

УДК 665.775.4

Ю. А. Степанович, Б. Ж. Хаппи Вако, А. О. Шрубок
Белорусский государственный технологический университет

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПОЛИМЕРОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ОКИСЛЕННЫХ БИТУМОВ

В статье приведены данные по исследованию основных эксплуатационных характеристик и структурно-группового состава окисленных битумов, полученных окислением нефтяного гудрона в присутствии низкомолекулярного полиэтилена – отхода производства полиэтилена высокого давления. Показано, что введение 2 мас. % добавки не оказывает значительного влияния на скорость процесса окисления и качественные характеристики окисленных битумов, а увеличение концентрации добавки в нефтяном гудроне до 7 мас. % приводит к значительному возрастанию температуры размягчения и термической чувствительности битумов. На основе анализа ИК-спектров окисленных битумов изучено изменение структурных групп в окисленных продуктах в процессе окисления нефтяного гудрона в присутствии добавки низкомолекулярного полиэтилена.

Ключевые слова: нефтяной гудрон, отходы производства, низкомолекулярный полиэтилен, окисление, окисленный битум, эксплуатационные характеристики, структурно-групповой состав.

Yu. A. Stepanovich, B. J. Happi Wako, A. O. Shrubok
Belarusian State Technological University

THE USE POLYMER WASTE IN PRODUCTION OF OXIDIZED BITUMEN

The article presents data on the study of operational characteristics and the structural-group composition of oxidized bitumen obtained by tar oxidation with additives of low molecular weight polyethylene – waste production of high pressure polyethylene. It is shown that the introduction of 2 wt. % additives do not significantly affect the rate of the oxidation process and the qualitative characteristics of oxidized bitumen. Increasing the concentration of the additive in the tar to 7 wt. % leads to a significant increase in the softening temperature and temperature sensitivity of the bitumen. Based on the analysis of IR-spectra of oxidized bitumen, change the structural groups in the oxidized products in the tar oxidation with additives of low molecular weight polyethylene was studied.

Key words: tar, modifier, waste production, low molecular weight polyethylene, oxidation, oxidized bitumen, operational characteristics, structural-group composition.

Введение. Для дорожного и кровельного строительства получили распространение битумно-полимерные материалы, обладающие улучшенными эксплуатационными характеристиками. Наиболее распространенными полимерами для получения таких материалов являются сополимеры типа стирол-бутадиен-стирол и этилен-винилацетат, атактический полипропилен [1]. К основным проблемам, возникающим при получении битумно-полимерных композиционных материалов, можно отнести сложность смешения и совместимости полимера с битумом, получения равномерной пространственной сетки полимера в битуме, ограниченность применения полимерно-битумных материалов в условиях переменного климата и значительное удорожание получаемых материалов по сравнению с традиционным вяжущим.

При этом перед целым рядом предприятий органического и нефтехимического синтеза стоит проблема утилизации и вторичного использования побочных продуктов и отходов производства полимеров. Одним из таких побочных продуктов производства полиэтилена высокого давления является низкомолекулярный полиэтилен,

который отделяется при сепарации возвратного газа (этилена) и представляет собой мазе- или воскоподобный продукт от белого до серовато-желтого цвета без посторонних включений. Температура каплепадения низкомолекулярного полиэтилена составляет 40–120°C [2].

Согласно [3], введение добавки низкомолекулярного полиэтилена в дорожные битумы способствует улучшению их физико-химических характеристик: повышается температура размягчения и снижается температура хрупкости модифицированного битума, за счет чего улучшаются показатели тепло- и трещиностойкости.

Использование добавки низкомолекулярного полимера к уже готовым битумам не решает задачу равномерного распределения полимера в его объеме. Устранить данную проблему возможно за счет введения добавок низкомолекулярного полиэтилена непосредственно в нефтяной гудрон для последующего окисления в битумы. В этом случае олигомеры равномерно распределяются в дисперсионной среде сырья, изменяют состав и физико-химические свойства гудрона и значительно влияют на свойства получаемого окисленного битума. В работе [4] по-

казана возможность улучшения пластичных и низкотемпературных свойств кровельных битумов, полученных окислением гудрона с добавкой низкомолекулярного полиэтилена.

