

также ускорители вулканизации сульфенамид Ц и каптакс, способствующие образованию вулканизационных структур, устойчивых к термическим, окислительным и механическим воздействиям при многократных деформациях резиновых изделий. Вулканизацию образцов проводили на гидравлическом прессе в пресс-формах при температурах $(130-170) \pm 3^\circ\text{C}$. Физико-механические показатели композиций определяли по методикам ГОСТов на эти показатели. Отработка рецептуры смеси для изготовления образцов полимерной композиции и полученные физико-механические характеристики показали, что с технологической и экономической точек зрения оправдано изготовление композиций на основе регенерата.

УДК 625.85.06:665.637.88

Студ. А. С. Пахомчик, А. В. Полешко

Науч. рук. проф. Е. И. Грушова

(кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, БГТУ)

ОКИСЛЕНИЕ НЕФТЯНОГО ГУДРОНА СОВМЕСТНО С ПОЛИМЕРНЫМИ ОТХОДАМИ В ПРИСУТСТВИИ ИНИЦИАТОРА

Окисленный нефтяной битум – это распространенное вяжущее, которое используется в строительстве и ремонте автомобильных дорог. Для улучшения его эксплуатационных свойств в составе асфальтобетонов в битум вводят полимерные модификаторы. Введение модификатора придает вяжущему материалу большую тепло- и морозостойкость, эластичность, повышенную сопротивляемость усталостным нагрузкам, повышает долговечность.

К настоящему времени накоплен значительный опыт по применению при строительстве и ремонте дорожных покрытий композиционных материалов на основе битума и ряда модификаторов, таких как каучук (полибутадиеновый, натуральный, бутилкаучук, хлоропрен), термопластичные полимеры (полиэтилен, полипропилен, полистирол, этилен-винилацетат (EVA)), термопластичные каучуки (полиуретан, олефиновые сополимеры), а также блоксополимеры стирол-бутадиен-стирола (СБС) и стирол-изопрен-стирола (СИС) в количестве 7 мас.%. Однако получение полимер-битумных композиций требует наличия промышленных полимеров, стоимость которых велика и большинство из них не производят в Республике Беларусь, пластификаторов, высоких температур для гомогенизации системы.

Альтернативным решением в производстве полимер-битумных композиций является применение вместо дорогостоящих полимеров полимерсодержащих отходов, например, отработанных автомобильных шин. Измельчение использованных шин признается самым простым и рациональным способом переработки, поскольку позволяет максимально сохранить физико-механические и химические свойства резины.

Уже давно при производстве асфальтобетонных смесей используют добавку резиновой крошки в количестве не более 5–7 мас.% в готовый битум [1]. Но недостатками этого способа является значительные энергетические затраты, которые включают разогрев компонентов до 160°C и длительное перемешивание высоковязкой системы в течении трех часов для ее гомогенизации.

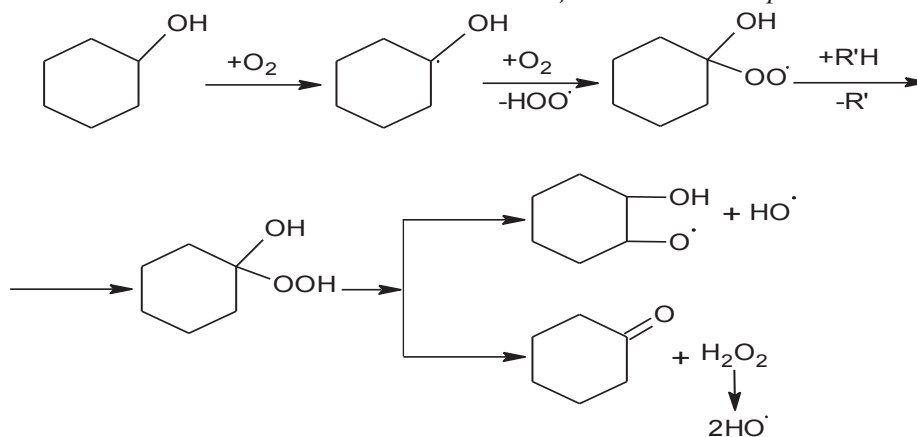
В патентной и технической литературе предлагаются различные способы для ускорения процесса окисления сырья и придания определенных свойств окисленному битуму. Это, например, применение окислителей, катализаторов и инициаторов. В качестве окислителей применяют кислород, озон, серу, хлор, бром, иод, азотную и серную кислоту. В качестве катализаторов – соли металлов переменной валентности (железа, меди, титана). В качестве инициаторов применяют различные пероксиды [2].

В данной работе ставилась задача исследовать влияние на процесс получения битума окислением нефтяного гудрона в смеси с резиновой крошкой циклогексанола как инициатора процесса окисления.

Процесс окисления проводили по известной методике при температуре 245°C в течение 8 часов. В качестве сырья использовали гудрон, полученный на российском НПЗ.

