5+150	1,58
Зразок №6	11,5+285	2,90
<b>Зразок №7</b>	<b>11,5+325</b>	<b>3,30</b>
Зразок №8	11,5+310	3,15
Зразок №9	11,5+233	2,40
<b>Зразок №10</b>	<b>11,5+270</b>	<b>2,76</b>
Зразок №11	11,5+261	2,67
Зразок №12	11,5+244	2,51
Зразок №13	11,5+148	1,56
Зразок №14	11,5+281	2,87
<b>Зразок №15</b>	<b>11,5+308</b>	<b>3,14</b>
Зразок №16	11,5+299	3,05

Аналізуючи отримані результати, зазначимо, що в області малих концентрацій (на рівні 3 % мас.) вищими адгезійними властивостями (сила відриву 2,47 Н/см<sup>2</sup>) має зразок №1. Але у областях більших концентрацій полімерної добавки, биль високі адгезійні властивості спостерігаються у

зразків № 6, 7, 8. Розглядаючи кожний тип полімерної добавки окремо, зауважимо, що максимальні адгезійні властивості серед зразків № 1-4, спостерігаються у зразка №2 (сила відриву  $2,88 \text{ Н/см}^2$ ) при концентрації полімерної добавки ПП на рівні 5 % мас. У зразків №5-8, максимальні адгезійні властивості проявляються у зразка №7 (сила відриву  $3,30 \text{ Н/см}^2$ ). Концентрація полімерної добавки ППСГ, що відповідає цьому значенню знаходиться на рівні 7 % мас.

Аналогічна ситуація спостерігається і у випадки з зразками, виготовленими на базі КВФ, що отримана з використанням вакууму. А саме, серед зразків №9-№12, максимальні адгезійні властивості проявляються у зразка №10 (сила відриву  $2,76 \text{ Н/см}^2$ ) при концентрації полімерної добавки ПП на рівні 5 % мас. Серед зразків №13-№16, максимальні адгезійні властивості проявляються у зразка №15 (сила відриву  $3,14 \text{ Н/см}^2$ ) при концентрації полімерної добавки ПП на рівні 7 % мас.

Але слід зазначити, що ці максимальні значення є дещо нижчими, у порівнянні з максимальними значеннями зразків, виготовлених з КВФ, що отримані при атмосферному тиску. Це пояснюється, більшою глибиною концентрування КВФ, отриманої під вакуумом (температура початку кипіння КВФ при перерахунку на атмосферний тиск, дорівнює  $394 \text{ }^\circ\text{C}$ ). При цьому, така КВФ у своєму складі, як вже зазначалося вище, містить значно меншу кількість оливних фракцій та смол, що зумовлюють її адгезійні властивості.

Далі адгезійні властивості досліджуваних зразків визначалися стандартним методом [7], який передбачав візуальну оцінку цілостності покриття ПВБМ поверхні мінерального матеріалу (щебеню) після кип'ятіння зразків у води, протягом 30 хв.

Дослідження показали, що за даним методом випробувань, досліджувані зразки ПВБМ, що містять від 3 до 7 % мас. полімерної добавки, володіють високими адгезійними властивостями. Про це свідчить той факт, що вони підчас випробувань повністю (на 100 %) зберегли своє покриття. На

рис. 33 представлені знімки деяких зразків ПВБМ, нанесених на гранітні каміння, після їх після кип'ятіння у дистильованій воді.

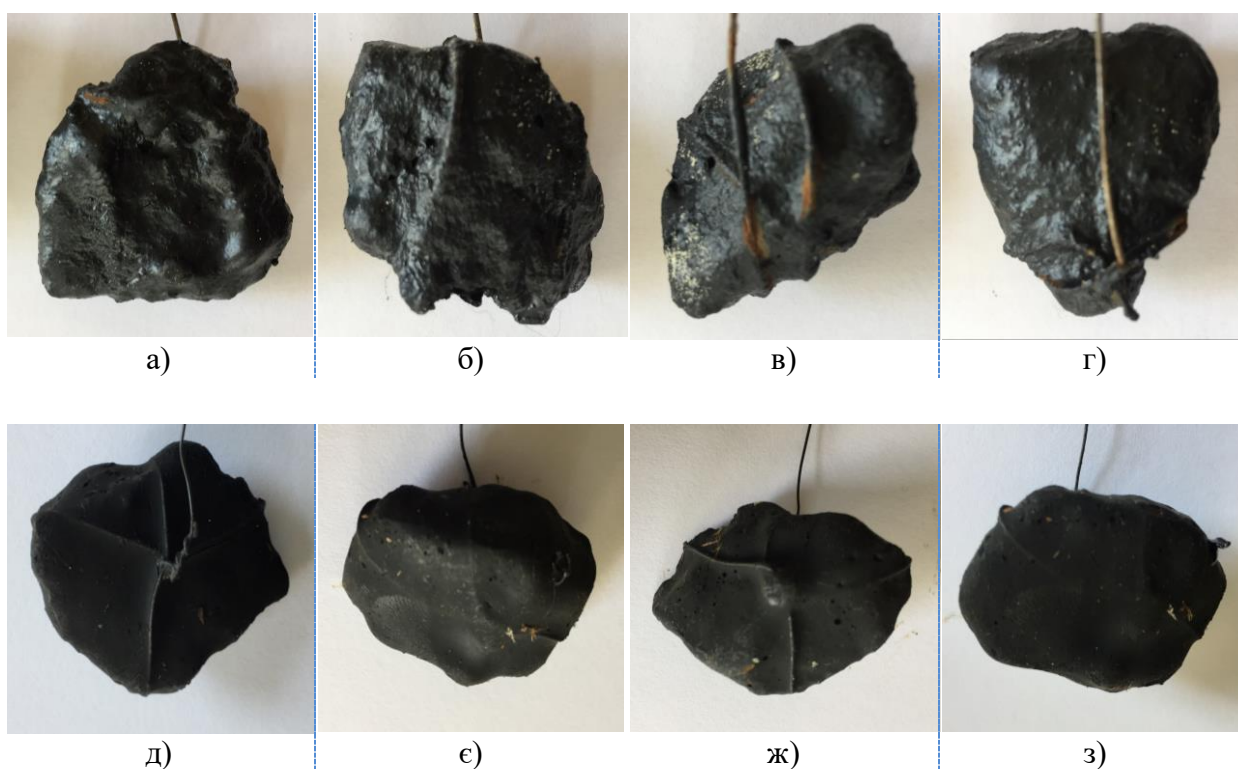


Рис. 33. Знімки зразків після кип'ятіння у дистильованій воді:  
зразок №2(а), зразок №3 (б), зразок №10 (в) та зразок №11 (г), зразок №6 (д), зразок №7  
(е), зразок №14 (ж) та зразок №15 (з)

Але, у деяких зразків при концентрації полімерної добавки на рівні 10 % мас. спостерігалось розтріскування шару ПВБМ, що був нанесений на гранітне каміння (див. рис. 34).

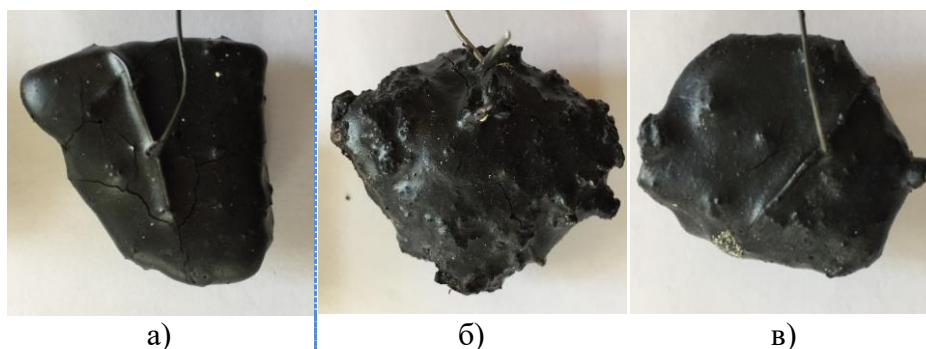


Рис. 34. Знімки зразків після кип'ятіння у дистильованій воді:  
зразок №4(а), зразок №12 (б) та зразок №16 (в)



Наявність тріщин у шарі ПВБМ (див. рис. 34) є негативним моментом, який у подальшому під впливом умов навколишнього середовища, при практичному застосуванні ПВБМ, призведе до руйнації асфальтобетонної конструкції.

Зважаючи на це, концентрація полімерної добавки ( $x$ , % мас.) у зразках №4, №12 та №16, для забезпечення надійної експлуатації асфальтобетонної конструкції, не повинна перевищувати 7 % мас.

Наступним етапом в дослідженні адгезійних властивостей отриманих зразків ПВБМ був вплив центробіжної сили на покриття, що нанесене на мармурові пластини, які розташовувались у гніздах лабораторної центрифуги [8].

Адгезійні властивості вивчалися за допомогою впливу на зразки центробіжної сили ( $F$ ). Так, метод передбачав занурення в розігрітий до 160 °С ПВБМ підготовлених мармурових плит з розмірами 50×10×5 мм. Далі отримані зразки охолоджувалися і розташовувалися у гніздах лабораторної центрифуги ЦЛН-2 з подальшим визначенням швидкості обертання, при якій спостерігається пошкодження цілісності покриття зразка ( $\varphi$ , %) (див. рис. 35).

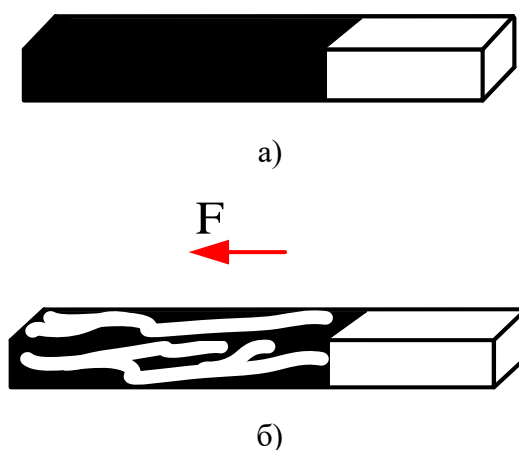


Рис. 35. Зовнішній вигляд мармурових плит: а) – плита з нанесеною пробою до випробування; б) – плита з нанесеною пробою після випробування

Адгезійні властивості ПВБМ також, досліджувались шляхом дії центробіжної сили ( $F$ ) на пробу, яка була нанесена між двома мармуровими пластинами.

Методика нанесення ПВБМ між пластинами здійснювалася наступним чином, проба ПВБМ розігрівалася до температури  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  з подальшим нанесенням її між двома мармуровими плитами, які утворювали форму «хреста». Площа нанесення проби складала  $1\text{ см}^2$ . Випробування проводилися в центрифугі ЦЛН-2 до моменту, коли відбувається зсув однієї пластини щодо іншої, при цьому фіксувалася швидкість обертання центрифуги і відстань зсуву ( $\chi$ , %) (див. рис. 36).

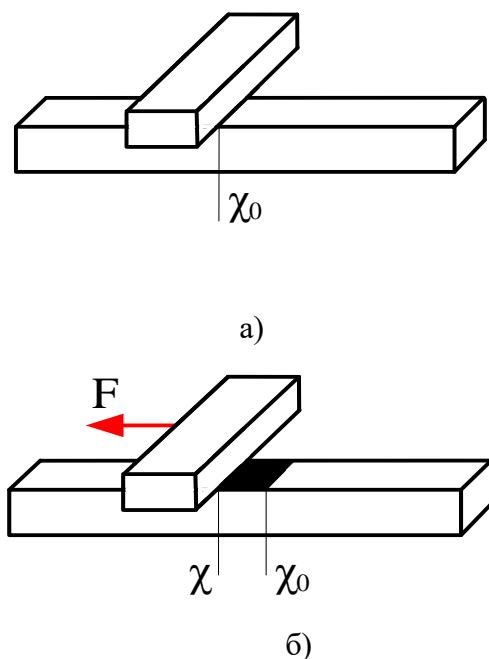


Рис. 36. Зовнішній вигляд мармурових плит: а) – плити з нанесеною пробєю до випробування; б) – плити з нанесеною пробєю після випробування

Адгезійні властивості ПВБМ визначалися по величині втрати цілостності покриття ( $\phi$ , %), що нанесено мармурову пластину при певній величині швидкості обертання ротору центрифуги ( $\omega$ , об/хв.). Результати лабораторних досліджень наведені на рис. 37-40.

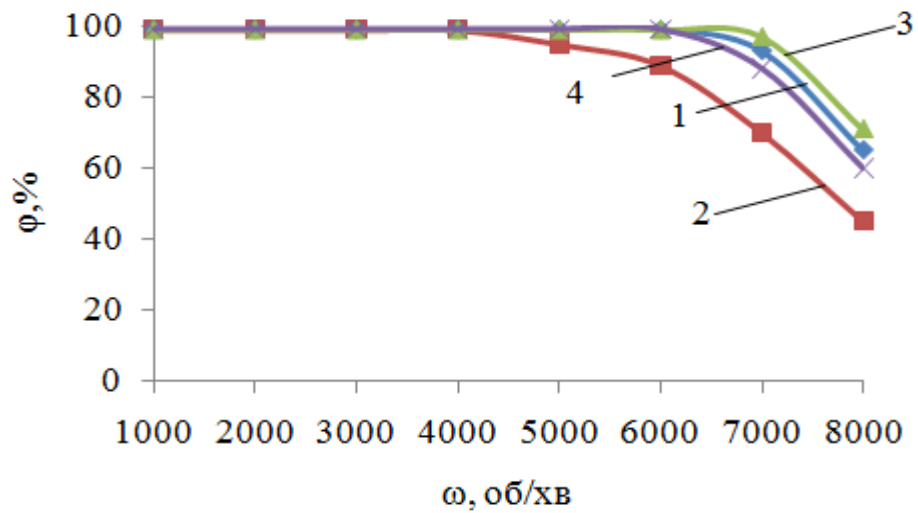


Рис. 37. Результати випробування зразків ПВБМ, нанесених на мармурову пластину, у центрифугі: 1 – Зразок №1; 2 – Зразок №5; 3 – Зразок №9; 4 – Зразок №13

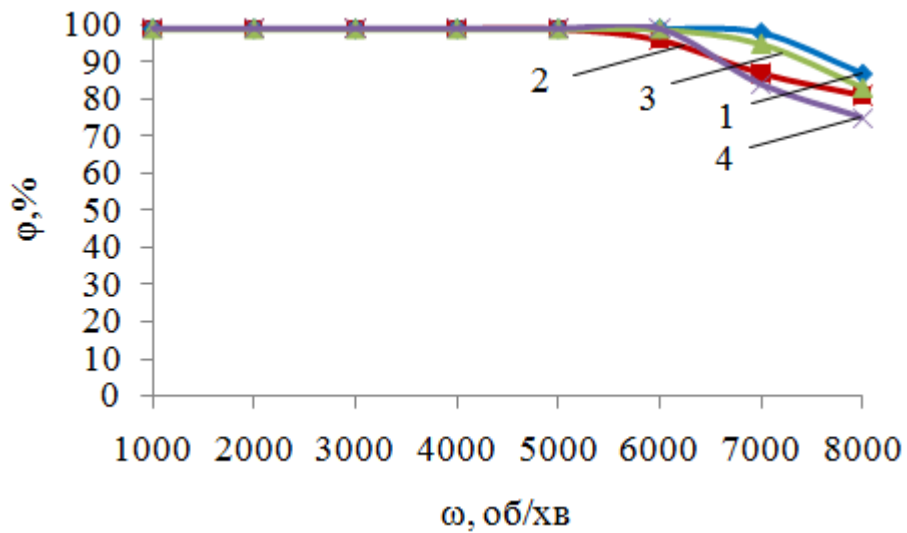


Рис. 38. Результати випробування зразків ПВБМ, нанесених на мармурову пластину, у центрифугі: 1 – Зразок №2; 2 – Зразок №6; 3 – Зразок №10; 4 – Зразок №14

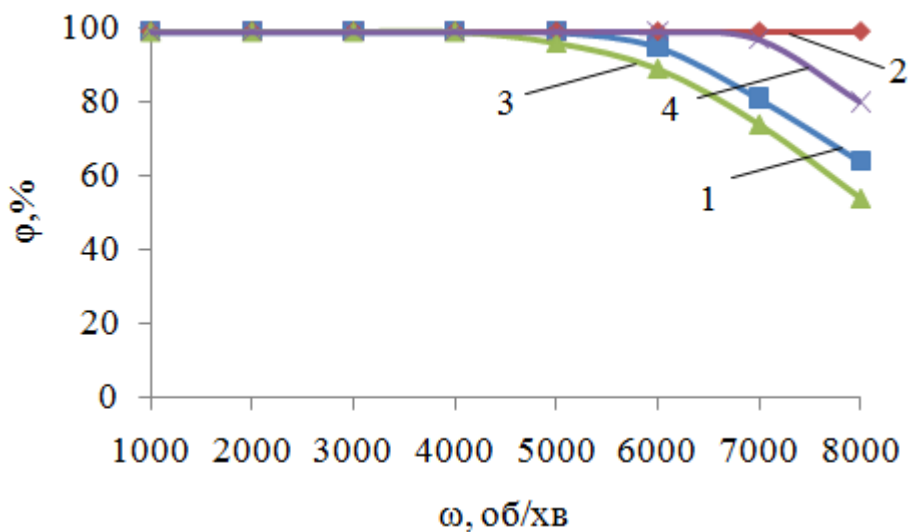


Рис. 39. Результати випробування зразків ПВБМ, нанесених на мармурову пластину, у центрифугі: 1 – Зразок №3; 2 – Зразок №7; 3 – Зразок №11; 4 – Зразок №15

Аналізуючи отримані залежності відмітимо, що високі адгезійні властивості, виражені у цілостності покриття проявляються у зразків №№ 7, 8, які містять у своєму складі 7 % мас. ( $\varphi \approx 100\%$  при  $\omega = 8000$  об/хв.) та 10 % мас. ( $\varphi = 90\%$  при  $\omega = 8000$  об/хв.) полімерної добавки ППСГ. У той самий час, зразки №№5,6 з вмістом 3 % мас. та 5 % мас. ППСГ, характеризується гіршими адгезійними властивостями ( $\varphi = 45\%$  при  $\omega = 8000$  об/хв. та  $\varphi = 90\%$  при  $\omega = 8000$  об/хв.) ніж зразок №1 ( $\varphi = 65\%$  при  $\omega = 8000$  об/хв.) з вмістом 3 % мас. ПП та зразок №2 ( $\varphi = 85\%$  при  $\omega = 8000$  об/хв.) з вмістом 5 % мас. ПП.