Таким образом, отходы производства полиэтилена высокого давления низкой плотности являются перспективной добавкой для улучшения физико-химических и эксплуатационных свойств окисленных битумов.

Цель данной работы состояла в изучении влияния добавки отхода производства полиэтилена – низкомолекулярного полиэтилена на процесс окисления нефтяного гудрона и качественные характеристики получаемого окисленного битума.

Основная часть. В качестве исходного нефтяного сырья для получения окисленного битума использовали гудрон производства ОАО «Нафтан» (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика сырья

Показатель	Значение
Пенетрация при 25°C, ×0,1 мм	Более 250
Температура размягчения по методу кольца и шара, °C	17
Динамическая вязкость при 60°C, Па · с	2,23
Групповой состав, мас. %:	
– асфальтены	10,4
– смолы и масла	86,4

В качестве добавки к исходному нефтяному гудрону применяли низкомолекулярный полиэтилен, являющийся отходом производства полиэтилена высокого давления ОАО «Нафтан» завода «Полимир» с температурой размягчения по методу кольца и шара 77°C и зольностью менее 0,5%.

Процесс окисления сырья осуществляли на лабораторной установке периодического действия при температуре $(220 \pm 2)^\circ\text{C}$, удельном расходе воздуха $1 \text{ дм}^3/(\text{мин} \cdot \text{кг сырь\ddot{a}})$. Полимерную добавку вводили в предварительно разогретый до температуры 50°C нефтяной гудрон при интенсивном перемешивании. Для полученных образцов битума определяли основные качественные показатели: температуру размягчения по методу кольца и шара, пенетрацию при 25°C, вязкость в интервале температур 60–90°C и однородность по методу пятна (проба Олиенсиса).

Для характеристики термической чувствительности битума рассчитывали индекс пенетрации по следующей формуле [5]:

$$I_p = \frac{20 \cdot t_p + 500 \cdot \lg P - 1952}{t_p - 50 \cdot \lg P + 120},$$

где t_p – температура размягчения по методу кольца и шара, °C; P – пенетрация, ×0,1 мм.

Для оценки влияния добавок полимерного отхода на процесс окисления нефтяного гудрона были получены зависимости температуры размягчения окисленных продуктов от продолжительности окисления. Изменение температуры размягчения окисленного битума из нефтяного гудрона с добавкой низкомолекулярного полиэтилена относительно битума, полученного окислением нефтяного гудрона без добавки, представлено на рис. 1.

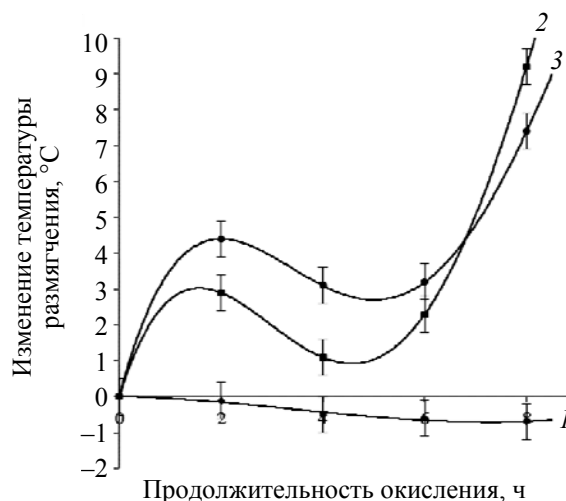


Рис. 1. Изменение температуры размягчения окисленных битумов, полученных окислением нефтяного гудрона в смеси с низкомолекулярным полиэтиленом, от продолжительности окисления: 1, 2, 3 – содержание добавки 2, 5 и 7 мас. % соответственно

При характеристике скорости процесса окисления нефтяного гудрона основным показателем является время, необходимое для достижения требуемого значения температуры размягчения по методу кольца и шара окисленного битума в зависимости от производимой марки битума.

В связи с этим эффективность применения добавок к нефтяному гудрону оценивали по отношению времени окисления, необходимого для достижения температуры размягчения битума, равной 43°C (для марки БНД 100/150), получаемого из гудрона, к времени окисления для битума, получаемого из гудрона в смеси с добавкой, по следующей формуле:

$$\Xi = \frac{\tau_0}{\tau_d} \cdot 100\%,$$

где τ_0 – время окисления битума, получаемого из чистого гудрона, ч; τ_d – время окисления битума, получаемого из гудрона в смеси с добавкой, ч.

