

УДК 665.65

**О. В. Куис, Е. И. Грушова, А. С. Пахомчик, А. И. Юсевич,
М. В. Дикуть, А. О. Шрубок**

Белорусский государственный технологический университет

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ДОРОЖНЫХ ВЯЖУЩИХ ПОЛИМЕРНЫМИ ОТХОДАМИ

Исследовано влияние добавки полимерного отхода – резиновой крошки из отработанных автомобильных шин на процесс окисления тяжелых нефтяных остатков – гудрона и асфальтита. Показано, что получаемые при окислении смесей битумы (вяжущие) обладают высокой пластичностью, которая, по-видимому, обусловлена деструкцией полимерного отхода. Однако условия процесса окисления не обеспечивают получение композита с высокими физико-механическими свойствами, так как весьма ограниченно протекают процессы конденсации, полимеризации. Это свидетельствует о том, что необходимо отработать оптимальный режим совместного окисления нефтяного гудрона (асфальтита) с исследуемым полимерным отходом.

Ключевые слова: нефтяной гудрон, асфальтит, модифицирующая добавка, полимерный отход, резиновая крошка, окисление, нефтяной битум.

**O. V. Kuis, E. I. Grushova, A. S. Pakhomchik, A. I. Yusevich,
M. V. Dikut', A. O. Shrubok**

Belarusian State Technological University

MODIFYING THE PROPERTIES OF ROAD BINDERS POLYMERIC WASTE

The influence of additives of polymeric waste (crumb rubber from used car tires) on oxidation of heavy oil residues (oil tar and asphaltit) has been studied. Bitumen were prepared of oxidation and have high ductility. High ductility due to degradation of the polymer waste. Condensation and polymerization processes are limited, so oxidation conditions don't provide a composite with high physical and mechanical properties. The best mode of oxidation of the oil tar (asphaltit) with polymer waste is necessary to work.

Key words: oil tar, asphaltit, modifier, plastic waste, rubber crumb, oxidation, petroleum bitumen.

Введение. Резкое увеличение интенсивности дорожного движения, возросшие деформационные нагрузки на дорожные покрытия, резкие колебания температур обуславливают необходимость существенного повышения качества дорожных покрытий и, в первую очередь, органического вяжущего материала (битума) как наиболее важной составной части асфальтобетонных смесей. Из-за невысокого качества битума, выпускаемого в Республике Беларусь, постоянно идет поиск путей его улучшения. В западных странах разработана и внедрена система проектирования состава асфальтобетонной смеси SUPERPAVE, одним из основных этапов которой является выбор вяжущего, которое должно иметь интервал пластичности, соответствующий погодно-климатическим условиям его применения [1, 2]. Однако без модификации органических вяжущих материалов внедрить систему SUPERPAVE сложно.

Важными компонентами в технологии производства композиционных материалов повышенной долговечности на основе битума являются полимер, влияющий на эластические свойства вяжущего, и пластификатор, обеспечивающий технологичность приготовления и

применения композита [3–5]. К числу последних относят индустриальные масла различных марок. Влияет на качество композита и последовательность технологических операций при его получении. Традиционная схема получения полимерно-битумного вяжущего приведена на рис. 1.

Тем не менее применение даже самой современной технологии модификации битумов полимерами типа стирол – бутадиен – стирол не обеспечивает в полном объеме требование системы SUPERPAVE. Более того, модификация битума полимерными добавками требует значительных энергозатрат, и не всегда такой способ повышения качества вяжущего материала дает положительный результат, поскольку при определенных условиях может проявляться несовместимость смешиваемых компонентов, нарушение ее однородности.

Необходимо учитывать также и то, что использование в составе органических вяжущих материалов полимеров может привести к существенному повышению стоимости дорожных битумов, которое не сможет даже компенсировать значительное улучшение физико-химических показателей качества.