У зразків №1-4 (полімерна добавка ПП) максимальні адгезійні властивості спостерігаються у зразка №2 ( $\varphi = 85\%$  при  $\omega = 8000$  об/хв.). Далі при поступовому збільшенні концентрації полімерної добавки до 10 % мас. (зразок №4), відбувається погіршення адгезійних властивостей ( $\varphi = 50\%$  при  $\omega = 8000$  об/хв.).

Серед зразків №5-8 (полімерна добавка ППСГ) максимальні адгезійні властивості спостерігаються у зразка №7 ( $\varphi \approx 100\%$  при  $\omega = 8000$  об/хв.). При подальшому збільшенні концентрації полімерної добавки до 10 % мас., також, як і у випадку з пробами №1-4, спостерігається зниження адгезійних властивостей ( $\varphi = 90\%$  при  $\omega = 8000$  об/хв.).

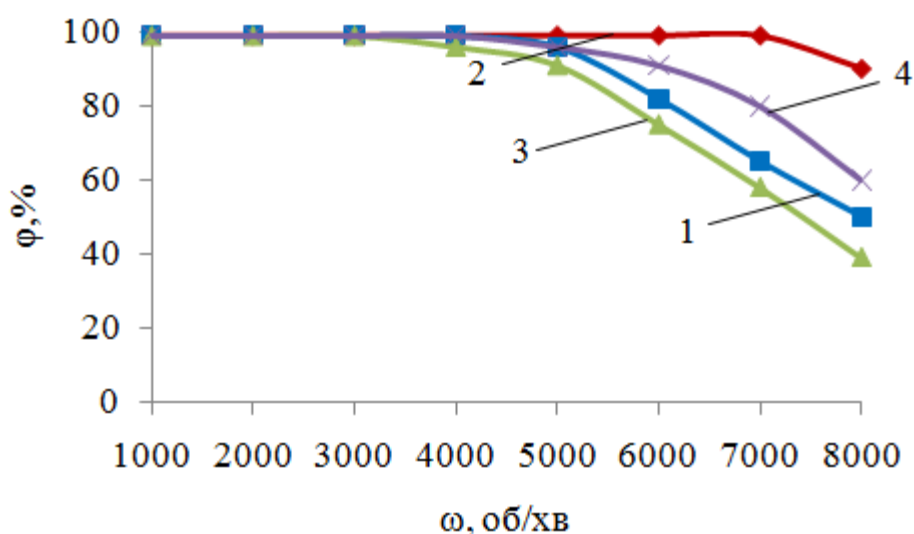


Рис. 40. Результати випробування зразків ПВБМ, нанесених на мармурову пластину, у центрифугі: 1 – Зразок №4; 2 – Зразок №8; 3 – Зразок №12; 4 – Зразок №16

Розглядаючи зразки виготовлені на базі КВФ, що отримана під вакуумом відмітимо, що у області невисоких концентрацій полімерної добавки, наприклад при 3 % мас., зразки №11 та №15 характеризуються високими адгезійними властивостями ( $\varphi=71\%$  при  $\omega=8000$  об/хв. та  $\varphi=60\%$  при  $\omega=8000$  об/хв.), ніж відповідні до них зразки №1 та №5, що виготовлені на базі КВФ, яка отримана при атмосферному тиску. Але зі збільшенням величини  $x$  полімерної добавки, в наслідок втрати еластичності, що зумовлена меншим вмістом оливних фракцій та смол, зразки №№10-12 та №№14-16 характеризуються гіршими адгезійними властивостями ніж відповідні до них зразки №№2-4 та №№6-8. Це можна пояснити тим, що при збільшенні величини  $x$  полімерної добавки понад 3 % мас., у ПВБМ виготовленого на базі КВФ, отриманої під вакуумом, в наслідок набухання полімеру вже недостатньо оливних фракцій для забезпечення високих адгезійних властивостей. Максимальним значенням адгезійних властивостей серед зразків №№9-12 володіє зразок №10 ( $\varphi=83\%$  при  $\omega=8000$  об/хв.), серед зразків №№13-16 – зразок №15 ( $\varphi=81\%$  при  $\omega=8000$  об/хв.).

Також, певний інтерес представляє дослідження адгезійних властивостей ПВБМ нанесеного між двома мармуровими пластинами в дії поля центробіжних сил (див. рис. 41-44).

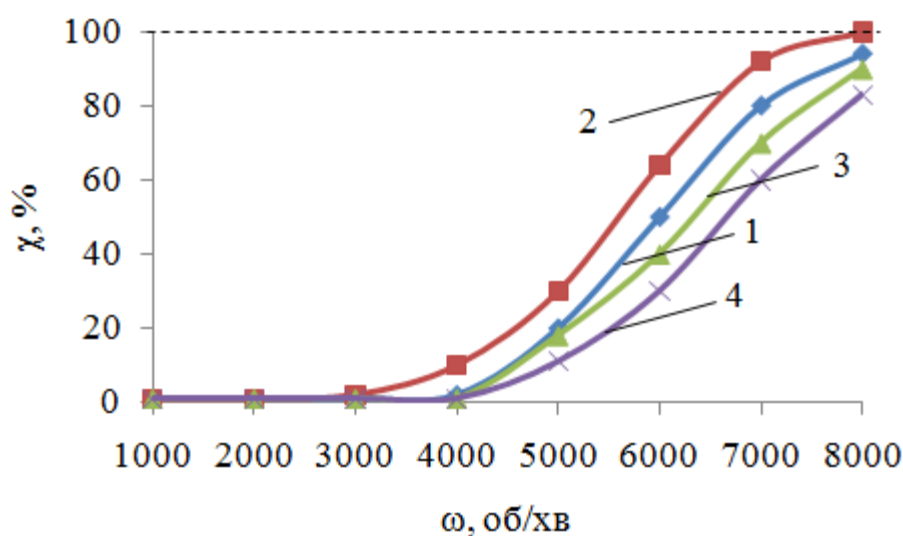


Рис. 41. Результати випробування зразків ПВБМ, нанесених між мармурових пластин, у центрифугі: 1 – Зразок №1; 2 – Зразок №5; 3 – Зразок №9; 4 – Зразок №13

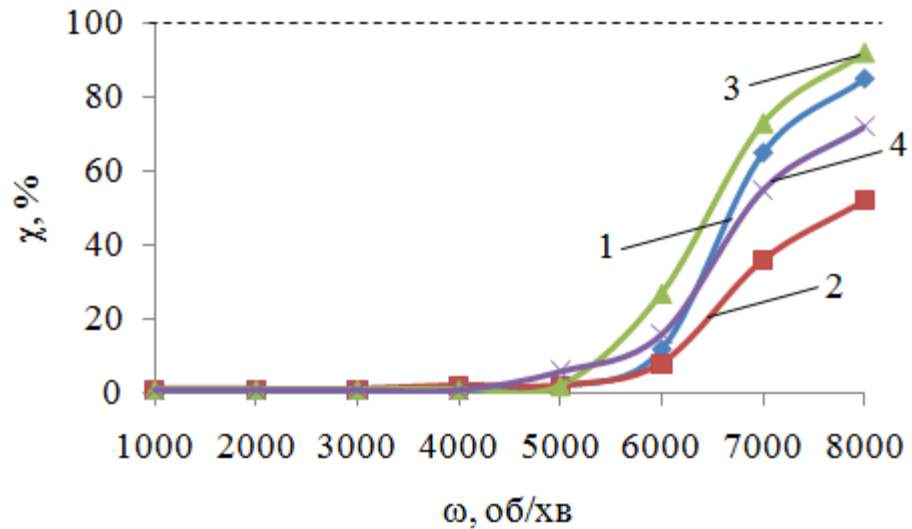


Рис. 42. Результати випробування зразків ПВБМ, нанесених між мармурових пластин, у центрифугі: 1 – Зразок №2; 2 – Зразок №6; 3 – Зразок №10; 4 – Зразок №14

При реалізації даного методу, адгезійні властивості ПВБМ визначалися по величині зміщення ( $\chi$ , %) однієї мармурової пластини відносно іншої при певній величині  $\omega$ .

Отримані результати також підтверджують проведені раніше дослідження із застосуванням інших методів визначення адгезійних властивостей ПВБМ. Найвищі адгезійні властивості проявляються у зразків №№6-8, а максимум спостерігається у зразка №7 ( $\chi=0$  % при  $\omega=8000$  об/хв.).

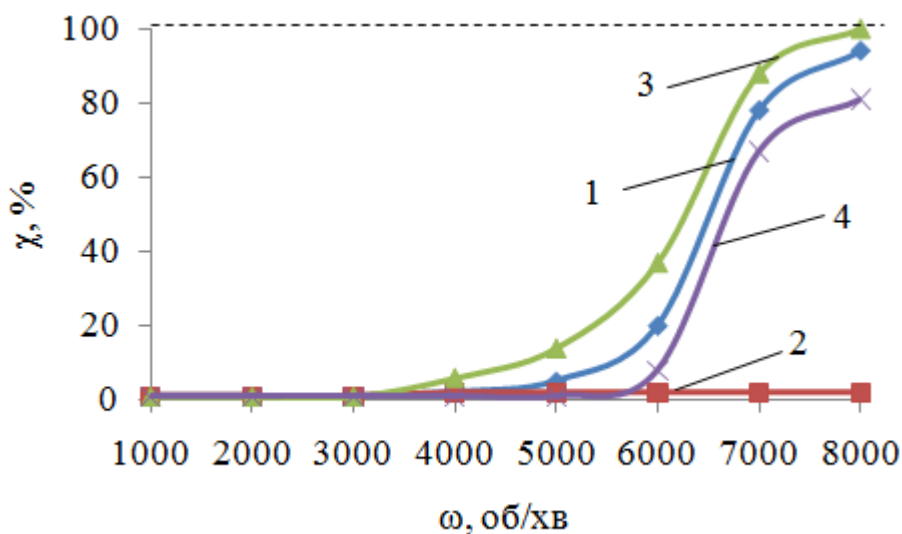


Рис. 43. Результати випробування зразків ПВБМ, нанесених між мармурових пластин, у центрифугі: 1 – Зразок №3; 2 – Зразок №7; 3 – Зразок №11; 4 – Зразок №15

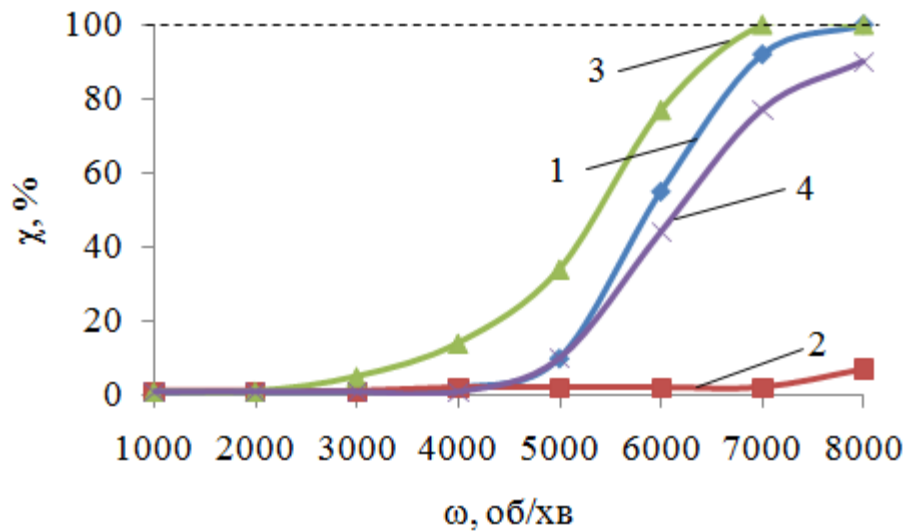


Рис. 44. Результати випробування зразків ПВБМ, нанесених між мармурових пластин, у центрифугі: 1 – Зразок №4; 2 – Зразок №8; 3 – Зразок №12; 4 – Зразок №16

Далі при збільшенні концентрації полімерної добавки до 10% (зразок № 8) спостерігається деяке погіршення адгезійних властивостей ( $\chi=0\%$  при  $\omega=7000$  об/хв.). Серед зразків №№1-4, найліпші адгезійні властивості спостерігаються у зразка №2 ( $\chi=85\%$  при  $\omega=8000$  об/хв.).

Найвищі адгезійні властивості проявляються у зразків №№9-12, а максимум спостерігається у зразка №10 ( $\chi=0\%$  при  $\omega=5000$  об/хв.). Далі при збільшенні концентрації полімерної добавки до 10 % (зразок № 12) спостерігається погіршення адгезійних властивостей ( $\chi=0\%$  лише при  $\omega=2000$  об/хв.). Серед зразків №№13-16, найліпші адгезійні властивості спостерігаються у зразка №15 ( $\chi=0\%$  при  $\omega=5000$  об/хв.).

Виникнення порушення у цілостності покриття  $\phi$  та зміщення  $\chi$ , буде супроводжуватися порушенням у структурі асфальтобетонної суміші, та як наслідок, буде призводити до поступової її руйнації під впливом навколишнього середовища. Зважаючи на це, раціональне значення діапазону концентрацій полімерної добавки ( $x$ , % мас.) в залежності від її типу, слід встановлювати по максимальних значеннях  $\omega$  (див. рис. 45-46), при яких  $\phi=100\%$  та  $\chi=0\%$ .

