

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Львівська політехніка»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Нагурський Андрій Олегович

УДК 665.637.8

ДИСЕРТАЦІЯ

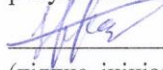
Модифікування бітумів з парафіністих залишків каучуками і гумою

05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів

Подається на здобуття наукового ступеня

кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело


А.О. Нагурський
(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник

Гринишин Олег Богданович

доктор технічних наук, професор

Ідентичність всіх примірників дисертації

ЗАСВІДЧУЮ:

Учений секретар спеціалізованої

вченої ради Д 35.052.07



/Б.О. Дзіняк/

Львів – 2018

АНОТАЦІЯ

Нагурський А.О. Модифікування бітумів з парафіністих залишків каучуками і гумою. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів. – Національний університет “Львівська політехніка”, Міністерство освіти і науки України, Львів, 2018.

Дисертаційна робота присвячена актуальній проблемі – модифікування бітумів, одержаних з залишків переробки парафіністих нафт каучуками та гумовою крихтою. В результаті такого модифікування отримано високоякісні бітуми та бітумні матеріали спеціального призначення. Це особливо актуально для України, оскільки переважну більшість нафтових бітумів на вітчизняних нафтопереробних заводах одержують саме з парафіністих залишків.

Метою дисертаційної роботи було розроблення основ технології модифікування бітумів, одержаних з залишків переробки парафіністих нафт, каучуками та гумовою крихтою, а також одержання бітумних матеріалів спеціального призначення. В ході роботи виконано такі основні завдання:

- вивчено основні закономірності процесу модифікування каучуками бітумів, одержаних з залишків переробки парафіністих нафт;
- вивчено процес модифікування бітуму, одержаного з парафіністих залишків, гумовою крихтою та встановлено можливість промислового використання такого модифікування;
- вивчено та описано механізм дії гумової крихти як модифікатора нафтових бітумів при низьких та високих температурах модифікування;
- розроблено метод одержання бітумної композиції з покращеними адгезійними, високотемпературними та низькотемпературними властивостями, для використання у виробництві рулонних покрівельних матеріалів холодного нанесення;

- розроблено основи технології одержання нафтових бітумів, модифікованих каучуками і гумовою крихтою та бітумних композицій спеціального призначення;
- проведено необхідні випробування для підтвердження достовірності отриманих в ході виконання роботи практичних результатів.

В роботі детально вивчено основні закономірності процесу модифікування дорожніх бітумів, одержаних з залишків переробки парафіністих нафт українських родовищ різними типами каучуків, а також гумовою крихтою, одержаною внаслідок подрібнення зношених автомобільних шин. Підтверджено високу ефективність катіонних латексів як модифікаторів нафтових бітумів. Встановлено, що при введенні в бітум БНД 60/90 1-2 % мас. латексу Butonal NS 198 і проведенні модифікування за температури 170 °С впродовж 2 год. можна одержати модифікований бітум марки БМПА 60/90-53, а при додаванні 4 % мас. цього модифікатора – бітум БМПА 40/60-57. Встановлено, що при модифікуванні дорожнього бітуму БНД 90/130 гумовою крихтою у кількості 5 % мас. за температури 160°С впродовж 4 год. можна отримати модифікований бітум марки БМПА-90/130-50, а при додаванні 10 % мас. ГК і цих же умовах – модифікований бітум БМПА-60/90-53.

В дисертаційній роботі вперше вивчено механізм модифікування бітумів гумовою крихтою. Встановлено, що при модифікуванні нафтових бітумів гумовою крихтою за низьких температур (160-180°С) основним явищем, що супроводжує модифікування, є набухання гумової крихти завдяки поглинанню частини оливних компонентів. При цьому змінюється груповий склад бітумів та змінюються його властивості, зокрема, збільшується температура розм'якшення і зменшується пенетрація. При модифікуванні нафтових бітумів гумовою крихтою за високих температур (220-250°С) відбувається часткова або повна девулканізація гуми. Утворені при цьому лінійні фрагменти розчиняються в бітумі, змінюючи його властивості. Внаслідок такого модифікування підвищується температура

розм'якшення та знижується пенетрація, але основним позитивним ефектом є значне збільшення еластичності модифікованого бітуму.

Вивчено зміну групового складу бітуму БНБ-70/30 внаслідок його модифікування гумовою крихтою. Встановлено, що за низьких температур при збільшенні кількості ГК в бітумі підвищується вміст смол та асфальтенів, а вміст оливних компонентів знижується. За високих температур підвищується тільки вміст смол, а вміст оливних компонентів і асфальтенів зменшуються.

Описаний в роботі механізм узгоджується з результатами дериватографічних досліджень гумової крихти, а також з результатами вивчення процесу набухання гумової крихти та результатами золь-гель аналізу ГК в процесі модифікування.

Важливим елементом роботи є розроблення методу одержання бітумної композиції, яка може використовуватися у виробництві рулонних покрівельних матеріалів холодного нанесення. Такі покрівельні матеріали дуже зручні в експлуатації, оскільки не потребують попереднього нагріву поверхні та самого матеріалу, а також використання додаткових клеючих матеріалів. Встановлено, що до складу такої бітумної композиції повинні входити три складники: тугоплавкий бітум, як основа; рослинна олія як компонент, що забезпечує здатність композиції приклеюватися до твердої поверхні без нагрівання і надає необхідні адгезійні властивості; каучук або гумова крихта, які забезпечують необхідні еластичність і пластичність бітумної композиції. Встановлено, що найкращими властивостями серед рослинних олій для одержання бітумних композицій холодного нанесення володіє лляна олія.

В результаті вивчення залежності між складом трикомпонентної суміші «бітум : лляна олія : каучук СБС» та її властивостями визначений її оптимальний склад. Встановлено, що для одержання бітумних матеріалів спеціального призначення, які в подальшому будуть використовуватися у виробництві покрівельних матеріалів холодного нанесення, необхідно

змішати 70,5-83,5 % мас. бітуму БНБ 70/30, 12,5-23,0 % мас. лляної олії та 4,0-6,5 % мас. каучуку СБС. Процес змішування необхідно проводити за температури не менше, ніж 170°C впродовж 1 год. Внаслідок дослідження властивостей трикомпонентної суміші «бітум : лляна олія : гумова крихта», яка в подальшому буде використовуватися у виробництві покрівельних матеріалів холодного нанесення, визначений її оптимальний склад. Встановлено, що співвідношення компонентів повинне бути таким: бітум БНБ 70/30 – 65,0-78,5 % мас., лляна олія – 12,5-22,5 % мас., гумова крихта – 9,0-12,5 % мас. Процес змішування необхідно проводити за температури не менше, ніж 220°C впродовж 1 год.

В результаті проведених науково-дослідних робіт одержано бітумну композицію, яка відповідає усім вимогам, що ставляться до бітумних матеріалів холодного нанесення, а температура розм'якшення якої досягає 80°C і є значно кращою за існуючі аналоги.

В роботі розроблені основи технології процесу модифікування бітумів, одержаних з залишків переробки парафіністих нафт, каучуками та гумою. Розроблено універсальну технологічну схему установки, яка може працювати в трьох режимах: модифікування бітуму каучуками; модифікування бітуму гумовою крихтою; одержання бітумних композицій для виробництва на їх основі рулонних самоклеючих покрівельних матеріалів холодного нанесення.

Описано технологічні аспекти процесу модифікування бітумів каучуками. Розроблено технологічну карту процесу, складено матеріальний баланс, проведено наближений розрахунок собівартості модифікованого бітуму. Описано технологічні аспекти процесу модифікування бітумів гумовою крихтою. Розроблено технологічну карту процесу, складено матеріальний баланс, проведено наближений розрахунок собівартості модифікованого бітуму. Встановлено, що крім покращення експлуатаційних властивостей бітумів цей метод дає змогу частково вирішити актуальну екологічну проблему – проблему утилізації зношених автомобільних шин. Описано технологічні аспекти процесу одержання покрівельних бітумних

матеріалів холодного нанесення. Розроблено технологічну карту процесу, складено матеріальний баланс, проведено наближений розрахунок собівартості трикомпонентної бітумної композиції, що є основою таких покрівельних матеріалів.

В результаті проведених науково-дослідних робіт розроблено Технічні умови ТУ У 19.2-02071010-171:2016 Гумово-бітумна композиція для покрівельних матеріалів. На промислових потужностях ТзОВ «Діром» здійснено випуск дослідної партії розробленого рулонного покрівельного матеріалу холодного нанесення (200 м²) та використано цей матеріал для облаштування покрівлі технологічного приміщення загальною площею 180 м² у м. Львів (вул. Сокільницька 61).

Результати дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі на кафедрі хімічної технології переробки нафти і газу Національного університету «Львівська політехніка» для підготовки фахівців з спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія».

Ключові слова: бітум, гумова крихта, модифікування бітуму, каучук, лляна олія, розчинення, бітумна композиція, залишкова олива, термічна стійкість, груповий склад.

SUMMARY

Nagurskyy A.O. Modification of bitumen from paraffinic residues with rubbers and rubber crumb. – Manuscript.

The thesis for a scientific degree of doctor of philosophy in technical sciences in specialty 05.17.07 – chemical technology of fuel and lubricants materials. – Lviv Polytechnic National University, the Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2018.

The dissertation is devoted to the actual problem - modification of bitumen, obtained from the remnants of paraffin oil processing with rubbers and rubber crumb. As a result of this modification, high-quality bitumen and bituminous materials of special purpose were obtained. This is especially true for Ukraine, since the vast majority of oil bitumen at domestic refineries receive precisely from paraffinic residues.

The purpose of the dissertation was to develop the basics of the technology for modifying bitumen from residues from the processing of paraffin oil, rubbers and rubber crumb, as well as the receipt of special purpose bitumen materials. During the work the following main tasks were performed:

- the main regularities of the process of the modification of bitumen rubbers obtained from the remnants of paraffin oil processing;
- the process of modification of bitumen obtained from paraffinic residues, rubber crumb and the possibility of industrial use of such modification is determined;
- the mechanism of action of the rubber crumb as an oil bitumen modifier at low and high modification temperatures was studied and described;
- a method for obtaining a bituminous composition with improved adhesion, high temperature and low temperature properties, for use in the production of cold-rolled roofing materials;
- the bases of the technology of production of oil bitumen modified by rubbers and rubber crumb and bitumen compositions of special purpose were developed;

- necessary tests have been carried out to confirm the reliability of the practical results obtained during the execution of the work.

The main regularities of the process of modification of road bitumen, obtained from the remnants of paraffin oil processing of Ukrainian deposits by different types of rubbers, as well as rubber crumb obtained as a result of crushing of worn road tires, were studied in detail. The high efficiency of cationic latexes as oil bitumen modifiers has been confirmed. It was established that when the bitumen BND 60/90 is introduced, 1-2% by weight. latex butonal NS 198 and modification at 170°C for 2 hours. it is possible to get modified bitumen of the brand BMP 60/90-53, and with the addition of 4% by weight. This modifier is bitumen BMPA 40/60-57. It was established that when modifying the road bitumen BND 90/130 rubber crumb in the amount of 5% by weight. at a temperature of 160°C for 4 hours. it is possible to get modified bitumen brand BMPA-90/130-50, and with the addition of 10% by weight. rubber crumb and in the same conditions - modified bitumen BMPA-60/90-53.

In the dissertation work for the first time the mechanism of modification of bitumen by a rubber crumb was studied. It is established that when modifying oil bitumen with rubber crumb at low temperatures (160-180°C), the main phenomenon that accompanies the modification is the swelling of rubber crumb due to the absorption of part of the olive components. This changes the group composition of bitumen and changes its properties, in particular, increases the softening temperature and decreases penetration. When modifying oil bitumen rubber crumb at high temperatures (220-250°C) there is a partial or complete vulcanization of rubber. The linear fragments formed in this case are dissolved in bitumen, changing its properties. As a result of this modification, the softening temperature increases and penetration decreases, but the main positive effect is a significant increase in the elasticity of modified bitumen.

A change in the group composition of bitumen BNB-70/30 was studied due to its modification with rubber crumb. It was established that at low temperatures, when the amount of rubber crumb in bitumen increases, the content of resins and

asphaltenes increases, and the content of the olive components decreases. At high temperatures only the content of resins increases, and the content of olive components and asphaltenes decreases.

The mechanism described in the work is consistent with the results of derivatographic studies of rubber crumb, as well as the results of studying the process of swelling rubber crumb and the results of sol-gel analysis of the GC during the modification.

An important element of the work is the development of a method for obtaining a bituminous composition, which can be used in the production of cold-rolled roofing materials. Such roofing materials are very convenient in operation, because they do not require preheating of the surface and the material itself, as well as the use of additional glue materials. It is established that such bitumen composition should include three components: refractory bitumen, as a base; vegetable oil as a component that provides the ability of the composition to stick to the solid surface without heating and provides the necessary adhesion properties; rubber or rubber crumb, which provide the necessary elasticity and plasticity of the bitumen composition. It was found that linseed oil has the best properties among vegetable oils to produce cold-formed bituminous compositions.

As a result of the study of the relationship between the composition of the three-component mixture "bitumen : linseed oil : SBS rubber" and its properties, its optimal composition is determined. It has been established that in order to obtain special purpose bitumen materials, which will be used in the future for the production of cold-applied roofing materials, it is necessary to mix 70,5-83,5% by weight. Bitumen BNB 70/30, 12,5-23,0% by weight. flaxseed oil and 4.0-6.5% wt. SBS rubber. The mixing process must be carried out at a temperature not less than 170°C for 1 hour. Due to the study of the properties of the three-component mixture "bitumen : linseed oil : rubber crumb", which will be used in the future for the production of cold-applied roofing materials, its optimum composition is determined. It was established that the ratio of components should be as follows: bitumen BNB 70/30 - 65,0-78,5% by weight, linseed oil - 12,5-22,5% by weight,

rubber crumb - 9,0-12,5 % by weight The mixing process must be carried out at a temperature of not less than 220°C for 1 hour.

As a result of the research work, a bitumen composition has been obtained that meets all the requirements related to cold-drawn bituminous materials, and the softening temperature reaches 80°C and is much better than the existing analogues.

In this work, the bases of the technology of the process of modification of bitumen, obtained from the remnants of paraffin oil processing, rubber and rubber, were developed. The universal technological scheme of the installation, which can operate in three modes: modification of bitumen by rubbers; modification of bitumen with rubber crumb; production of bituminous compositions for the production on their basis of roll self-adhesive roofing materials of cold-drawing.

The technological aspects of the process of modifying bitumen with rubber are described. A technological map of the process was developed, the material balance was compiled, an approximate calculation of the cost of modified bitumen was made. The technological aspects of the process of modifying bitumen with rubber crumb are described. A technological map of the process was developed, the material balance was compiled, an approximate calculation of the cost of modified bitumen was made. It has been established that in addition to improving the operational properties of bitumen, this method allows to partially solve the actual environmental problem - the problem of utilization of worn out tires. Technological aspects of the process of obtaining cold roofing roofing bitumen materials are described. A technological map of the process was developed, the material balance was drawn up, an approximate calculation of the cost price of the three-component bitumen composition, which is the basis of such roofing materials, was carried out.

As a result of the research work developed Technical Terms TU U 19.2-02071010-171: 2016 rubber bitumen composition for roofing materials. On the industrial capacities of the "Dirom", a pilot batch of developed cold-rolled roofing material (200 m²) was manufactured and this material was used for the

installation of a roof of a technological premises with a total area 180 m² in Lviv (Sokilnitskaya street 61).

The results of the dissertation work are used in the educational process at the Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing at the National University "Lviv Polytechnic" for the training of specialists in specialty 161 "Chemical Technology and Engineering".

Keywords: bitumen, rubber crumb, bitumen modification, rubber, linseed oil, dilution, bitumen composition, residual oil, thermal resistance, group composition.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Хлібишин Ю.Я. Дослідження модифікації дорожніх бітумів гумовою крихтою / Хлібишин Ю.Я., Почапська І.Я., Гринишин О.Б., Нагурський А.О. // Вісник Національного університету «Львівська політехніка» № 787 – Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – С.144-148.

Особистий внесок здобувача: проведено процес модифікування бітуму гумовою крихтою, оброблено результати роботи.

2. Нагурський А.О. Модифікування дорожнього бітуму катіонним латексом Butonal NS 198 / Нагурський А.О., Гринишин О.Б., Хлібишин Ю.Я. // Вісник Національного університету «Львівська політехніка» № 812 – Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2015. – С.142-147.

Особистий внесок здобувача: полягає у визначенні характеристик модифікованого бітуму, підготовлено матеріали до друку.

3. Гринишин О.Б. Методи одержання бітумів з залишків переробки важких нафт / Гринишин О.Б., Хлібишин Ю.Я., Нагурський А.О., Нагурський О.А. // Технологический аудит и резервы производства.– 2015.– №5/4 (25).– С. 45-48. (*Index Copernicus*).

Особистий внесок здобувача: досліджено вплив гумової крихти на основні властивості модифікованого бітуму. Оброблено та підготовлено матеріали до друку.

4. Нагурський А.О. Основні закономірності процесу модифікування бітумів гумовою крихтою / Нагурський А.О., Гринишин О.Б., Хлібишин Ю.Я. Кочубей В.В. // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету № 4, Том 27. – 2017. – С.128-132. (*Index Copernicus*).

Особистий внесок здобувача: вивчено набухання і розчинення гумової крихти. Оброблено та підготовлено матеріали до друку.

5. Nagurskyu A. Bitumen compositions for cold applied roofing products / Andriy Nagurskyu, Yuriy Khlibyshyn, Oleg Grynysyn // Chemistry & Chemical Technology. – 2017. – Vol.11, №2. – P. 226-229. (*Scopus*).

Особистий внесок здобувача: дослідження впливу лляної олії на основні властивості бітуму. Оброблено та підготовлено матеріали до друку.

6. Пат. 116278 Україна, (51) МПК С10С 3/10 (2006.01). Композиція для виробництва в'язучого покрівельних матеріалів / Нагурський А.О., Гринишин О.Б., Хлібишин Ю.Я.; заявник і власник патенту – Національний університет «Львівська політехніка». – №u201612700; заявл. 13.12.2016; опубл. 10.05.2017. Бюл. №9.

Особистий внесок здобувача: проведення досліджень пов'язаних з модифікуванням в'язучого гумовою крихтою. Визначено вплив кількості лляної олії на основні властивості в'язучого. Оброблено та підготовлено матеріали до друку.

7. Хлібишин Ю.Я. Девулканізовані гумові відходи як модифікатори бітумів. / Ю.Я. Хлібишин., І.Я Почапська., О.Б. Гринишин., А.О. Нагурський // Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості: VII міжнародна наук.-техн. конф., 19-24 травня 2014 р.: збірник тез доп. – Львів, 2014. – С. 101.

Особистий внесок здобувача: проведення досліджень і обробка результатів.

8. Нагурський А.О. Використання зношених автомобільних шин у бітумному виробництві / Нагурський А.О., Гринишин О.Б.// Хімія та сучасні технології: VII Міжн. наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 27-29 квітня 2015 р.: тези доп. – Дніпропетровськ, 2015. – С 76.

Особистий внесок здобувача: формулювання висновків і написання тезів.

9. Нагурський А.О. Використання каучуків та гуми для модифікування дорожніх бітумів / Нагурський А.О., Гринишин О.Б. Хлібишин Ю.Я.// Львівські хімічні читання – 2015: XV наук. конф., 24-27 травня 2015р.: тези доп. – Львів, 2015. – Т10.

Особистий внесок здобувача: проведення досліджень пов'язаних з модифікуванням бітуму каучуками.

10. Нагурський А.О. Використання гумової крихти для модифікування залишкового бітуму орховицької нафти / Нагурський А.О., Гринишин О.Б. Хлібишин Ю.Я.// Тези доповідей II міжнародної науково конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин» Львів, 5-7 листопада 2015.-С.60.

Особистий внесок здобувача: проведення досліджень пов'язаних з модифікуванням бітуму гумовою крихтою.

11. Нагурський А.О. Метод утилізації зношених автомобільних шин. /Нагурський А.О.// Тези доповідей X всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених і студентів «Екологічна безпека держави» Київ, 21квітня 2016.-С.6.

12. Нагурський А.О. Використання гуми та каучуків для модифікування бітумів. / А.О. Нагурський, О.Б. Гринишин, Ю.Я. Хлібишин // Міжнародна науково практична конференція «Високоякісні бітуми для будівництва українських доріг», 26 квітня 2016р.: монографія. – К: ТОВ «НВФ«Славутич-Дельфін» – Київ, 2016 р. – С.149-158.

Особистий внесок здобувача: обробка експериментальних досліджень.

13. Нагурський А. Одержання модифікованого бітуму для покрівельних матеріалів холодного нанесення. / Нагурський А., Хлібишин Ю., Гринишин О. // Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості: VIII міжнародна наук.-техн. конф., 16-21 травня 2016 р.: збірник тез доп. – Львів, 2016. – С. 86.

Особистий внесок здобувача: обробка результатів і написання матеріалів.

14. Гринишин О.Б. Получение битумных материалов с применением резиновой крошки / О.Б Гринишин, А.О. Нагурский, Ю.Я. Хлибишин // Нефтегазопереработка-2016: Межд. науч.-практ. конф., 24 мая 2016 г.: материалы конф. – Уфа, 2016. – С. 62-63.

Особистий внесок здобувача: постановка задачі досліджень.

15. А.О. Нагурський. Утилізація зношених автомобільних шин. /А.О. Нагурський, О.Б. Гринишин, Ю.Я. Хлібишин // 4-й міжнародний конгрес захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування. Львів, 21-23 вересня 2016 р.-С.129.

Особистий внесок здобувача: обробка результатів і написання матеріалів.

16. Nagurskyu A. The study of swelling and solubility of crumb rubber in the medium of residual base oil / A. Nagurskyu, O. Grynysyn, Yu. Khlibyshyn, R. Fedoriv // VI міжнародний молодіжний науковий форум «Litteris et Artibus» 24-26 листопада 2016р. – С.412-413.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, їх оброблення і узагальнення.

17. Нагурський А.О. Вивчення механізму модифікування бітумів гумовою крихтою / Нагурський А.О., Гринишин О.Б., Хлібишин Ю.Я. Кочубей В.В. // VI Міжнародна науково-технічна конференція “Проблеми хімотології”, 19-23 червня 2017 р.: монографія. – К: Центр учбової літератури. – Київ, 2017 р. – С.39-45.

Особистий внесок здобувача: вивчення впливу температури на процес розчинення гумової крихти.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ

SUMMARY

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....18

ВСТУП.....19

РОЗДІЛ 1. ВЛАСТИВОСТІ, ОДЕРЖАННЯ І ВИКОРИСТАННЯ

БІТУМІВ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....24

1.1. Загальна характеристика, основні властивості та застосування
бітумів.....24

1.2. Методи модифікування бітумів.....34

1.3. Використання гуми і каучуків для модифікування бітумів.....39

1.4. Постановка задачі досліджень.....44

РОЗДІЛ 2. ОБЄКТИ ДОСЛІДЖЕНЬ. МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

ТА АНАЛІЗІВ.....46

2.1. Характеристика вихідних речовин.....46

2.2. Методики проведення експериментів.....52

2.2.1. Методика одержання модифікованих бітумів.....52

2.2.2. Методика вивчення процесу набухання та розчинення
гумової крихти.....532.2.3. Методика вивчення процесу розчинення гумової крихти
методом золь-гель аналізу.....53

2.3. Методики проведення аналізів.....53

РОЗДІЛ 3. ОСНОВНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ТА МЕХАНІЗМ

МОДИФІКУВАННЯ БІТУМІВ КАУЧУКАМИ І ГУМОЮ.....57

3.1. Модифікування каучуками бітумів, одержаних з залишків
переробки парафіністих нафт..... 583.2. Вивчення механізму модифікування бітумів гумовою крихтою
.....67

3.3. Модифікування бітумів, одержаних з залишків переробки парафіністих нафт, гумовою крихтою	82
3.4. Висновки до розділу.....	90
РОЗДІЛ 4. РОЗРОБЛЕННЯ МЕТОДУ ОДЕРЖАННЯ БІТУМНИХ МАТЕРІАЛІВ СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ.....	92
4.1. Характеристика бінарних сумішей «бітум:рослинна олія»....	95
4.2. Характеристика трикомпонентних сумішей «бітум : ляна олія : СБС».....	98
4.3. Характеристика трикомпонентних сумішей «бітум : ляна олія : ГК».....	108
4.4. Висновки до розділу.....	116
РОЗДІЛ 5. ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ПРОЦЕСУ МОДИФІКУВАННЯ БІТУМІВ КАУЧУКАМИ ТА ГУМОВОЮ КРИХТОЮ.....	118
5.1. Обґрунтування вибору та опис принципової технологічної схеми установки одержання модифікованих бітумів та бітумних композицій.....	118
5.2. Технологічні аспекти процесу модифікування бітумів каучуками.....	122
5.3. Технологічні аспекти процесу модифікування бітумів гумовою крихтою.....	125
5.4. Технологічні аспекти процесу одержання покрівельних бітумних матеріалів холодного нанесення.....	128
5.5. Висновки до розділу.....	131
ВИСНОВКИ.....	133
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	135
ДОДАТКИ.....	153

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

- НПЗ – нафтопереробний завод;
ПБВ – полімерно-бітумне в'язуче;
БКВ – бітумно-каучукове в'язуче;
ГБВ – гумово-бітумне в'язуче;
БМП – бітум модифікований полімерами;
БНД – бітум нафтовий дорожній;
СБС – стирол-бутадієн-стирол;
ЕВА – етилвінілцетат;
МВП – метилвінілпіридин;
МАК – метакрилова кислота;
ПАБС – поліалкілбензолна смола;
ПАР – поверхнево-активна речовина;
ГК – гумова крихта;
СКИ – синтетичний каучук ізопреновий;
СКН – синтетичний каучук бутадієн-нітрильний;
СКМС – синтетичний каучук бутадієн-метилстирольний;
БНБ – бітум нафтовий будівельний;
ЛО – ляна олія;
ГФ – гель фракція;
КіК – «кільце і куля».

ВСТУП

Актуальність роботи. Залишки переробки парафіністих нафт є низькоякісною сировиною для виробництва бітумів. Високий вміст парафінів зменшує еластичність, погіршує низькотемпературні властивості бітумів, негативно впливає на процес одержання окиснених бітумів, що загалом погіршує якість та зменшує довговічність усіх типів бітумних покриттів. Натомість відомо, що для покращення еластичних властивостей бітумів та для розширення температурного інтервалу їхньої пластичності використовують деякі типи каучуків, а також гуму. Проте, ефективність цієї групи модифікаторів за умови введення їх у бітуми, одержані з парафіністої сировини залишається невивченою. Тому вирішення цієї науково-практичної проблеми є надзвичайно важливим для українських виробників бітумів, оскільки більшість нафтових бітумів в Україні одержують саме з парафіністих залишків.

Перспективним напрямком досліджень є розроблення нових типів покрівельних матеріалів на основі бітуму з використанням каучуків або гумової крихти. Використання гумової крихти як модифікатора бітуму водночас дасть змогу частково вирішити екологічну проблему утилізації зношених автомобільних шин. Незважаючи на достатньо велику кількість наукових публікацій щодо модифікування бітумів гумовою крихтою, в них відсутні відомості про механізм дії цього модифікатора. Саме тому надзвичайно актуальним є детальне вивчення процесів модифікування нафтових бітумів, одержаних з парафіністої сировини, каучуками або гумовою крихтою з метою покращення експлуатаційних властивостей та встановлення механізму дії таких модифікаторів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота є складовою частиною науково-дослідної роботи за науковим напрямком кафедри хімічної технології переробки нафти і газу Національного університету «Львівська політехніка» – «Розроблення основ процесів переробки горючих копалин, одержання та застосування моторних

палив, мастильних матеріалів, мономерів, полімерів, смол, в'язучих і поверхнево-активних речовин з вуглеводневої сировини». Дана робота виконувалася у рамках науково-дослідної роботи «Одержання бітумних і мастильних матеріалів на основі важких дистилатів і залишків переробки українських нафт» (№ держ. реєстр. 0113U001374). Автор дисертаційної роботи – один з виконавців цієї теми.

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є розроблення основ технології модифікування бітумів, одержаних з залишків переробки парафіністих нафт, каучуками та гумовою крихтою.

Для досягнення мети необхідно розв'язати такі основні завдання:

- вивчити основні закономірності процесу модифікування каучуками бітумів, одержаних з залишків переробки парафіністих нафт;
- вивчити процес модифікування бітуму, одержаного з парафіністих залишків, гумовою крихтою та встановити можливість його промислового застосування;
- встановити механізм дії гумової крихти як модифікатора нафтових бітумів за низьких та високих температурах модифікування;
- розробити метод одержання бітумної композиції з покращеними адгезійними, високотемпературними та низькотемпературними властивостями, для використання у виробництві рулонних покрівельних матеріалів холодного нанесення;
- розробити основи технології одержання нафтових бітумів, модифікованих каучуками і гумовою крихтою та бітумних композицій спеціального призначення;
- провести необхідні випробування для підтвердження достовірності отриманих в ході виконання роботи практичних результатів.

Об'єкт дослідження – процеси одержання модифікованих нафтових бітумів.

Предмет дослідження – модифікування бітумів, одержаних зі залишків переробки парафіністих нафт, каучуками та гумою.

Методи дослідження. Температуру розм'якшення, дуктильність, penetрацію, еластичність, гнучкість, теплостійкість, водопоглинання та адгезію бітумів визначали за стандартизованими методиками. Для визначення групового складу бітуму використовували екстракційний метод розділення за методикою Маркуссона. Термографічні дослідження гумової крихти проводили на дериватографі Q-1500 D System: F. Paulik, J. Paulic, L. Erdey. Золь-гель аналіз гумової крихти в процесі її розчинення в бітумі та оливі проводили в апараті Сокслета.

Наукова новизна одержаних результатів: вперше встановлено основні закономірності процесу модифікування бітумів, одержаних з залишків переробки парафіністих нафт, каучуками та гумовою крихтою. Показано, що введення в бітум даних модифікаторів в кількості 2-5 % мас. спричиняє підвищення еластичності та розширення температурного інтервалу експлуатації бітумів.

Розширено уявлення щодо механізму дії гумової крихти як модифікатора нафтових бітумів, одержаних зі залишків переробки парафіністих нафт. Встановлено, що механізм залежить від температури модифікування. За низьких температур (160-180°C) відбувається набухання гумової крихти завдяки поглинанню частини оливних компонентів. При цьому в бітумі збільшується вміст смол та асфальтенів, внаслідок чого підвищується твердість і тугоплавкість бітуму. За високих температур (220-250°C) має місце девулканізація гуми з руйнуванням тривимірної структури. Утворені лінійні фрагменти повністю розчиняються в бітумі. При цьому збільшується вміст смол у бітумі, що спричиняє підвищення його еластичності.

Встановлено залежність основних властивостей трикомпонентної бітумної композиції «бітум : олія : гумова крихта» від її складу і умов одержання. Показано, що найкращі властивості серед олій для одержання таких композицій має лляна.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено метод одержання бітумів, модифікованих полімерами за ДСТУ Б В.2.7-135:2014 з

використанням як вихідної сировини товарних дорожніх бітумів, вироблених з парафіністих залишків. Встановлено, що для одержання бітуму БМПА 60/90-53 необхідно модифікувати бітум БНД 60/90 2 % мас. латексу Butonal NS 198 за температури 170°C впродовж 2 год., а для одержання бітуму БМПА 40/60-57 необхідно 4 % мас. цього модифікатора. Модифікуванням дорожнього бітуму БНД 90/130 гумовою крихтою у кількості 5 % мас. за температури 160°C впродовж 4 год. можна отримати модифікований бітум марки БМПА 90/130-50, а додаванням 10 % мас. гумової крихти за цих умов – модифікований бітум БМПА 60/90-53.

Розроблено метод одержання гумово-бітумної композиції для виробництва рулонних покрівельних матеріалів холодного нанесення, яка відповідає усім вимогам, що ставляться до даних матеріалів, а за температурою розм'якшення (80°C) є значно кращою за існуючі аналоги. Встановлено оптимальний склад такої суміші: бітум БНБ 70/30 – 65,0-78,5 % мас., лляна олія – 12,5-22,5 % мас., гумова крихта – 9,0-12,5 % мас.

Розроблено основи технології процесу модифікування бітумів каучуками і гумовою крихтою. Розроблено принципову технологічну схему установки, складено технологічну карту, матеріальний баланс, а також проведено наближений розрахунок собівартості кінцевого продукту для різних режимів роботи установки.

Практична значимість роботи підтверджено патентом, актами виробництва гумово-бітумної композиції згідно розроблених технічних умов, виробництва покрівельного матеріалу на основі даної гумово-бітумної композиції і актом використання цього покрівельного матеріалу.