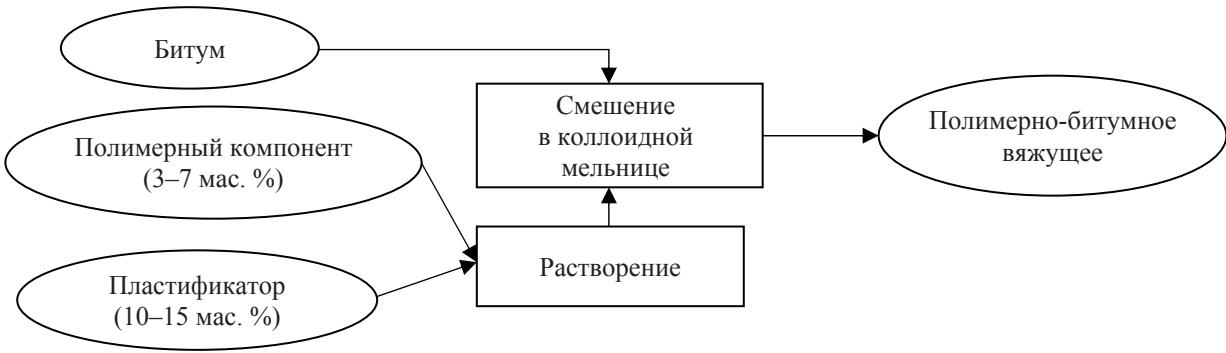


Рис. 1. Блок-схема производства полимерно-битумных вяжущих

Это в определенной степени сдерживает расширение производства полимерно-битумных композиций. Большое количество исследований связано также с разработкой композиционных вяжущих, включающих в свой состав полимерные отходы и, в частности, многотоннажные отходы резины из изношенных шин и других изделий [6, 7]. Вследствие этого была разработана универсальная технология химического модифицирования нефтяных битумов мелкодисперсной резиновой крошкой и битумно-резиновые экологически чистые композиционные материалы на ее основе, а именно – технология и материалы БИТРЭК. В результате обеспечивается, с одной стороны, утилизация достаточно больших объемов отходов резины, а, с другой стороны, используются специфические свойства каучука, составляющего основу резины. Резиновая крошка перемешивается с битумом или с помощью обычных битумных насосов, или барботированием сжатого воздуха через смесь.

Однако для эффективного совмещения битума с резиновой крошкой необходимо дополнительно использовать также реагенты (~1,0–1,5 мас. %), обеспечивающие совмещение битума и резиновой крошки за счет деструкции и сшивки частиц резины и конденсированных компонентов битума при введении в него 5–15 мас. % резиновой крошки.

По-видимому, для обеспечения длительной и надежной работоспособности асфальтобетонного покрытия и, чтобы качество нефтяного дорожного битума соответствовало требованиям климатической зоны Республики Беларусь, а также возросшим деформационным нагрузкам из-за резкого увеличения интенсивности дорожного движения, необходимо учитывать и использовать не только опыт модификации готового битума различными добавками (полимерами, пластификаторами и т. д.), но и совершенствовать (интенсифицировать) процесс окисления нефтяных остатков. Модифицирующее действие добавок, вводимых перед окислением в гудрон, может обеспечить интенсифика-

цию самого процесса окисления наряду с воздействием на структуру дисперсной системы, вызывающим перераспределение в ней компонентов дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Безусловно, эффективность такого способа воздействия определяется не только вкладом улучшенных показателей технологических процессов, но и экономической составляющей, которая позволяет оценить долю затрат на добавку, его подготовку к процессу и т. д. Поэтому подбор доступных и технологических с точки зрения применения модифицирующих добавок, полимерных компонентов является весьма важной задачей как с научной, так и с практической точек зрения.

В данной работе представлены результаты первого этапа исследования влияния полимерного отхода (резиновой крошки) на процесс окисления гудрона.

Как известно, решающую роль в формировании физико-механических свойств битумов играют агрегаты асфальтенов [8]. В условиях эксплуатации дорожных покрытий под действием солнечного света, кислорода и озона атмосферы, под влиянием механических нагрузок малтены превращаются в асфальтены. Этот процесс старения битума, связанный с накоплением асфальтенов, приводит к потере вяжущих свойств битума [9].