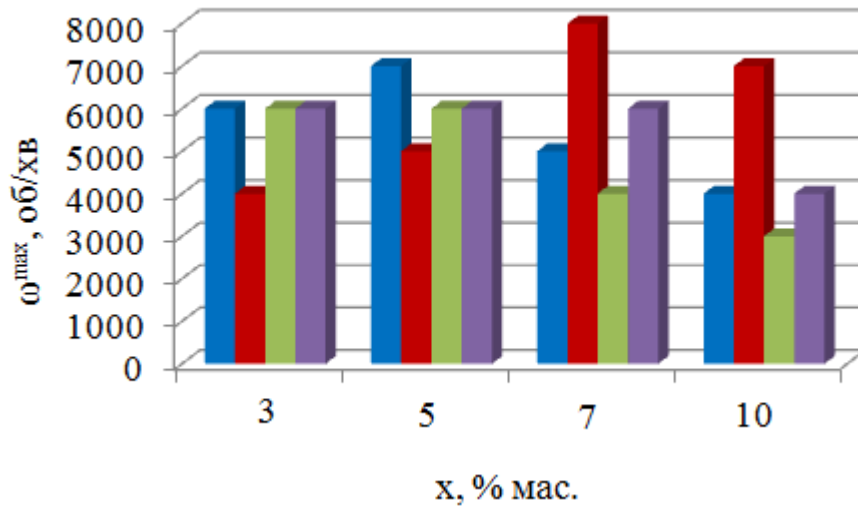


Рис. 45. Максимальні значення  $\omega$  при величині  $x$ , для  $\varphi=f(\omega)$ :

■ - Проба№1; ■ - Проба№2; ■ - Проба№3; ■ - Проба№4

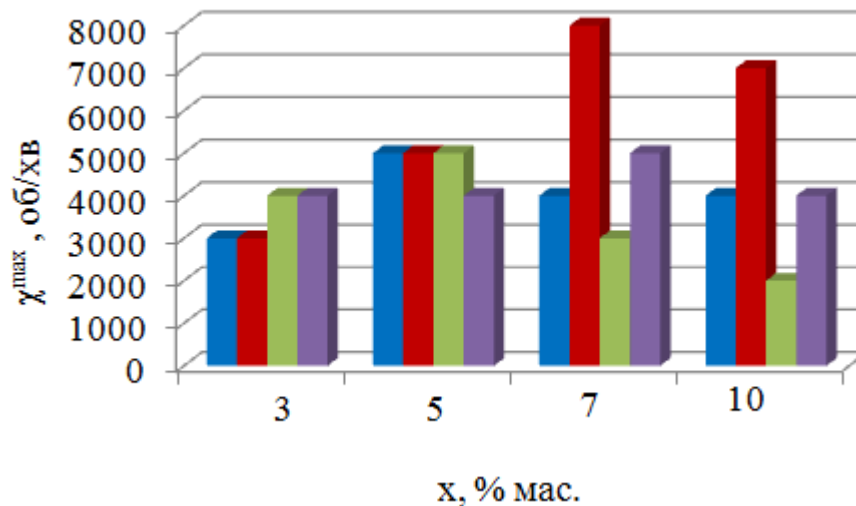


Рис. 46. Максимальні значення  $\omega$  при величині  $x$ , для  $\chi=f(\omega)$ :

■ - Проба№1; ■ - Проба№2; ■ - Проба№3; ■ - Проба№4

Як показано на рис. 45, незалежно від величини  $x$ , типу полімерної добавки та методу отримання КВФ, усі досліджувані зразки витримують  $\omega^{\max} \geq 4000$  об/хв., що свідчить про досить високі їх адгезійні властивості. У зразках №№ 1-4, з добавкою ПП, найвищі значення  $\omega^{\max} = 6000$  об/хв. і  $\omega^{\max} = 7000$  об/хв. відповідають зразкам №1 та №2 ( $x=3$  % мас. та  $x=5$  % мас., відповідно), найнижчі значення  $\omega^{\max} = 5000$  об/хв. і  $\omega^{\max} = 4000$  об/хв. – зразкам №3 та №4 ( $x=7$  % мас. та  $x=10$  % мас.).



Інша картина спостерігається для зразках №№ 5-8, з добавкою ППСГ: найвищі значення  $\omega^{\max} = 8000$  об/хв. і  $\omega^{\max} = 7000$  об/хв. відповідають зразкам №7 та №8 ( $x=7$  % мас. та  $x=10$  % мас., відповідно).

Серед зразків №№9-12, найвищі значення  $\omega^{\max} = 6000$  об/хв. відповідають зразкам №9 та №10 ( $x=3$  % мас. та  $x=5$  % мас., відповідно), а серед зразків №№13-16, найвищі значення  $\omega^{\max} = 6000$  об/хв. відповідають зразкам №14, №15 та №16 ( $x=3$  % мас.,  $x=5$  % мас. та  $x=7$  % мас., відповідно).

Таким чином, умовний діапазон раціональних значень величини  $x$ , визначений у відповідності до значень  $\omega^{\max}$  при  $\phi=100$  %, наведено у табл. 5.

Таблиця 5

Умовний діапазон раціональних значень величини  $x$

Найменування показника	Числові значення показника			
	КВФ №1		КВФ №2	
	ПП	ППСГ	ПП	ППСГ
Раціональний діапазон величини $x$ , % мас.	3,0-5,0	7,0-10,0	3,0-5,0	3,0-7,0

Розглядаючи данні, наведені на рис. 46, зазначимо, що для зразків №№1-4 з добавкою ПП,  $\omega^{\max} = 5000$  об/хв. і  $\omega^{\max} = 5000$  об/хв. відповідають зразкам №2, №3 та №4 ( $x=5$  % мас.,  $x=7$  % мас. та  $x=10$  % мас., відповідно). Для зразків №№4-8 з добавкою ППСГ,  $\omega^{\max} = 8000$  об/хв. і  $\omega^{\max} = 8000$  об/хв. відповідають зразкам №7 та №7 ( $x=7$  % мас., та  $x=10$  % мас., відповідно).

Серед зразків №№9-12 з добавкою ПП,  $\omega^{\max} = 4000$  об/хв. і  $\omega^{\max} = 5000$  об/хв. відповідають зразкам №9 та №10 ( $x=3$  % мас. та  $x=5$  % мас., відповідно). Серед зразків №№13-16 з добавкою ППСГ,  $\omega^{\max} = 5000$  об/хв. відповідає зразок №15 ( $x=7$  % мас.).

Тоді, спираючись на отримані експериментальні данні, умовний діапазон раціональних значень величини  $x$ , визначений у відповідності до значень  $\omega^{\max}$  при  $\chi=0$  %, наведено у табл. 6.

Таблиця 6

Умовний діапазон раціональних значень величини  $x$

Найменування показника	Числові значення показника			
	КВФ №1		КВФ №2	
	ПП	ППСГ	ПП	ППСГ
Раціональний діапазон величини $x$ , % мас.	5,0-10,0	7,0-10,0	3,0-5,0	5,0-10,0

### *Дослідження захисних властивостей ПВБМ.*

Захисні властивості ПВБМ проявляються у захисті металевих поверхонь конструкцій від різних видів корозії, зокрема атмосферної та електрохімічної.

Атмосферна корозія виникає при експлуатації або зберіганні металевих конструкцій на відкритих майданчиках під дією атмосферних факторів: температури, вологості та різних хімічних елементів, що знаходяться у повітрі [8].

При розташуванні металевих конструкцій у ґрунті (заглиблені комунікації, трубопроводи тощо), виникає потреба їх захисту від корозійних процесів, що мають електрохімічний характер, які особливо інтенсивно протікає в присутності вологи, у кількості біля 20 % [9, 10].

Дослідження захисних властивостей ПВБМ було проведено на зразках, які в силу особливостей свого складу, характеризувалися максимальними значеннями адгезійних властивостей – зразок №2, зразок №7, зразок №10 та зразок №15.

Перший етап дослідження захисних властивостей обраних зразків ПВБМ складався з імітаційних досліджень, що проводились у агресивних

середовищах (водних розчинах 10 % NaCl і 3 % Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), які моделюють вплив на металеву поверхню пластин, виготовлених зі сталі марки Ст3, з нанесеним на неї шаром, товщиною 0,1 мм ПВБМ, атмосферної корозії. Імітаційні дослідження проводилися протягом 30 діб та закінчувалися візуальною оцінкою захисних властивостей ПВБМ після їх змивання з металевих поверхонь (див. рис. 47).

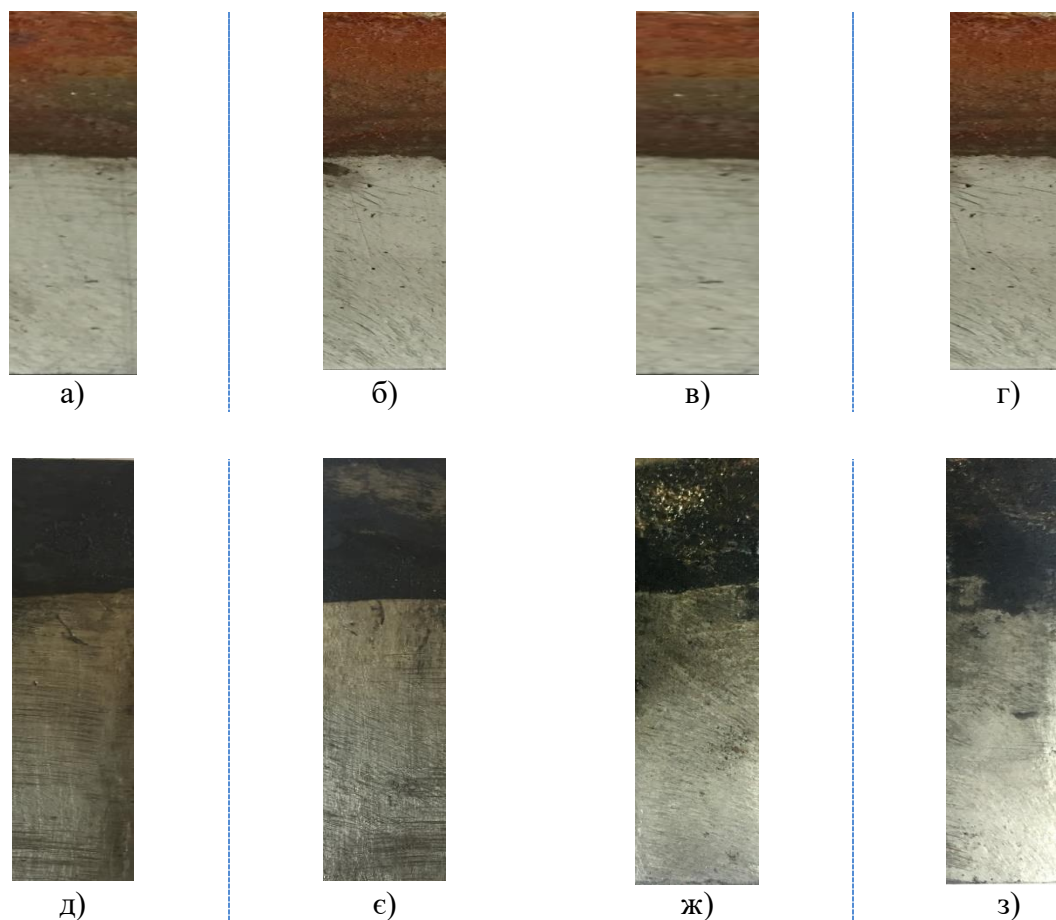


Рис. 47. Знімки пластин захищених ПВБМ, зразок №2 (а), зразок №7 (б), зразок №10 (в) та зразок №15 (г), після перебування у 10% NaCl та зразок №2 (д), зразок №7 (е), зразок №10 (ж) та зразок №15 (з), після перебування у 3% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>

Дослідження показали, що на поверхні сталевих пластин, які були захищені ПВБМ, не залежно від типу полімеру (ПП/ППСГ), повністю відсутні осередки корозії. І, навпаки, на дільниці кожної пластини, що не була захищена ПВБМ спостерігалися сліди корозійного впливу агресивного середовища.

Другий етап досліджень проходив в умовах виникнення електрохімічного руйнування металевої поверхні робочого електрода зі сталі марки Ст3 ( $S_{\text{ел.}} = 0,14 \text{ см}^2$ ) у 0,5М розчині NaCl. При цьому, застосовувався потенціостат моделі Р45Х, електрична схема підключення якого до досліджуваних зразків, наведено на рис. 48.

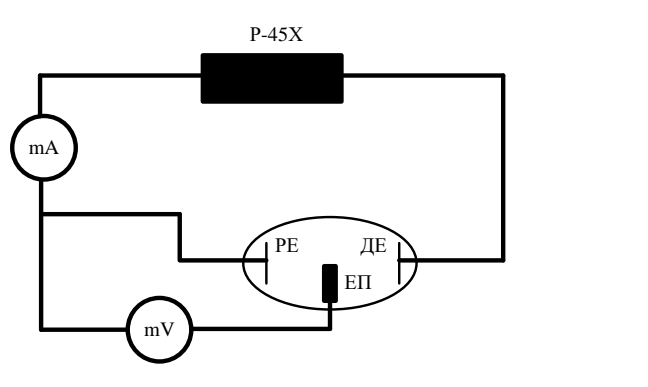


Рис. 48. Схема лабораторної установки, що застосовувалася для потенціостатичних вимірювань

Згідно схеми (див. рис. 48), у електрохімічному гнізді розміщали робочий електрод (РЕ) – металеву пластину з нанесеним на неї шаром досліджуваним мастилом, хлорсрібний (насичений) електрод порівняння (ЕП) і платиновий допоміжний електрод (ДЕ). Вимірювання потенціалу пластини (РЕ) з нанесеним на неї мастилом здійснювалося відносно ЕП. Зміна струму в запропонованій схемі, фіксувалась потенціостатом.

Для визначення захисних властивостей, використовувалися робочі електроди зі вуглецевої сталі марки Ст3 ( $S_{\text{ел.}} = 0,14 \text{ см}^2$ ). Неробоча поверхня РЕ ізолювана шаром епоксидної смоли ЕД-5 з затверджувачем поліетиленполіамін (див. рис. 49).

Безпосередньо перед нанесенням покриттів електроди зачищали шліфувальним папіром до шорсткості із середнім арифметичним відхиленням профілю (Ra) від 0,63 до 1,25 мкм по ГОСТ 2789, потім промивали дистильованою водою і висушували фільтрувальним папером.

Вольт-амперні дослідження проводили в потенціодинамічному режимі з розгорткою потенціалу від  $-2,0$  В (потенціали виділення водню) до  $+2,0$  В (потенціали не тільки виділення кисню, а й утворення пероксисполук на поверхні досліджуваних зразків).

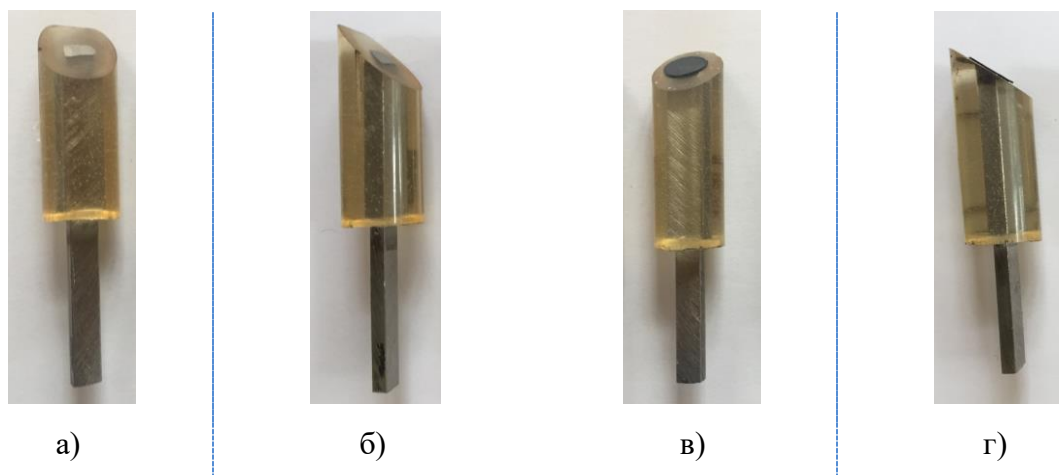


Рис. 49. Знімок зовнішнього вигляду робочих електродів: а) - чистий робочий електрод; б) - робочий електрод з нафтопродуктом шар (товщина шару  $0,1$  мм) досліджуваних нафтопродуктів був нанесений на робочу ділянку РЕ

Таким чином, були отримані поляризаційні залежності, які характеризують залежність значення потенціалу досліджуваного робочого електрода від щільності струму [11, 12] та наведені на рис. 50.

Проведені дослідження показали, що у дослідженому діапазоні значень, ПВВМ запобігають розчиненню металу робочого електроду у  $0,5$ М розчині NaCl, що свідчить про їх високі захисні властивості.

На наступному етапі досліджень, були проведені вимірювання, які включали у себе подачу фіксованого значення струму на робочий електрод з нанесеним на нього шаром ПВВМ, при постійному потенціалі у  $2,5$  V, після витримки робочого електроду у розчині протягом 30 діб (див. рис. 51).

Представлені результати досліджень показують, що незалежно від типу полімеру (ПП/ППСГ), в досліджуваних умовах протягом 30 діб, щільність струму практично не змінює свого значення. Отже, можна зробити

висновок, що ПВБМ ефективно захищають металеву поверхню робочого електроду від електрохімічного руйнування.