Основные эксплуатационные характеристики окисленных битумов и эффективность применения в качестве добавки низкомолекулярного полиэтилена отражены в табл. 2.

Таблица 2

Качественные показатели битумов

Показатель	Содержание низкомолекулярного полиэтилена в нефтяном гудроне, мас. %			
	0	2	5	7
Температура размягчения, °С	42,7 ± 1	41,9 ± 1	51,9 ± 1	50,1 ± 1
Пенетрация при 25°С, ×0,1 мм	189 ± 6	205 ± 6	154 ± 6	236 ± 6
Вязкость при 80°С, Па · с	1,81	8,81	10,1	9,0
Индекс пенетрации	0,9	0,9	2,9	4,6
Однородность по методу пятна	Однороден	Однороден	Однороден	Однороден
Время окисления до достижения температуры размягчения 43°С, ч	8,3	8,2	6,4	6,2
Эффективность, %	100	101	130	133

Согласно полученным данным, введение низкомолекулярного полиэтилена непосредственно в нефтяное сырье процесса окисления в количестве 2 мас. % не оказывает влияния на температуру размягчения и пенетрацию получаемого окисленного битума. При увеличении количества низкомолекулярного полиэтилена в нефтяном гудроне наблюдается значительный рост температуры размягчения и термической чувствительности получаемых окисленных битумов. Зависимость динамической вязкости окисленных битумов от количества полимерной добавки в сырье достигает максимума при содержании добавки 5 мас. %, затем снижается с увеличением концентрации низкомолекулярного полимера в нефтяном сырье. Поскольку пенетрация битума обусловлена твердостью материала, увеличение вязкости битума приводит к снижению данного показателя, а полученные зависимости пенетрации от количества введенного полимерного отхода характеризуются наличием минимума при содержании добавки 5 мас. %.

Изменение индекса пенетрации при введении полимерной добавки в нефтяной гудрон говорит об увеличении термической чувствительности получаемых окисленных битумов. Полученные окисленные битумы являются однородными, что свидетельствует о хорошей совместимости полимерной добавки и нефтяного битума и равномерном распределении полимера в структуре образующейся нефтяной дисперсной системы.

Групповой состав полученных образцов битумов оценивали с помощью данных ИК-спектроскопии. Для усредненной молекулы битума определяли содержание метиленовых групп по полосе поглощения 720 см⁻¹, метильных групп по полосе поглощения 1380 см⁻¹, сульфоксидных групп по полосе поглощения 1030 см⁻¹,

карбонильных групп в области 1720–1700 см⁻¹, ароматических С=C-связей по полосе поглощения 1600 см⁻¹. Для оценки влияния вводимого низкомолекулярного полимера на структурно-групповой состав получаемых окисленных битумов рассчитывали следующие спектральные коэффициенты: степень окисляемости (С_{ок}), ароматичность (С_{ар}), алифатичность (С_{ал}). Коэффициенты С_{ар} и С_{ал} характеризуют соотношение в битумах ароматических и *n*-парафиновых углеводородов соответственно, С_{ок} характеризует соотношение окисленных структур в нефтепродуктах [6].

Спектральные коэффициенты представлены в табл. 3. С увеличением количества полимерного отхода в нефтяном битуме наблюдается возрастание степени ароматичности, характеризующей вклад ароматических структур в структуру усредненной молекулы битума, при этом степень алифатичности фактически остается постоянной.

Таблица 3

Спектральные коэффициенты полученных битумов

Спектральный коэффициент	Содержание низкомолекулярного полиэтилена в нефтяном гудроне, мас. %			
	0	2	5	7
С _{ар}	0,98	0,99	1,00	1,02
С _{ал}	1,82	1,81	1,82	1,81
С _{ок}	1,91	1,61	1,77	1,78

Введение полимерной добавки в нефтяной гудрон приводит к резкому снижению окисленных структур по сравнению с битумом, полученным по традиционной технологии.