Особистий внесок здобувача полягає в участі у постановці проблеми, формулюванні і обґрунтуванні мети та задач досліджень, у самостійному виконанні експериментальної частини дисертаційної роботи, обробці та узагальненні одержаних результатів, формулюванні основних теоретичних положень і висновків дисертаційної роботи. Дериватографічні дослідження проведені на кафедрі фізичної і колоїдної хімії Національного університету «Львівська політехніка» спільно з кандидатом хімічних наук В.В. Кочубей.

Обговорення результатів на етапах виконання дисертаційної роботи проводилось спільно з науковим керівником д.т.н., професором О.Б. Гринишиним.

Апробація результатів роботи. Основні положення дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на міжнародних та вітчизняних конференціях, зокрема: VII науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості» (Львів, 2014р.); VII Міжнародна науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Дніпропетровськ, 2015р.); XV науковій конференції «Львівські хімічні читання-2015» (Львів, 2015р.); II Міжнародній науковій конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин» (Львів 2015 р.); X Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених і студентів (Київ, 2016р.); VIII науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості» (Львів, 2016 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Високоякісні бітуми для будівництва українських доріг» (Львів, 2016р.); Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2016» (Уфа, РФ, 2016р.); IV Міжнародному конгресі захисту навколишнього середовища. «Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (Львів, 2016р.); VI Міжнародному молодіжному науковому форумі «Litteris et artibus» (Львів, 2016р.); VI Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми хіммотології» (с. Волосянка, 2017р.).

Публікації. Основний зміст роботи викладений у 5 статтях у наукових фахових виданнях України, з яких 3 входять до міжнародних наукометричних баз, 1 патенті України та 11 матеріалах та тезах доповідей на наукових конференціях.

Структура та об'єм роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел літератури та 4 додатків. Загальний обсяг дисертації – 168 сторінок. Додатки викладені на 14 сторінках. Дисертація містить 30 таблиць, 38 рисунків, 136 найменувань використаної літератури. Рисунки, таблиці, додатки та список джерел використаної літератури займають 41 сторінку.

РОЗДІЛ 1

ВЛАСТИВОСТІ, ОДЕРЖАННЯ І ВИКОРИСТАННЯ БІТУМІВ

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Загальна характеристика, основні властивості та застосування бітумів

Бітум – це один з найдавніших будівельних матеріалів і перший продукт з нафти яким користувалася людина. До складу бітуму входять рідкі, напівтверді або тверді сполуки вуглецю і водню та гетероатомні сполуки які містять у невеликі кількості сірку, азот, кисень і метали (ванадій, нікель, залізо, натрій та інші). Елементний склад бітумів наступний: вуглецю 80-85 % мас., водню 8,0-11,5 % мас., кисню 0,2-4,0 % мас., сірки 0,5-7,0 % мас., азоту 0,2-0,5 % мас. До складу бітумів (за методом Маркуссона) входять оливи, смоли, асфальтени, асфальтогенові кислоти і їхні ангідриди. Оливи і смоли разом називають мальтенами. Середня молекулярна маса бітуму складає 700-800 [1].

Бітуми бувають різними. Їх розділяють на групи та підгрупи:

- природні бітуми (нафтові, асфальтити, природні асфальти);
- штучні бітуми (залишкові, крекінгові, виділені селективними розчинниками, окислені, компаундовані);
- пробітуми (природні, сланцеві);
- дьогті і пеки (кам'яновугільні, буровугільні, торф'яні, жирові пеки).

Нафтовий бітум – відносно дешевий термопластичний матеріал, який використовують у різних галузях промисловості та побуту [1]. Найчастіше його використовують як в'язуче для дорожніх покриттів. Асфальтобетонні суміші є одними із найрозповсюдженіших дорожньо-будівельних матеріалів, що використовуються для будівництва дорожніх покриттів автомобільних доріг [2]. У виробництві дорожніх покриттів якість бітуму відіграє основну роль. Дорожні покриття з використанням бітуму є достатньо міцними та безпечними і у 2–2,5 рази дешевші, ніж бетонні. Саме тому переважна

більшість дорожніх покриттів складається з мінеральних наповнювачів та бітуму, що виконує функцію міцного водонепроникного в'язучого [3-5].

Крім дорожнього будівництва бітуми використовуються як гідроізоляційний матеріал. Вони водонепроникні та стійкі до руйнувань за низьких температур, нетоксичні і можуть безпечно використовуватися для покриття поверхонь різного призначення. Бітум як водозахисний засіб застосовують дуже давно. Його дуже часто застосовують в гідротехнічних спорудах, зокрема, щоб запобігти просочуванню води в водопроникні породи та вберегти від зсувів береги і канали. Гідроізоляційні матеріали найчастіше отримують змішуванням бітуму з мінеральними наповнювачами. Покриття з такого матеріалу гарантують довготривалий захист від протікання води в басейнах, водосховищах, греблях, дамбах, схилах узбереж річок, морів, каналів, гаваней, портів. Гідроізоляційні матеріали на бітумній основі мають також достатню механічну міцність при дії навантажень, а також низьку вартість порівняно з іншими матеріалами [1,6].

Широко використовують бітуми для виробництва рулонних покрівельних матеріалів і водоізоляційних картонів – гідроізоляційних матеріалів для покриття дахів промислових, цивільних та інших споруд [7-10]. М'яка покрівля на бітумній основі міцна, має невисоку вартість порівняно з іншими типами покрівельних матеріалів та дуже просто наноситься на поверхню. Саме тому її дуже часто застосовують на дахах будинків і споруд для захисту від атмосферних опадів [11,12].

Тканини, просочені бітумом, застосовують в системах шахтної вентиляції і для водонепроникних покриттів. Папір з одно- і двостороннім бітумним покриттям і багатошаровий папір, склеєний бітумом, і іноді – з тканинною прокладкою, використовують для пакування і в будівництві. Папір, просочений м'яким бітумом, застосовують у виробництві електрокабелів, для водозахисних покриттів і теплової ізоляції промислових трубопроводів [10].

Бітуми водо- і газонепроникні, добре протистоять атмосферній та хімічній корозії, тому їх доволі часто застосовують як протикорозійне покриття. На основі бітуму виготовляють матеріали та вироби для захисту металів від дії кислот і лугів, кисню повітря при температурах 20-60 °С. Протикорозійним матеріалом покривають металеві конструкції, що знаходяться в атмосфері, у воді і в землі, бетонні підземні канали, в яких змонтовані кислотопроводи, вентиляційні труби і трубопроводи [13-15].

Матеріали для гідроізоляційних покриттів у більшості випадків виготовляють у вигляді мастик (замазок), розчинів, порошоків і лаків. Мастики за способом застосування діляться на гарячі і холодні. Гарячі мастики перед нанесенням розігрівають до температури 160°C. Бітум при даній температурі переходить в пластичний стан, а після нанесення на ізольовану поверхню твердне [16]. Холодні бітумні мастики перед нанесенням змішують з розчинником без попереднього підігріву. Такі мастики тверднуть відразу після випаровування розчинника [13,16].

За способом приготування бітумні мастики холодного нанесення ділять на:

- однокомпонентні;
- двокомпонентні.

Однокомпонентна бітумна мастика для гідроізоляції може використовуватися безпосередньо після розкриття ємності. Це зручно для роботи, але не для зберігання протягом певного періоду. Відкривши таку мастику, її необхідно повністю виробити. В іншому випадку вона твердне і стає непридатною для нанесення на поверхню [16].

Двокомпонентні мастики спочатку потрібно підготувати, додавши загущувач до бітумної композиції і добре перемішавши складові. Це вимагає часу, зате дозволяє уникнути невиправданих втрат. Важливо й те, що термін зберігання двокомпонентних мастик в кілька разів більший, ніж однокомпонентних. Їх застосовують як для основного ізоляційного шару, так і як ізоляційний або протикорозійний матеріал при будівництві

магістральних газопроводів, нафтопроводів і трубопроводів для нафтопродуктів. Для виробництва мастик користуються такими марками окисненого бітуму, які дають міцний захисний покрив (не плавляться при температурах навколишнього середовища, не руйнуються під дією шару землі), і є досить еластичними, щоб не розтріскуватися при ударах під час транспортування і укладання труб [17].

Ще один напрям використання бітумів – як плівкоутворююча основа лакофарбових матеріалів. Розроблено ряд спеціальних бітумів та бітумних лакофарбових матеріалів на їхній основі [18].

До інших галузей використання бітумів можна віднести: будівництво промислових і громадських будівель і споруд; одержання заливочних акумуляторних мастик, електроізоляційних стрічок; покриття для виробів радіопромисловості; використання як пластифікаторів коксу, мастил для прокатних станів, спеціальних покриттів і виробів, колоїдних розчинів, які використовуються при бурінні нафтових і газових свердловин; для захисту від радіоактивних випромінювань і від дії мікроорганізмів тощо [19].

Сировиною для одержання бітумів є залишки перегонки нафти чи газового конденсату – гудрони [20], газоконденсатний мазут [21]. Крім цього доволі часто використовують продукти вторинної переробки нафти, зокрема крекінг-залишки [22], важкий газойль каталітичного крекінгу [23] та побічні продукти оливного виробництва – асфальти деасфальтизації [24], екстракти селективного очищення [25], природні бітуми [26] тощо.

До складу бітуму входить надзвичайно велика кількість хімічних сполук різної природи, які виділити чи навіть просто ідентифікувати у більшості випадків взагалі неможливо. Тому прийнято визначати груповий хімічний склад бітуму. Розділення бітуму на окремі групи сполук проводять в залежності від їхньої розчинної здатності в різних розчинниках або різної здатності сорбуватися на адсорбентах. За методом Маркуссона бітуми розділяють на оливи, смоли, асфальтени, асфальтогенові кислоти та їх ангідриди, карбени і карбоїди. Часто користуються умовним поділом бітуму

на асфальтени і мальтени (суміш олів та смол) [1]. Властивості бітумів залежать від їхнього групового складу. Кожна з вказаних груп компонентів впливає на певні властивості нафтових бітумів. Саме тому для одержання товарних бітумів різних марок має бути досягнуто оптимальне співвідношення асфальтенів, смол та олів з необхідним вмістом ароматичних вуглеводнів при відсутності значної кількості твердих парафінових вуглеводнів [27].

Оливи – в'язкі рідини жовтого кольору із середньою густиною 911-923 кг/м³ і молекулярною масою 240-800. Оливи складаються із суміші парафінових, нафтових, моно-, бі- і поліциклічних ароматичних вуглеводнів. Оливи характеризують дисперсне середовище бітуму. Вони надають бітуму рухливості, текучості, збільшують випаровуваність, знижують температуру розм'якшення і твердість бітуму. Парафінові вуглеводні погіршують розчинність і набухання асфальтенів, що веде до порушення однорідності бітуму. Найбільш високомолекулярні парафінові вуглеводні мають тенденцію при зниженні температури викристалізовуватися на поверхні плівки бітуму і зменшувати його прилипання до поверхні мінерального матеріалу. Нафтові вуглеводні є близькі за своїми властивостями до парафінових. При їх окисненні утворюються смоли. Ароматичні вуглеводні володіють полярністю, підвищують адгезійні властивості бітуму, його стійкість до нагрівання і дії атмосферних факторів [1].

Смоли за звичайної температури – це конденсовані циклічні системи, в склад яких входять ароматичні, циклопарафінові і гетероциклічні сполуки. Смоли – це високомолекулярні органічні сполуки циклічної і гетероциклічної структури високого ступеня конденсації, зв'язані між собою аліфатичними ланцюгами. Крім вуглецю і водню до їхнього складу входять кисень, сірка, азот та важкі метали. Смоли мають темно-коричневий колір і різну консистенцію – від тягучої липкої маси до твердих аморфних крихких речовин. Молекулярна маса смол 300-2500 та густина 990-1080 кг/м³. Смоли

є розчинниками (пластифікаторами) і стабілізаторами асфальтенів. Вони є сировиною для утворення асфальтенів. Молекули смол служать структурними блоками, із яких, в результаті реакцій дегідрогенізації і конденсації, утворюються молекули асфальтенів. Вони є носіями твердості, пластичності та розтяжності бітумів. Вони покращують пластичність та підвищують розтяжність бітумів [1,28].

Асфальтени – це тверді крихкі речовини чорного чи бурого кольору. Вони складаються з суміші висококонденсованих гетероциклічних сполук. При температурі навколишнього середовища вони утворюють тверду фазу. Асфальтени представляють собою кристалічні структури, пакети із 5-6 шарів, що складаються із пластин з боковими аліфатичними ланцюгами і нафтовими кільцями, що вміщують полярні функціональні групи і атоми кисню. Їх розглядають як продукт ущільнення смол. Це тверді, неплавкі, крихкі речовини чорного або бурого кольору з середньою молекулярною масою 1200-200000 та густиною 1010-1240 кг/м³. Асфальтени нерозчинні у насичених вуглеводнях нормальної будови, спиртах і спирто-ефірних сумішах, а також в змішаних полярних розчинниках, але добре розчинні в бензолі та його гомологах, сірковуглеці, хлороформі та чотирьохлористому вуглеці. Вміст асфальтенів визначає температурну стійкість, в'язкість і твердість (крихкість) бітумів. Вони підвищують твердість і крихкість бітумів. Асфальтени і смоли є основними структуроутворюючими компонентами бітумів [1,28].

Асфальтогенові кислоти та їх ангідриди – речовини брунатно-сірого кольору густої смолистої консистенції з густиною понад 1000 кг/м³. Їхній вміст у нафтових бітумах є невеликим (до 1 % мас.) і визначає інтенсивність прилипання бітуму до мінеральних матеріалів. Асфальтогенові кислоти розчинні в спирті чи хлороформі і важкорозчинні в бензині. З точки зору структури бітуми – це колоїдні структури, властивості яких залежать від кількості в бітумі олив, смол та асфальтенів [1,28].

Карбени та карбоїди – це продукти високотемпературної переробки нафти та її залишків з максимальним вмістом вуглецю. Карбени розчинні у сірковуглеці і піридині. Карбоїди нерозчинні у жодному розчиннику. Їх вміст у бітумах не перевищує 1-3 % мас. Збільшення вмісту карбенів і карбоїдів підвищує в'язкість і крихкість бітумів [1,28].

Бітуми є складною колоїдною системою. Це колоїдний розчин асфальтенів і асоційованих з ними високомолекулярних смол в середовищі олив і низькомолекулярних смол. Асфальтени можуть утворювати в залежності від кількісного відношення зі смолами та олівами або жорсткий каркас, або окремі міцели, що адсорбують і утримують смоли. Смоли надають цементуючі, зв'язуючі властивості бітуму і еластичність. Оливи можна розглядати як розбавлювач, в якому розчиняються смоли і набухають асфальтени [29].

Бітуми можна одержати лише з сировини певного групового складу [30,31]. З гудронів нафт нафтенно-ароматичної основи можна одержати бітуми різних марок, тоді як з гудронів високопарафіністих нафт можна одержати тільки деякі марки будівельних бітумів [32]. Детальні дослідження парафінів, які входять до складу сировини для виробництва бітумів показали, що вони є небажаними компонентами сировини, а високопарафіністі нафти взагалі непридатні для виробництва бітумів.

В залежності від технології одержання товарні нафтові бітуми поділяють на залишкові, окиснені та компаундовані [33].

Залишкові бітуми одержують трьома методами. Перший – вакуумна перегонка нафтових залишків з високим вмістом асфальтенів. Сировиною атмосферної чи вакуумної перегонки для виробництва залишкових бітумів є мазути і гудрони з різних нафт, важкі асфальтосмолисті нафти, асфальти деасфальтизації, екстракти селективного очищення залишкових олив, крекінг-залишки. [33,34]. Другим методом одержання залишкових бітумів є процес деасфальтизації гудрону або природних бітумів з одержанням високоплавкого асфальту [33]. Третій метод – це компаундування нафтових

залишків та продуктів деасфальтизації [35]. Найчастіше для приготування неокиснених бітумів використовують асфальт, гудрон, екстракт селективного очищення олив та різноманітні добавки [36]. Метод одержання бітумів без стадії окиснення має як мінімум два позитивних аспекти: можливість приготування бітумів на значній відстані від НПЗ та мінімальні викиди шкідливих речовин у довкілля. Крім цього, формування найбільш термостабільної колоїдної структури в компаундах гудронів з асфальтом буде відбуватися значно швидше, ніж в окиснених бітумах. Тому ці бітуми будуть більш термостабільними, що надзвичайно важливо з практичної точки зору [36].

Окиснені нафтові бітуми одержують завдяки окисненню нафтових залишків киснем повітря. При продувці сировини повітрям збільшується вміст в ній твердих смол і асфальтенів і зменшується вміст олив. При концентрації асфальтенів в окиснених бітумах 35-40 %мас., помітним стає утворення карбенів і карбоїдів [1]. Кількість хімічно зв'язаного кисню в окисненому бітумі збільшується зі збільшенням вмісту ароматичних вуглеводнів в сировині – нафтовому залишку. З метою інтенсифікації процесу окиснення часто використовують комбіновану сировину – суміші нафтових залишків прямої перегонки з затемненим продуктом (слопом) [37], асфальтом пропанової деасфальтизації [38] тощо.

Головними чинниками, що впливають на процес окиснення гудрону є: природа сировини, вихідна температура розм'якшення гудрону, вміст в ньому олив, парафінових і нафтових сполук, асфальтенів, температура, витрата повітря і тривалість окиснення. До важливих чинників, які впливають на процес окиснення, слід також віднести тиск в зоні реакції, температуру стисненого повітря, що подається на окиснення, рівень рідкої фази в реакторі. Особливо важливим параметром є температура окиснення. Для кожної окремо взятої сировини є своя оптимальна температура окиснення, яка встановлюється експериментальним шляхом. Отримані при оптимальній температурі нафтові бітуми є більш пластичними, мають

найменші розміри частинок дисперсної фази, є більш довговічними в умовах експлуатації [39].

Компаундовані бітуми одержують змішуванням бітумів різних властивостей і природи. При цьому відбуваються зміни їхніх основних фізико-хімічних характеристик. При змішуванні бітумів спостерігається адитивність тільки по температурі розм'якшення. Змішування компонентів ведуть за допомогою розчинників, зплавлення, емульгування тощо [40]. Найбільш перспективним методом одержання компаундованих бітумів є змішування окисненого з неокисненим компонентом [41]. Як неокиснений компонент найчастіше використовують гудрон [42]. Одержані при цьому окиснено-залишкові бітуми мають підвищену пластичність та понижену температуру крихкості. Як другий компонент в процесі одержання компаундованих бітумів використовують асфальт деасфальтизації і екстракти селективного очищення оливних фракцій [43,44].

Метод компаундування значно спрощує умови регулювання якості бітуму та розроблення його складу і рецептури. Одержання товарних бітумів компаундуванням дає можливість збільшити продуктивність установки на 15-20 %.

Нафтові бітуми повинні володіти комплексом механічних та адгезійних властивостей. Вони, а особливо дорожні і будівельні, повинні: зберігати міцність за підвищених температур, тобто бути теплостійкими; зберігати еластичність при низьких температурах, тобто бути морозостійкими; чинити опір стисненню, удару, розриву; забезпечувати добре зчеплення з сухою та вологою поверхнею мінеральних матеріалів; зберігати протягом довгого часу початкову в'язкість та міцність.

Властивості бітумів як дисперсної системи визначаються співвідношенням складових частин що входять до нього. До основних властивостей, що визначають якість нафтових бітумів, відносяться [1]:

1. Механічні властивості – пенетрація (глибина проникнення голки), температура розм'якшення, розтяжність (дуктильність), індекс

пенетрації, температура крихкості. Глибина проникнення голки та температура розм'якшення характеризують твердість бітумів, дуктильність – його еластичність.

2. Теплові властивості – питома теплоємність, коефіцієнт теплопровідності, коефіцієнт об'ємного розширення, температура спалаху. Вони визначають використання бітуму як теплоізоляційного матеріалу. Температура спалаху бітуму вказує на наявність в ньому низькокиплячих фракцій, а також про вибухо- і пожежонебезпечність в процесі виробництва та застосування бітуму.
3. Реологічні властивості – дисперсність, в'язкість, модуль пружності, модуль деформації. Вказані властивості не повинні значно змінюватися при нагріванні бітуму у котлах, приготуванні і укладанні асфальтобетонної суміші, та протягом тривалого терміну використання.
4. Фізико-хімічні властивості – стабільність, густина, поверхневий натяг.
5. Відношення до розчинників та води. Водорозчинність характеризує гідрофобні властивості в'язучого і його стабільність.
6. Втрата маси при нагріванні, зміна пенетрації і температури розм'якшення бітуму після нагрівання. Вони характеризують стабільність бітуму в часі.
7. Діелектричні властивості – пробивна напруга, питома електропровідність, тангенс кута діелектричних втрат. За зміною цих показників можна контролювати адгезійні властивості бітумів.
8. Адгезія і когезія. Це надзвичайно важливі показники бітумів як в'язучих матеріалів.

Крім цього велику роль відіграють адгезійні властивості, особливо для будівельних бітумів які використовують для виробництва покрівельних матеріалів холодного нанесення.

1.2. Методи модифікування бітумів

Нафтові бітуми здебільшого не відповідають вимогам, що ставляться до сучасної товарної продукції. Через свою природу і термопластичність бітуми не забезпечують довготривалу працездатність покриттів. Зокрема бітуми, які виготовляються в даний час на українських нафтопереробних заводах, внаслідок особливостей технології їх одержання, а також властивостей вихідної сировини, відрізняються недостатньою когезійною міцністю, адгезією та низьким резервом старіння. Це пояснюється тим, що для їхнього виробництва в Україні, зазвичай використовують малосмолисті парафіністі нафти. Для покращення експлуатаційних властивостей нафтових бітумів проводять їх модифікування [45].

До якості нафтових бітумів, особливо дорожніх, висуваються все більш жорсткі вимоги, крім того, зростає видобуток парафіністих, високопарафіністих та високов'язких важких нафт. Переробка таких нафт не завжди дає можливість одержати високоякісні нафтові бітуми і тому проводять їх модифікування [45].

Модифікованими називають бітуми, властивості яких покращені добавками певних речовин (полімерами, гумовою крихтою, сіркою, адгезійними добавками тощо.). Полімерно-бітумними в'язкими (ПБВ) називають бітуми, покращені добавками полімерів. Бітуми з добавкою каучуків називають бітумно-каучуковими в'язкими (БКВ), з добавкою гумової крихти – гумово-бітумними в'язкими (ГБВ).

Найбільш перспективним напрямком в підвищенні якості бітуму для одержання дорожніх і покрівельних покриттів з покращеними експлуатаційними характеристиками є модифікування бітуму синтетичними полімерними матеріалами [46-48]. Полімери дають широку можливість регулювання якості отриманих бітумів [49]. Обсяг виробництва і застосування бітумів, модифікованих полімерами (БМП) в країнах Європи складає понад 10 % від загальної кількості використовуваних бітумів [50].

Для модифікування бітумів використовують такі типи полімерів: еластомери (каучук, гума); термопласти (поліетилен, поліпропілен, полівінілхлорид тощо); термоеластоласти (стирол-бутадієн-стирол; етиленвінілацетат, етилен-пропілен-дієновий кополімер тощо); термореактивні полімери (епоксидна смола, поліуретанові смоли тощо). На сьогоднішній день у бітумному виробництві найчастіше використовуються термопласти і термоеластоласти [49].

До розповсюджених полімерних модифікаторів, які використовують для модифікування бітумів, належить поліетилен [51]. При введенні поліетилену в бітум підвищується його теплостійкість. Оптимальною кількістю поліетилену, що вводиться в окиснений дорожній бітум БНД-60/90 є 3 % мас. [52].

Для проклеювання рулонних матеріалів використовують композиції окисненого бітуму, поліетилену, а також асфальту деасфальтизації чи гудрону. Одержані при цьому продукти за якістю переважають звичайні бітуми. Після введення у склад таких композицій інгібіторів корозії, їх використовують для захисту будівельних конструкцій від вологи та для антикорозійного захисту [15,53].

Ще одним полімером, який можна використовувати для модифікування бітумів є кополімер етилену з пропіленом [54]. Введення цього полімеру в дорожні бітуми покращує його показники (температуру крихкості, еластичні та адгезійні властивості). Розроблені також рецептури ізоляційних бітум-полімерних мастик з використанням поліетилену та ізопренового каучуку.

Одним з найбільш розповсюджених полімерних модифікаторів для бітумів є полімери типу стирол-бутадієн-стирол (СБС) [48,55,56]. Бітуми, модифіковані полімерами типу СБС, класифікують в залежності від вмісту полімеру на: бітум-полімерні і полімер-бітумні в'язучі. Бітум-полімерні в'язучі при малому (до 3,5 % мас.) вмісті полімеру, характеризуються в

порівнянні з немодифікованим бітумом, нижчою пенетрацією, вищою температурою розм'якшення і еластичністю близькою до 85-90 % [55].

З метою покращення експлуатаційних властивостей гідроізоляційних покриттів – бітумів, модифікованих еластопластами типу СБС – до них додають неорганічний наповнювач – бентоніт – в кількості 15-18 % від кількості бітуму. Сумісне використання для модифікування бітумів полімерів типу СБС та поверхнево-активних речовин підсилює адгезійні властивості бітумів [57]. Одним з найважливіших ефектів модифікування бітумів полімерами типу СБС є розширення їхнього робочого температурного інтервалу.

Ріст об'ємів використання дорожньою галуззю полімерів типу СБС зумовлені їх здатністю не тільки підвищувати міцність бітуму, але і надавати полімерно-бітумній композиції еластичності, причому при невеликих кількостях (3-5 % мас. від маси бітуму), підвищується тріщиностійкість і стійкість до деформацій при низьких температурах. Термоеластоласт типу стирол-бутадієн-стирол (СБС) – це лінійний полімер, який, завдяки своїй будові (стирольні блоки, зв'язані між собою еластичними блоками бутадієну), надає еластичності (здатність до зворотніх деформацій) системі бітум-полімер. Вказані полімери знижують чуттєвість бітумів до зміни температури, підвищують когезійну та адгезійну міцність, теплостійкість, а також надають їм еластичності та покращують їх поведінку при низьких температурах. Це, у свою чергу, сприяє підвищенню міцності і тріщиностійкості асфальтобетонних покриттів. Головною причиною, яка стримує нарощування об'ємів використання модифікованих бітумів, є висока вартість використовуваних полімерів. Введення в бітум 1,0-3,5 % згаданих полімерних модифікаторів підвищує їхню вартість в 1,5-2,5 рази. Використання дешевших полімерів, до яких відносять термопласти на основі етилену ЕВА (етилвінілцетат), атактичний поліпропілен, поліетилен, не забезпечує зменшення затрат в результаті необхідності більшого їх вмісту у бітумі (4-7 % мас.). До того ж термопласти не надають бітумам усіх

необхідних властивостей, таких як: еластичність, висока теплостійкість, збільшення пластичності і деформаційності при низьких температурах. У багатьох випадках в країнах Європи для зниження затрат використовують комплексне модифікування бітуму полімерами різних класів. В цьому випадку, більш дорогий полімер часто замінюють можливо не таким ефективним, але більш дешевим модифікатором [57].

В Україні окремі дорожньо-будівельні організації мають виробничий досвід приготування асфальтобетонних сумішей з використанням полімерних модифікаторів типу СБС, а саме: ДСТ-30 (виробник АТ «Синтезкаучук»); Кратон Д-1101 СМ (компанія «KRATON Polymers»); Елвалой АМ (компанія DU PONT) [58]. Серед різноманітних полімерних модифікаторів особливе місце займають латекси серії Butonal виробництва фірми BASF. Зокрема широке застосування знайшов катіонний латекс Butonal NS 198. Він є водною дисперсією зшитих сіркою кополімерів стиролу та бутадієну з розміром частинок 0,1-0,5 мк [59]. Однак маловивченим є використання таких модифікаторів для модифікування бітумів, одержаних з парафіністих та високопарафіністих залишків.

Відомими модифікаторами бітуму є полівінілхлорид, поліетилентерефталат [60], поліамід-11, термопластичний поліуретан [61], аморфні поліальфаолефіни [62], низькомолекулярні діаміни [63] тощо.

Як модифікатори нафтових бітумів все більший інтерес викликають полімерні сполуки, які містять різноманітні функційні групи. Вивчено вплив кополімерів метилвінілпіридину (МВП) і метакрилової кислоти (МАК) на властивості бітумів. Встановлено, що введення в бітуми 0,5 % мас. кополімеру МВП з МАК сприяє покращенню їхніх адгезійних властивостей при зміні решти показників в межах діючих норм [64].

До окремої категорії полімерних модифікаторів нафтових бітумів можна віднести смоли різного походження. Розроблено нові активуючі добавки до сировини бітумного виробництва. Встановлено, що введення в

гудрон поліалкілбензольної смоли (ПАБС) інтенсифікує процес окиснення [65].

Крім полімерів для модифікування бітумів використовується сірка [66]. Введення сірки в бітум дає можливість зменшити собівартість дорожніх покриттів, зменшити витрату бітуму і покращити його якість. Її, в кількості 5-15 % мас., вводять як у готовий товарний бітум, так і у сировину для окиснення. Бітуми, модифіковані сіркою, характеризуються високою адгезією, хорошими низькотемпературними властивостями, високою пластичністю, розтяжністю, високою стійкістю до процесів термоокиснювального старіння. [67,68]. Підвищення вмісту сірки до 30 % різко зменшує адгезійні показники бітуму, підвищує в'язкість бітум-мінеральної суміші.

Ще один метод модифікування дорожніх бітумів елементною сіркою – введення її в сировину перед окисненням в кількості від 2 % для високосірчистої сировини до 5 % для низькосірчистої сировини. При цьому можливе зменшення подачі повітря в 1,5-2 рази, а швидкість реакції окиснення збільшується майже вдвічі [69].

Крім елементної сірки в процесах бітумного виробництва використовують органічні полісульфіди [70], тіоколи [71] тощо. Внаслідок такого модифікування досягається підвищення температури розм'якшення, теплостійкості, міцності, а також зниження температури крихкості модифікованих бітумів.

Для підвищення адгезії в бітуми вводять різноманітні адгезійні добавки. Найчастіше це ПАР катіонного типу [72]. Ці речовини завдяки наявності функційних груп з'єднуються з поверхнею кам'яного матеріалу, а вуглеводневими радикалами силами Ван-дер-Вальса – з бітумом. Модифікований адгезійною присадкою катіонного типу дорожній бітум характеризується надійною зчеплюваністю навіть із зволженими мінеральними матеріалами, що дозволяє значно збільшити тривалість сезону дорожнього будівництва [73].

Поверхнево активні речовини можна вводити не лише в готовий бітум, а і в сировину перед процесом окиснення [74]. Встановлено, що введення катіонних ПАР в сировину для бітумного виробництва інтенсифікує процес окиснення, дає можливість проводити процес при більш м'яких умовах, що зменшує затрати на виробництво бітумів [75].

ПАР дозволяють покращити умови змочування поверхні мінеральних матеріалів бітумом, утворюючи сорбційний шар, обернений полярними групами до поверхні мінерального матеріалу, а вуглеводневою частиною – в об'єм бітуму. Ця особливість зменшує температуру і тривалість одержання однорідної суміші при виробництві асфальтобетону, а також значно знижує інтенсивність процесів старіння бітумів.

В якості ПАР також можуть використовуватися смоли піролізу бензинових фракцій, що містять у своєму складі високомолекулярні фенольні з'єднання. Використання важкої смоли піролізу у сировині бітумного виробництва в кількості до 20 % мас. дозволяє при незмінних технологічних параметрах збільшити продуктивність установки вдвічі [76].

При виробництві бітумних матеріалів широко використовуються наповнювачі, які також впливають на їхні властивості. Як наповнювачі до бітумів вивчено технічний вуглець [77], лігнін [78], деревний напівкокс [79], талькомагнезит, торф [80]. Наповнювачі вводять в бітуми в кількості 1-50 %.

1.3. Використання гуми і каучуків для модифікування бітумів

Як відомо, все що живе, з часом на жаль вмирає. В технологічних процесах виробництва і техніці стадія «вмирання» закінчується зношенням і утворенням відходів.

В багатьох країнах велика увага приділяється проблемі використання відходів виробництва, кількість яких постійно зростає. До такої проблеми відноситься і використання зношених автомобільних шин.

Динамічний ріст парку колісного транспорту призводить до постійного накопичення зношених шин. Шини, які відпрацювали свій ресурс в всьому світі – один з найбільш багатотоннажних полімерних відходів. За даними [81], кількість відпрацьованих шин в Європі складає приблизно 2 млн. т, в США – 2,8 млн. т, в Японії – 0,84 млн. т. В пострадянських країнах (після 1990 р.) кожного року з експлуатації виводилося до 1,5 млн. т шин, а в теперішній час в країнах СНД – 2 млн. т, в Росії – 800 млн. т. Особливо гостро постає проблема зношених шин в мегаполісах і промислово розвинених районах. Найкраща ситуація з вторинним використанням шин в Німеччині і Японії, які постачають зношені шини навіть на експорт в кількості 18-25% від загальної кількості утворених відходів шин [81].