Цель данной работы состояла в том, чтобы разработать способ регулирования процесса окисления нефтяной дисперсной системы с помощью аддитивов-модификаторов, позволяющий получать вяжущие, которые по уровню своих основных показателей (термоокисильная стабильность, адгезия к минеральным материалам, интервал пластичности и т. д.) обеспечивали их надежную эксплуатацию в составе асфальтобетонных смесей.

Поскольку даже небольшие колебания состава сырья влияют на качество получаемых дорожных битумов, в технологическую схему процесса получения битумов желательно включать блок подготовки сырья к окислению.

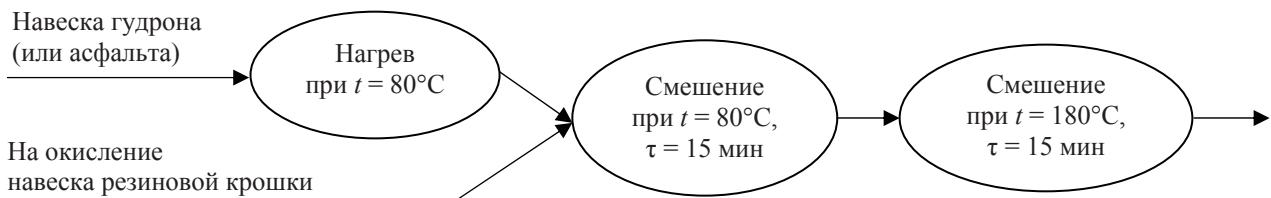


Рис. 2. Схема подготовки композиции резиновая крошка – нефтяной остаток к окислению

Основная часть. Выбор объектов исследования обусловлен теоретическими и аналитическими заключениями и выводами о влиянии модификаторов различной химической природы на физико-химические и эксплуатационные показатели вяжущего, а также положениями теории нефтяных дисперсных систем, согласно которым возможно регулировать их дисперсность и свойства, изменяя групповой химический состав.

В работе использованы следующие продукты и полупродукты:

- 1) гудрон ОАО «Нафттан»;
- 2) асфальт деасфальтизации ОАО «Нафттан»;
- 3) резиновая крошка из отработанных автомобильных шин (табл. 1).

Таблица 1
Характеристика шинной резиновой крошки

Показатель	Значение показателя
Фракция	Менее 1 мм
Массовая доля воды, %, не более	1,0
Массовая доля черных металлов, %, не более	0,2
Массовая доля остатков кордного волокна, %, не более	1,0
Массовая доля каучука, %	61,2
Массовая доля технического углерода, %	30,6
Массовая доля мягчителей, %	6,7
Массовая доля золы, %	1,5

Для получения композиции проводили следующие операции:

- нагрев гудрона до 80°C ;
- введение резиновой крошки в количество 20% на нефтепродукт;
- перемешивание при температуре 80°C в течение 15 мин, а затем при 180°C на протяжении 15 мин.

Схема приготовления композиции представлена на рис. 2.

Окисление проводили согласно [10] при температуре 245°C , отбирая через каждые 2 часа пробы, для которых определили температуру размягчения $t_{\text{разм}}$ в соответствии с СТБ EN 1427.

По завершении процесса окисления для полученного продукта – окисленного битума определили групповой состав (табл. 2), температуру размягчения $t_{\text{разм}}$, пенетрацию при 25°C (СТБ EN 1426), температуру хрупкости $t_{\text{хр}}$ (СТБ EN 12593), индекс пенетрации (СТБ EN 12591), пластичность [11] (табл. 3).