Заключение. Таким образом, на основе стандартных и современных методов испытаний изучено влияние добавок полимерного отхода – низкомолекулярного полиэтилена на процесс окисления нефтяного гудрона и эксплуатационные характеристики, структурно-групповой состав получаемых окисленных битумов. Показано, что низкие количества полимерной добавки не оказывают значительного влияния на скорость процесса окисления качественные характеристики окисленных битумов, а увеличение концентрации добавки в нефтяном гудроне до 7 мас. % приводит к значительному возрастанию температуры

размягчения и термической чувствительности битумов. При этом получаемый битум однороден, что свидетельствует о хорошей совместимости изучаемой добавки и нефтяного гудрона.

Установлено влияние количества полимерного отхода на структурно-групповой состав получаемых окисленных битумов.

Введение низкомолекулярного полиэтилена непосредственно в нефтяной гудрон позволяет решить проблемы утилизации данного полимерного отхода и получения однородного битумного вяжущего при совмещении полимера и битума.

Литература

1. Максимов М. В., Анищенко О. В. Проблемы производства битума высокого качества и способы их решения // Международный студенческий научный вестник. 2018. № 2. С. 131–136.
2. Булавка Ю. А., Петровская Ю. С., Ширабордина В. С. Современные альтернативные направления промышленного использования низкомолекулярного полиэтилена // Вестник Полоцкого государственного университета. 2017. № 11. С. 103–110.
3. Протченко М. Ю. Влияние низкомолекулярного полиэтилена на свойства дорожного нефтяного битума // Академическая наука – проблемы и достижения: материалы XII Междунар. науч.-практ. конф., Норт-Чарлстон, 15–16 мая 2017 г. Норт-Чарлстон (США), 2017. С. 130–132.
4. Евдокимова Н. Г., Булатникова М. Ю. О возможности получения кровельных битумов окислением гудрона с низкомолекулярным полиэтиленом // Нефтегазовое дело: электрон. науч. журн. 2006. № 1. С. 31–41.
5. Битумы дорожные. Технические требования и методы испытаний: СТБ EN 12591-2010. Введ. 01.08.2010. Минск: Госстандарт, 2010. 22 с.
6. Применение ИК-спектроскопии в исследовании нефтей / Л. В. Иванова [и др.] // Труды РГУ им. И. М. Губкина. 2010. № 2. С. 76–80.

References

1. Maksimov M. V., Anishchenko O. V. The high-quality bitumen production problems and their solutions. *Mezhdunarodnyy studencheskiy nauchnyy vestnik* [International student science herald], 2018, no. 2, pp. 131–136 (In Russian).
2. Bulavka Yu. A., Petrovskaya Yu. S., Shirabordina V. S. Modern alternative directions for industrial use of low-molecular polyethylene. *Vestnik PGU* [Herald of PSU], 2017, no. 11, pp. 103–110 (In Russian).
3. Protsenko M. Yu. Effect of low molecular weight polyethylene on the properties of road oil bitumen. *Materialy XII Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii (Akademicheskaya nauka – problemy i dostizheniya)* [Materials of the XII International Scientific and Practical Conference (Academic science – problems and achievements)]. North Charleston, 2017, pp. 130–132 (In Russian).
4. Evdokimova N. G., Bulatnikova M. Yu. On the possibility of obtaining roofing bitumens by oxidation of tar with low molecular weight polyethylene. *Neftegazovoye delo: elektronnyy nauchnyy zhurnal* [Oil and gas business: electronic scientific journal], 2006, no. 1, pp. 31–41 (In Russian).
5. STB EN 12591-2010. Paving grade bitumens. Requirements and test methods. Minsk, Gosstandart Publ., 2010. 22 p. (In Russian).
6. Ivanova L. V., Koshelev V. N., Burov E. N., Stolokos O. A. Applying IR-spectrometry to study oils. *Trudy RGU imeni I. M. Gubkina* [Proceedings of the Gubkin RSU], 2010, no. 2, pp. 76–80 (In Russian).

Информация об авторах

Степанович Юрий Алексеевич – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: thestepanovich@gmail.com

Хаппи Вако Блэк Жюниор – магистрант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: wakojunior@mail.ru

Шрубок Александра Олеговна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shrubok@belstu.by

Information about the authors

Stepanovich Yuriy Alekseevich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: thestepanovich@gmail.com

Happi Wako Black Junior – master's degree student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: wakojunior@mail.ru

Shrubok Aleksandra Olegovna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shrubok@belstu.by

Поступила 08.11.2018