Проблема використання зношених шин має важливе екологічне значення, оскільки зношені шини накопичуються в місцях їх експлуатації – перш за все в автогосподарствах, на аеродромах, промислових і шиномонтажних підприємствах. Шини, які вивозяться на звалище забруднюють навколишнє середовище внаслідок високої стійкості до дії навколишніх факторів (сонце, кисень тощо). Шини є пожежонебезпечними, а продукти їх неконтрольованого горіння дуже шкідливо впливають на навколишнє середовище. Вважається, що вивіз на звалище зношених шин – це втрачені ресурси полімерних матеріалів. Виходячи з даних літератури [82,83] ці матеріали можна рахувати одними з найбільш багатотоннажних вуглеводневовмісних відходів і їх потрібно ефективно переробляти [84].

Сьогодні гума крихта, яку одержують з зношених автомобільних шин є досить популярним матеріалом. Вона активно використовується для потреб промисловості і будівництва у всьому світі. Гумовою крихтою засипають спортивні майданчики та доріжки. Дуже популярні сьогодні наливні підлоги, створені на основі гумової крихти і поліуретану, їх укладання проводиться на дитячих майданчиках і як універсальна тротуарна плитка. Завдяки своїм високим антиковзаючим властивостям такі покриття застосовують для облаштування окремих ділянок палуб кораблів, пішохідних

переходів тощо. Також покриття з гумової крихти широко використовують в якості покрівельного матеріалу замість руберойду [84].

Також з гумової крихти отримують регенерат, який додають в гумову суміш для виготовлення покришок та інших виробів з гуми. Застосовують даний матеріал для наповнення спортивного інвентарю, а також для виготовлення сорбенту, необхідного для збору з поверхні ґрунту і води нафти і нафтопродуктів, і для тампонування при бурінні нафтових свердловин [85].

Виробництво гумової крихти зводиться до переробки вторинної гумової сировини. До даної групи можуть входити найрізноманітніші відходи гуми, але основною сировиною для одержання гумової крихти є зношені автомобільні шини. В першу чергу це пов'язано з тим, що більше половини всієї виробленої гуми в світі йде саме на виготовлення автомобільних шин. Так, у Західній Європі, США, Японії стало вже доброю практикою використовувати зношені легкові, вантажні, автобусні та троллейбусні шини з металевим або текстильним кордом для виробництва гумової крихти.

Одним з перспективних напрямків модифікування бітумів є використання гумової крихти [86,87]. На даний час гумова крихта є одним з найбільш розповсюджених відходів виробництва, який використовують для модифікування бітумів. Перевагами використання гумової крихти в бітумному виробництві є: низька вартість модифікатора, стійкість одержаного модифікованого бітуму до розтріскування, старіння і низьких температур, вирішення проблеми утилізації автомобільних шин та інших відпрацьованих гумово-технічних виробів. Модифікований бітум гумовою крихтою, який використовують для дорожнього будівництва дає можливість зменшити рівень шуму від їдучих машин. Існує два способи використання гумової крихти (ГК) для модифікування бітуму [28]:

- «суха» технологія, що передбачає введення ГК в кількості 1,5-3 % мас. у мінеральний матеріал до його об'єднання з бітумом;

– «мокра» технологія – введення ГК в кількості 5-30 % мас. безпосередньо в бітум.

Використовуючи другу технологію одержують ГБВ, а також бітуми хімічно модифіковані гумовою крихтою.

Нафтові бітуми модифікують гумовою крихтою, яку одержують за допомогою дроблення відпрацьованих автомобільних шин кількість яких з кожним роком зростає, що в свою чергу створює небезпеку для навколишнього середовища [88,89]. Весь процес починається з попередньої підготовки шин, за допомогою спеціальних механізмів відбувається переробка вихідного матеріалу в гумову крихту. Сама ж технологія виробництва гумової крихти полягає в механічному подрібненні зношених автомобільних шин. Дана технологія включає в себе від трьох до п'яти етапів, в ході яких гумову основу відокремлюють від корду, волокон і сторонніх добавок. Для цього використовується така техніка як вібраційні сита, тіпальні барабани, магнітні та повітряні сепаратори різної конструкції. У міру подрібнення гумова крихта може являти собою грануляти або тонкоподрібнений гумовий порошок [86].

На основі гумової крихти розроблений модифікатор бітумів «Репласт». Введений у готовий бітум «Репласт» підвищує його пластичність, утворюючи взаємопроникну сітку з самим бітумом, в той час як термопластичні полімерні модифікатори збільшують пластичність за рахунок сітки самого полімеру [90].

Хоча самі методи використання гумової крихти для модифікування нафтових бітумів є відомими [86], станом на сьогодні не вивчено, як саме буде впливати гумова крихта на експлуатаційні властивості бітумів, одержаних з парафінистих залишків. Крім цього в літературі на описано механізму модифікування бітумів гумовою крихтою.

Ще одним з високоефективних модифікаторів нафтових бітумів є каучуки різної будови і походження [91]. Каучуки – це еластичні матеріали, з яких методом вулканізації виробляють гуму.

Натуральний, або природний каучук – це продукт рослинного походження. Його добувають із молочного соку каучуконосних рослин, головним чином із гевеї (Бразилія). Молекулярна маса натурального каучуку становить 150 000 - 500 000. Чистий каучук легший від води, густина його становить 0,90-0,93 г/см³. Він добре розчиняється в бензині, сірковуглеці, бензолі, дихлоретані і не розчиняється у воді. Розчини каучуку в органічних розчинниках використовуються як гумові клеї, оскільки вони мають велику клеючу властивість (адгезію). Каучук – це еластична речовина, яка не проводить електричного струму, він водо- і газонепроникний. Його міцність, еластичність у широкому інтервалі температур значною мірою зумовлені регулярною структурою макромолекул. Макромолекули натурального каучуку мають лінійну будову. Окремі ланки ізопрену зв'язані між собою в ланцюгу в положенні 1,4 [92].

Синтетичні каучуки добувають полімеризацією дивінілу, стиролу, ізопрену та інших ненасичених сполук. Синтетичні каучуки знаходять досить широке застосування. Номенклатура гумових виробів на основі синтетичного каучуку налічує близько 50 000 назв. Найбільше синтетичних каучуків використовує шинна промисловість (більш як $\frac{1}{2}$ загального об'єму використання), машинобудівна (виготовлення деталей для автомобілів, тракторів та інших машин). Широко використовують синтетичні каучуки для виробництва технічних виробів, гумового взуття, прогумованих тканин, побутових гумових виробів, медичних товарів тощо. В електротехніці використовуються каучуки для ізоляції проводів і оболонки кабелів [93].

В залежності від типу вихідної сировини розрізняють такі типи синтетичних каучуків: ізопреновий, бутадієновий, бутадієнстирольний, бутилкаучук, етилен-пропіленовий, бутадієн-нітрильний, хлоропреновий, силоксановий, фторкаучук тощо [94].

Найкращими модифікаторами бітуму є термопластичні каучуки на основі блоккополімерів поліізопренполістиролу. На особливу увагу заслуговують оливонаповнені термопластичні каучуки [95]. Каучуки

вводяться в бітум в кількості 2-7%. Добавка каучуку в бітум значно покращує його розтяжність та еластичність при низьких температурах, підвищує тепло- і тріщиностійкість, міцність, деформаційну стійкість, морозостійкість, довговічність до старіння, водостійкість. [96].

Відомі також інші добавки, такі як етилен-пропіленовий каучук і полімер-бітумне в'язуче волокно. Введення в бітум 2-3 %мас. етилен-пропіленового каучуку дає можливість підвищити пенетрацію і дуктильність бітуму, при практично незмінній температурі розм'якшення. Одночасно, при введенні полімер-бітумного в'язучого волокна в кількості до 0,5 %мас., можна підвищити температуру розм'якшення, зменшуючи при цьому еластичність і пластичні властивості композиції [97].

Особливо помітний ефект модифікування каучуками і гумовою крихтою на тепло- і морозостійкість бітумів. Встановлено, що температурний інтервал експлуатації модифікованих бітумів розширився, порівняно з немодифікованим бітумом [98].

1.4. Постановка задачі досліджень

На основі проведеного аналізу джерел літератури встановлено, що є достатньо багато інформації про модифування бітумів різними типами модифікаторів з групи каучуків та гуми. Але в промисловій практиці використовують, як правило, модифікатори типу СБС і різні полімери. Перспективним модифікатором є гумова крихта, яку одержують з використаних автомобільних шин. З іншого боку немає інформації, як саме будуть поводитися каучуки і гумова крихта в суміші з бітумами, одержаними на основі українських парафіністих нафт. Крім цього, в джерелах літератури немає достовірної інформації щодо механізму дії гумової крихти як модифікатора нафтових бітумів. Тому необхідно провести детальне вивчення процесу модифікування бітумів цими речовинами, особливу увагу звернувши

на закономірності і механізм процесу, а також на особливості технології такого модифікування.

В рамках цієї кандидатської роботи необхідно вирішити такі наукові задачі:

- вивчити основні закономірності процесу модифікування каучуками бітумів, одержаних з залишків переробки парафіністих нафт;
- дослідити процес модифікування бітуму промисловим полімерним латексом Butonal NS 198;
- вивчити процес модифікування бітуму, одержаному з парафіністих залишків, гумовою крихтою та встановити можливість використання такого модифікування у промисловості;
- дослідити механізм дії гумової крихти як модифікатора нафтових бітумів при низьких та високих температурах модифікування;
- розробити метод одержання бітумного матеріалу з покращеними адгезійними, високотемпературними та низькотемпературними властивостями, що використовується для виробництва рулонних покрівельних та ізоляційних матеріалів холодного нанесення;
- розробити основи технології модифікування нафтових бітумів, одержаних з залишків переробки парафіністих нафт, каучуками та гумовою крихтою.

РОЗДІЛ 2
ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕНЬ,
МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА АНАЛІЗІВ

2.1. Характеристика вихідних речовин

Для вивчення процесу модифікування бітумів каучуками та гумовою крихтою використовували такі бітуми:

- бітум БНД 60/90 за ДСТУ 4044-2001, отриманий на установці виробництва окиснених бітумів ПАТ «Укртатнафта» (м. Кременчук Полтавської обл.). Характеристика даного бітуму наведена в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Характеристика бітуму БНД-60/90

Показник	Бітум БНД-60/90
Температура розм'якшення за «кільцем та кулею», °С	46
Дуктильність при 25 °С, см	58
Пенетрація при 25 °С, 0,1 мм	70
Еластичність, %	24

- бітум БНД 90/130 за ДСТУ 4044-2001, отриманий на установці виробництва окиснених бітумів ПАТ «Укртатнафта» (м. Кременчук Полтавської обл.). Характеристика даного бітуму наведена в табл. 2.2.
- залишковий бітум одержаний в результаті переробки орховицької нафти на спеціальній установці, що є структурною одиницею ДК «Укргазвидобування» НАК «Нафтогаз України». Характеристика цього бітуму наведена в табл. 2.3.

Таблиця 2.2

Характеристика бітуму БНД-90/130

Показник	Бітум БНД-90/130
Температура розм'якшення за «кільцем та кулею», °С	49
Дуктильність при 25 °С, см	38
Пенетрація при 25 °С, 0,1 мм	110
Еластичність, %	59

Таблиця 2.3

Характеристика залишкового бітуму

Показник	Залишковий бітум
Температура розм'якшення за «кільцем та кулею», °С	37
Дуктильність при 25 °С, см	>100
Пенетрація при 25 °С, 0,1 мм	106

- бітум БНБ-70/30 за ДСТУ 4148-2003, отриманий із залишків переробки парафіністих нафт на установці виробництва окиснених бітумів ПАТ “НПК-Галичина” (м. Дрогобич Львівської обл.). Характеристика цього бітуму наведена в табл. 2.4.

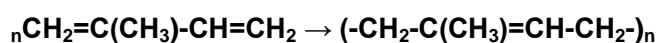
Таблиця 2.4

Характеристика бітуму БНБ-70/30

Показник	Бітум БНБ-70/30
Температура розм'якшення за «кільцем та кулею», °С	82
Дуктильність при 25 °С, см	2
Пенетрація при 25 °С, 0,1 мм	17
Еластичність, %	50

Як модифікатори використовували такі типи каучуків та гуми:

- каучук синтетичний цис-ізопреновий СКИ-3 – цис-ізопреновий каучук із вмістом цис-1,4 ланок не менше 96 % з антиоксидантом С: 789; 1 група. Це синтетичний каучук чорного кольору, який добувають полімеризацією ізопрену. В'язкість по Муні МБ 1+4(100°C) – 75-85. Умовна міцність при розтягненні – не менше 21,6 МПа. Масова доля золи – не більше 0,5 % мас. СКИ – це повний аналог натурального каучуку, який відповідає йому як за структурою, так і за властивостями. При полімеризації ізопрену отримують ізопреновий каучук:

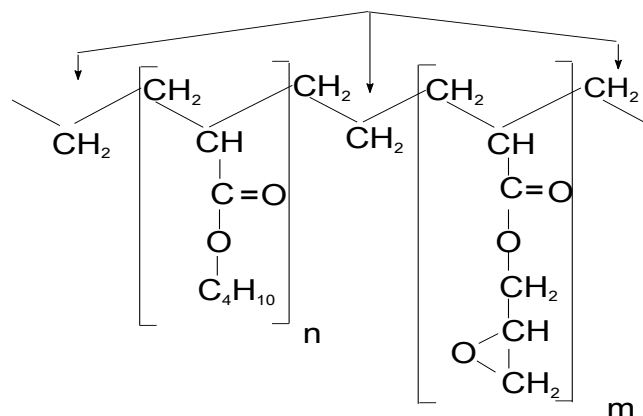


Постачальник: ПАТ «Львівський завод гумово-технічних виробів» (м. Львів).

- синтетичний каучук СКН 1855 Э – бутадієн-нітрильний каучук – кополімер нітрилу акрилової кислоти (36-40%) і бутадієну-1,3 світло жовтого кольору. В'язкість по Муні МБ 1+4(100°C) – 55. Масова доля золи – не більше 0,5 % мас. Умовна міцність при розтягненні – не менше 17,6 МПа. Масова доля нітрилу акрилової кислоти – 17-20%. Постачальник: ПАТ «Львівський завод гумово-технічних виробів» (м. Львів).
- синтетичний каучук СКН 4065 Э – бутадієн-нітрильний каучук – кополімер нітрилу акрилової кислоти (17-20%) і бутадієну-1,3 жовтуватого кольору. В'язкість по Муні МБ 1+4(100°C) – 65. Масова доля золи – не більше 0,5 % мас. Умовна міцність при розтягненні – не менше 25,0 МПа. Масова доля нітрилу акрилової кислоти – 36-40%. Постачальник: ПАТ «Львівський завод гумово-технічних виробів» (м. Львів).
- каучук синтетичний бутадієн-метилстирольний СКМС-30 АРКМ-15; 2 група – бутадієн-метилстирольний каучук із вмістом α-метилстиролу

(21-24%) наповнений високоароматичною оливою (ПН-6К) чорного кольору. В'язкість по Муні МБ 1+4(100°C) – 50. Масова доля золи – не більше 0,2 % мас. Умовна міцність при розтягненні – не менше 24,5 МПа. Постачальник: ПАТ «Львівський завод гумово-технічних виробів» (м. Львів).

- модифікатор Butonal NS 198 – полімерний катіонний латекс, належить до термоеластопластів типу СБР і є водною дисперсією сополімерів бутадієн-стиролу, що вміщує конгломеровану сірку (зовнішній вигляд – рідина білого кольору, вміст полімеру – 64 ± 1 %, показник концентрації водневих іонів – 4,0-4,5 рН, густина – $0,94 \text{ г/см}^3$, тип емульгатора – катіонний).
- модифікатор Butonal NS 104 – полімерний аніонний латекс, належить до термоеластопластів типу СБР і є водною дисперсією сополімерів бутадієн-стиролу, що вміщує конгломеровану сірку. (вміст сухих речовин 70-72%, рН 10-11, густина – $0,94 \text{ г/см}^3$, тип емульгатора – аніонний).
- модифікатор Elvaloy 4170 («Елвалой 4170») – безбарвні прозорі кульки, є кополімером етилену з бутилакрилатом і гліцидилметакрилатом. Хімічна формула:



n - бутилакрилат

гліцидил метакрилат

- модифікатор Kraton D1192ESM, що являє собою полібутадієновий блок. Вміст стиrolу складає 30%. Полімер KRATON D зберігає еластичність при температурі мінус 60 °С. Полімер стає пластичним при +100 °С. Знаходиться у гранулах білого кольору, сферовидної форми розміром 1-4 мм.
- гумова крихта – одержана подрібненням відпрацьованих автомобільних шин (фракції діаметром 0,6-0,8 мм; 0,8-1 мм; 2 мм; 4 мм). Постачальник: дочірнє підприємство «Завод по переробці зношених шин» (м. Комсомольськ, Полтавської обл.).

Для вивчення механізму дії гумової крихти, як модифікатора нафтових бітумів і для створення модельних сумішей використовували залишкову базову оливу, одержану на оливному виробництві (виробництво №3) ПАТ «Укртатнафта» (м. Кременчук Полтавської обл.) Характеристика залишкової базової оливи наведена в табл. 2.5

Таблиця 2.5

Характеристика залишкової базової оливи

Показник	Залишкова базова олива
Густина, г/см ³	0,91
Молекулярна маса	528
Показник заломлення	1,49
В'язкість, мм ² /с, при температурі, °С	
50	148,37
100	26,34
Температура спалаху, °С	268
Груповий-вуглеводневий склад, %мас	
Парафіно-нафтеніві	71,9
Ароматичні моноциклічні	20,9
Ароматичні біциклічні	5,8
Ароматичні поліциклічні	1,4

Для одержання бітумних матеріалів холодного нанесення використовували такі види рослинних олій:

- лляна олія (ЛЮ) – це рослинна олія, яку добувають екстрагуванням з насіння льону. Вона належить до швидковисихаючих олій. Ця здатність обумовлена високим вмістом ненасичених жирних кислот, а саме: альфа-ліноленової (60%), ліноленової (20%), олеїнової (10%) та інших насичених жирних кислот (10%).
- реп'яхова олія – це продукт, який отримують жировою екстракцією, тобто методом настоювання коренів лопуха на рослинній олії.
- ріпакова олія – рослинна олія, що отримується з насіння ріпаку. Ріпакова олія містить багато ненасичених жирних кислот: поліненасичені кислоти (лінолева кислота – Омега 6, ліноленова кислота – Омега 3) і мононенасичені кислоти (олеїнова кислота – Омега 9).
- соняшникова олія – рослинна олія, видобута з насіння соняшнику. Сира соняшникова олія має приємні запах і смак. Густина при 10 °С 920–927 кг / м³, температура застигання від –16 до –19 °С, кінематична в'язкість при 20 °С – $60,6 \times 10^{-6}$ м²/с. Йодне число 119-136 г I₂/100 г, гідроксильне число 2-10,6 г КОН/100 г.
- оливкова олія – рослинна олія, що виготовляється з плодів європейської маслини. За жирнокислотним складом є сумішшю тригліцеридів жирних кислот з дуже високим вмістом естерів олеїнової кислоти.

Для проведення експериментів і аналізів використовували такі реактиви:

- петролейний ефір – фракція 40-70 °С. Густина $d_4^{20} = 0,650$. Ароматичні та ненасичені вуглеводні, вода та механічні домішки відсутні.
- бензол марки “х. ч.”.
- етиловий спирт марки “х. ч.”.

2.2. Методики проведення експериментів

2.2.1. Методика одержання модифікованих бітумів. Приготування модифікованих бітумів проводили на лабораторній установці, принципова схема якої наведена на рис. 2.1. Для приготування модифікованих бітумів попередньо зважені зразки вихідних компонентів завантажували у металеву ємність і розігрівали її на електричній плитці до температури 150-250 °С, при постійному перемішуванні. Процес перемішування проводили впродовж 1-8 год.

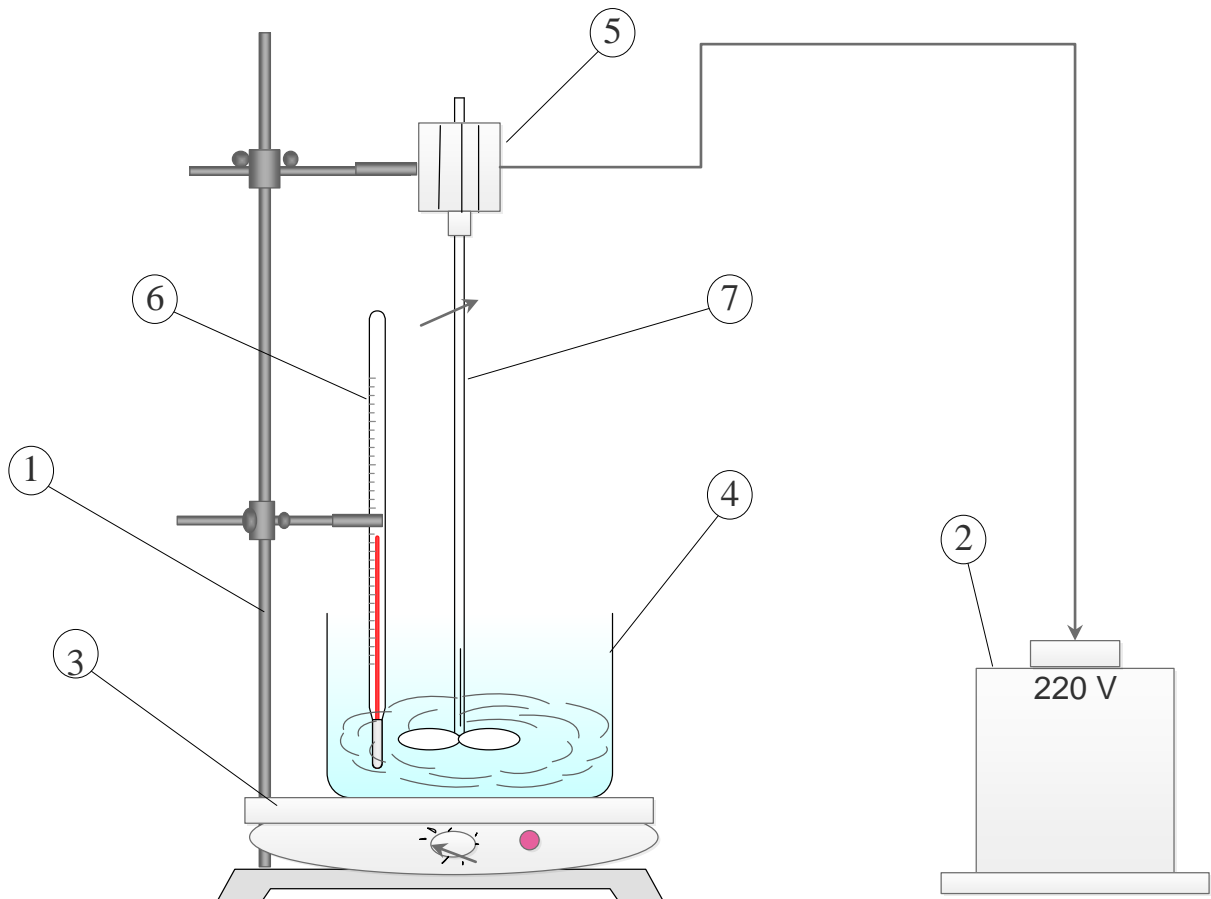


Рис. 2.1. Лабораторна установка для одержання модифікованих бітумів:
1 – штатив; 2 – блок живлення; 3 – електронагрівач; 4 – ємність;
5 – електродвигун; 6 – термометр; 7 – перемішувальний пристрій

2.2.2. Методика вивчення процесу набухання та розчинення гумової крихти. Для вивчення процесу набухання та розчинення гумової крихти використовували лабораторну установку змішування, принципова схема якої наведена на рис. 2.1. Для проведення експерименту попередньо зважені зразки гумової крихти та досліджуваного середовища завантажували у металеву ємність і нагрівали на електричні плитці при заданій температурі (150, 220 і 250 °С) впродовж заданого проміжку часу (1-9 год.) при постійному перемішуванні. Після цього залишки нерозчиненої гумової крихти відокремлювали від середовища з допомогою металевого сита, зважували та порівнювали з вихідною масою гумової крихти.

2.2.3. Методика вивчення процесу розчинення гумової крихти методом золь-гель аналізу. Для проведення експерименту попередньо зважену пробу гумової крихти завантажували в скляні патрони закриті з обох сторін металевими сітками. Патрони з гумовою крихтою занурювали в досліджуване середовище і витримували при певній температурі (150, 220 і 250 °С) впродовж певного часу (1-9 год.) при постійному перемішуванні. Надалі патрони виймали з середовища та екстрагували залишки гумової крихти бензолом в апараті Сокслета впродовж 8 год. Залишки нерозчиненої гумової крихти висушували в сушильній шафі та зважували на аналітичній вазі. Вміст гелю фракції (ГФ) визначали за формулою:

$$\text{ГФ} = m_1/m_0 * 100, \%,$$

де m_0 – вихідна маса гумової крихти, г;

m_1 – кінцева маса гумової крихти після екстракції, г.

2.3. Методики проведення аналізів

Температуру розм'якшення вихідних і модифікованих бітумів визначали методом «кільця та кулі» (КіК) за стандартизованою методикою (ГОСТ 11506-73) [99].

Дуктильність вихідних і модифікованих бітумів визначали за стандартизованою методикою (ГОСТ 11505-75) [100].

Пенетрацію (глибину проникнення голки) вихідних і модифікованих бітумів визначали за стандартизованою методикою (ГОСТ 11501-78) [101].

Еластичність вихідних і модифікованих бітумів визначали долею зворотної деформації, при якій відбувається розрив зразка.

Пробу бітуму випробовували на розтяжність згідно ГОСТ 11505-75 з таким доповненням:

Після випробовування зразків бітуму на розтяжність форми залишали у ванні дуктилометра або в іншій ємкості на 60 хв. за температури $25 \pm 0,5$ °С. Заміряли (з точністю до 0,1 см) довжину обох частин зразка бітуму від вільного кінця нитки до затискувача форми.

Показник еластичності визначали за формулою:

$$E = \frac{(D+Z)-L}{D} * 100$$

де E – еластичність, %;

D – розтяжність, см;

Z – довжина зразка до його розтягування, см;

L – сума довжин двох частин нитки після їх скорочення, см.

Еластичність визначали у відсотках до цілої величини.

Розбіжність між кожним визначенням і середньоарифметичним не повинна перевищувати 10% від середньоарифметичного значення отриманих результатів.

Груповий хімічний склад бітумів визначали за стандартизованою методикою (ГОСТ 11858-1977) [102].

Термографічне дослідження гумової крихти проводили на дериватографі Q – 1500 D System: F. Paulik, J. Paulic, L. Erdey з реєстрацією аналітичного сигналу втрати маси та теплових ефектів за допомогою ПК. Зразки аналізували в динамічному режимі з швидкістю нагрівання 10 °С на

хвилину в атмосфері повітря і аргону. Маса зразка становила 200 мг. Еталонною речовиною був Al_2O_3 .

Гнучкість гумово-бітумних композицій визначали за стандартизованою методикою (ГОСТ 2678-94) [103].

Теплостійкість гумово-бітумних композицій визначали за стандартизованою методикою (ГОСТ 2678-94) [103].

Водопоглинання гумово-бітумних композицій визначали за стандартизованою методикою (ГОСТ 2678-94) [103].

Адгезію гумово-бітумних композицій визначали двома методами: за стандартизованою методикою (ГОСТ 14760-69) [104], а також за індивідуально розробленою методикою. Згідно розробленої методики зразок гумово-бітумної композиції наносили на поверхню металевого грибка товщиною 1 мм. Потім брали другий металевий грибок і склеювали їх протягом 5 хв, прикладаючи зусилля 2 кг для склеювання. Далі визначали зусилля розриву в N/cm^2 . Пристрій для визначення адгезії зображений на рис. 2.2. Надалі порівнювали одержані результати з результатами визначеними за стандартизованою методикою (ГОСТ 14760-69) [104].

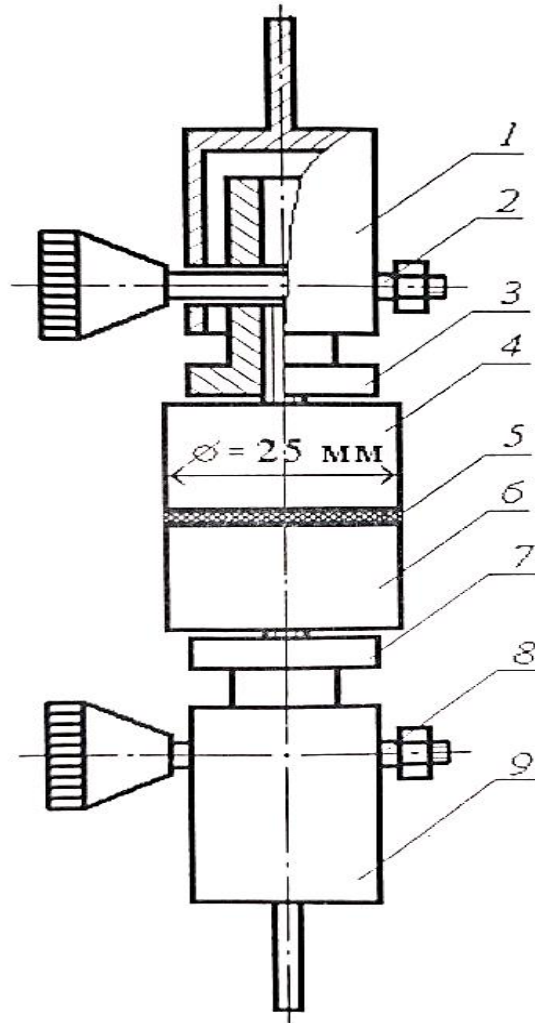


Рис. 2.2. Схема пристрою для визначення адгезії

1,9 – пристосування для закріплення грибків; 2,8 – кріпильні штифти;
3,7 – важелі; 4,6 – металеві грибки; 5 – бітумна композиція.

РОЗДІЛ 3

ОСНОВНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ТА МЕХАНІЗМ МОДИФІКУВАННЯ БІТУМІВ КАУЧУКАМИ І ГУМОЮ

Основні чинники, від яких залежить якість нафтових бітумів є характеристика сировини і технологія одержання бітуму. Невідповідність групового складу нафтових залишків, високий вміст парафінів часто стають причиною низької якості бітумів. Особливо гостро постає проблема виробництва дорожніх бітумів на українських нафтопереробних заводах, оскільки на них здебільшого переробляють малосмолисті парафіністи нафти. Одержати високоякісний товарний бітум з такої сировини надзвичайно складно, а в деяких випадках взагалі неможливо [105]. З метою покращення окремих властивостей бітумів, одержаних з залишків переробки парафіністичних нафт, їх можна модифікувати полімерами [106], важкою смолою піролізу [107], а також використовувати як додаток до сировини залишок переробки важких нафт (зокрема Орховицької) [108].

Одним з перспективних напрямків одержання бітумів з залишків переробки парафіністичних нафт є модифікування еластомерами (каучуками, латексами або гумою). Одним з найбільш розповсюджених модифікаторів даної групи є полімери типу стирол-бутадієн-стирол (СБС) [55,56,109]. В результаті використання цього модифікатора розширюється температурний інтервал експлуатації бітуму, підвищується його еластичність [110].

Однак, сьогодні недостатньо вивченим є процес модифікування еластомерами бітумів, отриманих на основі залишків переробки парафіністичних нафт. Тому необхідно було вивчити основні закономірності цього процесу, використавши різні типи модифікаторів, та встановити принципову можливість і доцільність такого модифікування у промислових масштабах.

3.1. Модифікування каучуками бітумів, одержаних з залишків переробки парафіністих нафт

Для вивчення основних закономірностей модифікування використовували дорожній бітум БНД 60/90 і чотири типи каучуків, характеристика яких наведена в підрозділі 2.1. Модифікування здійснювали на лабораторній установці змішування за методикою, описаною в підрозділі 2.2. Процес проводили за температури 170⁰С впродовж 2 год. при постійному перемішуванні. Саме за таких умов відбувалося повне розчинення каучука в бітумі. Для модифікованих бітумів визначали температуру розм'якшення, пенетрацію, дуктильність і еластичність за стандартизованими методиками. Результати модифікування бітуму БНД 60/90 різними типами каучуків зведені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Характеристика нафтового бітуму модифікованого каучуками

Показник	Вихідний бітум БНД60/90	Бітум модифікований каучуками			
		СКИ-3	СКН-1855 Э	СКН-4065 Э	СКМС-30 АРКМ-15
Температура розм'якшення за «кільцем та кулею», °С	46	54	79	64	103
Дуктильність при 25 °С, см	58	15	3	6	3
Пенетрація при 25 °С, 0,1 мм	70	44	15	27	12
Еластичність, %	24	35	72	68	75

Примітка: Вміст каучука в модифікованому бітумі 5 % мас.