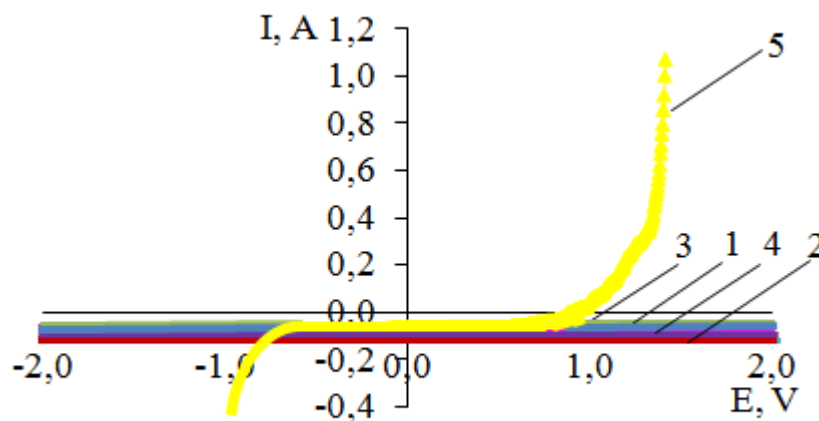


Рис. 50. Поляризаційні залежності: 1 – робочий електрод без покриття, 2 – зразок №2, 3 – зразок №7; 3- зразок № 10, 4 – зразок №15

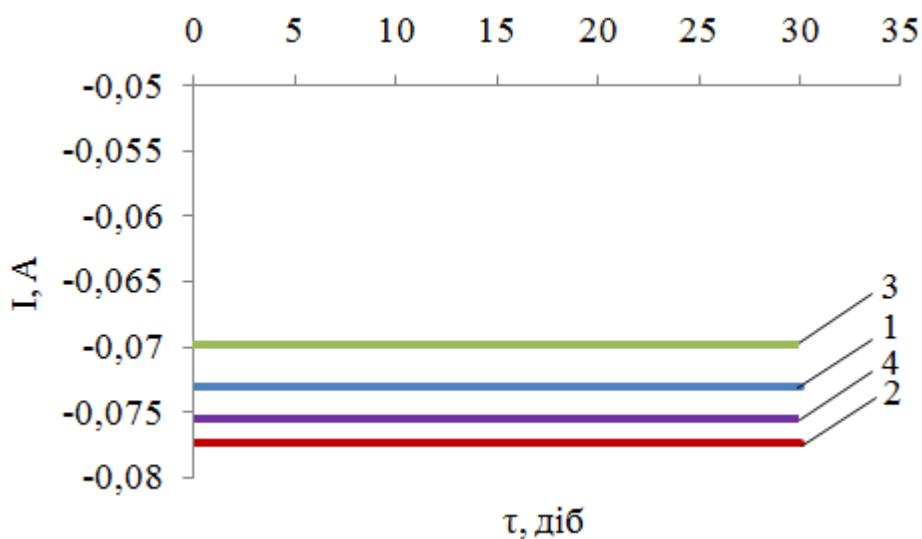


Рис. 51. Залежності щільності струму від тривалості випробування: 1 – зразок № 2, 2 – зразок №7; 3- зразок № 10, 4 – зразок №15

### ***Дослідження електричних властивостей ПВБМ.***

Завдяки своєму хімічному складу товарні нафтопродукти та вуглеводневі фракції, що виділені з нафти, відносяться до класу неполярних

діелектриків у зв'язку з чим, мірою їх електричних властивостей є відносна діелектрична проникність ( $\epsilon$ ) [13].

Так як  $\epsilon$  характеризує сили взаємодії між зарядами в даному середовищі по відношенню до вакууму, то цей показник може побічно характеризувати вміст полярних груп в бітумі, а отже і адгезійні властивості [14]. У результаті аналізу існуючої технічної літератури, присвячено виробництву бітумів та підвищенню їх функціональних властивостей, було встановлено, що параметр  $\epsilon$ , використовується як для контролю процесу окиснення [15] так і для характеристики адгезійних властивостей [16].

Розглядаючи сировину для виробництва бітуму відмітимо, що величина  $\epsilon$  фракції тим вище, чим вище середня температура її кипіння [17], яка буде наряду залежати від методу концентрування фракції. Припустимо, що ця залежність зберігається і у випадку з температурою початку кипіння ( $t_{п.к.}$ , °C) фракції, яку характеризує її пожежо- вибухонебезпечність та впливає на компоновку технологічної схеми її отримання (наприклад,  $\epsilon$  або немає потреби в використанні апаратів в вибухобезпечному виконанні).

Зважаючи на це, експериментальним шляхом, визначимо характер залежності між величиною  $\epsilon$  та температурою початку кипіння КВФ у діапазоні значень від 350 до 400 °C (див. рис. 50).

Отримані результати свідчать про те, що залежність величина  $\epsilon$  від  $t_{п.к.}$  для КВФ адекватно ( $R^2 = 0,9586$ ) описується квадратичним рівнянням регресії наступного вигляду

$$\epsilon = 0,0001 \times t_{п.к.}^2 - 0,0752 \times t_{п.к.} + 13,072, \quad (3)$$

Причому, середня похибка апроксимація для отриманого рівняння регресії, дорівнює 2,43 %.

На рис. 52 проведена умовна межа між методами концентрування вуглеводневої фракції, яка дорівнює 380 °C. Тобто, цю температуру  $t_{п.к.}$  слід вважати максимально-припустимою при використанні концентрування при

атмосферному тиску. При перевищенні цієї температури будуть протікати більш глибокі реакції термічної деструкції, які разом з утворенням більшої кількості реакційно здатних молекул, що є позитивним моментом, будуть супроводжуватися зменшенням такого важливого показника від якого залежить собівартість кінцевого продукту, як його масовий вихід (В, %) (див. рис. 53).

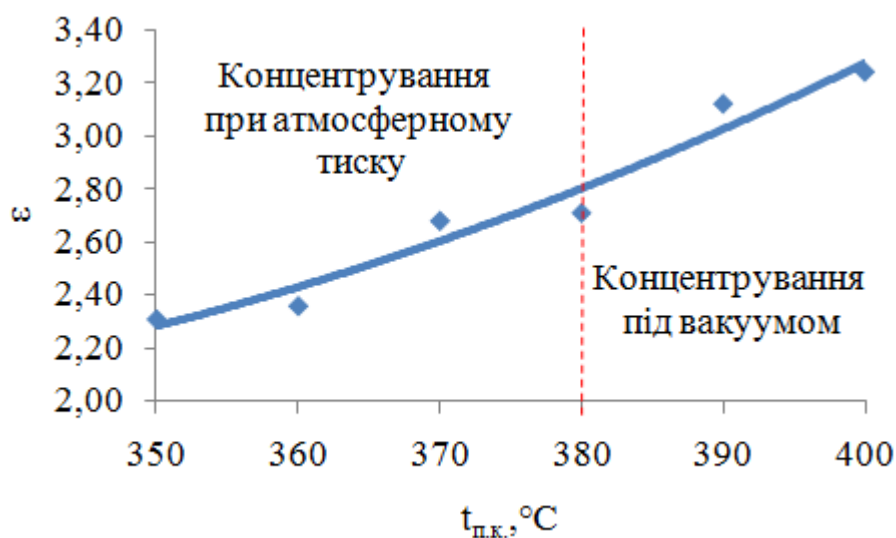


Рис. 52. Залежність величини  $\varepsilon$  від  $t_{п.к.}$  для КВФ

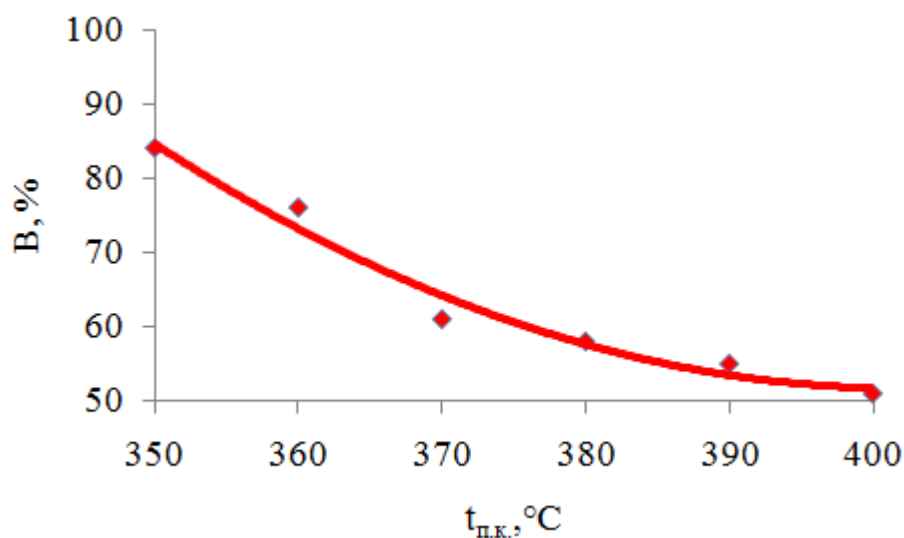


Рис. 53. Залежність величини В від  $t_{п.к.}$  для КВФ



Також, слід мати на увазі, що інтенсифікація процесів термічної деструкції сировини призводить до утворення серед продуктів реакції вуглеводневих газів та легкокиплячих фракцій, що ускладнює проведення технологічного процесу, підвищують його пожежо- вибухонебезпечність та негативно впливають на екологічність виробництва в цілому.

Отримані результати свідчать про те, що залежність величина В від  $t_{п.к.}$  для КВФ адекватно ( $R^2 = 0,9744$ ) описується квадратичним рівнянням регресії наступного вигляду

$$B = 0,0121 \times t_{п.к.}^2 - 9,7671 \times t_{п.к.} + 2015,7 \quad (4)$$

Причому, середня похибка апроксимація для отриманого рівняння регресії, дорівнює 2,43 %.

Також, з практичної точки зору, дуже цікавим є питання про залежність електричних властивостей, виражених величиною  $\epsilon$  від концентрації полімерної добавки  $x$  у складі ПВБМ (див. рис. 54).

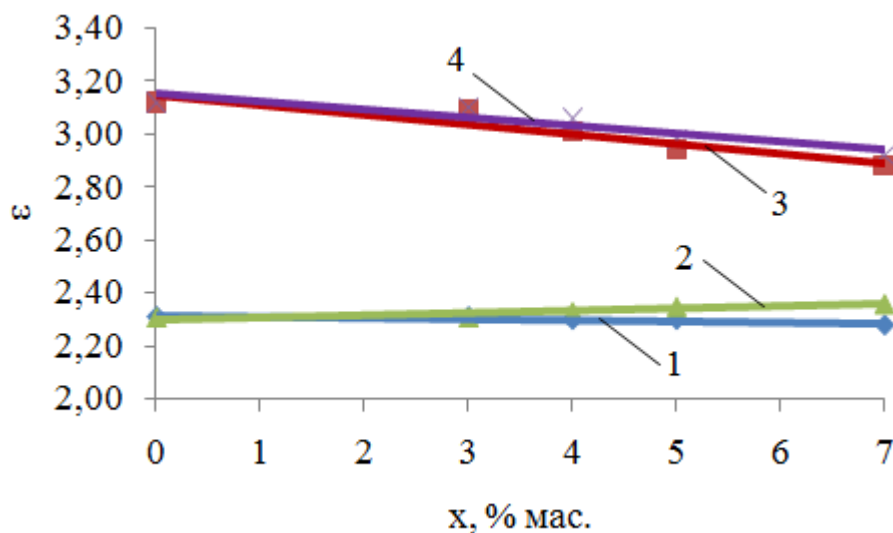


Рис. 54. Залежність величини  $\epsilon$  від  $x$  для ПВБМ: 1 – проба №1; 2 – проба №2; 3- проба №3; 4- проба №4

Зі збільшенням концентрації полімерної добавки  $x$ , величина  $\varepsilon$  для проби №1, №3 та №4 знижується за лінійним законом:

- для проби №1

$$\varepsilon = -0,0041 \times x + 2,3156; R^2 = 0,7525 \quad (5)$$

- для проби №2

$$\varepsilon = 0,0079 \times x + 2,3019; R^2 = 0,8063 \quad (6)$$

- для проби №3

$$\varepsilon = -0,0366 \times x + 3,1472; R^2 = 0,8933 \quad (7)$$

- для проби №4

$$\varepsilon = -0,03 \times x + 3,15; R^2 = 0,8517 \quad (8)$$

Це можна пояснити тим фактом, що величина  $\varepsilon$  для досліджуваних полімерних добавок має дещо нижчі значення (для ПП  $\varepsilon=2,2$ ; для ППСГ  $\varepsilon=2,53$ ) у порівнянні з  $\varepsilon$  КВФ (для №1  $\varepsilon=2,31$ ; для №2  $\varepsilon=3,12$ ). Тобто, справедливе співвідношення

$$\varepsilon_{\text{КВФ}} > \varepsilon_{\text{п.д.}} \quad (9)$$

де  $\varepsilon_{\text{КВФ}}$  - відносна діелектрична проникність КВФ;  $\varepsilon_{\text{п.д.}}$  - відносна діелектрична проникність полімерної добавки.

Виняток становить проба №2, для якої справедливо

$$\varepsilon_{\text{КВФ}} < \varepsilon_{\text{п.д.}} \quad (10)$$

У цьому випадку зі збільшенням величини  $x$  відбувається незначне збільшення величини  $\varepsilon$ .

### ***Дослідження швидкості формування захисного твердого шару ПВБМ.***

Крім основних ПЯ, визначення яких регламентовано нормативно-технічною документацією, практичне застосування будь-якого бітуму, передбачає визначення показників, які характеризують їх технологічність або складність виготовлення АБС та формування дорожнього полотна. До числа цих показників можна віднести швидкості формування захисного твердого шару ( $v$ , м/с), який набуває особливого значення при отриманні нового будівельного матеріалу, яким є ПВБМ.

Припустимо, що величина  $v$  буде залежати від властивостей ПВБМ (температури розм'яккання та застигання), температури прогріву ПВБМ та температури навколишнього середовища.

З метою, визначення величини  $v$ , для різних зразків ПВБМ було проведено лабораторні дослідження, які включали у себе, встановлення залежності (див. рис. 55-58) між товщиною захисного шару ( $\delta$ , м) зразків ПВБМ та часом формування цього шару ( $\tau$ , с) [18].

Слід зазначити, що для забезпечення постійності вимірювання, температура прогріву зразків, дорівнювала 160 °С, а температура навколишнього середовища при якій проводилися дослідження – 20 °С.

Зі збільшенням величини  $\delta$  відбувається збільшення величини  $\tau$  за лінійним законом, що свідчить про регулярний режим охолодження зразків. Найбільші значення величини  $\tau$  при постійному значенні  $\delta$ , спостерігаються у

зразків ПВБМ на базі КВФ, що отримана під вакуумом, тобто має більш високу температуру розм'яккання.

Тоді, використовуючи залежності, наведені на рис. 53-56, розрахуємо значення величини  $\nu$ , які представлені у табл. 7.

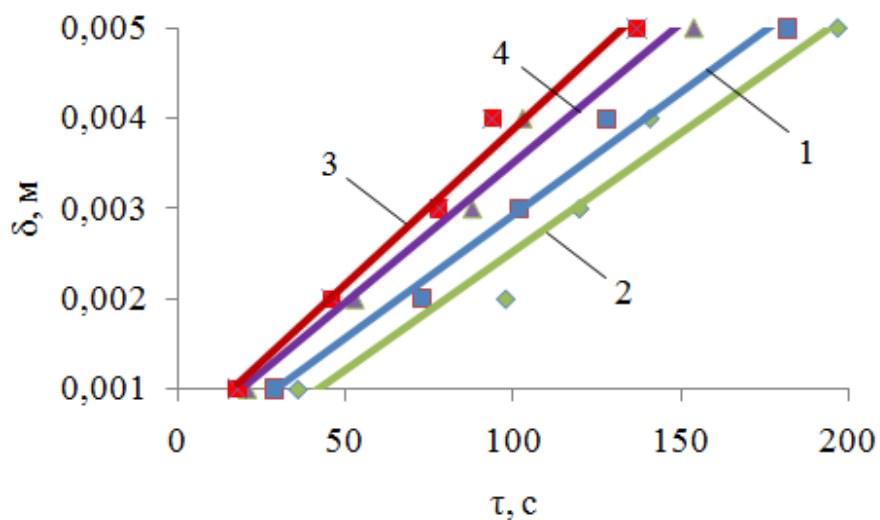


Рис. 55. Залежність величини  $\delta$  від  $\tau$  для ПВБМ: 1 – зразок №1; 2 – зразок №5; 3- зразок №9; 4- зразок №13

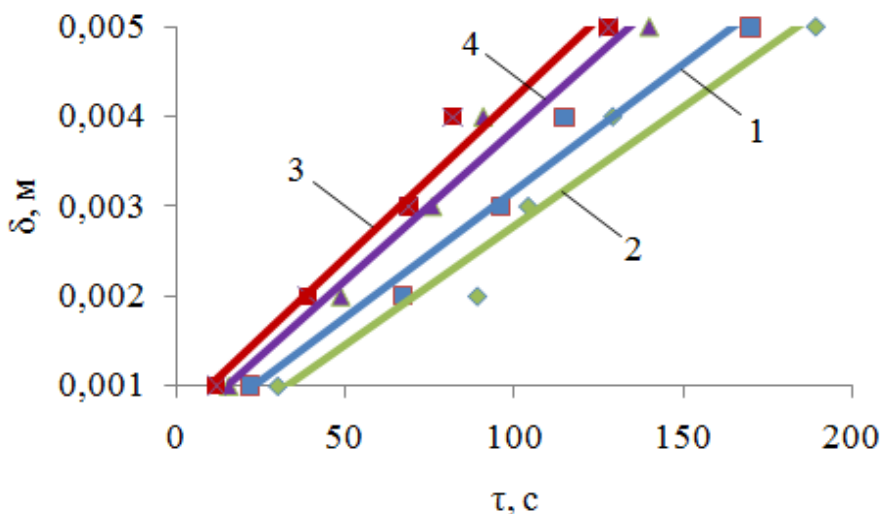


Рис. 56. Залежність величини  $\delta$  від  $\tau$  для ПВБМ: 1 – зразок №2; 2 – зразок №6; 3- зразок №10; 4- зразок №14