Таблица 2
Относительный групповой состав битумов

Образец	Относительное содержание			
	М	БС	СБС	А
Гудрон	12,8	2,5	1,0	3,0
образец 1	17,3	4,0	1,0	8,9
образец 3	17,2	6,8	1,0	7,2
Асфальт	21,5	5,4	1,0	5,4
образец 4	23,8	7,0	1,0	9,8
образец 5	19,9	4,5	1,0	7,7

Характеристика сырья и продуктов окисления
(образцы 1 и 5 – окисленные гудрон и асфальт деасфальтизации соответственно)

Показатель	Значение показателя					
	гудрон	образец 1	образец 3	асфальт	образец 4	образец 5
Групповой состав, мас. %:						
– асфальтены (А)	15,5	28,5	22,5	16,3	23,4	23,0
– масла (М)	66,4	55,4	53,4	64,4	57,2	59,6
– бензольные смолы (БС)	$\Sigma 18,1$	12,8	21,0	16,0	16,8	13,4
– спиртобензольные смолы (СБС)	–	3,2	3,1	3,0	2,4	3,0
Температура размягчения по КиШ, $^{\circ}\text{C}$	34,7	54,9	42,8	40,4	54,6	46,8
Пенетрация при 25°C , $\times 0,1$ мм	293	50	193	204	29	137
Индекс пенетрации	–	0,1	1,0	0,4	-1,4	0,9
Интервал пластичности	–	69	63	67	80	64
Температура хрупкости, $^{\circ}\text{C}$	–	-15	-20	-27	-25	-17

На основании данных табл. 2 модификация нефтяного сырья резиновой крошкой позволяет повысить соотношение смолы : асфальтены, что должно положительно повлиять на сцепление органического вяжущего с минеральными материалами.

Однако, согласно данным табл. 3, невысокие значения температур размягчения образцов 3 и 5 свидетельствуют о том, что в полученных битумах содержится много разбавителя, т. е. масла. Если большая часть его перейдет за счет химических реакций в смолы, то это повлияет на изменение показателей битума (пенетрацию, температуру размягчения, температуру хрупкости). Это подтверждает необходимость проведения дополнительных исследований, направленных на установление оптимальных режимов процесса и составов окисленного сырья.

Заключение. Исследовано влияние добавки резиновой крошки в нефтяной гудрон и асфальт в количестве 20 мас. % на процесс окисления и качество получаемого вяжущего материала. Показано, что данная полимерная добавка позволяет при незначительном снижении температуры

размягчения битума существенно повысить его пенетрацию, т. е. улучшить его теплостойкость. Выполненный анализ группового состава битумов свидетельствует о формировании состава битума, благоприятно влияющего на адгезию вяжущего к минеральным материалам, но не обеспечивающего улучшение температуры размягчения. По-видимому, испытуемый полимерный отход в условиях окисления тяжелых нефтяных остатков подвергается значительной деструкции и может выполнять функцию пластификатора.

Однако, чтобы снизить расход нефтепродукта на производство органического вяжущего материала для дорожных покрытий, уменьшить энергетические затраты на получение окисленного битума за счет совмещения процессов смешения компонентов и их окисления и решить частично проблему утилизации полимерных отходов, необходимо провести дополнительные исследования, направленные на оптимизацию условий процесса окисления и расхода полимерного компонента.

Литература

1. Старовойт Р. В. Система SUPERPAVE и другие инновации в дорожном хозяйстве России // Дорожники. 2014. № 1. С. 19–23.
2. Обоснование влияния технологии производства резинобитумного вяжущего на физико-химические свойства / С. И. Иванов [и др.] // Вестник КГУСТА. 2016. № 1. С. 222–228.
3. Гохман Л. М. Комплексные органические вяжущие материалы на основе блоксополимеров типа СБС. М.: ЗАО «ЭКОН-ИНФОРМ», 2004. 585 с.
4. Колбановская А. С., Михайлова В. В. Дорожные битумы. М.: Транспорт, 1973. 284 с.
5. Самсонов В. В. Асфальты – в производстве дорожных битумов // Химия и технология топлив и масел. 2008. № 6. С. 19–22.
6. Композиционные битумные вяжущие БИТРЭК: ТУ СТО 58528024.001-2013. Введ. 01.12.2013. М.: ООО НПГ «Инфотех», 2013. 13 с.
7. Свиридов В. А. Опыт использования дробленой резины в составе асфальтобетонных смесей // Ползуновский вестник. 2011. № 1. С. 183–191.
8. Кенбеилова С. Ж. Радиационно- и химически функционализированный атактический полипропилен для модификации битума: дис. ... д-ра философии: 6Д073900. Алматы, 2013. 111 л.
9. Розенталь Д. А., Голованова Т. А., Нарубина С. П. Производство нефтяных битумов // Химия и технология топлив и масел. 1988. № 4. С. 48–49.
10. Разработка аддитивов для модификации структуры асфальтенов полимерной основы нефтяных битумов: отчет о НИР (заключ.) / БГТУ; рук. темы Е. И. Грушова. Минск, 2015. 57 с. № ГР 20141327.
11. Гун Р. Б. Нефтяные битумы. М.: Химия, 1973. 432 с.