Встановлено, що додавання до бітуму різних типів каучуків дає змогу збільшити температуру розм'якшення та зменшити пенетрацію і дуктильність одержаного модифікованого бітуму. Встановлено, що найбільший ефект на температуру розм'якшення дає каучук СКМС-30. При

додаванні 5% мас. цього каучука температура розм'якшення збільшується від 46°C до 103°C. Але при використанні цього типу модифікатора дуктильність бітуму різко зменшується з 58 см до 3 см. Пенетрація знижується від 70 од. до 12 од., що свідчить про значне підвищення твердості отриманого бітуму. Важливим ефектом, який досягається внаслідок модифікування бітуму каучуками, є підвищення його еластичності. Одержані модифіковані бітуми характеризуються більшою твердістю і вищою тугоплавкістю і підвищеною пластичністю порівняно з вихідним бітумом. Крім цього, використовуючи каучуки для модифікування бітумів можна забезпечувати перехід до інших марок бітумів, зокрема товарних марок бітумів, модифікованих полімерами, без використання яких неможливе будівництво сучасних автомобільних доріг.

Вивчені нами каучуки (табл. 3.1) не використовуються як промислові модифікатори бітуму. Тому в результаті модифікування ми не одержали товарного бітуму, як кінцевого продукту. В зв'язку з цим необхідно було вивчити процес модифікування бітумів промисловими модифікаторами з групи каучуків. Серед промислових модифікаторів, які використовують у бітумному виробництві, було обрано чотири продукти: Elvaloy 4170, Kraton, Butonal NS 198 та Butonal NS 104. Дані модифікатори є термоеластопластами і відносяться до найбільш вживаних промислових полімерних модифікаторів [111]. Характеристика таких промислових модифікаторів наведена в підрозділі 2.1 дисертаційної роботи.

Принцип дії модифікаторів типу Butonal пов'язаний з тим, що термоеластоласти типу СБС, побудовані з блоккополімерів стирол-бутадиєн-стирол, утворюють у бітумі просторову структурну сітку. У хімічну взаємодію з бітумами блоккополімери не вступають. Тому при модифікуванні має місце лише фізичне взаємопроникнення двох окремих структур [112].

При використанні модифікатора Elvaloy до складу якого входять реакційноздатні епоксигрупи, створюється можливість хімічної взаємодії їх з

функціональними групами $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, які містяться в асфальтенах бітуму [113].

Не зважаючи на достатній досвід модифікування різних типів бітуму каучуками, процес модифікування ними бітумів, одержаних з залишків переробки парафіністих нафт вивчений недостатньо. Саме тому вивчали основні закономірності цього процесу.

Промислові модифікатори з групи каучуків вводили в бітум БНД 60/90, одержаний з залишків переробки парафіністих нафт, в кількості 2 % мас. Перемішування здійснювали за температури 170 °С впродовж 2 год. Результати досліджень показані в табл. 3.2.

Як показали результати досліджень (табл. 3.2), при введенні в бітум промислових модифікаторів спостерігається збільшення температури розм'якшення, дуктильності і зменшення пенетрації бітумів. Причому при використанні для модифікування бітуму модифікатора Butonal NS 198 досягаються найкращі показники. Саме цей модифікатор було обрано для подальшого дослідження.

Таблиця 3.2

Характеристика нафтового бітуму модифікованого промисловими модифікаторами з групи каучуків

Показник	Вихідний бітум БНД60/90	Бітум модифікований каучуками			
		Elvaloy 4170	Kraton	Butonal NS 198	Butonal NS 104
Температура розм'якшення за «кільцем та кулею», °С	46	50	53	56	54
Дуктильність при 25 °С, см	58	39	32	34	36
Пенетрація при 25 °С, 0,1 мм	70	65	62	64	66
Еластичність, %	24	78	59	71	65

Примітка: Вміст каучука в модифікованому бітумі 2 % мас.

Вивчено вплив вмісту модифікатора, тривалості перемішування та температури на основні властивості одержаних модифікованих бітумів.

Результати визначення пенетрації бітуму модифікованого різною кількістю полімеру приготовленого за різних температур та при різній тривалості модифікування наведені на рис. 3.1 і 3.2.

Аналіз результатів засвідчив зменшення пенетрації бітуму (рис. 3.1) при його модифікуванні полімерним латексом Butonal NS 198 в кількості 2 та 4 % мас. при збільшенні тривалості приготування модифікованого бітуму. Зі збільшенням тривалості процесу до 6 год., це зменшення становить при 2 % вмісту латексу 25 %, а при 4 %, відповідно, 30 %.

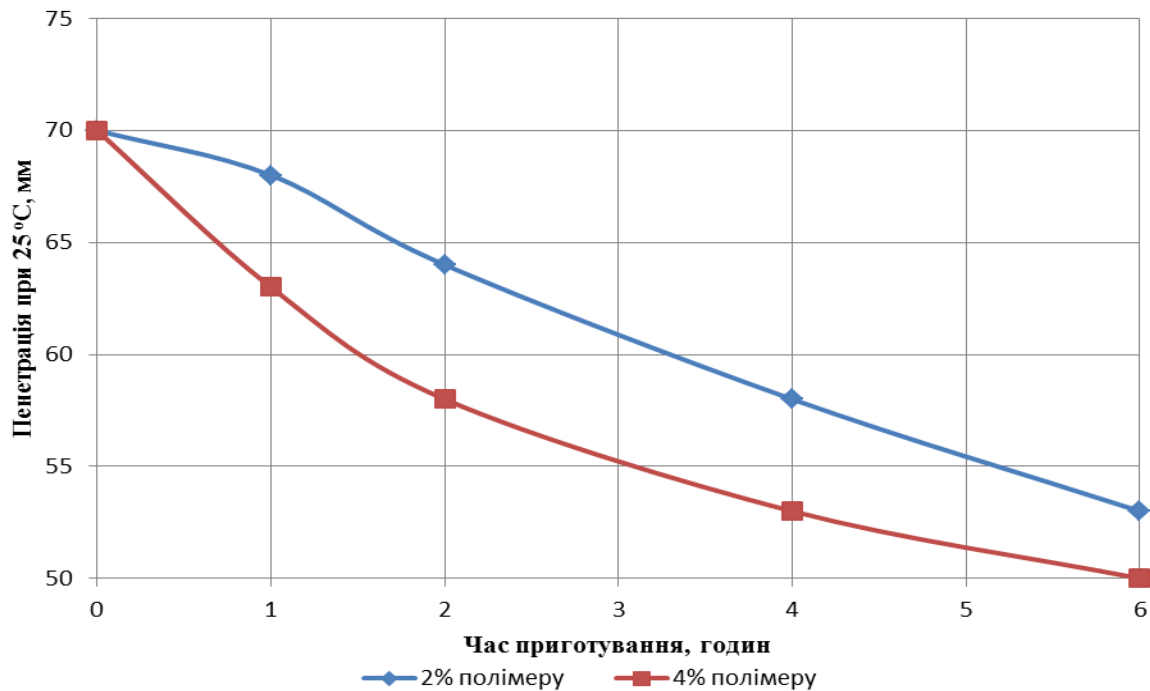


Рис. 3.1. Залежність пенетрації модифікованого бітуму від кількості полімеру Butonal NS 198 та тривалості приготування за температури 170°C

Цікавою є залежність пенетрації бітуму, модифікованого латексом Butonal NS 198, від температури (рис. 3.2).

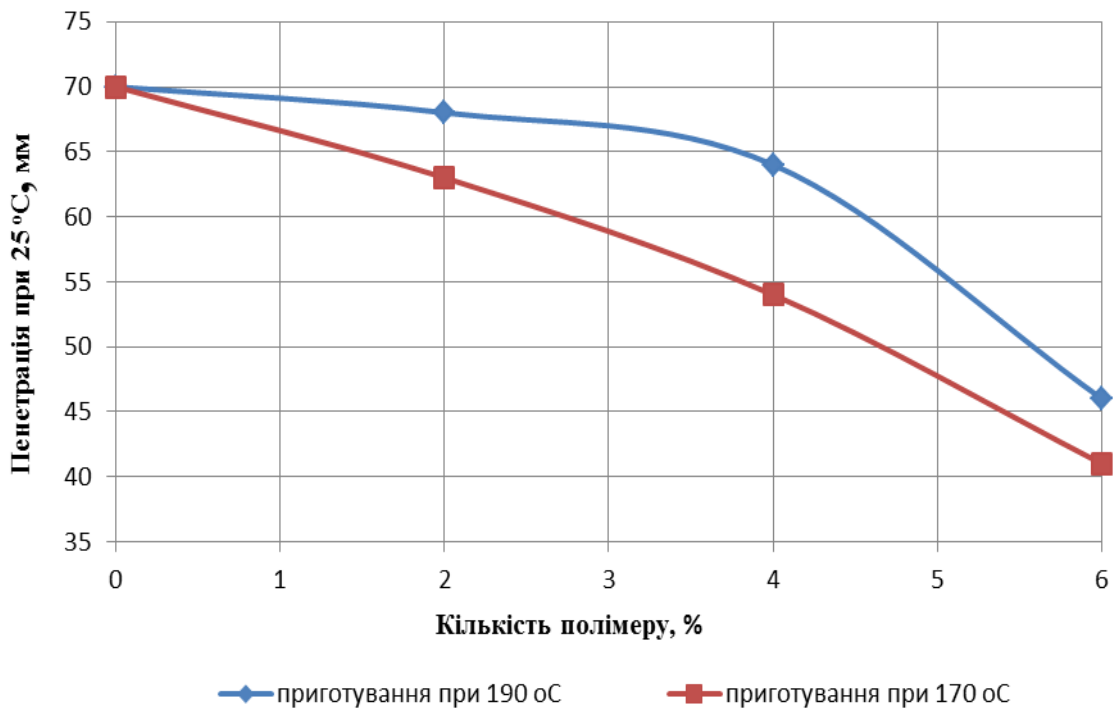


Рис. 3.2. Залежність пенетрації модифікованого бітуму від кількості полімеру Butonal NS 198 та температури приготування

Так при температурі приготування модифікованого бітуму 170°C спостерігається майже лінійна зміна пенетрації в залежності від кількості модифікатора. За температури 190°C пенетрація зменшується незначно і тільки при введенні в бітум 6 % латексу Butonal NS 198 досягається зниження пенетрації на 35 %.

Аналіз результатів дослідження теплостійкості одержаного бітуму, що характеризується температурою розм'якшення, показав, що вона різко збільшується в перші дві години модифікування тим більше чим більшою є кількість модифікатора. Так, при модифікуванні бітуму полімерним латексом Butonal NS 198 в кількості 2 % мас. після 2 год. процесу температура розм'якшення збільшилася на 15 %, а при вмісті модифікатора 4 %мас. це збільшення в таких же умовах становило 22 %. При збільшенні тривалості модифікування до 6 год. підвищення температури розм'якшення становить, відповідно, 22 % та 32 % (рис. 3.3).

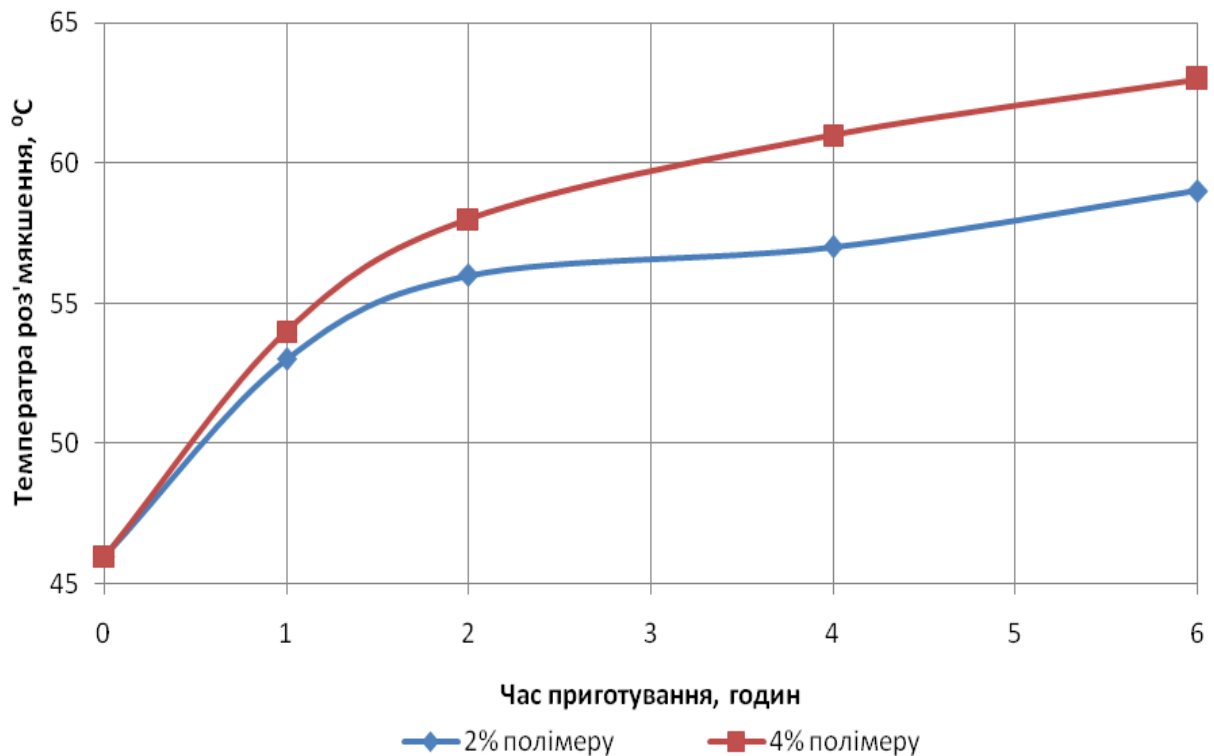


Рис. 3.3. Залежність температури розм'якшення модифікованого бітуму від кількості модифікатора (Butonal NS 198) та тривалості приготування

При температурі приготування модифікованого бітуму 170°C та тривалості 1 год. спостерігається лінійне підвищення температури розм'якшення бітуму зі збільшенням кількості полімеру. Так, при вмісті модифікатора 2 %мас. температура розм'якшення збільшується на 10 %, при 4 % – на 17 %, а при вмісті модифікатора 6 % – на 28 %. При приготуванні модифікованого бітуму за температури 190°C зростання температури розм'якшення незначне (близько 6 % при 4 % вмісті полімеру). Вже при 6 %-му вмісті полімеру це збільшення становить 19 %. Це свідчить про необхідність дотримання чітко визначеного температурного режиму при одержанні модифікованого бітуму, оскільки надмірно висока температура призводить до погіршення його якості (рис 3.4).

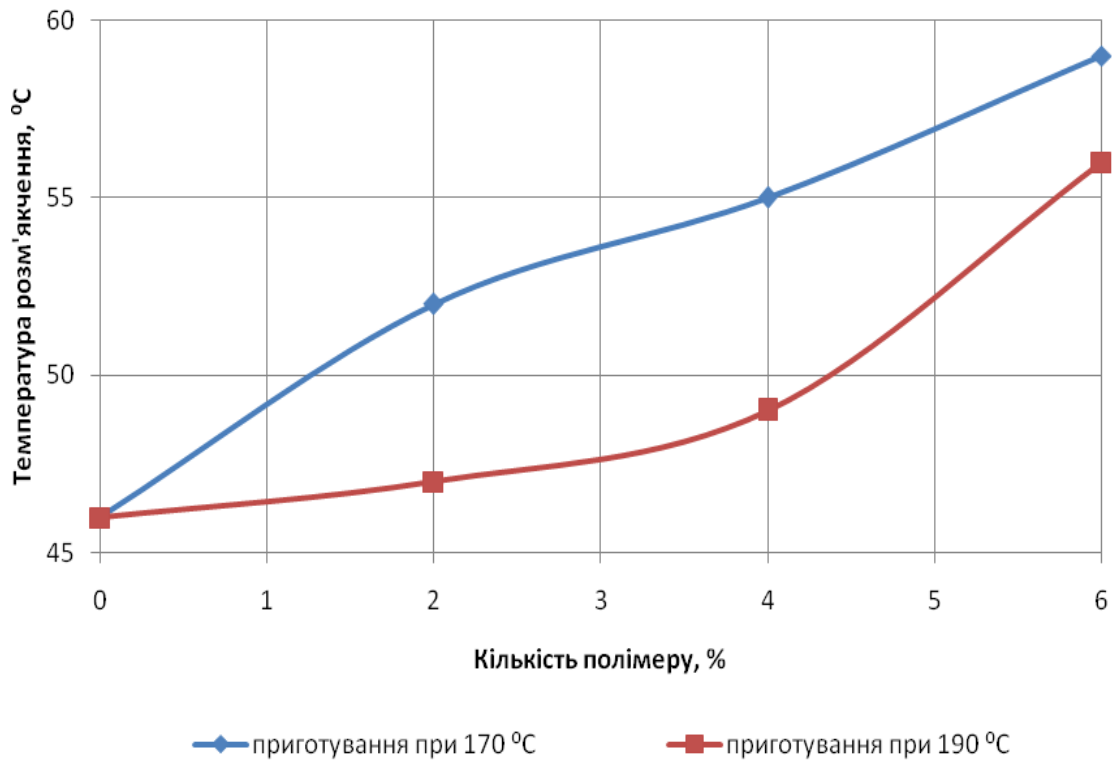


Рис. 3.4. Залежність температури розм'якшення модифікованого бітуму від кількості модифікатора (Butonal NS 198) та температури приготування

Покращення еластичних властивостей бітуму при його модифікуванні вказаним полімером навіть при невеликій його кількості свідчить про можливість покращення експлуатаційних властивостей асфальтобетону при дії температурних напружень. Встановлено, що при модифікуванні бітуму 2 % полімерного латексу Butonal NS 198 вже після 1 год. приготування показник еластичності був близько 65 %, після 2 год. – 71 %, а після 4 та 6 год. – 73 %. Аналогічне збільшення показника еластичності відбувалося при модифікуванні бітуму латексом Butonal NS 198 в кількості 4 %, зокрема, через 1 год. – 73 %, через 2 год. – 75 %, через 4 та 5 год. – 76 % (рис. 3.5).

Аналізуючи отримані результати експериментів встановлено, що оптимальною температурою процесу модифікування дорожнього бітуму БНД 60/90, отриманого з залишків переробки парафіністих нафт полімерним латексом Butonal NS 198 є 170 °C. Саме за цієї температури досягається максимальна зміна основних експлуатаційних показників бітуму, а саме температури розм'якшення і пенетрації. В табл. 3.3 проведено порівняння

властивостей бітуму БНД 60/90, модифікованого латексом Butonal NS 198 з вимогами до товарних бітумів, модифікованих полімерами.

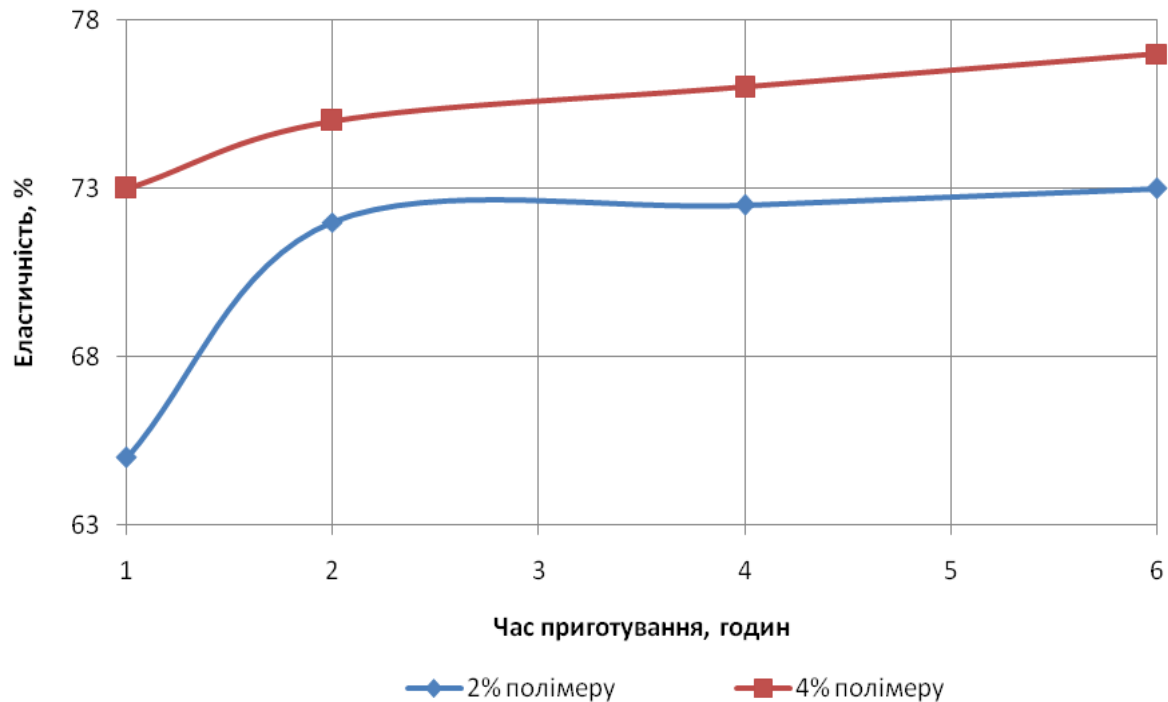


Рис. 3.5. Залежність еластичності модифікованого бітуму від кількості модифікатора та тривалості приготування

Таблиця 3.3

Порівняння властивостей бітуму БНД 60/90, модифікованого латексом Butonal NS 198 з вимогами до товарних бітумів, модифікованих полімерами

Показник	Бітум 1	Вимоги до БМПА 60/90-53	Бітум 2	Вимоги до БМПА 40/60-57
Температура розм'якшення за «кільцем та кулею», °C	56	≥ 53	58	≥ 57
Дуктильність при 25 °C, см	34	≥ 15	23	≥ 12
Пенетрація при 25 °C, 0,1 мм	64	61-90	58	40-60
Еластичність, %	71	≥ 55	75	≥ 55

Примітки.

Бітум 1 одержаний модифікуванням дорожнього бітуму БНД 60/90 2 % мас. латексу Butonal NS 198 за температури 170 °C впродовж 2 год.

Бітум 2 одержаний модифікуванням дорожнього бітуму БНД 60/90 4 % мас. латексу Butonal NS 198 за температури 170 °C впродовж 2 год.

Встановлено, що при введенні в бітум БНД 60/90 1-2 % мас. латексу Butonal NS 198 і проведенні модифікування за температури 170 °С впродовж 2 год. можна одержати модифікований бітум марки БМПА 60/90-53, а при додаванні 4 % мас. модифікатора – бітум БМПА 40/60-57 [114]. Такі бітуми, модифіковані полімерами призначені для приготування гарячих асфальтобетонних сумішей.

Проведені дослідження показали, що бітуми, модифіковані катіонним латексом Butonal NS 198, відповідають існуючим вимогам до бітумів модифікованих полімерами. Покращення основних показників модифікованих бітумів при введенні такого модифікатора в залежності від його кількості та температури приготування, свідчить про можливість регулювання його властивостей у виробничих умовах. На основі проведених досліджень встановлено, що катіонний латекс Butonal NS 198 може бути використано для модифікування дорожніх нафтових бітумів, одержаних з залишків переробки парафіністих нафт з метою покращення їх експлуатаційних характеристик і, особливо, підвищення еластичності.

Проведені дослідження показали, що при додаванні модифікатора Butonal NS 198 підвищується теплостійкість, еластичність бітумів і покращується низькотемпературна поведінка в'язучого. Одержанні модифіковані бітуми мають вищу стабільність і менше схильні до розшарування при зберіганні. На відміну від твердих полімерів, Butonal NS 198 можна вводити в бітум за допомогою насосу або форсунки, що є значно простіше, ніж подача через дозатори.

Хоча модифікування бітумів, одержаних з залишків переробки парафіністих нафт, різними типами каучуків позитивно впливає на їхні основні властивості, вартість модифікованих бітумів при цьому різко зростає, оскільки каучуки є досить дорогими – значно дорожчими за бітум. Тому необхідно було здійснити пошук дешевих модифікаторів з групи еластомерів. Таким модифікатором є гумова крихта, яку одержують подрібненням відпрацьованих автомобільних шин, вартість яких є набагато

менша від вартості каучуків і латексів. Використовуючи гумову крихту в бітумному виробництві можна також частково вирішити важливу екологічну проблему, якою є утилізація зношених автомобільних шин, яких на даний час є дуже багато і з кожним роком кількість їх зростає [115].

В окремих джерелах літератури описано процес модифікування бітуму гумовою крихтою [86]. Встановлено, що при введенні цього модифікатора підвищується температура розм'якшення і зменшується дуктильність та penetрація бітуму [87]. Не зважаючи на наявність публікацій щодо використання гумової крихти у бітумному виробництві, механізм процесу модифікування бітумів гумовою крихтою вивчений недостатньо. Крім цього маловивченим є процес модифікування гумовою крихтою бітумів, одержаних з залишків переробки парафіністичних нафт. Тому необхідно детально проаналізувати процес такого модифікування і встановити механізм модифікування бітумів гумовою крихтою, зокрема вивчити закономірності процесу розчинення гумової крихти в бітумі та окремих його компонентах і вивчити зміни основних властивостей бітуму протягом всього часу розчинення гумової крихти.

3.2. Вивчення механізму модифікування бітумів гумовою крихтою

Відомо, що гума – це вулканізатор каучука, що при звичайних умовах знаходиться у вигляді тривимірної структури. Ця структура, на нашу думку, не може розчинятися в бітумі, чи окремих його компонентах за низьких температур. При нагріванні до високих температур можливе руйнування тривимірної структури гуми та подальше розчинення утворених лінійних фрагментів в бітумі. Саме тому температура є вирішальним технологічним чинником при модифікуванні бітумів гумовою крихтою.

З метою підтвердження або спростування висунутих гіпотез про поведінку гумової крихти під час модифікування бітуму необхідно було визначити, як впливає температура на саму гумову крихту. Для цього

використовували дериватографічний аналіз гумової крихти в різних середовищах.

Термічну стійкість зразків гумової крихти досліджували проведенням комплексного термогравіметричного та диференційного термічного аналізів з використанням дериватографа Q-1500 D System: F. Paulik, J. Paulic, L. Erdey з реєстрацією аналітичного сигналу втрати маси та теплових ефектів за допомогою комп'ютера. Зразки аналізували в динамічному режимі з швидкістю нагрівання 10 °С на хвилину в атмосфері повітря і аргону за методикою, описаною в підрозділі 2.3. При виборі середовищ використовували такі міркування. Середовище аргону (інертне середовище) моделює процес термічних перетворень гумової крихти без доступу повітря (коли частинка гумової крихти знаходиться в об'ємі бітуму). Середовище повітря моделює процес термічних перетворень частинок гумової крихти, що знаходяться на поверхні і контактують з киснем повітря.

Термограми зразків гуми в атмосфері повітря наведенні на рис. 3.6, в інертній атмосфері – на рис. 3.7. Порівняння термогравіметричних кривих зображено на рис. 3.8.

Термограма є сукупністю кривих TG, DTG, DTA. Криві TG і DTG відображають втрату маси зразків при нагріванні та швидкість втрати маси, а крива DTA – зміну різниці температур зразка та еталонної речовини і характеризує величину та тип теплового ефекту. Відхилення кривої DTA в область додатних значень відповідає екзотермічним процесам, а відхилення в область від'ємних значень відповідає ендотермічним процесам, які протікають з поглинанням тепла.

Незначні втрати маси зразків гуми нагрітих в атмосфері повітря та інертній атмосфері в області температур 20-146 °С, яка супроводжується появою неглибоких ендотермічних ефектів на кривій диференційного термічного аналізу (DTA) відповідає виділенню залишків летких, що містяться в структурі гуми.

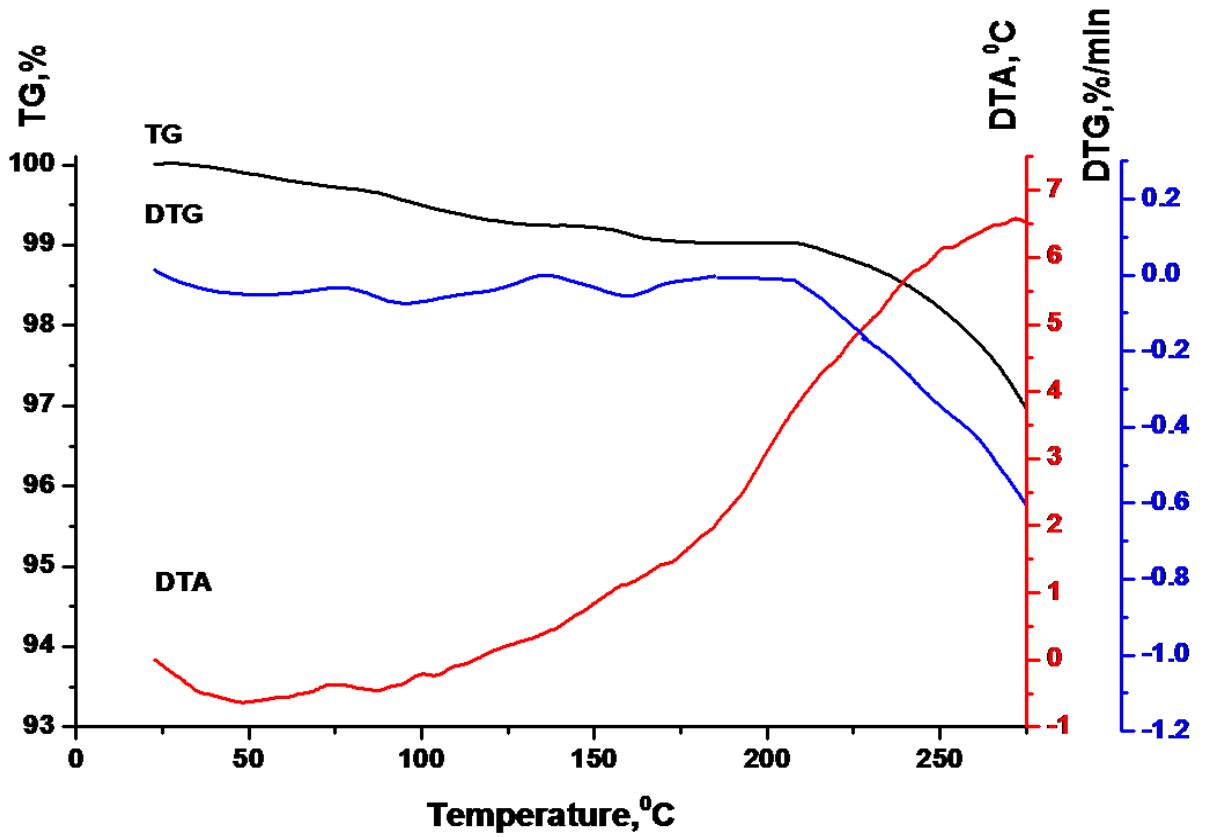


Рис.3.6. Термограма зразка гуми в атмосфері повітря

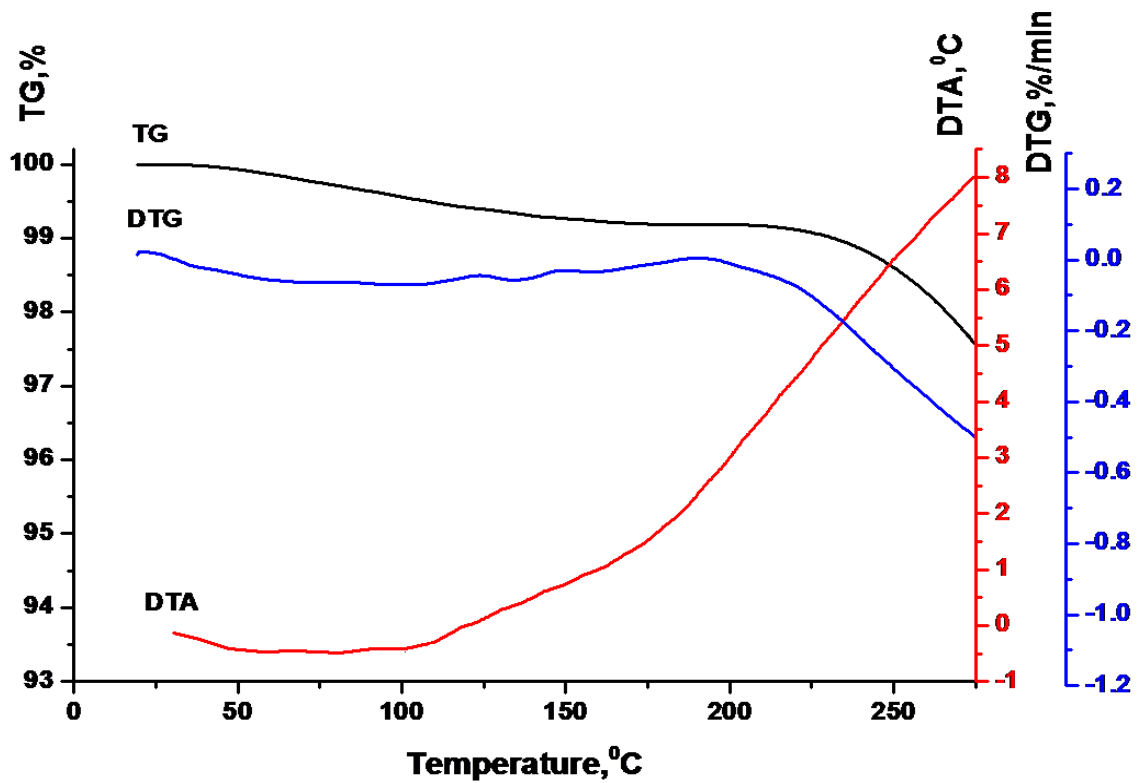


Рис.3.7. Термограма зразка гуми в атмосфері інертного газу (аргону)

Поява екзотермічного ефекту на кривій DTA зразків в області температур 140-220 °С зумовлено протіканням ряду процесів. В цьому температурному інтервалі можлива деструкція залишків довголанцюгової сірки, яка міститься в гумі та додаткове зшивання макромолекул каучуку по місцю вільних ненасичених зв'язків мономерною сіркою, тобто довулканізацію гуми з ущільненням структури.