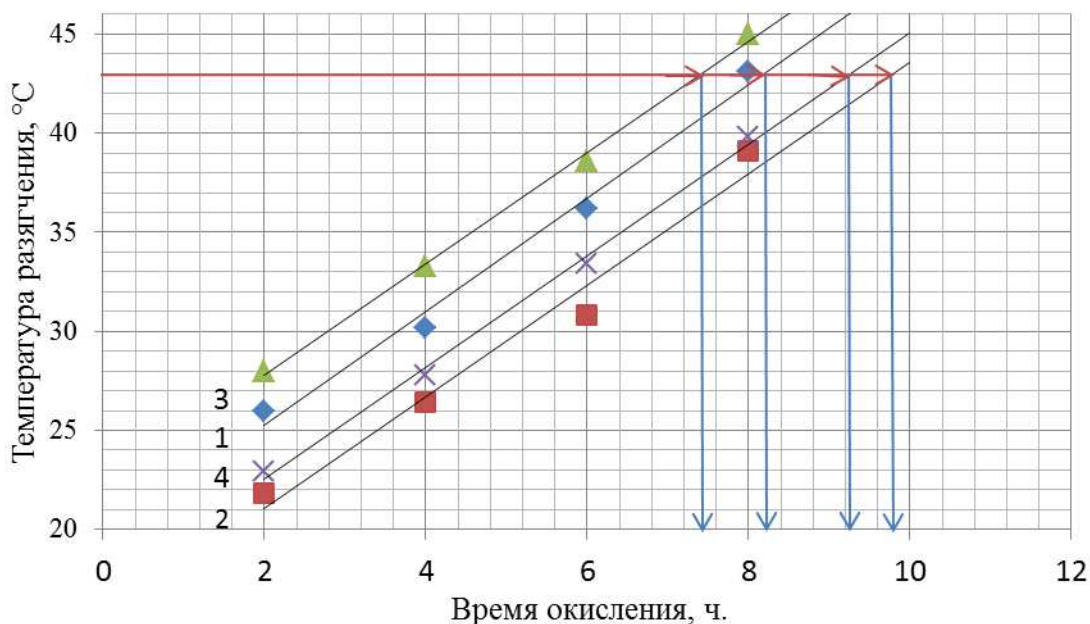
Битумы получали на лабораторной установке периодического действия, состоящей из обогреваемого реактора и системы подачи и регулирования воздуха.

Работу осуществляли следующим образом: в реактор вносили циклогексанол в количестве 1,5 мас.% от массы сырья, затем гудрон (200г.) и нагревали до 70–80°C при постоянном перемешивании. После достижения требуемой температуры к реакционной массе добавляли резиновую крошку в количестве 10 мас.% и продолжали перемешивать до образования гомогенной системы. Далее нагревали смесь до температуры 245°C, и затем через барботер подавали окислитель – воздух. Согласно [3] превращения циклогексанола при окислении можно представить в виде следующей схемы:



Наличие кислорода у атома углерода молекулы циклогексанола и у образующейся молекулы циклогексанона существенно ускоряет процесс окисления, протекающий по радикально-цепному механизму. Образование активных центров в реакционной среде должно способствовать ускорению процесса окисления смеси нефтяного гудрона с резиновой крошкой.

Процесс окисления контролировали по температуре размягчения битума, а также по показателю пенетрации. Отбор проб осуществляли каждые два часа. Результаты исследования представлены на рисунке и в таблице.



1 - контрольный образец; 2 – окисление гудрона с добавкой 10% резиновой крошки; 3 – окисление гудрона с добавкой 1,5% циклогексанола; 4 – окисление гудрона с добавкой 1,5% циклогексанола и 10% резиновой крошки.

Рисунок – Зависимость $t_{\text{разм.}}$ от продолжительности окисления нефтяного гудрона

**Таблица – Свойства вяжущих материалов полученных окислением
нефтяного гудрона**

Исходное сырье	Свойства вяжущего материала	
	$t_{\text{разм.}}^{\circ\text{C}}$	$\Pi_{25, 0,1 \text{ мм}}$
1. Гудрон	43,1	180
2. Гудрон+10% резиновой крошки	39,1	242
3. Гудрон+1,5% циклогексанола	45,0	157
4. Гудрон+1,5% циклогексанола+10% резиновой крошки	39,8	223

Согласно графическим данным при добавлении циклогексанола (кривая 3) процесс значительно ускоряется, по сравнению с окислением нативного гудрона (кривая 1), а добавка резиновой крошки (кривая 2) замедляет процесс, так как часть энергии расходуется на девулканизацию полимера, то есть на разрыв сшитых серой связей. В то же время видно, что при окислении смеси гудрон + резиновая крошка в присутствии инициатора (кривая 4) также позволяет ускорить процесс окисления. Как видно из таблицы температура размягчения образца, полученного при окислении гудрона с добавкой циклогексанола больше, чем при окислении сырья без добавки, гудрона с добавкой резиновой крошки и с добавкой смеси циклогексанол + резиновая крошка, что подтверждает иницирующую активность циклогексанола. Таким образом можно сделать вывод, что модификация гудрона, а не битума полимерными отходами в присутствии кислородсодержащего соединения позволяет решить одновременно несколько важных задач:

- экологическую проблему масштабной утилизации изношенных автомобильных шин и отходов резины (содержание полимерного отхода 10 мас.%, то есть на 3 мас.% больше, чем в известных опытах);
- сократить энергетические затраты за счет ускорения процесса окисления, сокращения времени и температуры для гомогенизации гудрон-полимерной системы;
- увеличить производительность установок по окислению углеводородсодержащего сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов, Н.В. Использование резиновой крошки в наполнении битума для асфальтового покрытия автодорог / Н.В. Смирнов, Б.М. Смирнов, А.П. Булгаков // Новые технологии. Инжиниринг. – 2009. – №11. – С. 117-122.
2. Гун, Р.Б. Нефтяные битумы / Р.Б. Гун. – М.: Химия, 1973, – 432 с.
3. Овчинников, В.И. Производство капролактама / В.И. Овчинников, В.Р. Ручинский. – М.: Химия, 1977. – 264 с.