References

1. Starovoyt R. V. SUPERPAVE system and other innovations in the road sector Russia. *Dorozhniki* [Road workers], 2014, no. 1, pp. 19–23 (In Russian).
2. Ivanov S. I., Vakhyanov E. M., Shabayev S. N. Justification of the impact of production technology Resin binder on the physicochemical properties. *Vestnik KGUSTA* [Bulletin of KSUCTA], 2016, no. 1, pp. 222–228 (In Kyrgyzstan).
3. Hokhman L. M. *Kompleksnyye organicheskiye vyazhushchiye materialy na osnove bloksopolimerov tipa SBS* [Complex organic binders based on block copolymers such as SBS]. Moscow, Ekon-Inform Publ., 2004. 585 p.
4. Kolbanovskaya A. S., Mikhaylov V. V. *Dorozhnyye bitumy* [Road bitumen]. Moscow, Transport Publ., 1973. 284 p.

5. Samsonov V. V. Asphaltites – in the production of road bitumen. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 2008, no. 6, pp. 19–22 (In Russian).
6. TY STO 58528024.001-2013. Composite bituminous binders BITREK. Moscow, Infotekh Publ., 2013. 13 p. (In Russian).
7. Sviridov V. A. Experience in the use of shredded tires as part of asphalt mixtures. *Polzunovskiy vestnik* [Polzunovsky Bulletin], 2011, no. 1, pp. 183–191 (In Russian).
8. Kenbeilova S. Zh. *Radiatsionno- i khimicheski funktsionalizirovannyy atakticheskiy polipropilen dlya modifikatsii bituma: dis. dokt. filosofii* [Radiation and chemically functionalized atactic polypropylene to bitumen modification. Doct. Diss.]. Almaty, 2013. 111 p.
9. Rozental' D. A., Golovanova T. A., Narubina S. P. Production of bitumen. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 1988, no. 4, pp. 48–49 (In Russian).
10. Grushova E. I. *Razrabotka additivov dlya modifikatsii struktury asfal'tenov polymernoy osnovy neftebitumov: otchet o NIR* [Development of additives to modify the structure of asphaltenes base polymer bitumen]. Minsk, 2015. 57 p.
11. Gun R. B. *Neftyanyye bitumy* [Petroleum bitumen]. Moscow, Khimiya Publ., 1973. 432 p.

Информация об авторах

Куис Ольга Васильевна – кандидат химических наук, ассистент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ovkuis@mail.ru

Грушова Евгения Ивановна – доктор технических наук, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: grushova.e@mail.ru

Пахомчик Анастасия Сергеевна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: pans@mail.ru

Юсевич Андрей Иосифович – кандидат химических наук, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: usevich@mail.ru

Дикуть Максим Валерьевич – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: maks_vlr@mail.ru

Шрубок Александра Олеговна – кандидат технических наук, ассистент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: rala@tut.by

Information about the authors

Kuis Ol'ga Vasil'yevna – PhD (Chemistry), assistant lecturer, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ovkuis@mail.ru

Grushova Evgeniya Ivanovna – DSc (Engineering), Professor, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grushova.e@mail.ru

Pakhomchik Anastasiya Sergeevna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pans@mail.ru

Yusevich Andrey Iosifovich – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: usevich@mail.ru

Dikut' Maksim Valer'yevich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: maks_vlr@mail.ru

Shrubok Aleksandra Olegovna – PhD (Engineering), assistant lecturer, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rala@tut.by

Поступила 11.04.2017