На термогравіметричній кривій зразка гуми, нагрітого в атмосфері повітря, на відміну від зразка гуми, який аналізували в інертній атмосфері, спостерігається більш значна втрата маси, що може свідчити про часткове окиснення вільної сірки та виділенні її у вигляді SO₂ (рис. 3.8).

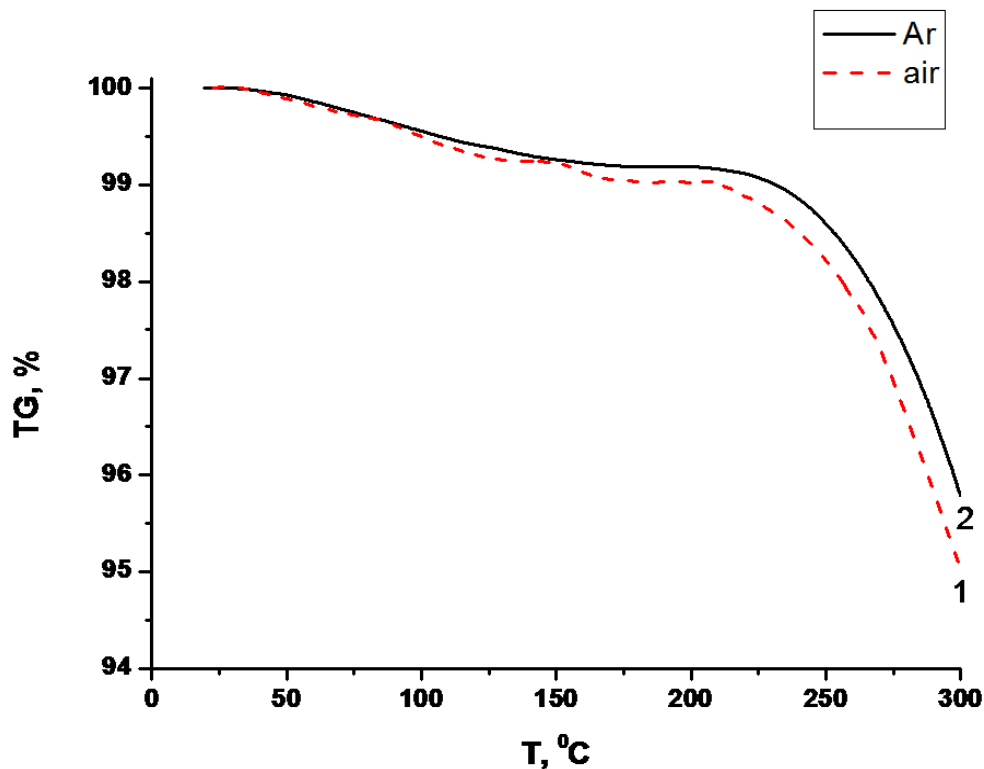


Рис. 3.8. Порівняння термогравіметричних кривих зразків:
1 – в атмосфері повітря, 2 – в атмосфері аргону.

За температур понад 210 °С на кривій TG зразка гуми, прогрітого в атмосфері повітря спостерігається інтенсивна втрата маси, що супроводжується екзоефектом на кривій DTA і відповідає початку глибоких деструктивних та термоокисних процесів. Початок термічної деструкції зразка гуми, нагрітого в атмосфері аргону, зміщений в область вищих

температур, що свідчить про вищу термічну стійкість зразка в інертній атмосфері (рис. 3.8, табл. 3.4).

Таблиця 3.4

Результати термічного аналізу зразків

Зразок	температурний інтервал, °С	втрата маси, %	Тепловий ефект
атмосфера повітря	20-140	0,75	ендо
	140-210	0,24	екзо
	210-275	2,01	екзо
атмосфера аргону	20-146	0,72	ендо
	146-220	0,17	екзо
	220-275	1,55	екзо

Отже, в результаті дериватографічних досліджень гуми встановлено, що процес термічної девулканізації гуми в середовищі повітря починається після нагрівання до температури 210°C, а в середовищі інертного газу – до 220°C. З високою швидкістю цей процес відбувається за температури 250-270°C.

Оскільки гума крихта, потрапляючи в середовище бітуму при модифікуванні певним чином взаємодіє з його компонентами, важливо встановити, по-перше, характер цієї взаємодії, і, по-друге, як впливають на неї умови модифікування (температура, тривалість тощо).

Під час модифікування бітумів гумовою крихтою, на нашу думку, відбуваються процеси набухання гумової крихти, а також її часткове або повне розчинення в бітумі. В результаті попередніх досліджень встановлено, що з усіх груп компонентів бітуму тільки оливні компоненти можуть певним чином взаємодіяти з гумовою крихтою. Тому вивчення процесу набухання і розчинення гумової крихти проводили в середовищі залишкової базової оливи, яку одержують з важких залишків, і яка є аналогом вуглеводневої частини нафтових бітумів.

Для проведення досліджень використовували залишкову базову оливу і гумову крихту (фракцію 2 мм). Характеристика вихідних речовин наведена в підрозділі 2.1. Процес вивчали в інтервалі температур 150-250°C впродовж 9 год. на лабораторній установці змішування за методикою, описаною в підрозділі 2.2.

Процес набухання гумової крихти в середовищі залишкової базової оливи оцінювали таким чином. Проводили процес перемішування за певної температури, після чого відділяли гумову крихту від оливи за допомогою металевого сита та проводили її зважування.

Вивчення залежності зміни маси гумової крихти від температури та тривалості розчинення показало (рис. 3.8), що протягом першої години відбувається набухання гумової крихти за рахунок поглинання оливи, що супроводжується різким збільшенням маси ГК. В подальшому маса гумової крихти поступово знижується, що пояснюється частковим або повним її розчиненням в залишковій оливі.

Встановлено також те, що температура розчинення суттєво впливає на процес (рис. 3.9). Зокрема, при проведенні процесу за температури 150°C в бітумі розчиняється лише незначна частина гумової крихти (маса ГК навіть

після 8 год. розчинення зменшується лише на 20 %). Натомість при вищих температурах – 220°C і 250°C – гумова крихта повністю розчиняється в залишковій оливі. Найефективніше як набухання так і розчинення відбувається за температури 250°C.

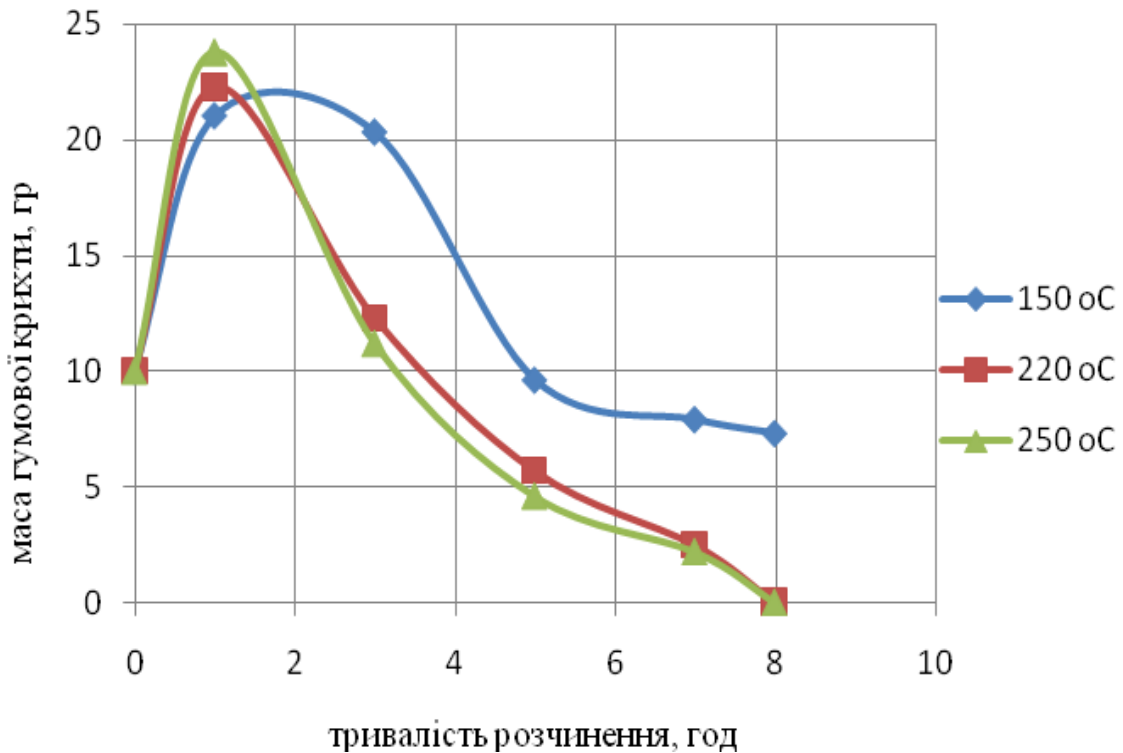


Рис. 3.9. Залежність зміни маси ГК від тривалості розчинення в залишковій базовій оливі та температури

Вивчення процесу розчинення гумової крихти методом, описаним вище, показує тільки наближений (відносний) результат, оскільки для зважування гумову крихту відділяли на металевому ситі. При цьому вся її зовнішня поверхня була вкрита тонким шаром оливи, що, однозначно, давало певну системну похибку у зважуванні. З метою більш точного вивчення основних закономірностей процесу розчинення гумової крихти в залишковій оливі проводили золь-гель аналіз. Для цього після проведення процесу перемішування модельної суміші «ГК : залишкова олива» при певній температурі та тривалості гумову крихту екстрагували бензолом в апараті

Сокслета впродовж 8 год. Після цього зважували нерозчинений залишок гумової крихти та визначали вміст гель-фракції.

Як бачимо з одержаних результатів (рис. 3.10) із збільшенням тривалості розчинення кількість гель-фракції зменшується, що свідчить про проходження процесу розчинення гуми в залишковій оливі. Чим вищою є температура, тим швидше відбувається процес розчинення. За температури 150 °С процес відбувається дуже повільно – вміст гель-фракції після розчинення впродовж 9 год. зменшується всього на 13,0 % мас. За вищих температур (наприклад 250 °С) через 9 год. розчинення вміст гель-фракції зменшується на 75 %. Це, очевидно, є результатом того, що в області низьких температур гума перебуває в зшитому (вулканізованому) стані, а при високих температурах відбувається часткова або повна девулканізація гуми і розчинення утворених лінійних структур в залишковій базовій оливі.

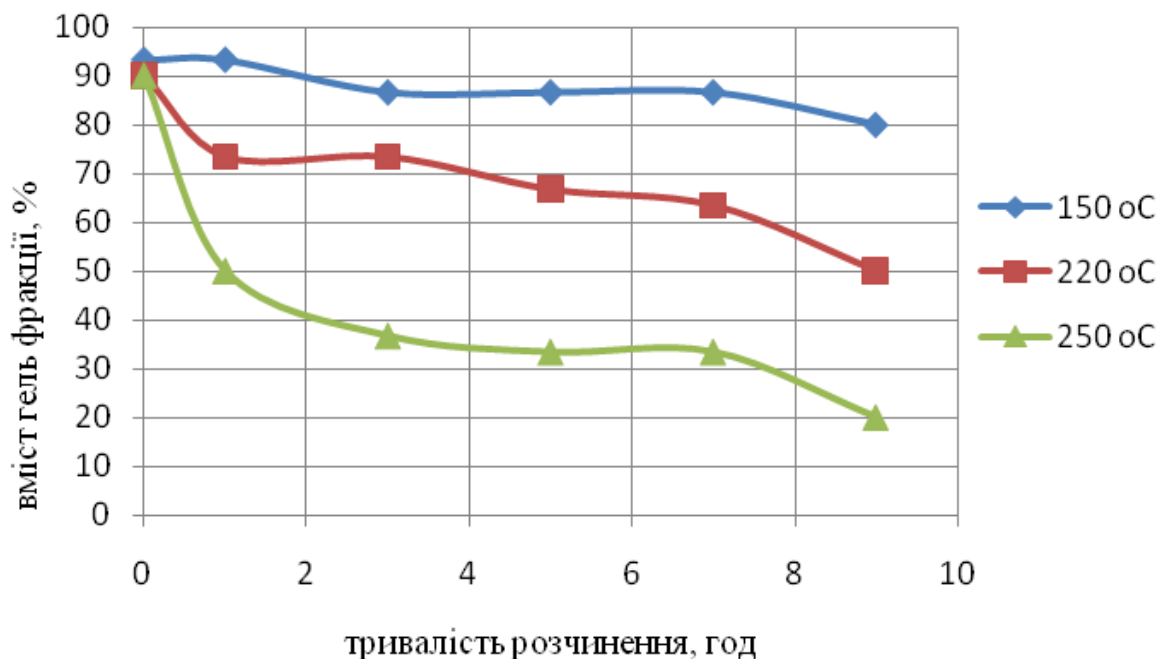


Рис. 3.10. Залежність вмісту гель-фракції від тривалості розчинення гумової крихти в залишковій базовій оливі та температури

Результати дериватографічних досліджень повністю підтверджують запропонований механізм дії гумової крихти, як модифікатора нафтових бітумів, а саме:

- при низьких температурах (150-180°C) відбувається процес набухання гумової крихти. ГК поглинає частину оливних компонентів бітуму, змінюючи при цьому його груповий склад. Розчинення гуми в компонентах бітуму майже не відбувається;
- при високих температурах (220-250°C) відбувається термічна девулканізація гуми з руйнуванням тривимірної структури, а утворені лінійні фрагменти розчиняються в бітумі частково або повністю.

Оскільки явища набухання і розчинення гумової крихти вивчали в середовищі залишкової базової оливи, для перевірки і підтвердження правильності механізму дії вивчали розчинення гумової крихти в середовищі бітуму. Як вихідний бітум для досліджень вибрали будівельний бітум БНБ 70/30, тому що цей бітум одержали з залишку переробки суміші парафіністих та високопарафіністих нафт західноукраїнських родовищ.

Процес набухання і розчинення гумової крихти в бітумі вивчали за температур 150°C та 250°C впродовж 9 год. за методикою, аналогічною попередній (див. підрозділ 2.2). Результати досліджень показані на рис. 3.11.

Встановлено, що на першому етапі відбувається набухання гумової крихти завдяки поглинанню частини оливних компонентів, які входять до складу бітуму, а далі, як і у випадку розчинення в оливі, маса гумової крихти зменшується, що свідчить про поступове її розчинення в бітумі. Впродовж першої години модифікування відбувається різке збільшення маси гумової крихти. Найефективніше гума крихта розчиняється впродовж перших п'яти годин. Швидкість подальшого розчинення різко зменшується, що підтверджується одержаними даними.

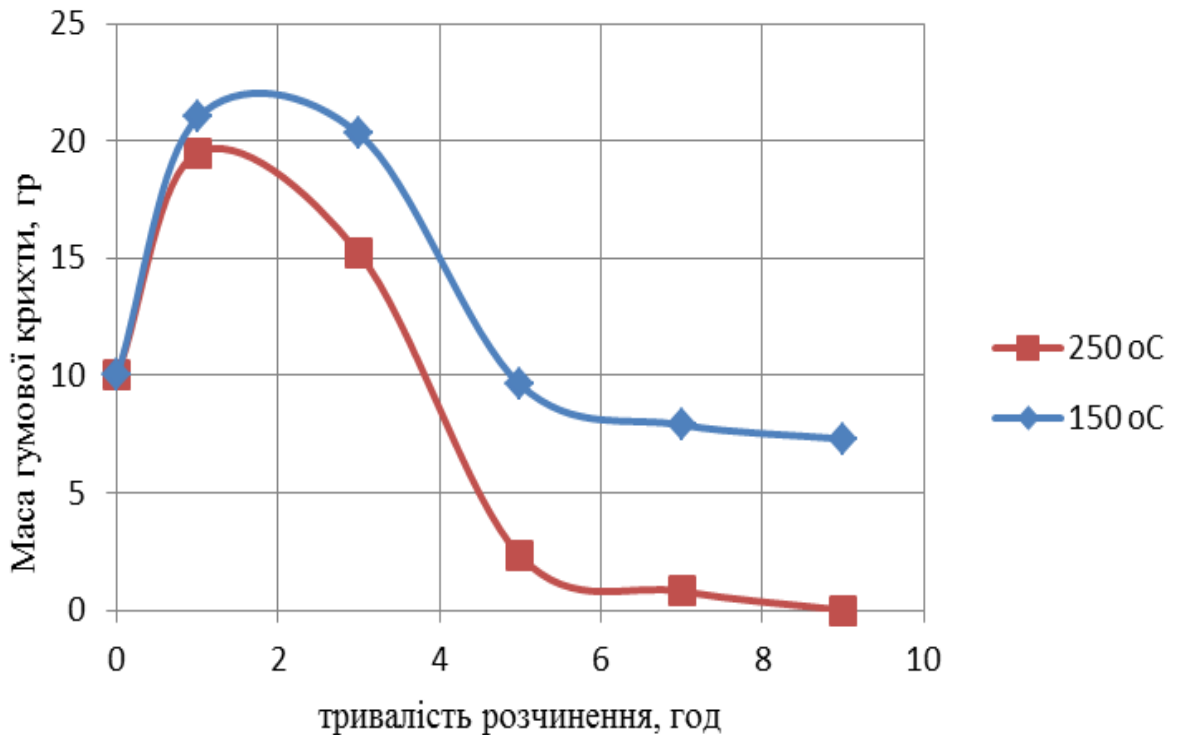


Рис. 3.11 Залежність зміни маси ГК від тривалості розчинення в бітумі БНБ 70/30

Встановлено, що вміст гель-фракції при збільшенні тривалості розчинення ГК в бітумі знижується (рис. 3.12), що також свідчить про проходження процесу девулканізації гуми та її розчинення в середовищі бітуму.

Порівнюючи розчинність ГК в бітумі і в оліві виявлено, що розчинність в оліві значно краща. Це підтверджує раніше висунуту гіпотезу про розчинення гумової крихти саме в олівних компонентах бітуму, а в смолах та асфальтенах, які входять до складу бітуму, ГК практично не розчиняється. Характер кривих розчинення гумової крихти в залишковій базовій оліві і в бітумі є подібним. Відрізняється тільки кількісний вимір величин.

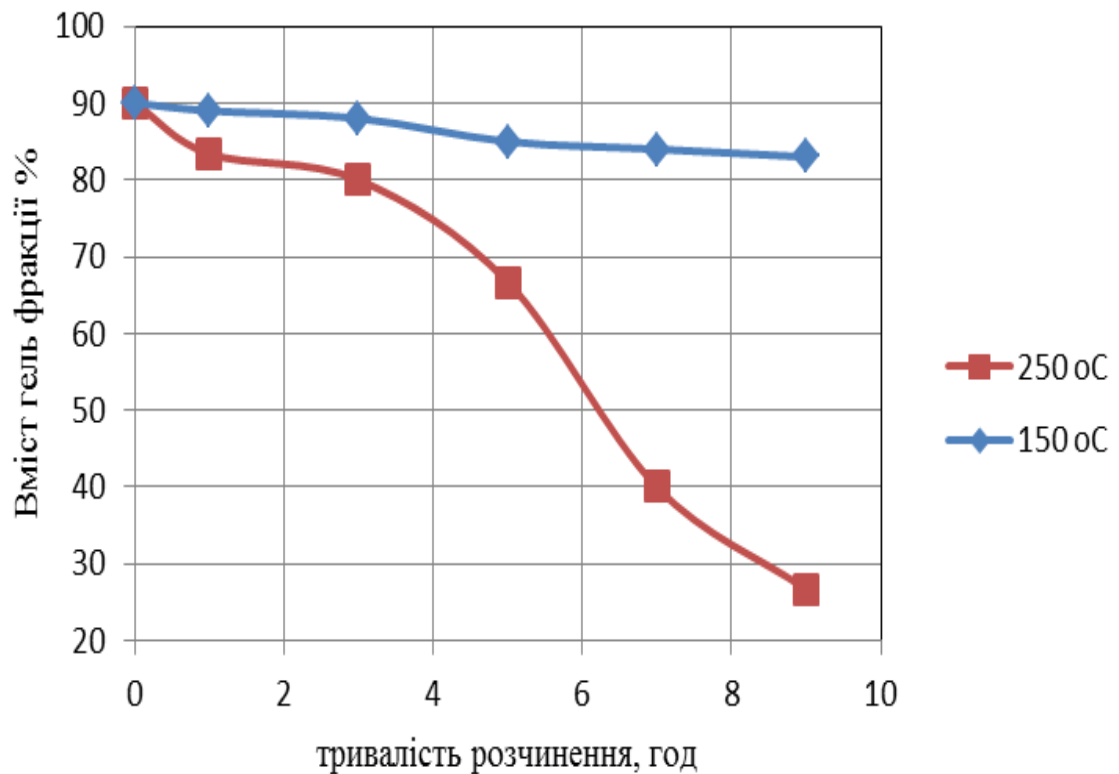


Рис. 3.12 Залежність вмісту гелю фракції від тривалості розчинення гумової крихти в бітумі БНБ 70/30

Після вивчення механізму дії гумової крихти як модифікатора нафтових бітумів необхідно було встановити, як саме змінюються основні експлуатаційні властивості бітуму при модифікуванні ГК в часі. Для цього здійснювали модифікування бітуму БНБ-70/30 гумовою крихтою (фракція 2,0 мм) в кількості 10 % мас. Процес проводили за низьких температур (150°C) та за високих температур (250°C). Результати досліджень наведені на рис. 3.13-3.15.

Встановлено (рис. 3.13), що температура розм'якшення модифікованого бітуму збільшується із збільшенням тривалості розчинення гумової крихти. При цьому ефект від розчинення при вищій температурі є значно більшим, що узгоджується з попередніми результатами.

Пенетрація модифікованого бітуму при збільшенні тривалості розчинення гумової крихти знижується (рис. 3.14), тобто підвищується твердість бітуму. Відмінність залежностей за низьких і високих температур

також пов'язана з принциповою різницею механізму модифікування бітумів гумовою крихтою в різних температурних умовах.

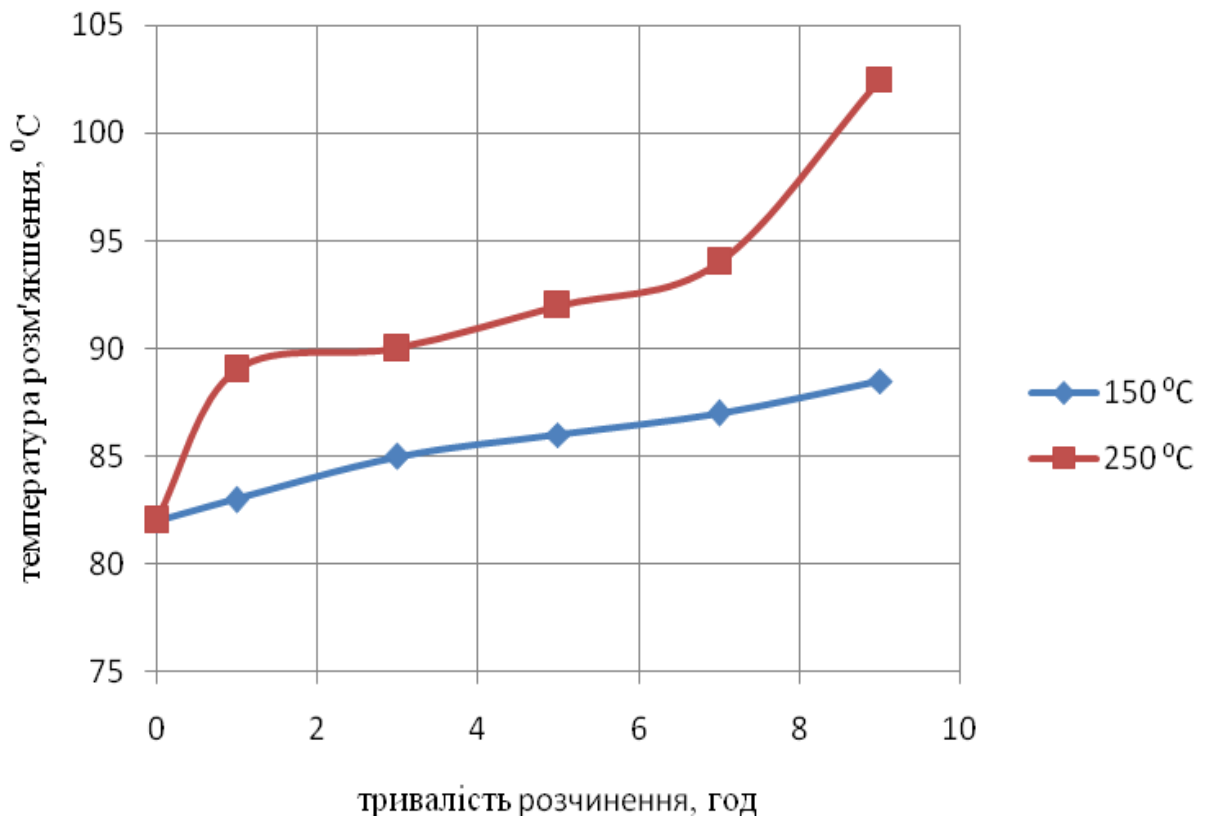


Рис.3.13. Залежність температури розм'якшення бітуму БНБ 70/30 від тривалості модифікування гумовою крихтою

Еластичність модифікованого бітуму в процесі розчинення гумової крихти за низьких температур підвищується незначно (рис. 3.15). Натомість при розчиненні аналогічної кількості гумової крихти в бітумі за високих температур спостерігається різке збільшення еластичності, що пов'язане з розчиненням у бітумі фрагментів девулканізованої гуми.

Одержані результати підтверджують правильність запропонованого механізму модифікування бітумів гумовою крихтою.

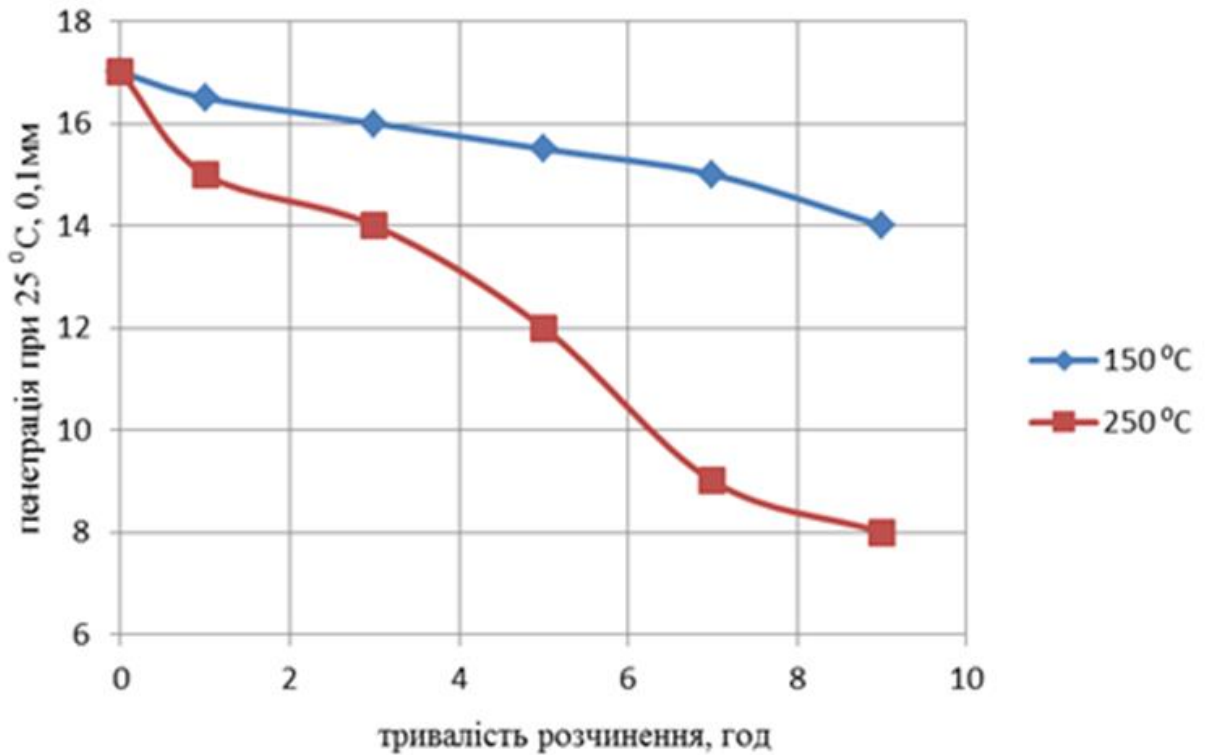


Рис. 3.14. Залежність пенетрації бітуму БНБ 70/30 від тривалості модифікування гумовою крихтою

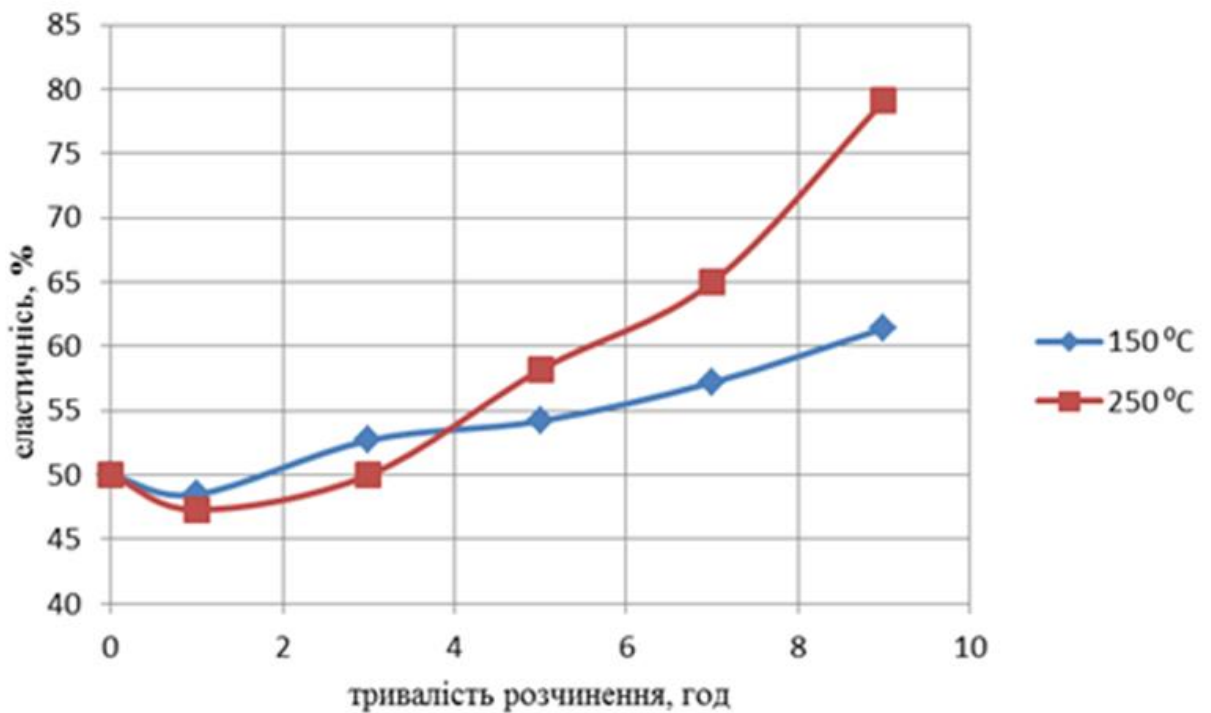


Рис. 3.15. Залежність еластичності бітуму БНБ 70/30 від тривалості модифікування гумовою крихтою

В результаті проведених експериментів встановлено, що при введенні в бітум гумової крихти змінюються практично всі його характеристики,

зокрема, підвищується температура розм'якшення і еластичність, знижується penetрація та дуктильність. Такі зміни властивостей бітуму під час модифікування гумовою крихтою, очевидно, пов'язані із зміною його групового складу. Тому необхідно було визначити груповий склад вихідного бітуму і бітуму модифікованого гумовою крихтою.