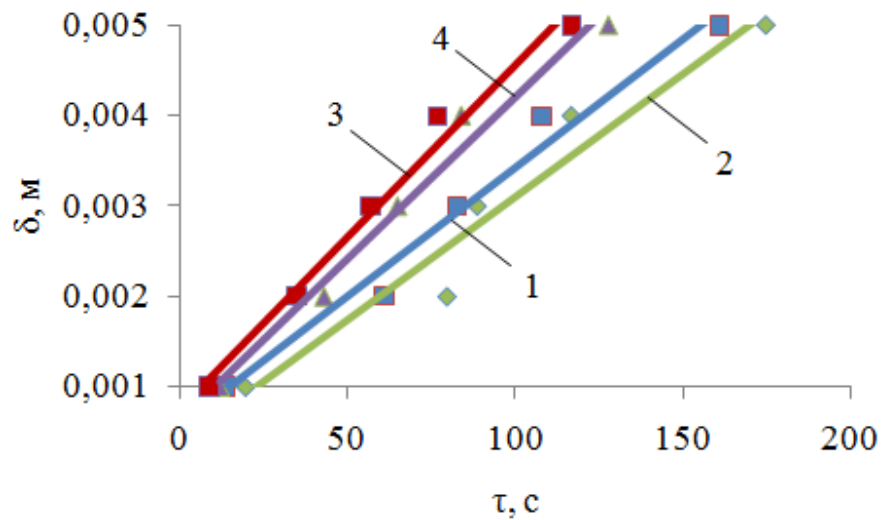


Рис. 57. Залежність величини  $\delta$  від  $\tau$  для ПВБМ: 1 – зразок №3;  
2 – зразок №7; 3- зразок №11; 4- зразок №15

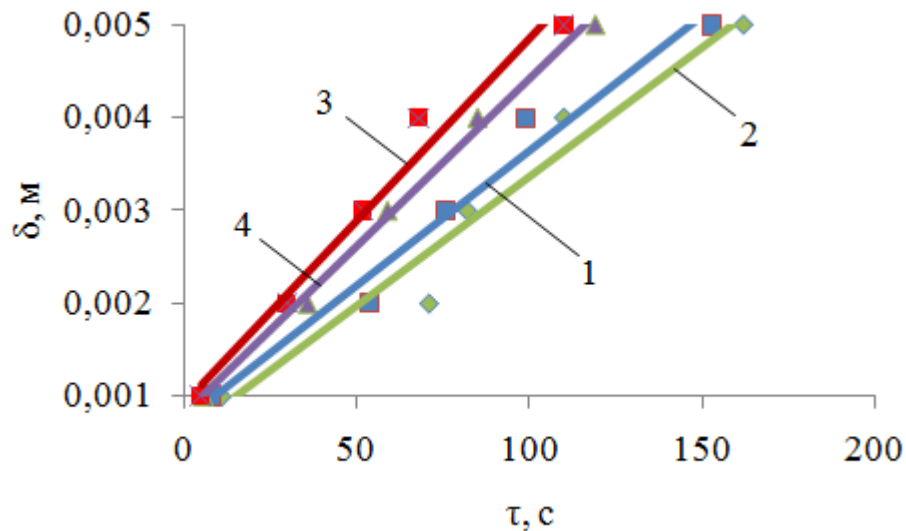


Рис. 58. Залежність величини  $\delta$  від  $\tau$  для ПВБМ: 1 – зразок №4;  
2 – зразок №8; 3- зразок №12; 4- зразок №16

Результати, наведені у табл. 7, свідчать про те, що зі збільшенням величини  $x$  в ПВБМ, відбувається збільшення і величини  $v$ . Крім величини  $x$  на значення  $v$  впливає і тип полімерної добавки: зразки з ПП характеризуються більшими значеннями величини  $v$ , ніж зразки, які містять ППСГ.

Значення величини  $v$  для зразків ПВБМ

Найменування проби	Тип полімерної добавки	$x$ , % мас.	$v$ , м/с
1	ПП	3	$2,61 \times 10^{-5}$
5	ППСГ		$2,48 \times 10^{-5}$
9	ПП		$3,36 \times 10^{-5}$
13	ППСГ		$3,00 \times 10^{-5}$
2	ПП	5	$2,70 \times 10^{-5}$
6	ППСГ		$2,51 \times 10^{-5}$
10	ПП		$3,44 \times 10^{-5}$
14	ППСГ		$3,22 \times 10^{-5}$
3	ПП	7	$2,72 \times 10^{-5}$
7	ППСГ		$2,58 \times 10^{-5}$
11	ПП		$3,70 \times 10^{-5}$
15	ППСГ		$3,45 \times 10^{-5}$
4	ПП	10	$2,76 \times 10^{-5}$
8	ППСГ		$2,65 \times 10^{-5}$
12	ПП		$3,81 \times 10^{-5}$
16	ППСГ		$3,54 \times 10^{-5}$

Спираючись на данні наведені вище, буде доцільно встановити характер залежності величини  $v$  від температури розм'яккання ПВБМ (див. рис. 59), величина якої, визначається  $x$  та типом полімерної добавки.

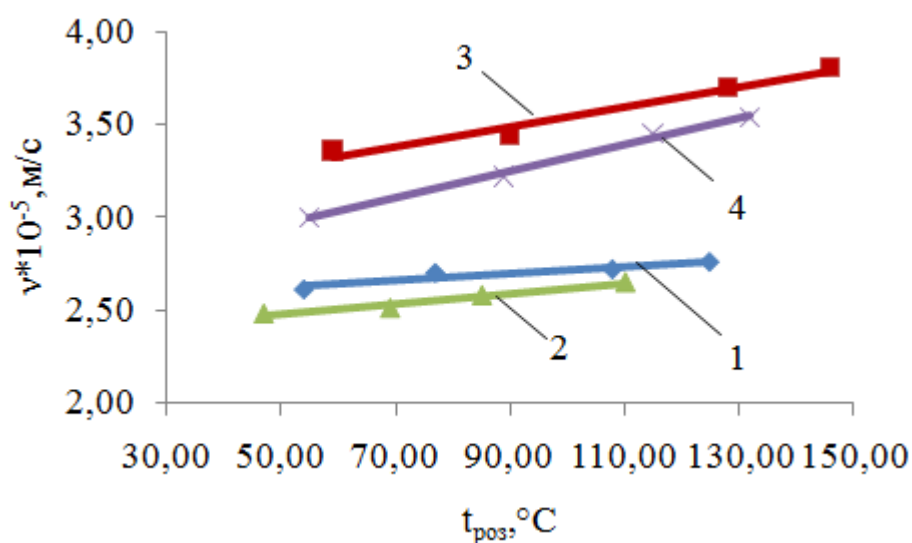


Рис. 59. Залежність величини  $t_{роз}$  від  $t_{роз}$  для ПВБМ: 1 – проба №1; 2 – проба №2; 3- проба №3; 4 - проба №4

Очевидно, що зі збільшенням  $t_{\text{роз}}$  відбувається збільшення величини  $v$  ПВБМ за лінійним законом:

- Для проби №1:

$$v = 0,0019 \times t_{\text{роз}} + 2,5249; R^2 = 0,8971 \quad (11)$$

- Для проби №2:

$$v = 0,0028 \times t_{\text{роз}} + 2,3364; R^2 = 0,966 \quad (12)$$

- Для проби №3:

$$v = 0,0054 \times t_{\text{роз}} + 3,0098; R^2 = 0,9689 \quad (13)$$

- Для проби №4:

$$v = 0,0072 \times t_{\text{роз}} + 2,5977; R^2 = 0,9941 \quad (14)$$

Таким чином, отримані вище емпіричні залежності (середня похибка апроксимації складає 0,4328-0,7623 %) можна використовувати для визначення швидкості формування захисного твердого шару ПВБМ при його практичному використанні для виготовлення асфальтобетонної суміші у дорожньому будівництві.

#### ***Список літературних джерел до 4 глави.***

1. Битумные композиты : учебное пособие для студентов, обучающихся по специальностям 270102, 270105, 270205 / В. П. Ярцев, А. В. Ерофеев. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2014. – 80 с.

2. Руденская И.М. Состав, структура и физико-механические свойства нефтяных дорожных битумов / И.М. Руденская, А.В. Руденский // Вестник ХНАДУ. – 2017. – Вып. 79. – С. 17-21.

3. Абдрафикова И. М. Исследование состава асфальтенов и продуктов их фракционирования методом ИК-фурье спектроскопии / И. М. Абдрафикова, Г. П. Каюкова, И. И. Вандюкова // Вестник КТУ. – 2011. №9 - С. 179-183.

4. Капустин В.М. Технология переработки нефти. Часть 2. Деструктивные процессы / В.М. Капустин, А.А. Гуреев.- М.: КолосС, 2007. - 334 с.

5. ДСТУ 4044-01 «Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические условия». ГОССТАНДАРТ УКРАИНЫ. – Киев, 2001. – 9с.

Кирсанов, Ю. Г. Анализ нефти и нефтепродуктов : [учеб.-метод. пособие] /Ю. Г. Кирсанов, М. Г. Шишов, А. П. Коняева ; [науч. ред. О. А. Белоусова] ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2016. – 88 с.

6. Кирсанов Ю.Г. Анализ нефти и нефтепродуктов : [учеб.-метод. пособие] /Ю. Г. Кирсанов, М. Г. Шишов, А. П. Коняева. М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2016. – 88 с.

7. ДСТУ Б В.2.7-81-98. . Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения показателя сцепления с поверхностью стекла и каменных материалов. Государственный комитет строительства, архитектуры и жилищной политики Украины. - Киев, 1999. – 7с.

8. Mardupenko O.O. Adhesion Properties of Modified Bitumen. / [A. Grigorov, O. Mardupenko, I. Sinkevich, A. Tulskaaya] // Petroleum & Coal journal. – 2020. – Volume 62, Issue 2, P. 572-576.

9. Semenova I.L. Korroziya i zashchita ot korrozii / I.L. Semenova, G.M. Florianovich, A.V. Khoroshilov. - М.: Fizmatlit, 2010. – 416 s.



10. Metody zakhystu obladnannya vid koroziyi ta zakhyst na stadiyi proektuvannya [Elektronnyy resurs] / M.V. Byk, O.I. Buket, H.S. Vasyl'yev – Kyiv : KPI im. Ihorya Sikors'koho, 2018. – 318 s. – Rezhym dostupu : <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/23891> – (Data zvernennya 25.06.2018 r.). – Nazva z ekrana.

11. Мардупенко О.О. Антикoroзійні властивості бітумних матеріалів на основі вторинної сировини. / [Мардупенко О.О., Сінкевич І.В.] // Сучасні технології переробки паливних копалин: тези доповідей III Міжнародної науково-технічної конференції, 16-17 квітня 2020 р. м. Харків, – Харків – С. 48-49.

12. Мардупенко О.О. Захисні властивості нафтопродуктів, отриманих з вторинної сировини. / [Мардупенко О.О., Григоров А.Б., Сінкевич І.В.] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2020. – №1. – С. 18–23.

13. Евдокимов И.Н. Особенности электрофизических свойств жидких углеводородных сред с повышенным содержанием смолисто-асфальтовых веществ / И. Н. Евдокимов, Н. Ю. Елисеев // Химия и технология топлив и масел. – 2001. – № 1. – С. 29–31.

14. Абдулин А.И. Оценка адгезионных свойств модифицированных нефтяных битумов на основе их диэлектрических свойств / А. И. Абдуллин, Е. А. Емельянычева // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. - С. 300-304.

15. Евдокимова Н. Г. Исследование сырья битумного производства диэлектрическим и фотоколориметрическим методами / Н. Г. Евдокимова, Е. В. Грызина, А. А. Гуреев // Башкирский химический журнал. - 2011. -Том 18. - № 2. С. 75-80.

16. Кортянович К.В. Диэлектрическая проницаемость как показатель, характеризующий адгезионные свойства битумов : [Электронный ресурс] / К.В. Кортянович, Н.Г. Евдокимова, Б.С. Жирнов // Нефтегазовое дело. – 2006. - №2. – С. 1-9. Режим доступа: <http://www.ogbus.ru>

17. Григоров А.Б. Влияние состава нефти на ее диэлектрические свойства /А.Б. Григоров // Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит. - 2011. - №7 (89). – С. 21-24.

18. Коваленко П.В. Численное моделирование охлаждения расплава битума в полимерной упаковке : [Электронный ресурс] / П.В. Коваленко, А.А. Маханёк. Режим доступа: <http://www.ogbus.ru> <http://www.psu.by/images/stories/tf/personal/kov>

## ГЛАВА 5. ТЕХНОЛОГІЧНІ ПИТАННЯ ЩОДО ВИРОБНИЦТВА ПВБМ З НАФТОВОГО ШЛАМУ.

### *Принципи проектування виробництва ПВБМ з нафтового шламу.*

До числа основних принципів, які необхідно дотримуватись при проектуванні будь-якого нового виробництва, зокрема виробництва ПВБМ можна віднести наступні:

- *Екологічність виробництва*, що включає у себе попередню оцінку екологічної ситуації у районі запланованого будівництва установки; визначення кількості, класу токсичності і ступеня небезпеки матеріальних потоків речовин, що будуть утворюватися на виробництві і надходити у природне середовище; прогнозування у довгостроковій перспективі, впливу роботи виробництва на довкілля.
- *Наявність необхідної території*, що буде виділена під будівництво виробництва ПВБМ, включно з зоною його впливу на довкілля.
- *Наявність комунікацій* (трубопроводів, під'їзних доріг, газо-, водо- та електропостачання).
- *Наявність необхідної кількості сировини*, що буде відповідати певним критеріям та забезпечить промислові об'єми виробництва ПВБМ.
- *Попит* на ПВБМ певного рівня функціональних властивостей у регіоні де планується будівництво даного виробництва.
- *Конкурентоспроможність* ПВБМ, що буде забезпечуватися дешевою сировиною, впровадженням енергозберігаючих технологій у процес виробництва, мінімізацією витрат на доставку сировини / товарної продукції та логістичні дослідження.

Враховуючи усі наведені вище принципи, запропонуємо розташовувати виробництво ПВБМ або у складі загальної технологічної схеми нафтопереробного заводу (НПЗ), або у безпосередньої близькості від нього. Це пов'язано, насамперед, з підходящою екологічною ситуацією у місті будівництва (вже врахована роза вітрів та віддаленість від населених пунктів), з наявністю необхідних комунікацій та безпосередньою близькістю виробництва до місця накопичення і зберігання основного компоненту сировини (вміст  $\geq 90\%$  мас.) – нафтового шламу.

### ***Основні напрямки виробництва ПВБМ з нафтового шламу.***

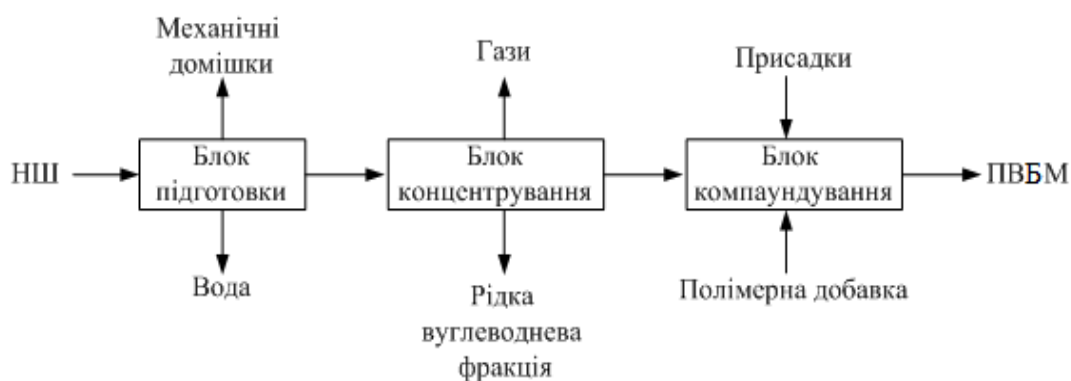
Сьогодні, для отримання бітумів використовують такі технології [1, 2]: концентрування нафтових залишків шляхом перегонки їх у вакуумі в присутності водяної пари або інертного газу, окиснення киснем нафтових залишків, компаундування різних нафтових залишків з дистилатами з окисненими або залишковими бітумами. Для поліпшення функціональних властивостей та підвищення довговічності, отриманих за цими технологіями бітумів, використовують поверхнево активні речовини (ПАР) або синтетичні полімерні матеріали. Введення синтетичних полімерних матеріалів у бітуми значно розширює температурні діапазони їх застосування, підвищує стійкість до деформацій та адгезійні властивості [3-6].