Вивчено зміну групового складу бітуму БНБ 70/30 при модифікуванні його гумовою крихтою. Процес модифікування проводили за температур 150°C та 250°C впродовж 2 год. Після цього бітум пропускали через металеве сито для відділення частинок гумової крихти. Груповий склад визначали за стандартизованою методикою, описаною в підрозділі 2.3. Результати досліджень наведені в табл. 3.5. Для порівняння в таблиці наведено результати групового аналізу чистого бітуму без добавок.

Таблиця 3.5

Груповий склад бітуму БНБ 70/30 модифікованого гумовою крихтою

Груповий склад бітумів, % мас.:	Вміст гумової крихти в бітумі, % мас.		
	0	5	10
Т-ра модифікування 150°C			
асфальтени	23,62	25,00	27,06
смоли	24,97	27,40	29,35
оливи	51,37	47,00	43,10
карбени і карбоїди	0,04	0,60	0,49
Т-ра модифікування 250°C			
асфальтени	23,62	22,49	21,47
смоли	24,97	27,26	29,44
оливи	51,37	50,12	48,73
карбени і карбоїди	0,04	0,13	0,36

Як показали результати досліджень (табл. 3.5), введення гумової крихти в бітум привело до зміни його групового складу. При цьому ця зміна залежить від температури, при якій здійснювали модифікування.

Зокрема при використанні гумової крихти для модифікування бітумів в умовах низьких температур (150°C) підвищується вміст в них смол та асфальтенів, а вміст олив знижується у порівнянні з немодифікованим бітумом. Вміст олив зменшується тому, що частина олив розчиняється в гумовій крихті при її набуханні та відділяється разом з гумовою крихтою на металевому ситі. Із збільшенням кількості гумової крихти у бітумі від 0 до 10 % мас. вміст асфальтенів і смол збільшується на 3,44 % мас. і 4,38 % мас. відповідно. Вміст олив зменшується на 8,27 % мас.

Результати по кількості карбенів і карбоїдів є наближеними оскільки в модифікованому бітумі могли залишитись дрібні частинки гумової крихти, не відділені за допомогою металевого сита.

При модифікуванні бітуму гумовою крихтою в умовах високих температур (250°C) груповий склад змінюється по іншому. Спостерігається підвищення вмісту смол і зниження вмісту асфальтенів та олив. Така зміна групового складу пояснюється тим, що при високій температурі гума підлягає процесу девулканізації. Утворені внаслідок цього лінійні фрагменти в основному входять в групу смол і трохи в групу олив.

Внаслідок зменшення кількості оливних компонентів і, відповідно, збільшенні вмісту смол і асфальтенів у бітумі, модифікованому гумовою крихтою, спостерігається відповідна зміна його експлуатаційних властивостей (рис. 3.12-3.14). Ця зміна корелюється з зміною групового складу і є певною мірою прогнозованою. Внаслідок зменшення вмісту в модифікованому бітумі оливних компонентів підвищується його тугоплавкість, яка характеризується температурою розм'якшення. Збільшення сумарного вмісту смол та асфальтенів веде до збільшення твердості бітуму, що характеризується його пенетрацією, а також до зниження дуктильності. Підвищення вмісту смол спричиняє також

збільшення еластичності модифікованого бітуму. Отже, принцип дії гумової крихти, як модифікатора нафтових бітумів, полягає в тому, що при введенні її у бітум змінюється груповий склад останнього. Внаслідок цього змінюються експлуатаційні характеристики модифікованого бітуму.

3.3 Модифікування бітумів, одержаних з залишків переробки парафіністих нафт, гумовою крихтою

Після вивчення механізму модифікування бітуму гумовою крихтою необхідно було вивчити основні закономірності процесу модифікування конкретного товарного бітуму гумовою крихтою. Це дало б змогу перевірити запропонований механізм, а також встановити принципову можливість використання такого модифікування з метою одержання високоякісної товарної продукції.

Як вихідний бітум було обрано дорожній бітум БНД 90/130. Цей бітум вироблено на ПАТ «Укртатнафта» з залишків переробки суміші парафіністих і високопарафіністих нафт України. Як модифікатор використовували гумову крихту, одержану при подрібненні зношених автомобільних шин (фракції діаметром $0,6 \div 0,8$ мм; $0,8 \div 1$ мм). Характеристика вихідного бітуму і гумової крихти наведена в підрозділі 2.1. Процес модифікування вивчали на лабораторній установці за методикою, описаною в підрозділі 2.2. Процес вивчали за температури 160°C впродовж 4-6 год. Так як гума крихта повністю не розчинялась у бітумі, для більшої об'єктивності результатів аналізу в'язучого з кінцевої суміші вилучали нерозчинену гумову крихту шляхом фільтрування через металеве сито. Вивчали вплив гранулометричного складу гумової крихти, її процентного вмісту в бітуму, температурних режимів і тривалості змішування на якість одержуваного модифікованого бітуму.

Результати проведених експериментальних досліджень показали, що збільшення вмісту гумової крихти в масі бітуму призводить до зростання

в'язкості модифікованого бітуму. Наприклад, при модифікуванні бітуму марки БНД 90/130 гумовою крихтою в кількості 15 % мас. утворюється модифікований бітум марки БМПА 40/60-57, яке має граничні показники в'язкості. При цьому дуктильність є незначно нижчою від вимог ДСТУ Б В.2.7-135 [106]. З іншого боку занадто високий вміст гумової крихти в бітумі може спричинити технологічні труднощі під час його модифікування, а також створити проблеми при одержанні самого асфальтового покриття та якісного його укладання.

На рис. 3.16-3.19 наведено графіки залежності показників penetрації, розтяжності (дуктильності), температури розм'якшення та еластичності, які є основними фізико-механічними показниками для бітуму, модифікованого полімерами, від вмісту в ньому гумової крихти. На цих же рисунках наведені фізико-механічні показники для відповідних марок товарного модифікованого бітуму, які використовуються для ремонту існуючих та будівництва нових дорожніх покриттів і приготування мастик для заливки тріщин і швів на існуючих асфальтобетонних покриттях.

Встановлено, що при збільшенні вмісту ГК в модифікованому бітумі його penetрація зменшується (рис. 3.16). При цьому більш істотне зменшення спостерігається при використанні крупнішої фракції гумової крихти. Дуктильність бітуму також зменшується внаслідок збільшення вмісту гумової крихти в бітумі (рис. 3.17), а температура розм'якшення при цьому збільшується (рис. 3.18). Важливим для процесу модифікування бітуму є також гранулометричний склад гумової крихти. В результаті вивчення основних закономірностей процесу встановлено, що при використанні для модифікування бітуму крупнішої фракції гумової крихти одержується в'язуче з нижчими показниками penetрації і температури розм'якшення.

Таким чином, в результаті модифікування бітуму гумовою крихтою утворюється в'язуче з вищою твердістю та тугоплавкістю, ніж вихідний бітум.

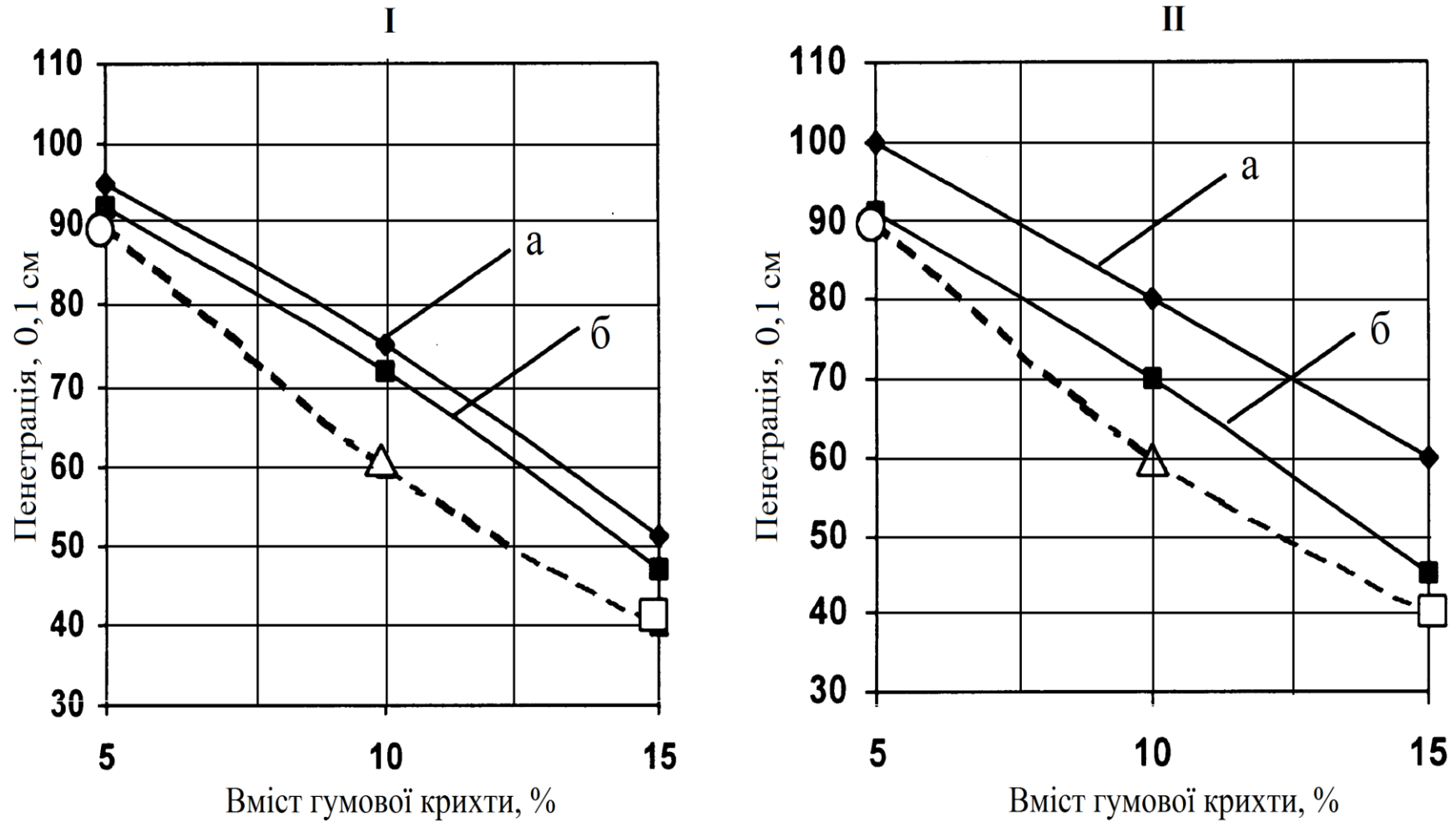


Рис. 3.16. Залежність пенетрації модифікованого бітуму від вмісту гумової крихти для умов:

(I) – тривалість змішування 6 год., температура $T = 160^{\circ}\text{C}$;

(II) – тривалість змішування 4 год., температура $T = 160^{\circ}\text{C}$

(а) – ГК $\text{Ø } 0,6\div 0,8$ мм; (б) – ГК $\text{Ø } 0,8\div 1$ мм; О – БМПА 90/130-50; Δ – БМПА 60/90-53; □ – БМПА 40/60-57

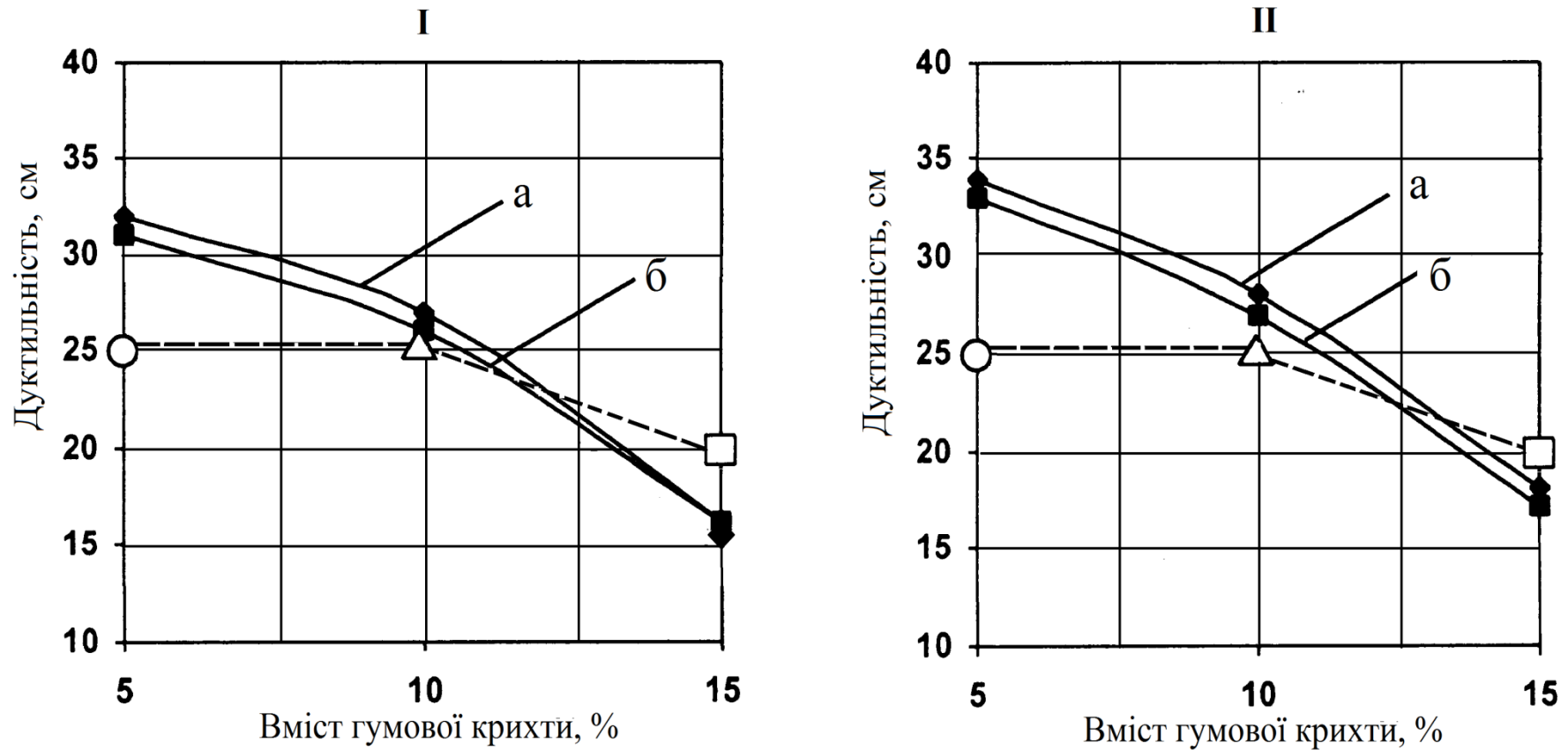


Рис. 3.17. Залежність дуктильності модифікованого бітуму від вмісту гумової крихти для умов:
 (I) – тривалість змішування 6 год., температура $T = 160^{\circ}\text{C}$;
 (II) – тривалість змішування 4 год., температура $T = 160^{\circ}\text{C}$;
 (a) – ГК $\varnothing 0,6\div 0,8$ мм; (б) – ГК $\varnothing 0,8\div 1$ мм; O – БМПА 90/130-50; Δ – БМПА 60/90-53; \square – БМПА 40/60-57

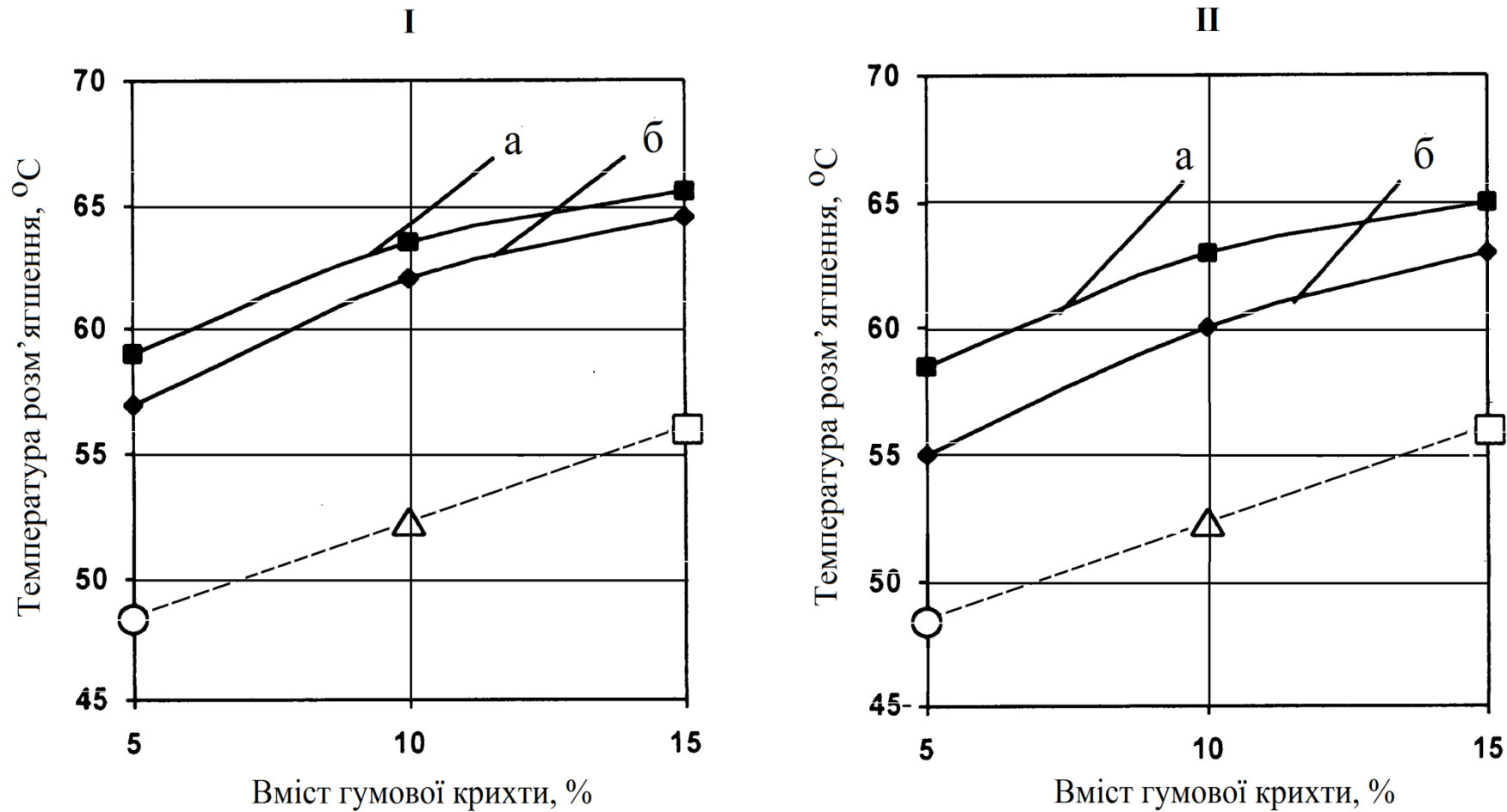


Рис. 3.18. Залежність температури розм'якшення модифікованого бітуму від вмісту гумової крихти для умов:

(I) – тривалість змішування 6 год., температура $T = 160^{\circ}\text{C}$;

(II) – тривалість змішування 4 год., температура $T = 160^{\circ}\text{C}$;

(a) – ГК $\text{Ø } 0,6 \div 0,8$ мм; (б) – ГК $\text{Ø } 0,8 \div 1$ мм; O – БМПА 90/130-50; Δ – БМПА 60/90-53; □ – БМПА 40/60-57

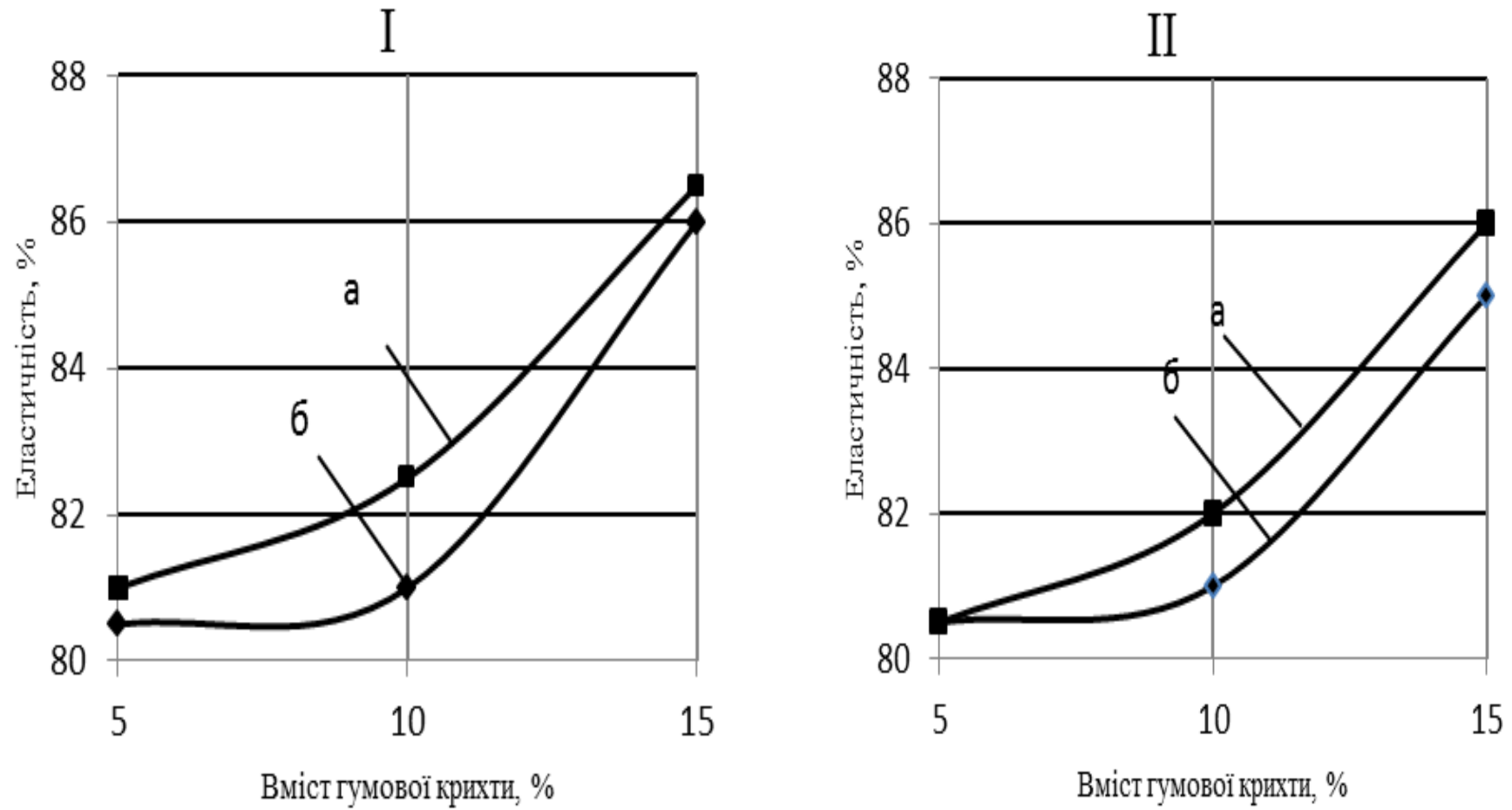


Рис. 3.19. Залежність еластичності модифікованого бітуму від вмісту гумової крихти для умов:

(I) – тривалість змішування 6 год., температура $T = 160^{\circ}\text{C}$;

(II) – тривалість змішування 4 год., температура $T = 160^{\circ}\text{C}$;

(a) – ГК $\varnothing 0,6\div 0,8$ мм; (б) – ГК $\varnothing 0,8\div 1$ мм

Важливим аспектом модифікування є те, що не зважаючи на зниження дуктильності одержаного за участю ГК в'язучого суттєво підвищується його еластичність, що в перспективі позитивно вплине на якість і довговічність асфальтобетонного покриття на його основі.

Встановлено, що повністю розчиняти гумову крихту в бітумі немає необхідності. Щоб забезпечити відповідні фізико-механічні показники в'язучого досить провести лише поверхневу девулканізацію гумової крихти. Крім цього нагрівання до високих температур пов'язане з додатковими енергетичними затратами. Саме тому немає потреби вивчати процес модифікування дорожнього бітуму гумовою крихтою за високих температур.

Проведені нами дослідження показують, що мінімальною тривалістю проведення процесу модифікування бітуму гумовою крихтою в змішувачі є 4 години. При меншій тривалості змішування спостерігається часткове розшарування системи бітум : гума крихта, що є неприпустимим. При збільшенні тривалості змішування якісні показники одержаного бітуму істотно не змінюються, що можна спостерігати на рис. 3.16-3.19, тому надмірно збільшувати тривалість змішування економічно недоцільно.

В результаті проведених досліджень встановлено принципову можливість використання гумової крихти для модифікування бітумів, одержаних з залишків переробки парафіністих нафт. Показано, що додавання гумової крихти ефективно впливає на основні властивості бітумів: пенетрацію, температуру розм'якшення та еластичність, і дає можливість замінити дорогі промислові еластомери при одержанні модифікованих бітумів. Показано, що додавання гумової крихти в кількості 5-12 % мас. дозволяє на основі окиснених нафтових бітумів отримувати бітуми, модифіковані полімером, які відповідають вимогам відповідно до *ДСТУ В В.2.7-135:2014* [114].

Встановлено, що при модифікуванні дорожнього бітуму БНД 90/130 гумовою крихтою у кількості 5 % мас. за температури 160°C протягом 4 год можна отримати модифікований бітум марки БМПА-90/130-50, а при

додаванні 10 % мас. ГК і цих же умовах – модифікований бітум БМПА-60/90-53.

З метою перевірки достовірності одержаних результатів на інших об'єктах вивчали процес модифікування гумовою крихтою залишкового бітуму, отриманого з важкої високов'язкої орховицької нафти. Відмінністю цієї сировини було те, що вона, на відміну від раніше вивчених бітумів, не підлягала окисненню. Для модифікування використовували гумову крихту (фракцію 2 мм і 4 мм), тобто було змінено також гранулометричний склад ГК. Результати експериментів наведено в табл. 3.6.

Встановлено, що збільшення вмісту ГК в бітумі призводить до зростання в'язкісних показників гумово-бітумного в'язучого. Встановлено, що найкраще впливає на зміну основних властивостей одержаного бітуму додавання гумової крихти розміром 2 мм.

Таблиця 3.6

Характеристика залишкового бітуму орховицької нафти модифікованого гумовою крихтою

Показник	Вміст гумової крихти (фр. 2 мм), %мас				Вміст гумової крихти (фр. 4 мм), %мас		
	0	5	15	20	5	15	20
Температура розм'якшення, °С	37	41	44	47	39	42	44
Дуктильність при 25 °С, см	>100	>100	45	31	>100	93	67
Пенетрація при 25 °С, 0,1 мм	106	85	61	50	80	52	40

Примітка: тривалість модифікування – 2 год., температура – 160 °С

3.4. Висновки до розділу

У результаті робіт, описаних в даному розділі:

- встановлено, що для модифікування бітумів, отриманих з залишків переробки парафіністих нафт, можна використовувати катіонні латекси. Доведено, що при введенні в бітум БНД 60/90 1-2 % мас. латексу Butonal NS 198 і проведенні модифікування за температури 170 °С впродовж 2 год. можна одержати модифікований бітум марки БМПА 60/90-53, а при додаванні 4 % мас. цього модифікатора – бітум БМПА 40/60-57;
- вивчено механізм модифікування бітумів гумовою крихтою. Встановлено, що при модифікуванні нафтових бітумів гумовою крихтою за низьких температур (160-180°С) основним явищем, що супроводжує модифікування є набухання гумової крихти завдяки поглинанню частини оливних компонентів. При цьому змінюється груповий склад бітумів та змінюються його властивості, зокрема, збільшується температура розм'якшення і зменшується пенетрація;
- встановлено, що при модифікуванні нафтових бітумів гумовою крихтою за високих температур (220-250°С) відбувається часткова або повна девулканізація гуми. Утворені при цьому лінійні фрагменти розчиняються в бітумі, змінюючи його властивості. Внаслідок такого модифікування підвищується температура розм'якшення та знижується пенетрація, але основним позитивним ефектом є значне збільшення еластичності модифікованого бітуму;
- вивчено зміну групового складу бітуму БНБ-70/30 внаслідок його модифікування гумовою крихтою. Встановлено, що за низьких температур при збільшенні кількості ГК в бітумі підвищується вміст смол та асфальтенів, а вміст оливних компонентів знижується. За високих температур підвищується тільки вміст смол, а вміст оливних компонентів і асфальтенів зменшуються;

- доведено принципову можливість використання гумової крихти, одержаної внаслідок подрібнення зношених автомобільних шин, для модифікування бітумів, одержаних з залишків переробки парафіністих нафт. Встановлено, що при модифікуванні дорожнього бітуму БНД 90/130 гумовою крихтою у кількості 5 % мас. за температури 160°C впродовж 4 год. можна отримати модифікований бітум марки БМПА-90/130-50, а при додаванні 10 % мас. ГК і цих же умовах – модифікований бітум БМПА-60/90-53.

Матеріали, що увійшли в цей розділ, опубліковані в статтях у фахових наукових виданнях [116-119], апробовані на наукових конференціях різних рівнів [120-128].

РОЗДІЛ 4

РОЗРОБЛЕННЯ МЕТОДУ ОДЕРЖАННЯ БІТУМНИХ МАТЕРІАЛІВ
СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

У попередньому розділі дисертаційної роботи вивчали основні закономірності процесу модифікування окиснених нафтових бітумів, одержаних з залишків переробки парафіністих нафт, каучуками та гумою. Встановлено, що різні типи каучуків, а також гумова крихта є високоефективним модифікатором таких нафтових бітумів. Крім цього в літературі описане модифікування каучуками та гумою бітумів, одержаних з сировини іншого походження [86-87, 95-97]. Основним ефектом від введення модифікаторів цієї групи в бітуми є підвищення їхньої температури розм'якшення та еластичності, а також зменшення пенетрації. Однак, дослідники в основному звертали увагу на модифікування бітумів, що виробляються у великих масштабах – дорожні та будівельні бітуми. Але бітуми використовуються не тільки для дорожнього, промислового або цивільного будівництва. Відомі також інші галузі використання бітумів, зокрема для одержання різноманітних композицій, що використовуються для облаштування покрівель, ізоляцій різного призначення тощо. Саме тому необхідно було встановити принципову можливість та розробити метод одержання таких матеріалів з використанням як вихідних компонентів нафтових бітумів, одержаних з залишків переробки парафіністих нафт, а також каучуків та гумової крихти.

У багатьох країнах світу та в Україні зокрема є достатньо розповсюдженими покрівельні матеріали на основі бітуму, які використовують для захисту промислових і цивільних споруд від атмосферних опадів [129]. Технологія виробництва таких матеріалів приблизно однакова і може бути проілюстрована прикладом одержання руберойду: на ганчір'яний картон, просочений бітумом, накладають шар окисненого бітуму з мінеральним наповнювачем. Сучасні покрівельні

матеріали являють собою основу, просочену бітумним матеріалом, який модифікований різними полімерами. Але всі ці матеріали під час монтажу потрібно приклеювати розплавленим бітумом або безпосередньо перед використанням розігрівати покрівельний матеріал, що в свою чергу обмежує область їхнього застосування, здорожчує і ускладнює процес монтажу. Основним недоліком цих матеріалів є їх недовговічність.

На даний час все популярнішими стають покрівельні та ізоляційні матеріали холодного нанесення [57]. Перевагою цих матеріалів є короткий термін підготовчих робіт і легкість монтажу [130]. Суттєвим недоліком відомих на сьогодні матеріалів холодного нанесення є недостатня адгезія, погані високотемпературні і низькотемпературні властивості.

Одним з відомих прикладів є бітумна композиція для виробництва покрівельних і гідроізоляційних матеріалів, до складу якої входить бітум (69-72 %мас.), гумова крихта (26-27 % мас.), і добавка для запобігання спресовуванню частин гумової крихти (2-4 % мас.). В якості добавки використовують подрібненні відходи титаномагнієвого або алюмінієвого виробництв [10].

Ще одним промисловим взірцем є рулонний гідроізоляційний матеріал, під назвою «СПОЛІМОСТ», що складається з тканинної основи, покритої з обох сторін бітумно-полімерною композицією такого складу: основний компонент – бітум; додатки – поліпропілен атактичний АПП (15-17 % мас.), поліпропілен ізотактичний ІПП (3-5 % мас.), мінеральні добавки (2-3 % мас.), наповнювач (15-20 % мас.) [9].

Використовується також спосіб одержання бітумної композиції для виробництва рулонного самоклеючого матеріалу, що застосовується для облаштування покрівель будівель та споруд різного призначення, до складу якої входять дорожній або будівельний бітуми (72-99 % мас.) та пластифікуюча олива (1-28 % мас.) [57].

Але такі бітумні композиції мають недостатню адгезію до твердих поверхонь, а також недостатньо високі пластичність і еластичність в

широкому інтервалі температур. Крім цього для монтажу рулонних матеріалів, одержаних на основі таких бітумних композицій, крім останньої, необхідно застосовувати нагрівання самого матеріалу і поверхні, або використовувати додаткові клеючі матеріали.

Ідея полягала в тому, щоб розробити спосіб одержання якісно нової бітумної композиції з покращеними адгезійними, високотемпературними та низькотемпературними властивостями, що використовується для виробництва рулонних покрівельних або ізоляційних матеріалів холодного нанесення. Це в перспективі забезпечило би можливість монтажу покриттів без застосування додаткового нагрівання, що значно спрощує та здешевлює процедуру монтажу покриттів.

Провівши аналіз джерел літератури і враховуючи особливості клімату в Україні встановлено, що для забезпечення високої ефективності та довговічності рулонного покриття холодного нанесення бітумна композиція, яка є її основою, повинна відповідати таким вимогам:

- висока адгезія до твердих поверхонь – не менше 5 Н/см^2 ;
- висока температура розм'якшення – не менше $70 \text{ }^\circ\text{C}$;
- гнучкість без розтріскування при від'ємних температурах – нижче мінус $25 \text{ }^\circ\text{C}$;
- теплостійкість при температурі $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Бітум, що є основою такої композиції, повинен бути достатньо тугоплавким, теплостійким і еластичним за від'ємних температур. Крім цього він повинен самостійно приклеюватися до поверхні без додаткового нагрівання, що, враховуючи природу цього матеріалу, є абсолютно неможливим.

Вихідним матеріалом для досліджень був взятий нафтовий будівельний бітум марки БНБ 70/30. Вибір саме цієї марки бітуму зумовлений високою температурою розм'якшення, а також загальною доступністю, необхідною для можливої реалізації розроблюваної технології у промислових масштабах.

Для досягнення комплексу потрібних властивостей необхідно здійснювати модифікування цього бітуму різноманітними модифікаторами [49].

4.1. Характеристика бінарних сумішей «бітум : рослинна олія»

Першим етапом розроблення методу одержання бітумних матеріалів холодного нанесення було вивчення характеристики бінарної суміші «бітум : рослинна олія». Рослинну олію було обрано як компонент бітумної композиції, що забезпечить необхідні адгезійні і пластичні властивості.

Процес одержання бінарних сумішей проводили на лабораторній установці змішування, описаній в підрозділі 2.2. Процес змішування проводили за температури 170-190°C впродовж 1 год. Для вивчення отриманих бітумних сумішей визначали основні показники якості, зокрема температуру розм'якшення, дуктильність, пенетрацію, еластичність, гнучкість, теплостійкість, адгезію і водопоглинання згідно методик, описаних в підрозділі 2.3.

Для досліджень використовували різні типи рослинних олій, зокрема соняшникову, ріпакову, реп'яхову, оливкову і лляну. Вміст рослинної олії в суміші з бітумом складав 15 % мас. Характеристика отриманих бінарних сумішей наведена в табл. 4.1.

Встановлено (табл. 4.1), що при додаванні до бітуму усіх типів рослинних олій в кількості 15 % мас. зменшується температура розм'якшення, оскільки бітум розріджується, а дуктильність і пенетрація збільшуються. Адгезія також підвищується, а найкращі показники досягаються при додаванні лляної олії. Гнучкість і теплостійкість одержаних сумішей не задовільняє вимогам, а на водопоглинання додавання рослинної олії впливає незначно. Отже, внаслідок введення в бітум рослинних олій одержується композиція, що має високі адгезійні властивості і здатна самостійно приклеюватися до твердої поверхні без нагрівання. Однак, усі інші властивості не задовільняють вимогам.

Аналізуючи одержані результати, для проведення подальших досліджень було обрано лляну олію (ЛО), оскільки саме для неї досягнуто максимальні показники по адгезії.

Лляна олія – це рослинна олія, яку добувають екстрагуванням з насіння льону. Вона належить до швидковисихаючих олій. Ця здатність обумовлена високим вмістом ненасичених жирних кислот, а саме: альфа-ліноленової (60%), ліноленової (20%), олеїнової (10%) та інших насичених жирних кислот (10%).

Таблиця 4.1

Порівняльна характеристика бінарних сумішей «бітум : рослинна олія»

Показник	Характеристика бінарних сумішей				
	БНБ 70/30 + 15% мас. реп'яхової олії	БНБ 70/30 + 15% мас. ріпакової олії	БНБ 70/30 + 15% мас. соняшни- кової олії	БНБ 70/30 + 15% мас. оливко- вої олії	БНБ 70/30 + 15% мас. лляної олії
Температура розм'якшення, °С	65,0	54,0	57,5	60,0	57,0
Дуктильність при 25 °С, см	5,5	7,5	5,8	5,0	7,0
Пенетрація при 25 °С, 0,1 мм	52,0	60,0	65,0	55,0	93,0
Еластичність, %	37,5	25,0	22,4	32,0	21,0
Гнучкість на брусі при – 25°С	витримує	не витримує	не витримує	не витримує	витри-мує
Теплостійкість при 60 °С	не витримує	не витримує	не витримує	не витримує	не витри-мує
Адгезія, Н/см ²	5,1	5,5	5,3	4,4	12,0
Водопоглинання, %	0,16	0,15	0,10	0,13	0,27

Можливість одержання бітумних матеріалів холодного нанесення спочатку вивчали за допомогою дослідження бінарних сумішей, які були

одержання в результаті змішування двох компонентів: будівельного бітуму БНБ 70/30 і лляної олії при температурах 170-190°C протягом 1 год.

В табл. 4.2 показано, як змінюються основні показники якості при збільшенні вмісту лляної олії у бінарній суміші.

Таблиця 4.2

Характеристика бінарної суміші «бітум : лляна олія»

Показник	Бітум БНБ70/30	Вміст лляної олії, % мас.			
		3	10	15	20
Температура розм'якшення, °С	82,0	80,0	65,0	57,0	52,0
Дуктильність при 25 °С, см	2,0	3,0	4,5	7,0	7,5
Пенетрація при 25 °С, 0,1 мм	17,0	19,0	48,0	93,0	131,0
Еластичність, %	50,0	40,0	23,0	21,0	20,0
Гнучкість на брусі при – 25°С	не витримує	не витримує	не витримує	витримує	витримує
Теплостійкість при 60 °С	витримує	витримує	не витримує	не витримує	не витримує
Адгезія, Н/см ²	–	2,0	5,0	12,0	9,5
Водопоглинання, %	0,06	0,07	0,08	0,27	0,12

Проведені дослідження показали, що із збільшенням вмісту ЛО в бінарні суміші «бітум : лляна олія» температура розм'якшення і еластичність зменшуються, а пенетрація збільшується. Це свідчить про ефект «розм'якшення» бітуму при додаванні до нього лляної олії. Встановлено, що додавання до бітуму ЛО підвищує його адгезію до твердих поверхонь. При цьому спостерігається ефект «липкості» бітумного матеріалу за кімнатних температур, що дозволяє його використання без попереднього прогрівання. При збільшенні вмісту ЛО в бінарній суміші понад 15,0 % мас. адгезія зменшується, що, очевидно, є результатом надмірного розрідження бітумного матеріалу.

Важливим показником бітумних матеріалів холодного нанесення є еластичність при низьких температурах. Встановлено, що при додаванні до будівельного бітуму БНБ 70/30 15 % мас. та більше лляної олії одержаний бітумний матеріал задовільняє вимогам по морозостійкості за методом гнучкості на брусі при температурі мінус 25°C. Теплостійкість бітумного матеріалу навпаки знижується при збільшенні в ньому вмісту ЛО, а при вмісті ЛО 10 % мас. і більше не задовільняє вимогам по теплостійкості.

Водопоглинання бітумного матеріалу при зміні вмісту ЛО до 20 % мас. змінюється незначно і задовольняє вимогам (не більше 1 %) при будь-якому складі бінарної суміші.

В результаті вивчення властивостей бінарної суміші «бітум : лляна олія» встановлено, що спільним для усіх випадків є неможливість одержати бітумний матеріал, який відповідає усім вимогам, на основі лише цих двох компонентів. До вивченої бінарної суміші необхідно додавати компонент, який би збільшував твердість і температуру розм'якшення бітумного матеріалу, одночасно з цим підвищував його еластичність і морозостійкість, а також не погіршував інших показників. Відомо, що саме такого ефекту досягають при введенні в бітум каучуків, зокрема СБС [48,55,56]. Саме тому необхідно було вивчити властивості трикомпонентної суміші, що містить бітум БНБ 70/30, ЛО і каучук СБС у різних співвідношеннях.

4.2. Характеристика трикомпонентних сумішей «бітум : лляна олія : СБС»

Трикомпонентні суміші готували методом змішування бітуму марки БНБ 70/30, лляної олії і СБС марки Kraton D1192ESM у різних співвідношеннях при температурі 170-190 °С. Процес приготування проводили на лабораторній установці, за методикою, описаною в підрозділі 2.2. Для одержаних сумішей визначали температуру розм'якшення, пенетрацію, дуктильність, еластичність, гнучкість, теплостійкість, адгезію і водопоглинання згідно методик, описаних в підрозділі 2.3.. Результати експериментів наведені в табл. 4.3-4.5.

Встановлено, що збільшення вмісту каучуку СБС в трикомпонентній суміші значно збільшує її температуру розм'якшення та еластичність, а також зменшує penetрацію. Тобто, при введенні в суміш каучуку збільшується тугоплавкість та твердість одержаного композиційного матеріалу. Підтвердженням цього є збільшення теплостійкості бітумної композиції внаслідок додавання до неї каучуку СБС. Дуктильність композиції змінюється незначно, враховуючи низьку дуктильність вихідного бітуму БНБ 70/30. Це саме можна сказати і про водопоглинання трикомпонентної бітумної композиції.

Однак, є і негативна сторона додавання каучуку СБС – це зниження адгезії. При збільшенні вмісту каучуку СБС в трикомпонентній бітумній суміші вона значно гірше приклеюється до твердої поверхні та відривається від неї при прикладенні менших зусиль.

Таблиця 4.3

Характеристика трикомпонентної суміші «бітум : лляна олія : СБС»
(вміст ЛО 10 % мас.)

Показник	Бітум БНБ70/30 +10 % ЛО	Вміст СБС, % мас.		
		3	5	10
Температура розм'якшення, °С	65,0	78,0	88,0	98,0
Дуктильність при 25 °С, см	4,5	5,0	6,5	7,5
Пенетрація при 25 °С, 0,1 мм	48,0	31,0	29,0	28,0
Еластичність, %	23,0	60,0	71,0	80,0
Гнучкість на брусі при – 25°С	не витримує	не витримує	не витримує	не витримує
Теплостійкість при 60 °С	не витримує	витримує	витримує	витримує
Адгезія Н/см ²	5,0	4,8	2,4	2,2
Водопоглинання, не більше 1%	0,08	0,12	0,12	0,13

Таблиця 4.4

Характеристика трикомпонентної суміші «бітум : ляна олія : СБС»
(вміст ЛО 15 % мас.)

Показник	Бітум БНБ70/30 +15% ЛО	Вміст СБС %		
		3	5	10
Температура розм'якшення, °С	57,0	72,0	84,0	96,0
Дуктильність при 25 °С, см	7,0	5,5	6,0	8,0
Пенетрація при 25 °С, 0,1 мм	93,0	43,0	39,0	34,0
Еластичність, %	21,0	55,0	83,0	87,0
Гнучкість на брусі при – 25°С	витримує	витримує	витримує	не витримує
Теплостійкість при 60 °С	не витримує	не витримує	витримує	витримує
Адгезія Н/см ²	12,0	8,0	7,0	3,5
Водопоглинання, не більше 1%	0,27	0,10	0,10	0,10

Таблиця 4.5

Характеристика трикомпонентної суміші «бітум : ляна олія : СБС»
(вміст ЛО 20 % мас.)

Показник	Бітум БНБ70/30 +20% ЛО	Вміст СБС %		
		3	5	10
Температура розм'якшення, °С	52,0	68,0	76,0	92,5
Дуктильність при 25 °С, см	7,5	6,0	7,0	10,5
Пенетрація при 25 °С, 0,1 мм	131,0	62,0	58,0	37,0
Еластичність, %	20,0	58,0	85,0	87,0
Гнучкість на брусі при – 25°С	витримує	витримує	витримує	витримує
Теплостійкість при 60 °С	не витримує	не витримує	витримує	витримує
Адгезія Н/см ²	9,5	7,0	4,4	4,0
Водопоглинання, не більше 1%	0,12	0,12	0,13	0,15

Отже, для встановлення оптимального складу трикомпонентної суміші «бітум : лляна олія : СБС», яка буде використана для виробництва покрівельних матеріалів холодного нанесення, необхідно провести оптимізацію методом побудови графічних залежностей кожного показника композиції від її складу.

На основі результатів проведених досліджень побудували трикутні діаграми залежності основних показників трикомпонентної суміші від її складу (рис. 4.1-4.7) [131].

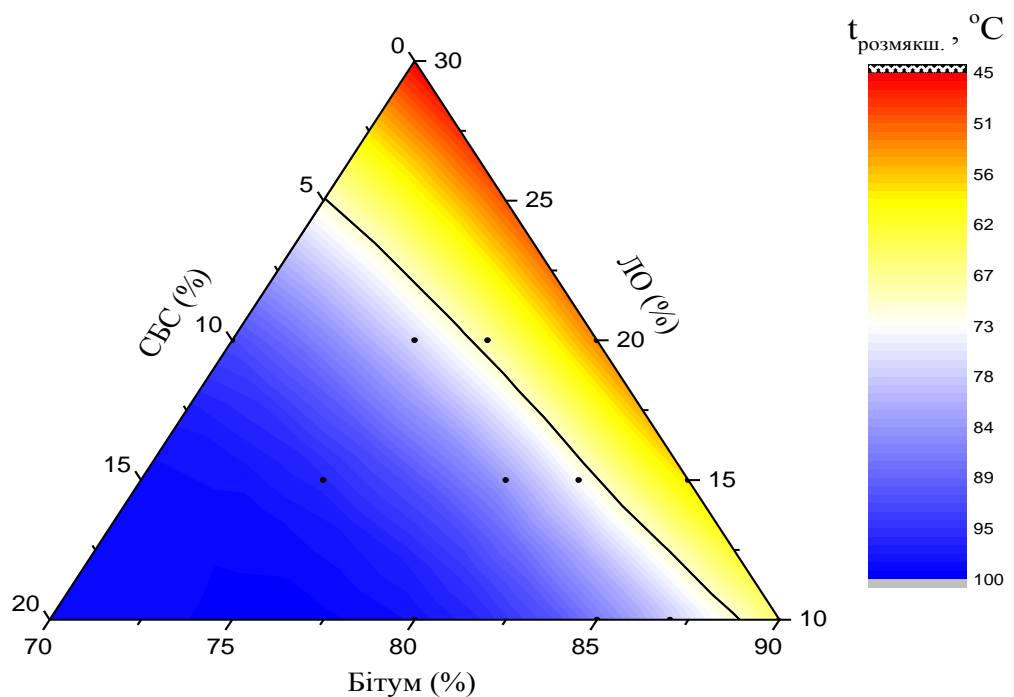


Рис. 4.1. Вплив складу трикомпонентної суміші «бітум : ЛО : СБС» на її температуру розм'якшення

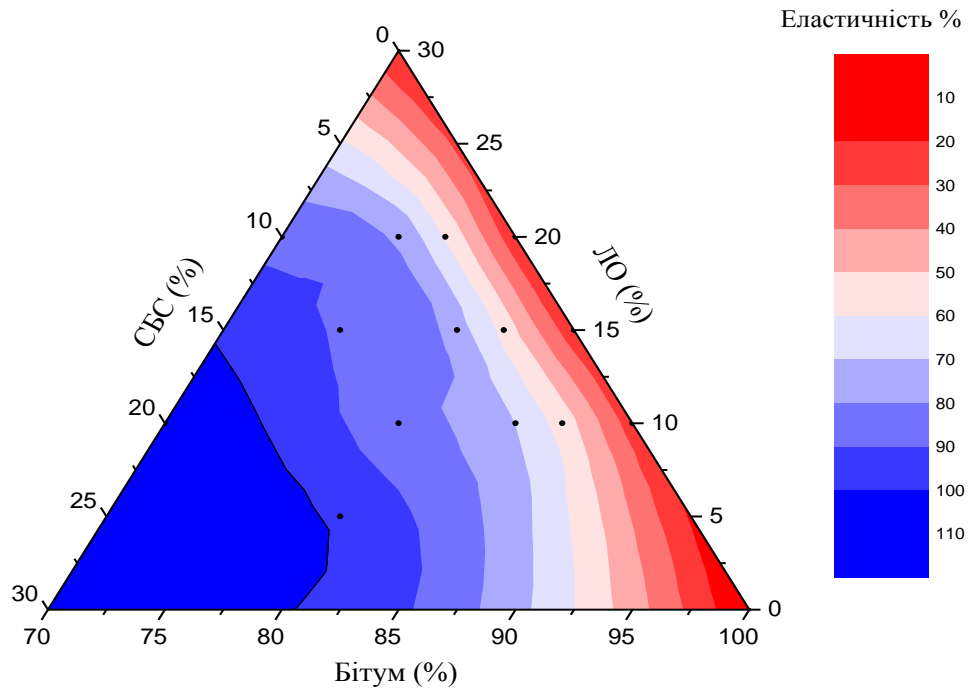


Рис. 4.2. Вплив складу трикомпонентної суміші «бітум : ЛО : СБС» на її еластичність

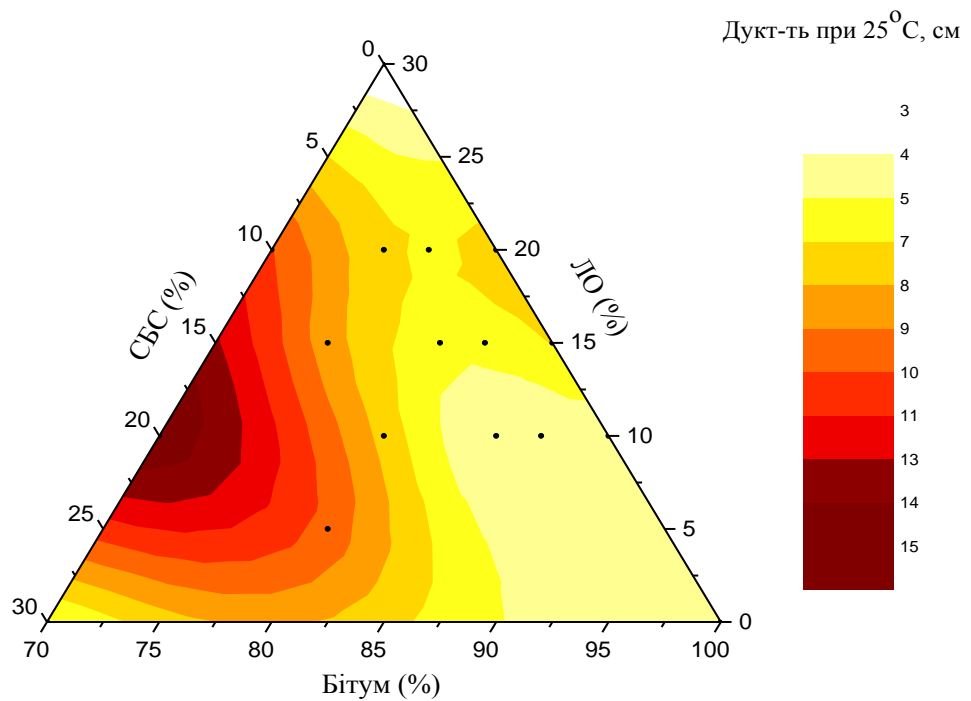


Рис. 4.3. Вплив складу трикомпонентної суміші «бітум : ЛО : СБС» на її дуктильність

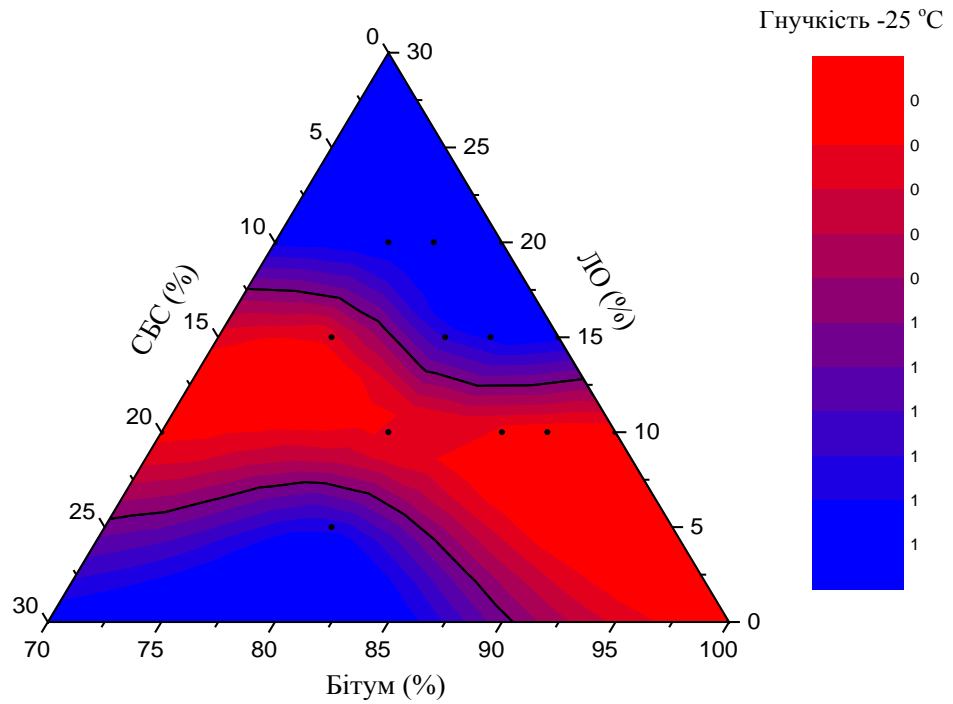


Рис. 4.4. Вплив складу трикомпонентної суміші «бітум : ЛО : СБС» на її гнучкість при температурі мінус 25°C

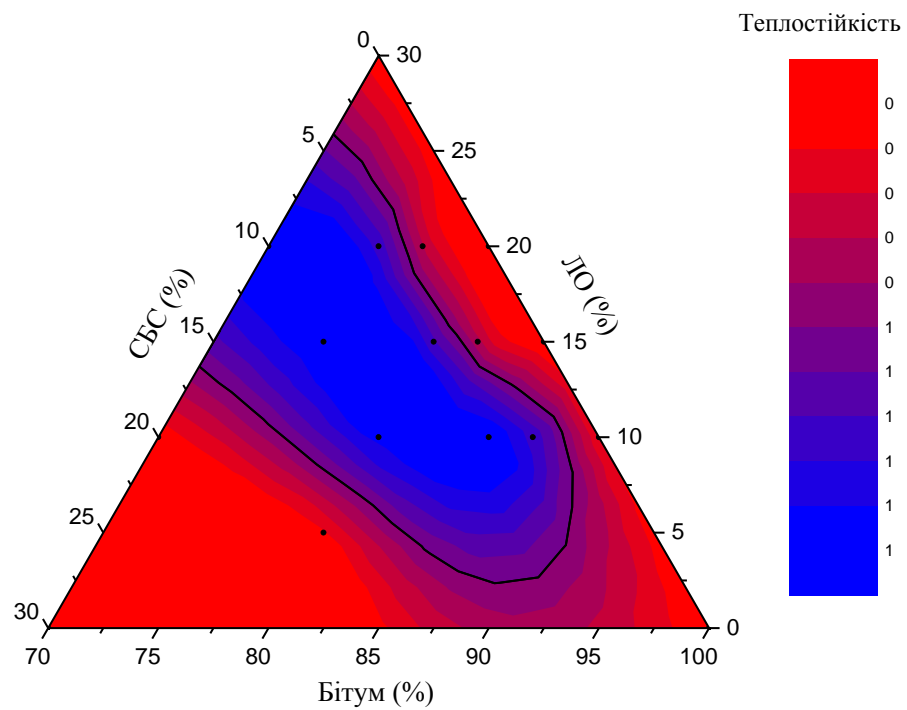


Рис. 4.5. Вплив складу трикомпонентної суміші «бітум : ЛО : СБС» на її теплостійкість при температурі 60°C

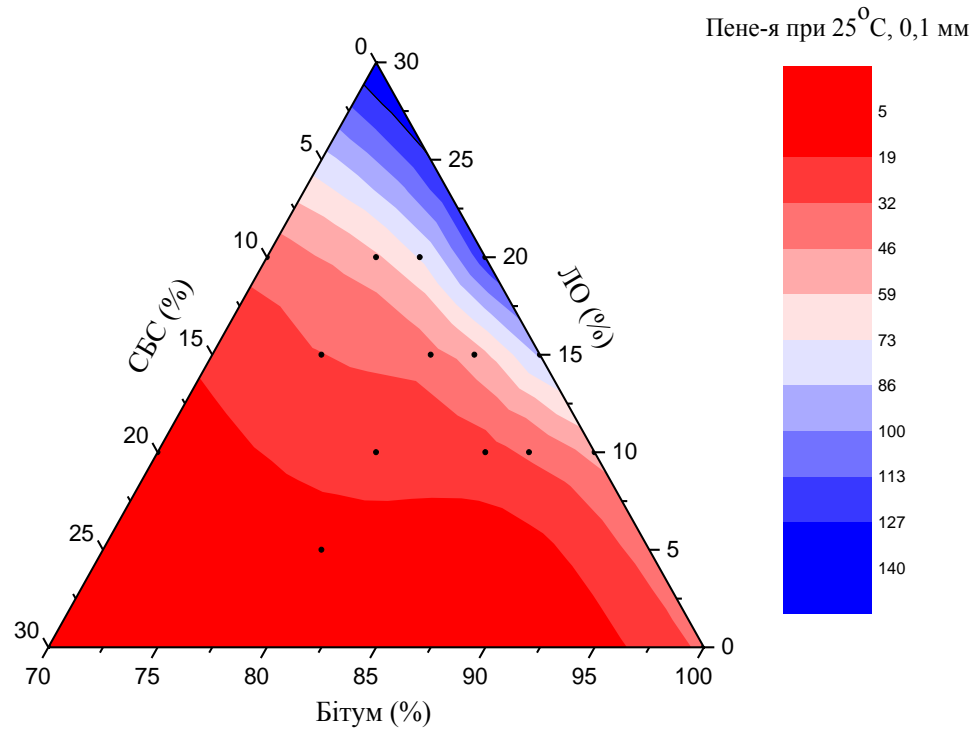


Рис. 4.6. Вплив складу трикомпонентної суміші «бітум : ЛЮ : СБС» на її пенетрацію

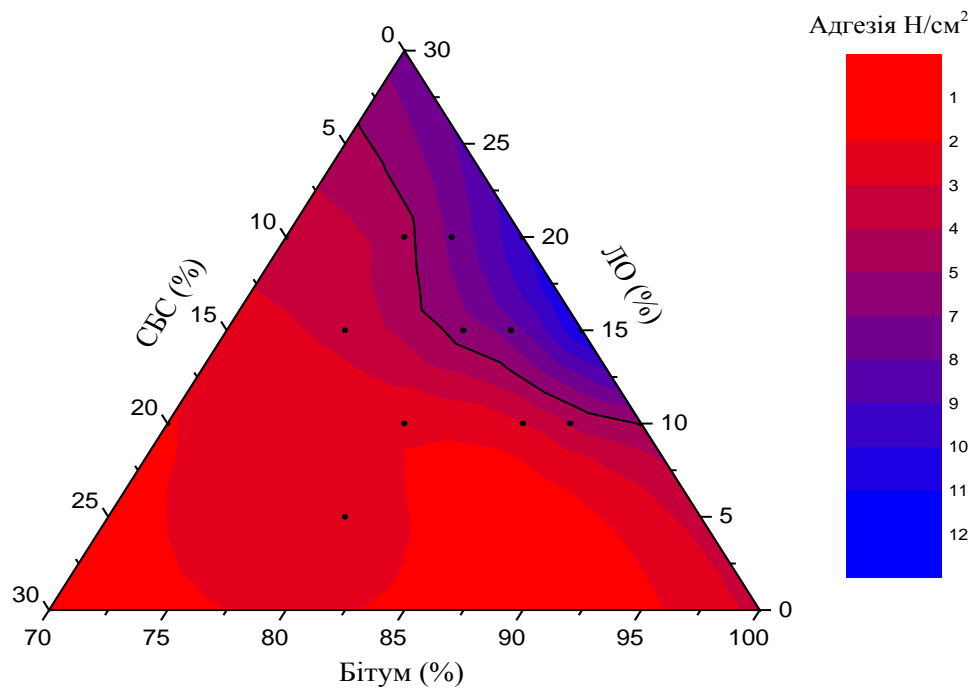


Рис. 4.7. Вплив складу трикомпонентної суміші «бітум : ЛЮ : СБС» на її адгезію

Вивчення залежності температури розм'якшення трикомпонентної суміші від її складу (табл. 4.3-4.5, рис. 4.1) продемонструвало взаємний вплив компонентів. Встановлено, що із збільшенням вмісту СБС і зменшенням вмісту лляної олії в суміші температура розм'якшення підвищується. Встановлено також, що збільшення вмісту лляної олії та зменшення кількості СБС в суміші веде до збільшення її пенетрації.

Дуктильність трикомпонентної суміші збільшується при збільшенні вмісту ЛО. Максимальна дуктильність досягається при 10 % вмісті СБС і при вмісті лляної олії 20% мас. (рис. 4.3).

Максимальна еластичність досягається при найбільшому вмісті СБС і мінімальні кількості лляної олії. При збільшенні вмісту ЛО в суміші її еластичність зменшується (рис. 4.2).

Дослідженнями встановлено що гнучкість при -25°C витримується при вмісті лляної олії в суміші понад 15 % мас. і кількості СБС до 10 % мас (рис.5.4). При недотриманні цих вимог бітумний матеріал стає крихким, що не задовольняє вимогам (рис. 4.4).

Вплив складу трикомпонентної суміші на її теплостійкість зображений на рис. 4.5. Встановлено, що теплостійкість витримується при вмісті СБС в трикомпонентні суміші від 7,5 % мас. до 12,5 % мас. та вмісті лляної олії від 12,5 % мас. до 30,0 % мас..

Дослідженнями встановлено, що значення адгезії проходить через максимум при вмісті лляної олії в суміш 15 % мас. При додаванні СБС адгезія зменшується (рис. 4.7).

Розроблені діаграми властивостей трикомпонентних сумішей справедливі лише для досліджуваного будівельного бітуму БНБ 70/30 як основи для одержання бітумного матеріалу холодного нанесення. З їх допомогою можна простежити, як саме потрібно змінювати склад суміші для одержання бітумного матеріалу з певними властивостями. Аналізуючи отримані результати, за допомогою спільного накладання цих діаграм встановлено область оптимального складу суміші, яка забезпечує досягнення

потрібних нормативних показників якості бітумного матеріалу холодного нанесення (рис. 4.8).