Враховуючи усе, що наведено вище, запропонуємо схеми (див. рис. 5.1), реалізуючи які в умовах виробництва, використовуючи, у якості сировини НШ, можна отримати ПВБМ з поліпшеними функціональними властивостями, у порівнянні з класичними нафтовими окисненими бітумами.

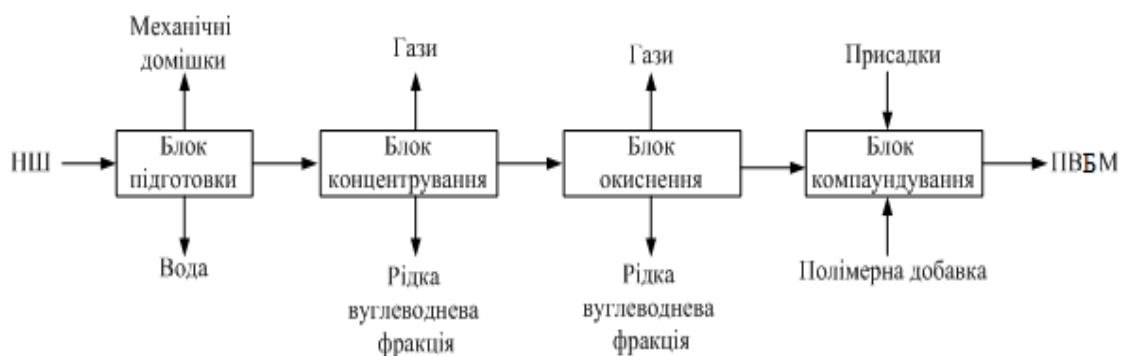
Загальною початковою стадією технологічного процесу, для напрямків, що наведені на рис. 1. є видалення з НШ вуглеводневої фракції (ВФ) у апаратах спеціальної конструкції - декантерах. При цьому, утворюються побічні продукти у вигляді води та механічних домішок. Вода після біологічної очистки використовується у теплообмінній апаратурі та для

отримання водяної пари, а механічні домішки – знайшли застосування, як наповнювач при виробництві асфальтобетону [7].

Далі, ВФ подається на концентрування, яке може проходити у колонах або апаратах реакторного типу, які працюють, як при вакуумі, так і при атмосферному тиску. Кінцевим продуктом цього процесу є концентрована вуглеводнева фракція (КВФ). В останньому випадку значно знижуються виробничі витрати, пов'язані з експлуатацією системи створення вакууму, але і разом з цим, глибина відбору легких фракцій. Кінцева температура концентрування вуглеводневої фракції НШ, не повинна перевищувати температуру при якій з високомолекулярних речовин починають утворюватися гази [8]. На даній стадії побічними продуктами є вуглеводневі гази та рідка вуглеводнева фракція, з температурою кипіння до 360-380 °С.



(а)



(б)

Рис. 1 Напрямки виробництва ПВБМ з НШ: а) без блоку окиснення концентрованої сировини; б) з блоком окиснення концентрованої сировини

У напрямку на рис. 1, а стадія окиснення відсутня, а формування властивостей бітуму відбувається за рахунок диспергування у концентрованої сировині при температурі 160-180 °С, полімерних добавок, що характеризується меншими енергетичними витратами, у порівнянні зі напрямком, наведеним на рис. 1, б.

Гази скидаються на факел, а рідка вуглеводнева фракція, використовується для забезпечення потреб виробництва. Далі за напрямком (див. рис. 1, б), відбувається окиснення концентрованої сировини, у результаті чого, утворюються гази окиснення (окиси сірки та азоту, водяні пари) та легка вуглеводнева фракція – чорний соляр, яка використовується для промивки цистерн, резервуарів, або, як технологічне паливо. У результаті хімічних реакцій, сировина набуває властивостей, які відповідають вимогам нормативної документації до бітуму. Після окиснення в продукт, на стадії компаундування, для поліпшення функціональних властивостей додають полімерні добавки, зокрема поліпропілен (ПП). Також, на цій кінцевій стадії, у бітум за необхідністю, можна додавати адгезійні та протикорозійні присадки [9].

### ***Блок попередньої підготовки основних сировинних компонентів.***

Відомо, що будь-яка сировина, що використовується у процесах виробництва товарних нафтопродуктів, проходить стадію попередньої підготовки, яка здійснюється в умовах промислу або безпосередньо на НПЗ та дозволяє видалити з сировини шкідливі домішки/забруднення. Реалізація цього процесу дозволяє мінімізувати негативний вплив цих домішок/забруднень на заводське обладнання та рівень функціональних властивостей кінцевого продукту [10, 11].

Особливо гостро це питання повстає у випадку використання в якості основних компонентів сировини вторинних ресурсів (наприклад, нафтового шламу і вторинних полімерних виробів), які підчас свого накопичення,

зберігання та транспортування можуть піддаватися значному забрудненню, видалення якого носить обов'язковий характер.

Зважаючи на компонентний склад нафтового шламу, у якому сумарний вміст води та механічних домішок може досягати до 80 % мас., його технологічна переробка, завжди повинна починатися зі стадії попередньої підготовки, на якій він поділяється на три компоненти: вуглеводневу фракцію (ВФ), воду та механічні домішки. Установа по підготовці нафтового шламу в якій, реалізується технологічна схема, що наведено вище, має технічні характеристики, наведені у табл. 1.

Таблиця 1

Характеристика установки по підготовки нафтового шламу

Найменування показника	Одиниці вимірювання	Числове значення
Максимальна гідравлічна потужність установки	м <sup>3</sup> /год.	30-60
Температура нагріву сировини	°С	60-80
Глибина вилучення ВФ	%	90-98
Масова доля води у ВФ	%	≤ 0,5
Масова доля механічних домішок у ВФ	%	≤ 0,1
Середня витрата деемульгатора	дм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	2,0-3,0
Розміри декантору (Д x Ш x В)	мм	4200x1300x1150
Загальна маса декантору	кг	6200
Загальна потужність двигунів декантору	кВт	145

Попередня підготовка нафтового шламу може проводитися по схемі, що наведена на рис. 2 в якій, поділ нафтового шламу на компоненти відбувається у спеціальних апаратах – декантерах [12].

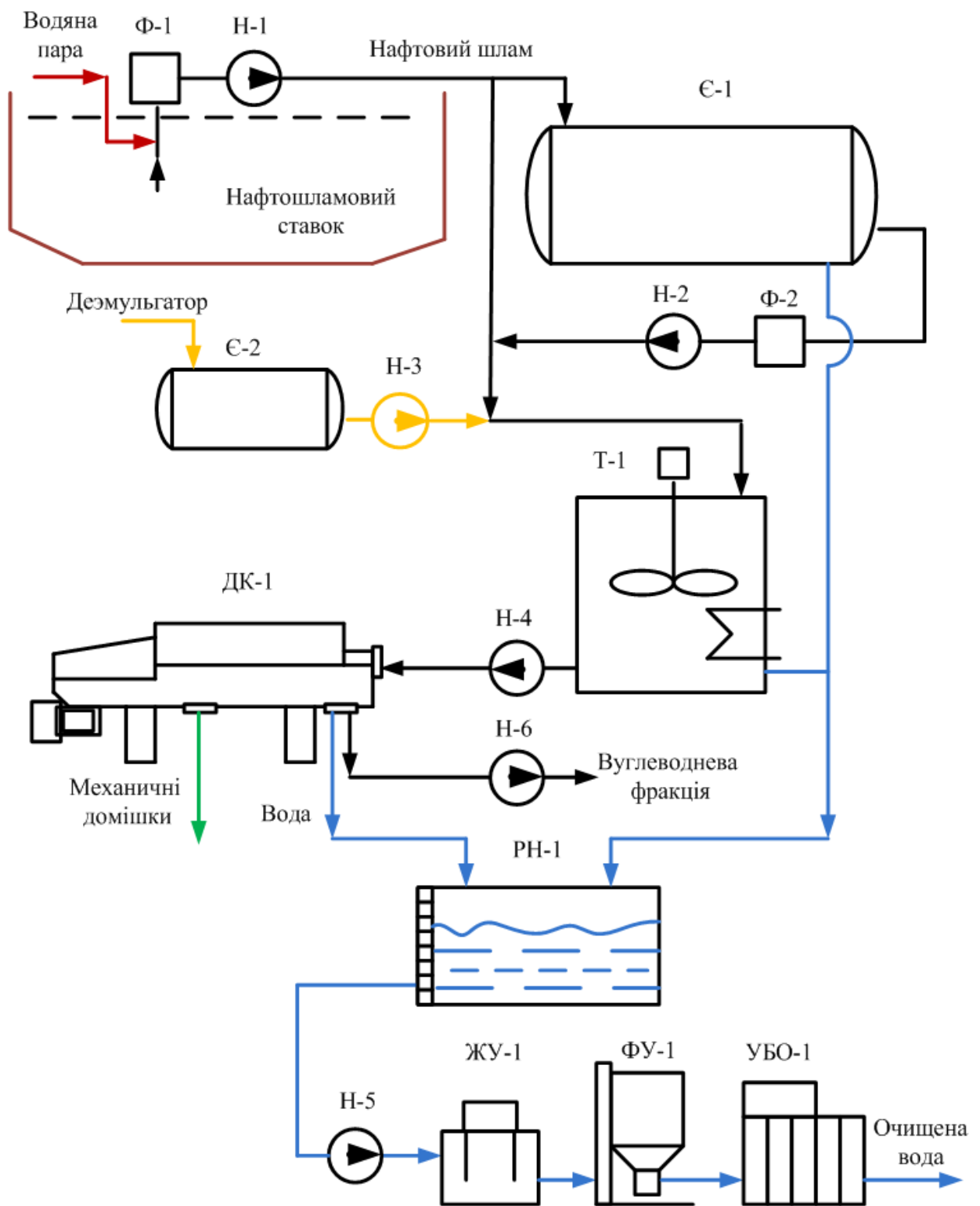


Рис. 2. Технологічна схема підготовки нафтового шламу

За схемою (див. рис. 2) нафтовий шлам із заданої глибини нафтошламового ставка спеціальним насосом Н-1, який розміщений на понтоні та знаходиться на поверхні ставка, крізь фільтр грубої очистки Ф-1,



подається до теплообміннику Т-1. У тих випадках, коли в нафтовому шламі великий вміст парафінових вуглеводнів та асфальтенів, які ускладнюють його перекачку, для зниження його в'язкості в зону всмоктування насосу Н-1, передбачено подачу водяної пари. Далі в нафтовий шлам може закачуватися у ємкість Є-1, що служить для накопичення певної кількості нафтового шламу (зазвичай у цій ємкості зберігається добовий запас сировини), або подається по трубопроводу до теплообміннику з мішалкою Т-1 де відбувається його нагрівання. Подача нафтового шламу до Т-1 з ємкості Є-2, здійснюється крізь фільтр Ф-2 насосом Н-2. Також, у деяких випадках, для більш ефективного відділення води з нафтового шламу, до нього з ємкості Е-2, крізь фільтр насосом Н-3, може додається деэмульгатор, який змішується з нафтовим шламом у теплообміннику Т-1. Після цього, підігріта суміш, насосом Н-4 подається до декантору ДК-1, де власно і відбувається поділення нафтового шламу на ВФ, воду та механічні домішки. Далі ВФ насосом Н-6, подається на концентрування. Вода надходить до резервуару-накопичувача РН-1, де на решітці відбувається попередня очистка води від сміття, великих частинок і волокон.

Після цього вода насосом Н-5 подається до жировловлювача ЖУ-1, що захищає каналізацію від забруднення жирами і олівами, а також підвищує ефективність процесів очищення промислових стоків і дозволяє уникнути багатьох проблем в експлуатації системи очищення стічних вод. З ЖУ- вода надходить до флотаційної установки ФУ-1, де відбувається глибоке видалення з води жирів, нафтопродуктів, а також твердих дрібнодисперсних забруднень і ПАР. Після флотаційного очищення воду можна скидати в міську каналізацію.

Для доведення якості очищеної води до норм скидання у водойми застосовуються установки біологічної очистки УБО-1. Крім біологічної очистки, на заключному етапі очищення, можна також застосовувати сорбційні фільтри та установки ультрафіолетового опромінення (УФ) в яких, високий ступінь знезаражування досягається шляхом спільної обробки води

ультрафіолетом і ультразвуком [13, 14]. Після очистки вода використовується для забезпечення технологічного процесу очистки нафтового шламу, зокрема отримання пару, а її надлишок може відправлятися на інші виробничі ділянки НПЗ для поповнення замкнутого циклу води, або скидатися до каналізації. Видалені механічні домішки з декантору ДК-1 можуть, використовуватися на АБЗ, у якості наповнювача, для надання міцності асфальтобетонної суміші.

Зважаючи на світовий практичний досвід у галузі переробки вторинної полімерної сировини відмітимо, що будь-яка схема з попередньої підготовки буде представлена технологічним обладнанням, яке дозволяє реалізувати технологічні стадії, наведені на рис. 3.



Рис. 3. Структурна схема попередньої підготовки полімерної добавки

*Перша стадія (сортування і очищення)* зазвичай включає сортування відходів за зовнішнім виглядом та попереднє очищення від різних забруднень, що мають не полімерну природу (скло, гума, картон тощо). На цій стадії використовуються стрічкові транспортери та ємкості.

*Друга стадія (класифікація за видами)* аналогічна першій стадії, за винятком класифікації лише полімерної вторинної сировини за видами полімерів, користуючись її маркуванням. На цій стадії, також, буде використовуватися стрічкові транспортери та ємкості.

*Третя стадія (подрібнення)* – одна з найбільш відповідальних у процесі, яка дозволяє інтенсифікувати усі подальші стадії процесу

підготовки. В результаті одно - або двостадійного подрібнення матеріал досягає розмірів, достатніх для того, щоб можна було здійснювати його подальшу переробку. Це також сприяє зменшенню габаритних розмірів технологічного обладнання. Тут можна застосовувати дробарки роторного типу в яких, полімерний матеріал, завантажується в бункер, переміщається навколо горизонтальної осі ротора за рахунок своєї маси. Ротор обертається усередині дробильної камери, яка оснащена калібрувальним ситом (решіткою) для виходу подрібнених матеріалів. Шматки матеріалу захоплюються ножами і подрібнюються завдяки стиранню і удару. Середні технічні характеристики дробарки роторного типу, є дуже поширеними у схемах технологічної підготовки та переробки вторинних полімерних матеріалів, наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Характеристика дробарок роторного типу [15]

Найменування показника	Одиниці вимірювання	Числове значення
Потужність дробарки	м <sup>3</sup>	10-400
Потужність двигуна дробарки	кВт	10-400
Розміри ротору:		
діаметр	мм	500-2000
довжина		400-1600
Окружна швидкість ротору	м/с	20-35
Максимальний розмір куска матеріалу, що загрузається	мм	250-1500
Максимальні габаритні розміри:		
довжина		5600
ширина	мм	3600
висота		4400
Маса дробарки	кг	2000-100000

На *четвертій стадії (відмивання і сепарація)* подрібнений полімерний матеріал піддають відмиванню від будь-якого типу забруднень (барвники, цемент, хімікати, кава, цукор, і т.п.), різними розчинниками, миючими засобами і водою, а також відокремлюють від неметалевих домішок. На цій стадії, можна використовувати ванни флотації в яких, подрібнений матеріал, подається в зону завантаження та рівномірно розподіляється в ванні флотації.

Подрібнені матеріали залишається на поверхні води і за допомогою транспортувальних барабанів просувається уздовж ванни. При цьому відбувається інтенсивна відмивання подрібнених матеріалів, відділення сторонніх важких частинок, а також нейтралізація агресивних середовищ в воді. Далі пройшовши через транспортувальні барабани, подрібнені матеріали надходять до барабану вивантаження, який завдяки своїй конструкції відокремлює їх від води. Середні технічні характеристики ванн флотації, наведено у табл. 3.

Таблиця 3

Характеристика ванн флотації [15]

Найменування показника	Одиниці вимірювання	Числове значення
Потужність ванни	кг/год.	350-1000
Об'єм ванни	м <sup>3</sup>	4-15
Робоча потужність	кВт	0,5-8,8
Габаритні розміри:		
довжина		3000-7000
ширина	мм	1000-2000
висота		1500-3000
Кількість електричних двигунів	од.	1-5

*П'ята стадія (сушка)* проходить у центрифугах роторного типу в яких, на валу встановлені лопатки, при обертанні яких створюється центробіжна сила, що виштовхує воду через отвори перфорації, полімерні матеріали

висушується і просувається до розвантажувального вікна. Середні технічні характеристики центрифуги роторного типу, яку можна використовувати на стадії сушки подрібнених та відмитих полімерних матеріалів, наведено у табл. 4.

Таблиця 4

Характеристика центрифуг роторного типу [15]

Найменування показника	Одиниці вимірювання	Числове значення
Потужність центрифуги	кг/год.	300-1000
Потужність електричного двигуна	кВт	22-55
Маса центрифуги	кг	1200
Швидкість обертання ротору	об/хв.	1000-2000
Габаритні розміри:		
довжина		1950
ширина	мм	1230
висота		2480
Діаметр обертових лопаток	мм	480
Залишкова вологість	%	≤ 5

*Заклучна стадія (накопичення)* технологічного процесу підготовки полімерної добавки, яка представляє собою полімерний матеріал, з розміром часточок до 2 мм та вологістю до 5 % мас. реалізується із застосуванням транспортеру шнекового типу (шнек певного кроку і перетину, який обертається в металевій трубі-корпусі) та групи з 2-4 загрузочних бункерів. Для кожного виду полімеру застосовується окремий бункер, а загальна кількість загрузочних бункерів, визначається в залежності від асортименту продукції, що виробляється на установці.

## ***Блок концентрування та компаундування вуглеводневої фракції***

Напрямки виробництва ППБМ (див. рис. 1, а), реалізуються, як в умовах нафтопереробного заводу, де вона є складовою частиною, загального технологічного процесу виробництва товарних нафтопродуктів, так і як, самостійна установка. Однак, все ж, відповідно до економічної доцільності її необхідно розміщувати в складі технологічної схеми нафтопереробного заводу, де не виникає проблем із заповненням сировиною резервуара, передбачений зворотній цикл водопостачання та централізоване водовідведення з системою багаторівневої очищення стічних вод.

Розглянемо технологічну схему виробництва ПБМ без стадії окиснення КВФ (див. рис. 4) [16].

Сировиною для процесу, що наведений на схемі є ВФ, що отримана при підготовці нафтового шламу (див. рис. 2). ВФ подається до колони ректифікації К-1, через теплообмінники Т-1, Т-2, де підігрівається до температури поділу фракцій. Також, у схемі передбачено накопичення ВФ у резервуарі Р-1, з метою забезпечення безперебійної роботи установки. При цьому ВФ з Р-1 за допомогою насосу Н-1, подається до Т-1, Т-2, а далі до К-1. У К-1, ВФ поділяється на паливну фракцію (п.к.-360 °С) і залишкову фракцію (> 360 °С).

Верхній продукт в парах виходить з верху колони К-1, проходить повітряний холодильник Х-1, водяний холодильник Х-2 і з температурою 60 °С, насосом Н-3, подається на зрошення в колону К-1.

Надмірна кількість цієї фракції виводиться з установки і може бути використано, як сировину для установок первинної переробки нафти або компонент пічного і котельного палива.

Концентрована вуглеводнева фракція (КВФ) виводиться з низу К-1, ділиться на два потоки. Один потік, прокачується насосом Н-4 через теплообмінник Т-3 і прямує назад до колони для підтримки температурного режиму. За наведеною схемою у К-1 підтримується робочий тиск, на рівні

0,1-0,12 МПа, але за необхідністю, концентрування ВФ, можна здійснювати при тиску меншому ніж 0,1 МПа.

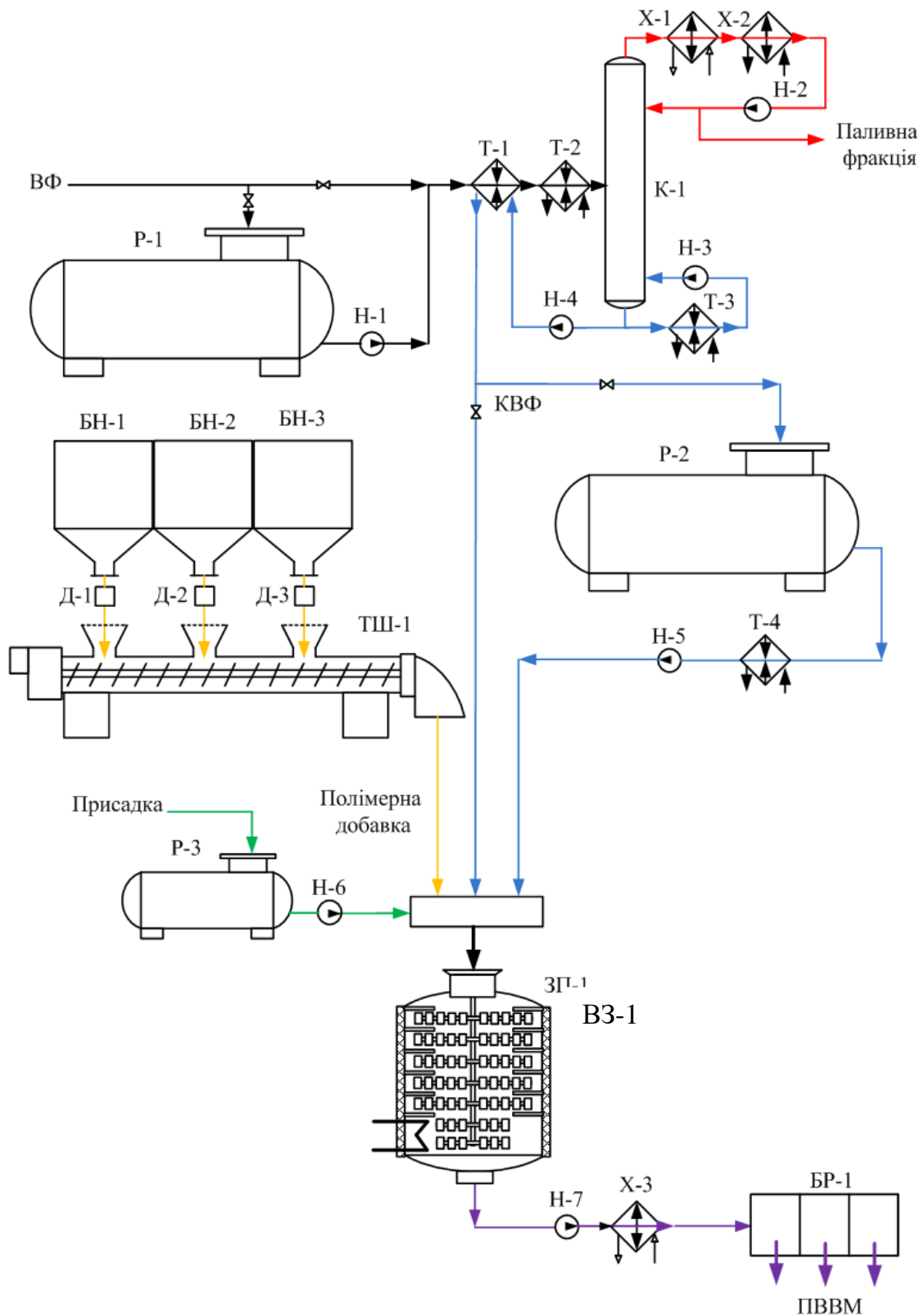


Рис. 4. Технологічна схема виробництва ПВБМ без блоку окиснення КВФ

Другий потік, насосом Н-4, прокачується крізь теплообмінник Т-1 і далі надходить до вузла змішування ВЗ-1 та змішувального пристрою ЗП-1, який обладнано високошвидкісним механічним перемішуючим пристроєм лопатевого типу. У схемі передбачено накопичення КВФ у резервуарі Р-2, звідки насосом Н-5, крізь Т-4 вона також може надходити до ЗП-1.

До ЗП-1 передбачено подача з бункерів БП-1, БП-2 та БП-3, крізь дозатори Д-1, Д-2, Д-3 за допомогою транспортеру шнекового типу ТШ-1, твердої полімерної добавки, що отримана за схемою, наведеною на рис. 5.3. Так само, при необхідності в ЗП-1 може подаватися насосом Н-6, з резервуара Р-3, адгезійна присадка (iDOP-PH, AdheBit HA-573, MORLIFE 5000 та інші) [17,18].

У ЗП-1 передбачено нагрівання суміші до температури 250 °С, за рахунок використання електричних тенів, при її постійному перемішуванні зі швидкістю до 1000 об/хв., а корпус ЗП-1 має футеровку для теплоізоляції.

Залежно від виду полімеру, який додається до КВФ, вибирається температура нагріву суміші, кількість обертів перемішуючого пристрою і тривалість технологічного процесу.

Після перемішування, з нижньої частини ЗП-1, ПВВМ насосом Н-7 подається крізь холодильник повітряного охолодження Х-3, і далі в бітумораздаточник БР-1. Звідки при температурі 60-70 °С він фасується в мішки і надходить на склад готової продукції.

Бітумораздаточник БР-1 передбачає видачу трьох різних марок ПВВМ, в залежності від виду полімерної добавки.

Реалізуючи технологічну схему, що наведена вище, можна отримати ПВВМ, з загальним діапазоном значень ПЯ, представленим у табл. 5 [19].

Також, розглянемо напрямок, що наведений на рис 1, б, який можна реалізувати, за рахунок певної послідовності технологічних операцій, представлених технологічною схемою, наведеною на рис. 5.



Загальний діапазон значень ПЯ для отриманих ПВВМ без  
блоку окиснення КВФ

Найменування показника	Значення для ПВВМ			
	$\geq 0,1$		$\leq 0,1$	
Тиск концентрування, МПа	360		395	
Максимальна температура концентрування, °С	360		395	
Вид полімерної добавки	ПП	ППСГ	ПП	ППСГ
Концентрація полімерної добавки, % мас.	3-10			
Пенетрація, мм $10^{-1}$ при 25 °С	157-71	153-82	109-65	147-70
Дуктильність, м <sup>2</sup>	88-47	92-54	67-28	70-35
Температура розм'яккання (К і Ш), °С	54-125	47-110	59-146	55-132
Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	234-236	234-235	258-259	
Зміна маси після прогріву, %	1,07-0,75	1,13-0,79	0,91-0,55	0,94-0,58
Розчинність в органічному розчиннику, %	98-91	99-94	97-89	99-93
Температура крихкості, °С	-23÷-38	-22÷-31	-20÷-33	-18÷-26
Адгезійні властивості, «активне» зчеплення з мармуром за контрольним зразком	Витримує/Умовно витримує			

До стадії концентрування ця схема буде аналогічною до схеми, що наведено на рис. 4. Але після колони К-1 або резервуару Р-2, КВФ насосом Н-4 або Н-5 подається до блоку окиснення, показники технологічного режиму якого, наведено у табл. 6.

Основним апаратом блоку окиснення КВФ є колона окиснення К-2. В її верхню частину (на 1м нижче рівня продукту) подається КВФ, а у низ

компресором КО-1, крізь повітряний ресивер Р-1 та маточник, який використовується для рівномірного розподілу повітря за поперечним перетином колони, подається стиснене повітря.

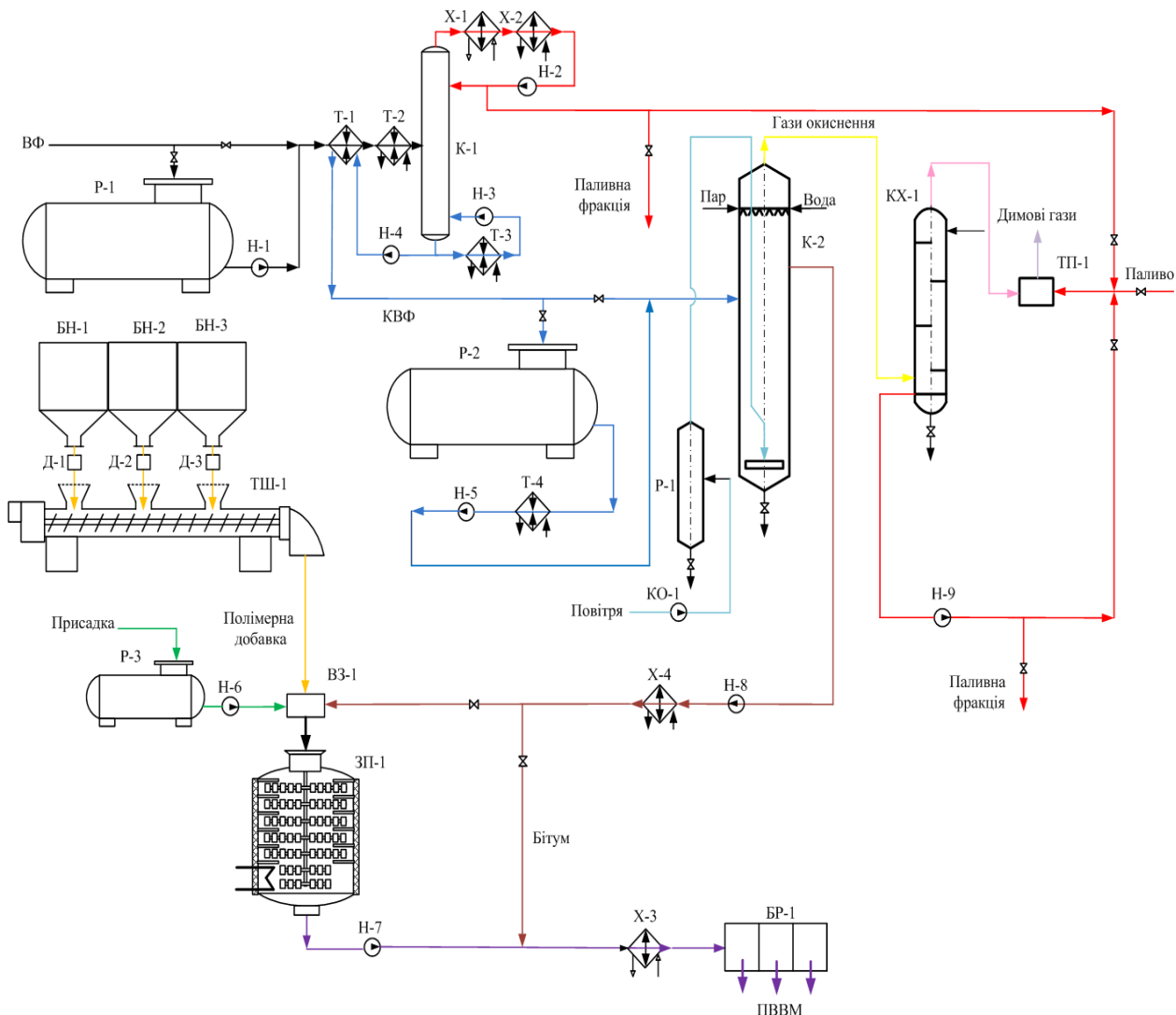


Рис. 5. Технологічна схема виробництва ПВМ з блоком окисненням КВФ

КВФ рухається вниз, а повітря на верх, і при їх тісному контакті протікає процес окиснення КВФ. В результаті окиснення оливи, що знаходяться у складі КВФ, переходять у смоли, смоли - у асфальтени. Кисень повітря, взаємодіє з воднем, що міститься у КВФ, утворюючи водяну пару. Зростаюча втрата водню супроводжується полімеризацією КВФ і її

згущенням. Основна кількість кисню уноситься з газами у вигляді пари і в меншій кількості - у вигляді оксидів вуглецю або інших з'єднань.

В даній схемі передбачається подача води на верхню парову частину колони К-2, для знімання надлишкового тепла реакції. На верх колони К-2 можна також, подавати водяну пару для зниження концентрації кисню в газоподібних продуктах. Відпрацьоване повітря, і газоподібні продукти окислення залишають колону зверху і надходять в нижню частину холодильника-конденсатору ХК-1.

Таблиця 6

Показники технологічного режиму блоку окиснення КВФ

Найменування показника	Одиниці вимірювання	Числове значення
Потужність блоку по сировині (КВФ)	кг/год.	20000-60000
Тиск у колонні окиснення	МПа	0,1-0,20
Температура у колоні окиснення	°С	250-280
Питома витрата стислого повітря	м <sup>3</sup> /кг	0,035-0,080
Тривалість перебування сировини (КВФ) у зоні реакції	год.	1,0-2,5
Допустима швидкість руху парів у вільному перетині колони	м/с	0,2
Вміст кисню у газоподібних продуктах окиснення	%	0,2-0,4
Температура бігуму на виході з холодильнику (Х-4)	°С	160-200

Суміш рухається з низу в верх на зустріч воді, яка конденсує частину парів нафтопродуктів, води і пари кисневмісних сполук. Конденсат з низу ХК-1 видаляється, а паливні фракції, насосом Н-9 відкачується в збірник палива, або разом з паливними фракціями, що виходять зверху К-1

подаються до топки ТП-1. У ТП-1 неконденсована частина - азот, оксиди вуглецю, сліди кисню, що виходять зверху ХК-1, спалюється а утворені димові гази крізь витяжну трубу висотою 90 м, виводяться в атмосферу.

Готовий бітум насосом Н-8 забирається збоку окисної колони К-2 і прокачується крізь апарати повітряного охолодження Х-4 до вузлу змішування ВЗ-1, а далі в ЗП-1. Також, є можливість направляти готовий бітум, якщо він за ПЯ відповідає вимогам, безпосередньо до БР-1, минаючи стадіє компаундування у ВЗ-1 та ЗП-1. Далі усе відбувається так само, як описано у схемі, наведеної на рис. 4. Реалізуючи технологічну схему, що наведена вище, можна отримати ПВБМ, з загальним діапазоном значень ПЯ, представленим у табл. 7.

Таблиця 7

Загальний діапазон значень ПЯ для отриманих ПВБМ з використанням стадії окиснення сировини

Найменування показника	Значення для ПВБМ	
Тиск концентрування, МПа	≥0,1	
Максимальна температура концентрування, °С	360	
Вид полімерної добавки	ПП	ППСГ
Концентрація полімерної добавки, % мас.	3-5	
Пенетрація, мм×10 <sup>-1</sup> при 25 °С	90-20	104-41
Дуктильність, м <sup>-2</sup>	61-19	73-29
Температура розм'яккання (К і Ш), °С	58-145	52-130
Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	239-241	239-241
Зміна маси після прогріву, %	0,87-0,52	0,93-0,59
Розчинність в органічному розчиннику, %	96-88	97-94
Температура крихкості, °С	-18÷-31	-16÷-22
Адгезійні властивості, «активне» зчеплення з мрамором за контрольним зразком	Витримує	

Аналізуючи данні, наведені у табл. 5-6 відмітимо, що ПВБМ, отриманий за напрямком та схемою, що наведені на рис. 1, б та рис. 5. при меншій концентрації полімерної добавки, за показниками  $x_{пен}$ ,  $\Delta m$ ,  $t_{сп}$  та  $t_{роз}$  перевищують ПВБМ, отриманий за напрямком та схемою, що наведені на рис. 1, а та рис. 4. Але, при цьому, за властивостями, які виражені показниками  $x_{дук}$ ,  $x_p$  та  $t_{кр}$  він є дещо гіршим ніж ПВБМ, отриманий без стадії окиснення КВФ.

Також, слід зазначити, що ПВБМ незалежно від напрямку отримання, за своїми функціональними властивостями перевищують класичні нафтові окиснені бітуми, зокрема бітум марки БНД-90/130.

Порівнюючи наведені вище технологічні схеми зауважимо, що технологічна схема отримання ПВБМ за рахунок лише концентрування ВФ, має ряд істотних переваг перед технологією отримання ПВБМ, що передбачає використання процесу окиснення КВФ.

Так, наприклад, реалізація процесу окиснення КВФ вимагає її нагрів до температури 250-280 °С, з подальшим продуванням значної кількості повітря, крізь неї.

На відміну від цього, при використанні лише концентрування, нагрів базової ВФ ведуть до температури, не набагато вища за температуру плавлення полімеру, тобто в середньому, в залежності від виду полімеру, в межах 150-200 °С. Так само, немає необхідності використовувати, дороге технологічне обладнання, у вигляді, окисної колони, компресора і т.д. Зниження температури процесу, у свою чергу, зменшує виробничі витрати, пов'язані з витратою енергоносіїв та теплове навантаження на технологічне обладнання. Так само, позитивним моментом в такій технології є і те, що при її здійсненні не відбуваються процеси окиснення сировини, що сприяє відсутності шкідливих газоподібних викидів з установки і необхідністю розробки системи очищення. При цьому, також спостерігається суттєве зниження вибухо- та пожежонебезпечності виробництва.

Структура ПВБМ, що утворюється при диспергуванні полімерної добавки у ВФ при температурі 150-200 °С, як правило, зберігається і після охолодження, що пов'язано з різким збільшенням в'язкості ВФ (вміст ВФ у ПВБМ складає більш ніж 90 % мас.) при охолодженні, що, в свою чергу, сприяє підвищенню стабільності ПВБМ. Тобто, буде відсутнє розшаруванню дисперсної системи, якою є ПВБМ при його зберіганні і транспортуванні.

### ***Використання ПВБМ у виробництві асфальтобетону.***

Асфальтобетон є штучним будівельним матеріалом, який розглядається як більш дешева альтернатива до цементно-бетонних сумішей та широко використовується у дорожньому будівництві. Асфальтобетон складається зі різних мінеральних матеріалів (пісок, щебінь, гравій), органічного матеріалу, що зв'язує мінеральні компоненти у єдину суміш – бітуму та добавок, що підвищують функціональні властивості асфальтобетону [20, 21]. Основною тенденцією у розвитку технологій виготовлення асфальтобетону, на сьогоднішній день, є зниження виробничих витрат, з одночасним збереженням певного рівня його якості. Цього можна досягти за рахунок підбора більш дешевих компонентів, зокрема бітумного зв'язуючого матеріалу, який може бути замінений на ПВБМ.

Застосування ПВБМ замість нафтового бітуму не передбачає переоснащення існуючого виробництва асфальтобетону та може бути реалізовано з використанням загальної технологічної схеми, що наведена на рис. 6. Показники гарячого асфальтобетону високої густини, отриманого з ПВБМ та технологічний режим установки по його виробництву, наведено у табл. 8-9.

За наведеною схемою ПВБМ, разом з щебенем (фракції 5-10 мм, 15-20 мм, 20-40 мм), який подається з бункерів-дозаторів БД-1 ÷ БД-3, шнековими транспортерами ШН-1 ÷ ШН-3, піском і мінеральним наповнювачем з бункеру Б-2, надходить до сушильно-змішувального апарату СЗА-1. [22]. Також, у

СЗА-1 передбачене подача старого асфальтобетону з бункеру Б-1, що сприяє економії ресурсів та забезпечує безперервне виробництво [23, 24].

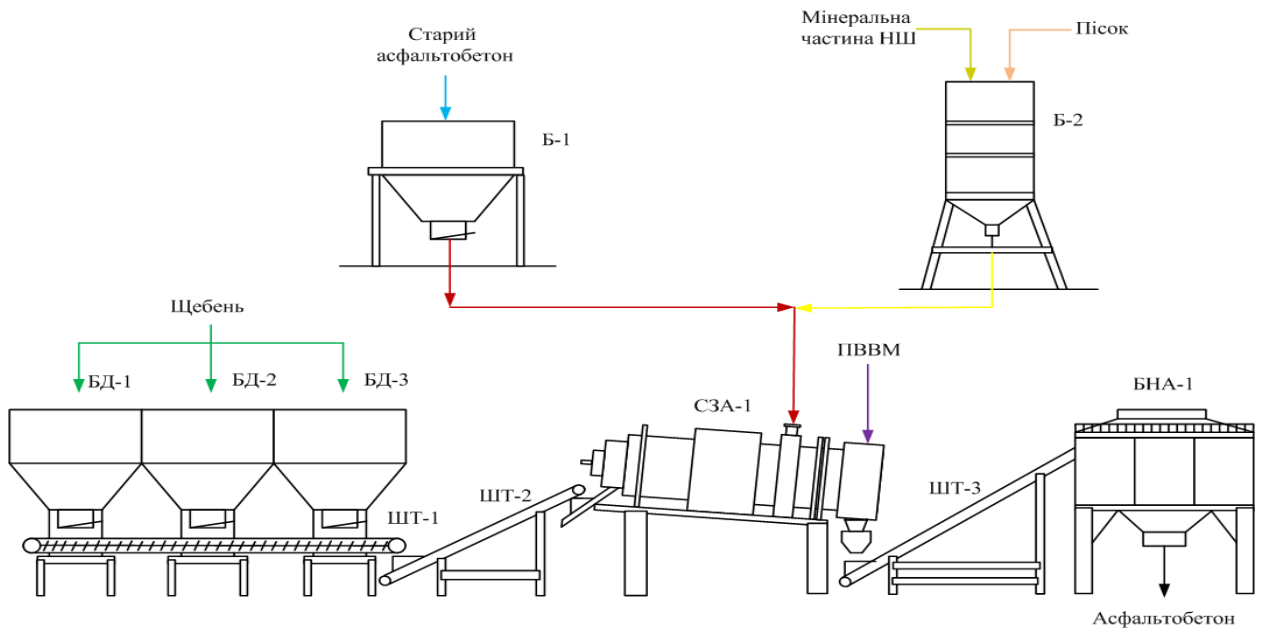


Рис. 6. Технологічна схема виробництва асфальтобетону з ПВБМ

Таблиця 8

Показники асфальтобетону, отриманого з ПВБМ

Найменування показника	Одиниці вимірювання	Числове значення
Температура укладання асфальтобетону	°С	$\geq 120$
Залишкова пористість асфальтобетону	%	1
Вміст щебеню у асфальтобетоні	%	50-60
Межа міцності при стисканні при 20 °С	МПа	2,5-3,5
Коефіцієнт водостійкості	-	0,95-0,10
Водонасиченність	%	0,5-1,5
Трещиностійкість	МПа	3,0-4,5

У барабані СЗА-1 відбувається сушка мінеральних матеріалів з використанням протиточною системою сушки, в зоні змішування

розташовано змішувач двохвального типу, де, власно, і відбувається приготування асфальтобетону. Готовий асфальтобетон поступає до бункеру накопичувачу БН-1, який здатен зберігати температуру гарячого асфальтобетону протягом 4-х діб, а далі гарячий асфальтобетон завантажується до вантажівок, які обладнані термічними контейнерами для збереження його температури, від якої залежать його довговічність [25, 26] та поставляється до споживача.

Таблиця 9

Показники технологічного режиму установки

Найменування показника	Одиниці вимірювання	Числове значення
Потужність виробництва	кг/год.	100000-120000
Потужність горілки сушильно-змішувального апарату	МВт	800
Температура нагріву матеріалу (щебінь, пісок)	°С	160-220
Тривалість перемішування мінеральних компонентів між собою та з ПВБМ	год.	0,035-0,070
Персонал установки	чол.	4
Температура зберігання готового асфальтобетону	°С	150-180

*Список літературних джерел до 5 глави.*

1. Bitumen quality and manufacturing processes-past and present technological status // Indian Journal of Chemical Technology. – 1997. - Vol. 4. - pp. 259-276.

2. Production of Rubberized Bitumen by oxidation of black oil / Tileuberdi E., Ongarbayev Y.K., Imanbayev Y.I., Tulepov M.I., Mansurov Z.A., Tuleutaev



B.K.// Material Science and Environmental Engineering. – CRC Press, 2016. – P. 183-186.

3. Himmat S. Upgrading Iranian petroleum sludge using polymers / E. Karami, T. Ja-fari Behbahani / S. Himmat, K. J. Pankaj // Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. – 2018. – Volume 8. – Issue 4. – pp 1319–1324.

4. Toraldo E. Effects of polymer additives on bituminous mixtures / E.Toraldo, E. Ma-riani // Construction and Building Materials. – 2014. - Volume 65. – pp. 38-42.

5. Bitumen and Bitumen Modification: A Review on Latest Advances / M. Porto, P. Caputo, V. Loise, S. Eskandarsefat, B. Teltayev, C. Oliviero Rossi // Applied Science.- 2019. - № 9(4). –742.

6. Moreno-Navarro F. Structural analysis of polymer modified bituminous materials in the rehabilitation of light-medium traffic volume roads / F. Moreno-Navarro, M. Sol-Sánchez, M.C. Rubio-Gámez // Constr. Build. Mater. – 2017. - №156. – pp.621–631.

7. Alternative fillers for the production of bituminous mixtures: A screening investigation on waste powders / C. Sangiorgi, P. Tataranni, F. Mazzotta, A. Simone, V. Vignali and C. Lantieri. MDPI Coatings. – 2017. - № 7(6). - 12 p.

8. Wenzhi Zhao. New Insight into the Kinetics of Deep Liquid Hydrocarbon Cracking and Its Significance / Wenzhi Zhao, Shuichang Zhang, Bin Zhang, Kun He, Xiaomei Wang // Geofluids. – 2017. - 11 p.

9. Мардупенко О.О. Технологія отримання бітумів з поліпшеними експлуатаційними властивостями. / [Мардупенко О.О., Григоров А.Б., Сінкевич І.В] // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2019. – №4. – С.64-68.

10. Бешагина Е.В. Современные технологии подготовки и переработки углеводородного сырья / Е.В. Бешагина // Труды XVI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых,

посвященного 110-летию со дня основания горно-геологического образования в Сибири, Томск, 02-07 апреля 2012. - С. 214-216.

11. Галиуллин Э.А. Подходы к апгрейдингу тяжелых нефтей / Э.А. Галиуллин, Р.З. Фахрутдинов, Н. Ю. Башкирцева, Т. Ф. Ганиева // Вестник технологического университета. - 2017. - Т.20. - №19. – С. 35-39.

12. Sludge Recycling Directory Alfa Laval Oil Limited Alfa Tower Great West Road GB BRENTFORD MIDDX TW8 9BT. - С.8.

13. Левадный В. Дренаж и очистка сточных вод / В. Левадный, В. Самойлов. М.: ООО «Аделант», 2009. – 288с.

14. Самойлова К.И. Обеззараживание сточных вод ультрафиолетовым излучением / К.И. Самойлова, А.А. Тратникова // «Colloquium-journal». - 2019. - №2(26). – С. 59-60.

15. Офіціальний сайт компанії «STANKIPLAST». Режим доступу: <https://stankiplast.com.ua/>

16. Mardupenko O.O. Technology of modified bitumen production for the road construction. / [A. Mardupenko, A. Grigorov, I. Sinkevich, A. Tulskaaya] // Petroleum & Coal journal. – 2019. – Volume 61, Issue 4, P. 672-676.

17. Офіціальний сайт компанії «ACTIVA S.r.l.». Режим доступу: <https://www.activasrl.it/>

18. Офіціальний сайт компанії «Ingevity». Режим доступу: <http://www.ingevity.com>

19. Пат. на кор. мод. 134144 Україна, МПК С10С 3/00, С08J 11/00. Спосіб отримання бітумної полімервмісної композиції / Григоров А.Б.; Мардупенко О.О., заявник та власник патенту НТУ «ХП». – u2018 08297; заявл.27.07.2018; опубл. 10.05.2019, Бюл. № 9.

20. Partial replacement of asphalt binder with bio-binder: characterization and modification / E.H. Fini, I.L.Al-Qadi, Z. You, B. Zada, J. Mills-Beale // International Journal of Pavement Engineering. – 2012. – Vol.13. – Issu 6. – pp. 515–522.

21. Aurangzeb Q. Asphalt pavements with high reclaimed asphalt pavement content: economic and environmental perspectives / Q. Aurangzeb, I. Al-Qadi // *Transp. Res. Rec.* – 2014. – № 2456. – pp. 161–169.

22. Мардупенко О.О. Використання нафтового шламу у виробництві асфальтобетону. / [Мардупенко О.О., Григоров А.Б., Сінкевич І.В] // *Інтегровані технології та енергозбереження.* – 2020. – №1. – С.32-36.

23. Silva H.M. Are totally recycled hot mix asphalt a sustainable alternative for road paving? / H.M. Silva, J.R. Oliveira, C.M. Jesus // *Resources, Conservation and Recycling.* – 2012. – Vol. 60. – pp. 38–48.

24. Martins Zaumanis. 100% hot mix asphalt recycling: challenges and benefits / M. Zaumanis, R. B. Mallick, R. Frank // *Transportation Research Procedia.* – 2016. – Volume 14. – pp. 3493–3502.

25. J. Byzyka Thermal segregation of asphalt material in road repair / J. Byzyka, M. Rahman, D. Albert Chamberlain // *Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition).* – 2017. – Volume 4. – Issue 4. – pp. 360–371.

26. Muhammad A. Syuhada. Study of temperature loss of hot mix asphalt during transportation / M. A. Syuhada, S. Huzni, Z. Fuadi // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* – 2019. – Volume 523. – pp. 1–7.

Навчальне видання

## **ТЕХНОЛОГІЯ ПОЛІМЕРВМІСНИХ БІТУМНИХ МАТЕРІАЛІВ**

ГРИГОРОВ Андрій Борисович  
МАРДУПЕНКО Олексій Олександрович  
СІНКЕВИЧ Ірина Валеріївна

Відповідальний за випуск проф. Мірошніченко Д.В.  
Роботу до видання рекомендував проф. Пітак Я.М.  
В авторській редакції

Підписано до друку 22.04.2022.  
Папір офсетний. Гарнітура Pt Serif  
Умовн. друк. арк. 10,7. Умовн. фарбо-відб. 10,7.  
Термін придатності необмежений,  
зберігати в сухому місці.

Видавництво «Крок»  
Свідоцтво ДК No.3538 від 30.07.2009 року  
вул. Гайова, 56, м. Тернопіль, Україна, 47722

[info@krokbooks.com](mailto:info@krokbooks.com)

KrokBooks.com