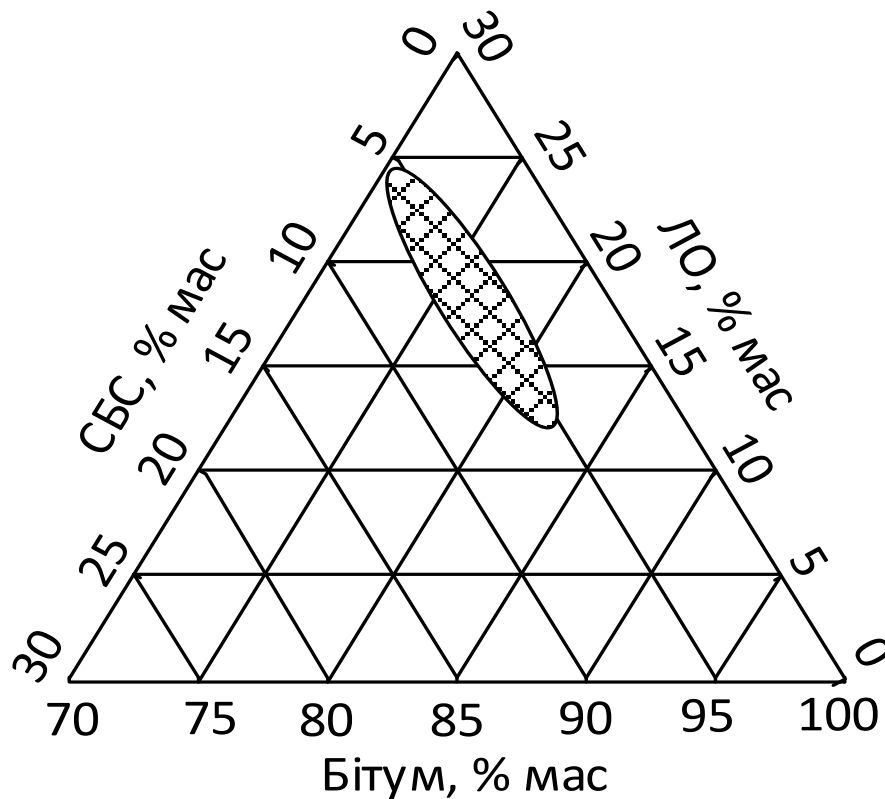


Рис. 4.8. Оптиміальний склад трикомпонентної суміші «бітум : ЛО : СБС» при використанні її як бітумного матеріалу холодного нанесення

Аналізуючи отриману діаграму (рис 4.8) було визначено оптиміальний склад трикомпонентної бітумної композиції, яка відповідає всім вимогам, що ставляться до покрівельних бітумів холодного нанесення. Встановлено, що вміст бітуму БНБ 70/30 в такій композиції повинен становити 70,5-83,5 % мас., вміст лляної олії – 12,5-23,0 % мас., вміст СБС – 4,0-6,5 % мас.

Виходячи з отриманих результатів було одержано бітумну композицію для матеріалів холодного нанесення, що складається з 77,5 % мас. бітуму марки БНБ 70/30, 17,0 % мас. лляної олії і 5,5 % мас. каучуку СБС. Характеристика такої композиції наведена в табл. 4.6.

Характеристика бітумної композиції для покрівельного матеріалу холодного нанесення

Показник	Значення показника	Вимоги до бітумного матеріалу
Температура розм'якшення, °С	80,0	не менше 70
Дуктильність при 25 °С см	4,0	–
Пенетрація при 25 °С, 0,1 мм	48,0	–
Еластичність, %	25,0	–
Гнучкість на брусі при -25 °С	витримує	витримує
Теплостійкість при 60 °С	витримує	витримує
Адгезія, Н/см ²	5,6	не менше 5,0
Водопоглинання, не більше 1%	0,1	–

Розроблена бітумна композиція для покрівельного матеріалу холодного нанесення відповідає усім вимогам, а за температурою розм'якшення переважає існуючі аналоги [57].

Отже, використання для одержання трикомпонентної бітумної композиції каучука СБС Kraton D1192ESM позитивно впливає на основні властивості останньої, але вартість бітумного матеріалу при цьому різко зростає, оскільки каучук СБС є досить дорогим. Тому виникла ідея для отримання покрівельних бітумних матеріалів холодного нанесення замість СБС використовувати гумову крихту, яку одержують подрібненням відпрацьованих автомобільних шин, вартість яких є набагато менша від вартості СБС. Використовуючи гумову крихту в бітумному виробництві ми одночасно вирішуємо ще одну екологічну проблему – це утилізація старих автомобільних шин, яких на даний час є дуже багато і з кожним роком кількість їх зростає, що в свою чергу створює небезпеку для навколишнього середовища [81].

4.3. Характеристика трикомпонентних сумішей «бітум : ляна олія : ГК»

Трикомпонентні суміші «бітум : ЛО : ГК» готували методом змішування бітуму марки БНБ 70/30, ляної олії і гумової крихти у різних співвідношеннях при температурі 220°C впродовж 2 год. Процес проводили на лабораторній установці за методикою, описаною в підрозділі 2.2. Для одержаних сумішей визначали температуру розм'якшення, пенетрацію, дуктильність, еластичність, гнучкість, теплостійкість, адгезію і водопоглинання згідно методик, описаних в підрозділі 2.3. Результати експериментів наведені в табл. 4.7-4.9.

Таблиця 4.7

Характеристика трикомпонентної суміші «бітум : ляна олія : ГК»
(вміст ЛО 10 % мас.)

Показник	Бітум БНБ70/30 +10% ЛО	Вміст ГК (фр. 2мм) %		
		5	10	15
Температура розм'якшення, °С	65,0	72,0	83,0	90,0
Дуктильність при 25 °С, см	4,5	3,5	3,5	3,0
Пенетрація при 25 °С, 0,1 мм	48,0	29,0	25,0	22,0
Еластичність, %	23,0	57,0	71,0	81,0
Гнучкість на брусі при – 25°C	не витримує	не витримує	не витримує	не витримує
Теплостійкість	не витримує	витримує	витримує	витримує
Адгезія Н/см ²	5,0	4,0	2,2	1,5
Водопоглинання, не більше 1%	0,08	0,11	0,12	0,12

Таблиця 4.8

Характеристика трикомпонентної суміші «бітум : ляна олія : ГК»
(вміст ЛО 15 % мас.)

Показник	Бітум БНБ70/30 +15% ЛО	Вміст ГК (фр. 2мм) %		
		5	10	15
Температура розм'якшення, °С	57,0	66,0	79,0	87,0
Дуктильність при 25 °С, см	7,0	3,0	3,0	3,5
Пенетрація при 25 °С, 0,1 мм	93,0	33,0	31,0	26,0
Еластичність, %	21,0	50,0	59,0	70,0
Гнучкість на брусі при – 25°С	витримує	витримує	витримує	не витримує
Теплостійкість	не витримує	не витримує	витримує	витримує
Адгезія Н/см ²	12,0	7,4	6,9	4,5
Водопоглинання, не більше 1%	0,27	0,15	0,12	0,12

Таблиця 4.9

Характеристика трикомпонентної суміші «бітум : ляна олія : ГК»
(вміст ЛО 20 % мас.)

Показник	Бітум БНБ70/30 +20% ЛО	Вміст ГК (фр. 2мм) %		
		5	10	15
Температура розм'якшення, °С	52,0	62,0	74,0	83,0
Дуктильність при 25 °С, см	7,5	2,5	3,0	3,5
Пенетрація при 25 °С, 0,1 мм	131,0	38,0	35,0	31,0
Еластичність, %	20,0	40,0	48,0	57,0
Гнучкість на брусі при – 25°С	витримує	витримує	витримує	не витримує
Теплостійкість	не витримує	не витримує	витримує	витримує
Адгезія Н/см ²	9,5	6,6	5,3	4,4
Водопоглинання, не більше 1%	0,12	0,12	0,13	0,15

Встановлено, що збільшення вмісту ГК впливає на властивості трикомпонентної бітумної суміші аналогічно, як і каучук СБС. При цьому, зокрема, підвищується її температура розм'якшення, еластичність, покращується теплостійкість, а також зменшується penetрація та погіршується адгезія до твердих поверхонь.

Як і у випадку з каучуком типу СБС, для встановлення оптимального складу трикомпонентної суміші «бітум : ЛО : ГК», необхідно провести оптимізацію методом побудови графічних залежностей кожного показника композиції від її складу.

На основі одержаних результатів проведених досліджень побудували трикутні діаграми залежності основних показників трикомпонентної суміші від їх складу (рис. 4.9-4.15).

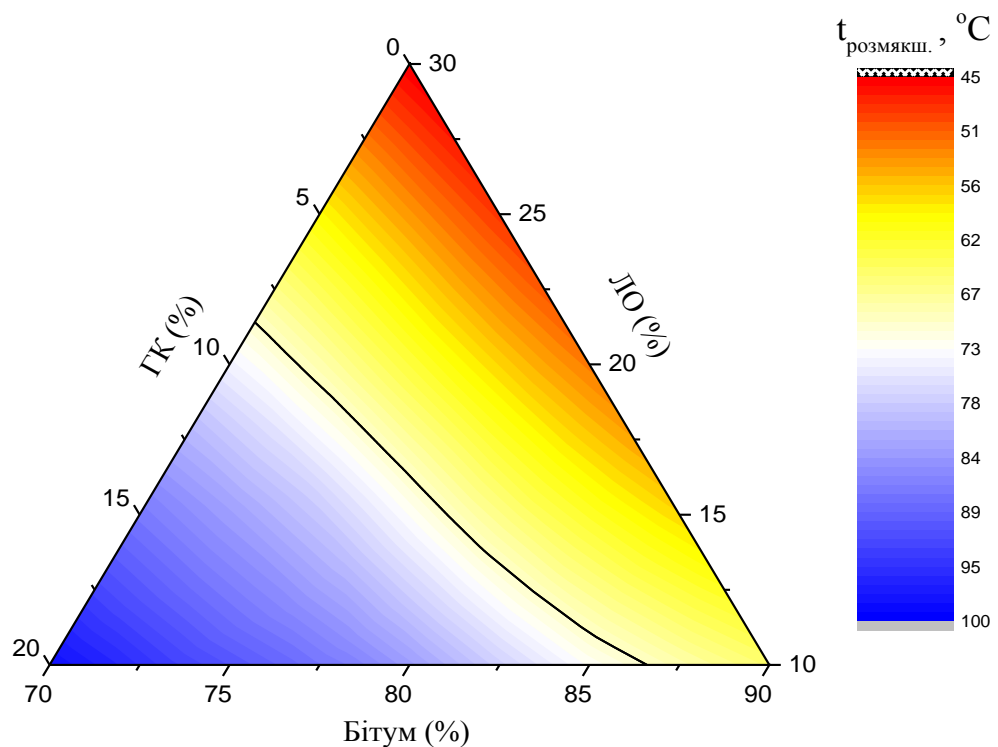


Рис. 4.9. Вплив складу трикомпонентної суміші «бітум : ЛО : ГК» на її температуру розм'якшення

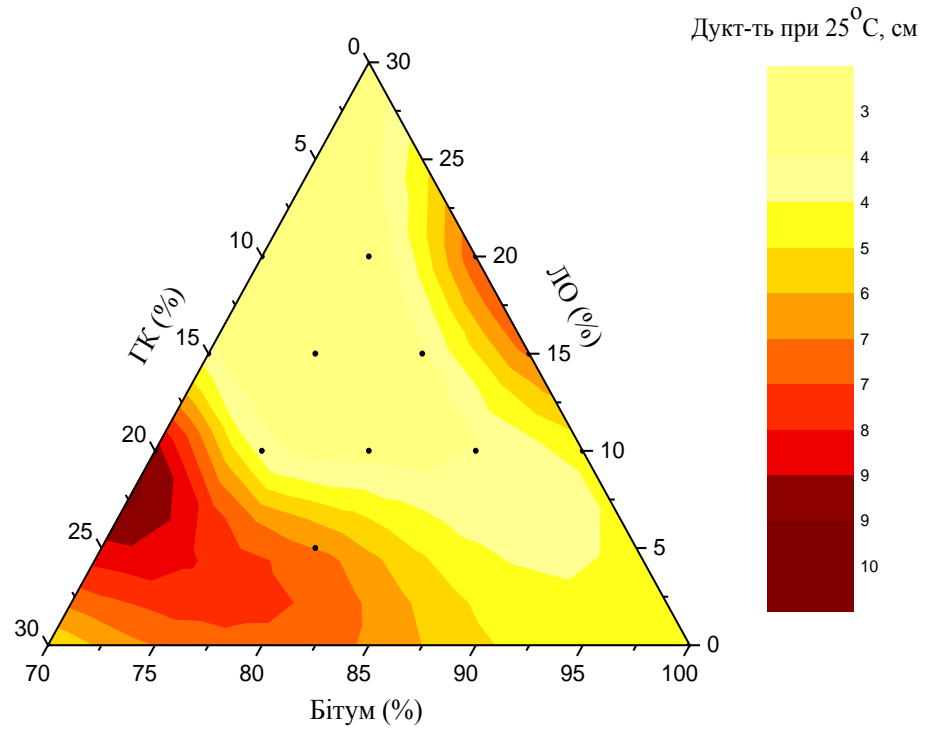


Рис. 4.10. Вплив складу трикомпонентної суміші «бітум : ЛО : ГК» на її дуктильність

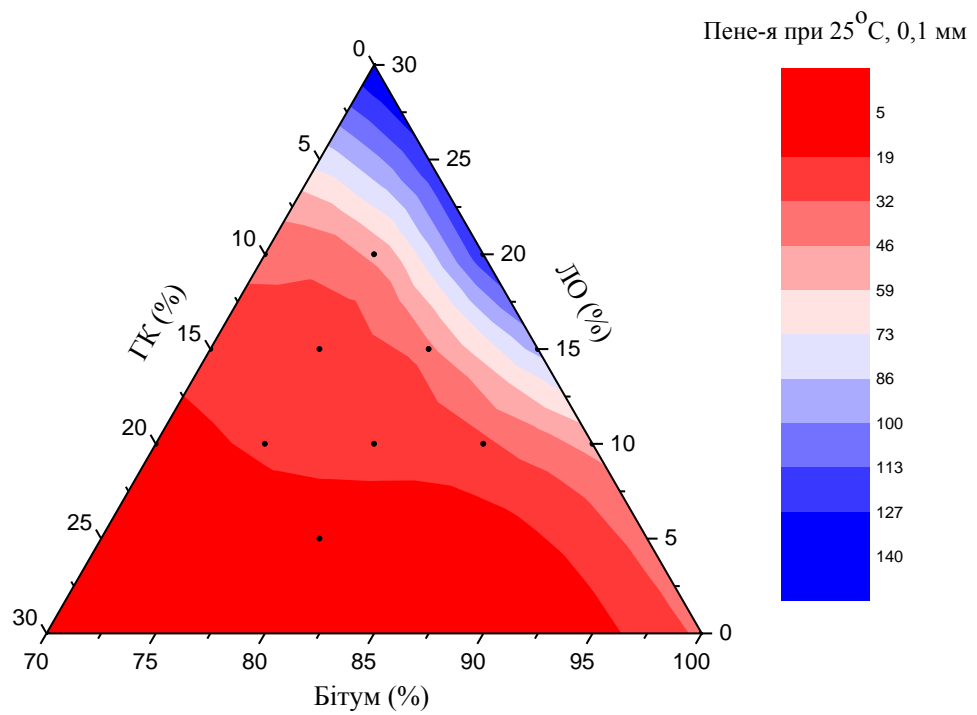


Рис. 4.11. Вплив складу трикомпонентної суміші «бітум : ЛО : ГК» на її пенетрацію

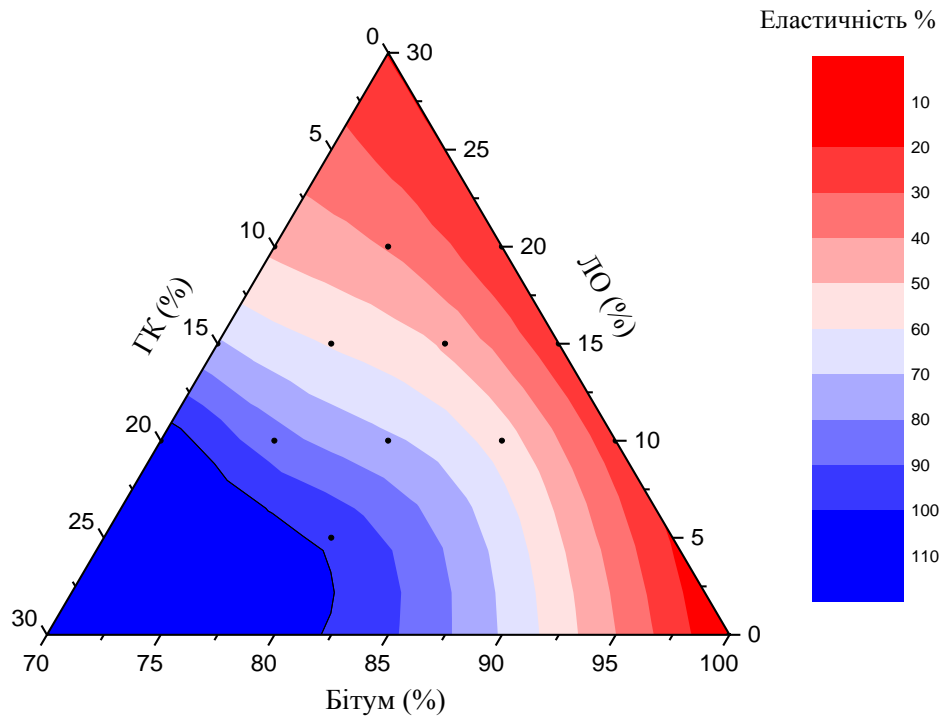


Рис. 4.12. Вплив складу трикомпонентної суміші «бітум : ЛО : ГК»
на її еластичність

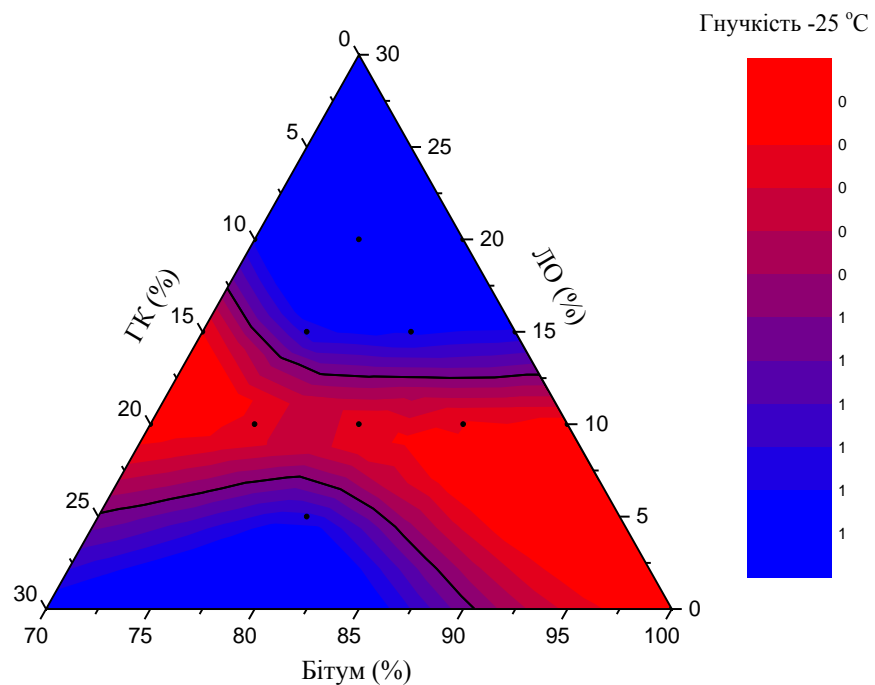


Рис. 4.13. Вплив складу трикомпонентної суміші «бітум : ЛО : ГК»
на її гнучкість при температурі мінус 25°C

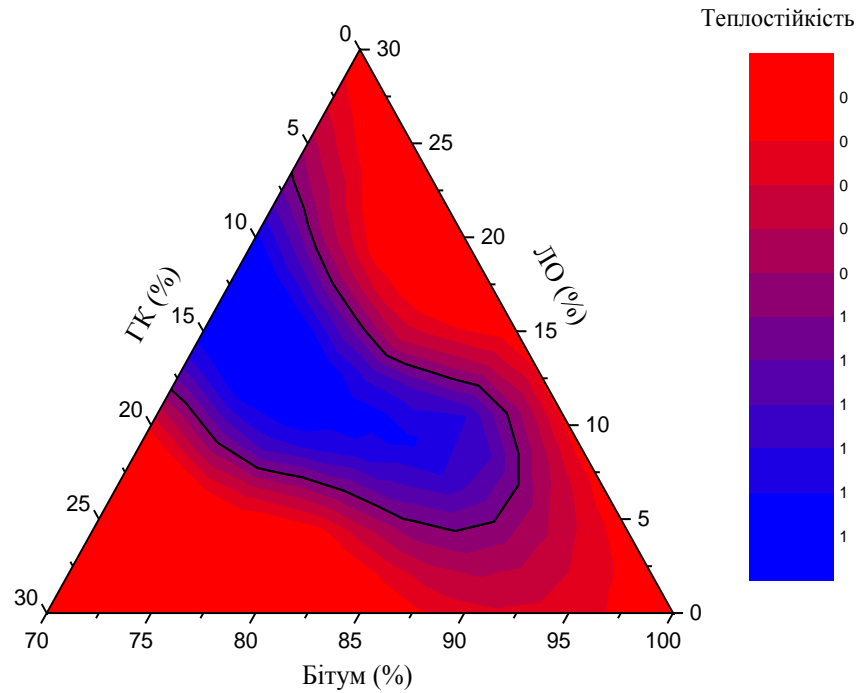


Рис. 4.14. Вплив складу трикомпонентної суміші «бітум : ЛО : ГК» на її термостійкість при температурі 60°C

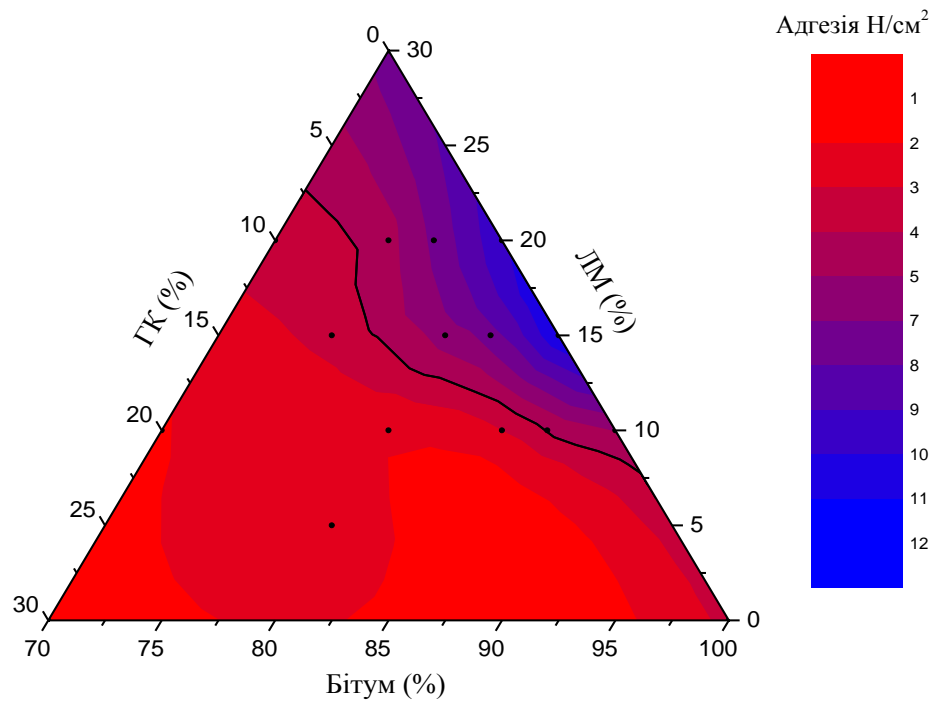


Рис. 4.15. Вплив складу трикомпонентної суміші «бітум : ЛО : ГК» на її адгезію

Вивчення залежності температури розм'якшення трикомпонентної суміші від її складу продемонструвало взаємний вплив компонентів. Встановлено, що із збільшенням вмісту ГК і зменшенням вмісту лляної олії в суміші температура розм'якшення підвищується (рис. 4.9). Встановлено також, що зменшення вмісту лляної олії та збільшення кількості ГК в суміші веде до зниження її пенетрації (рис. 4.11).

Дуктильність трикомпонентної суміші збільшується при збільшенні вмісту ЛО. При додаванні 5 % мас. ГК дуктильність зменшується приблизно в два рази і при подальшому додаванні ГК практично не змінюється (рис. 4.10).

Максимальна еластичність досягається при найбільшому вмісті ГК і мінімальні кількості лляної олії. При збільшенні вмісту ЛО в суміші її еластичність зменшується (рис. 4.12).

Дослідженнями встановлено що гнучкість при -25°C витримується при вмісті лляної олії в суміші понад 15 % мас. і кількості ГК до 12,5 % мас. (рис. 4.13). При недотриманні цих вимог бітумний матеріал стає крихким, що не задовольняє вимогам.

Вплив складу трикомпонентної суміші на її теплостійкість зображений на рис. 4.14. Встановлено, що теплостійкість витримується при збільшенні вмісту ГК в трикомпонентні суміші та при меншому вмісті лляної олії.

Встановлено також, що адгезія зменшується при додаванні ГК у всіх випадках (рис. 4.15).

Аналізуючи отримані результати, за допомогою спільного накладання цих діаграм встановлено область оптимального складу суміші, яка забезпечує досягнення потрібних нормативних показників якості бітумного матеріалу холодного нанесення (рис. 4.16).

Аналізуючи отриману діаграму (рис. 4.16) було визначено оптимальний склад трикомпонентної бітумної композиції, яка відповідає всім вимогам, що ставляться до покрівельних бітумів холодного нанесення. Встановлено, що вміст бітуму БНБ 70/30 в такій композиції повинен становити 65,0-78,5 % мас., вміст лляної олії – 12,5-22,5 % мас., вміст ГК – 9,0-12,5 % мас.

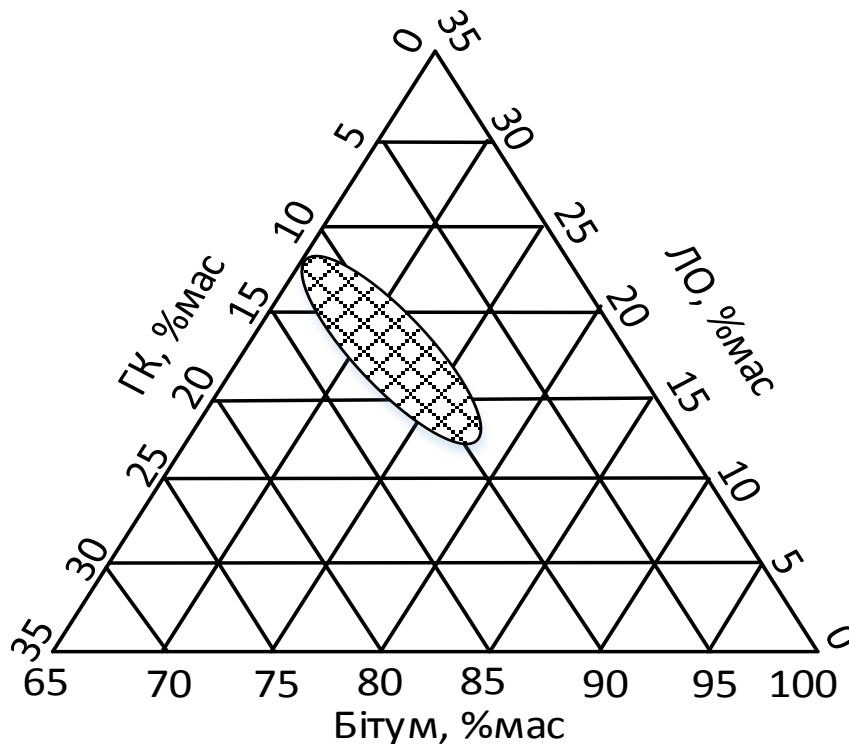


Рис. 4.16. Оптимальний склад трикомпонентної суміші «бітум : ЛО : ГК» при використанні її як бітумного матеріалу холодного нанесення

Виходячи з отриманих результатів було одержано бітумну композицію для матеріалів холодного нанесення, що складається з 72,5 % мас. бітуму марки БНБ 70/30, 17,5 % мас. лляної олії і 10,0 % мас. ГК. Характеристика такої композиції наведена в табл. 4.10.

На основі результатів вивчення залежності властивостей трикомпонентних систем одержано новий тип бітумної композиції для покрівельних матеріалів холодного нанесення. Розроблена бітумна композиція для покрівельного матеріалу холодного нанесення з використанням гумової крихти також відповідає встановленим нами вимогам. Завдяки підвищеній температурі розм'якшення розроблені покрівельні матеріали володіють підвищеною стійкістю в жарких кліматичних умовах.

Характеристика бітумної композиції
для покрівельного матеріалу холодного нанесення

Показник	Значення показника	Вимоги до бітумного матеріалу
Температура розм'якшення, °С	76,0	не менше 70
Дуктильність при 25 °С см	3,2	–
Пенетрація при 25 °С, 0,1 мм	33,0	–
Еластичність, %	53,0	–
Гнучкість на брусі при -25 °С	витримує	витримує
Теплостійкість при 60 °С	витримує	витримує
Адгезія, Н/см ²	5,6	не менше 5,0
Водопоглинання, %	0,15	–

4.4. Висновки до розділу

У результаті робіт, описаних в даному розділі:

- розроблено метод одержання бітумної композиції, яка може використовуватися у виробництві рулонних покрівельних матеріалів холодного нанесення;
- встановлено, що до складу такої бітумної композиції повинні входити три складники: тугоплавкий бітум, як основа; рослинна олія як компонент, що забезпечує здатність композиції приклеюватися до твердої поверхні без нагрівання і надає необхідні адгезійні властивості; каучук або гумова крихта, які забезпечують необхідні еластичність і пластичність бітумної композиції;
- встановлено, що найкращими властивостями серед рослинних олій для одержання бітумних композицій холодного нанесення володіє лляна олія;

- в результаті вивчення залежності між складом трикомпонентної суміші «бітум : лляна олія : каучук СБС» та її властивостями визначений її оптимальний склад. Встановлено, що для одержання бітумних матеріалів спеціального призначення, які в подальшому будуть використовуватися у виробництві покрівельних матеріалів холодного нанесення, необхідно змішати 70,5-83,5 % мас. бітуму БНБ 70/30, 12,5-23,0 % мас. лляної олії та 4,0-6,5 % мас. каучуку СБС. Процес змішування необхідно проводити за температури не менше, ніж 170°C впродовж 1 год.;
- внаслідок дослідження властивостей трикомпонентної суміші «бітум : лляна олія : гумова крихта», яка в подальшому буде використовуватися у виробництві покрівельних матеріалів холодного нанесення, визначений її оптимальний склад. Встановлено, що співвідношення компонентів повинне бути таким: бітум БНБ 70/30 – 65,0-78,5 % мас., лляна олія – 12,5-22,5 % мас., гумова крихта – 9,0-12,5 % мас.
- в результаті проведених науково-дослідних робіт одержано бітумну композицію, яка відповідає усім вимогам, що ставляться до бітумних матеріалів холодного нанесення, а температура розм'якшення якої досягає 80°C і є значно кращою за існуючі аналоги.

Матеріали, що увійшли в цей розділ, опубліковані в статтях у фахових наукових виданнях [132] та апробовані на наукових конференціях різних рівнів [133,134].

На бітумну композицію, що складається з бітуму БНБ 70/30, лляної олії та гумової крихти отримано охоронний документ – Патент України на корисну модель [135].

За результатами цього розділу була виконана конкурсна робота, яка була представлена на II Всеукраїнському конкурсі «Молодь і прогрес у раціональному природокористуванні» у номінації «Хімотологія, альтернативні та перспективні моторні палива». Цю роботу було відзначено дипломом третього ступеня (додаток В).

РОЗДІЛ 5

ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ПРОЦЕСУ МОДИФІКУВАННЯ БІТУМІВ КАУЧУКАМИ ТА ГУМОВОЮ КРИХТОЮ

Розроблення основ технології передбачає обґрунтування та створення принципової технологічної схеми установки, а також складання технологічних рекомендацій щодо процесу одержання товарного продукту. Такі рекомендації повинні ґрунтуватися на результатах проведених експериментальних досліджень. До їхнього складу повинні входити технологічна карта процесу, матеріальний баланс, розрахунок собівартості товарної продукції тощо.

5.1. Обґрунтування вибору та опис принципової технологічної схеми установки одержання модифікованих бітумів та бітумних композицій

Процес модифікування бітумів, отриманих з залишків переробки парафіністих нафт, каучуками або гумовою крихтою передбачає змішування бітуму з відповідним модифікатором при певних умовах (див. розділ 3). На такому ж принципі побудований процес одержання бітумних матеріалів спеціального призначення (див. розділ 4). Тому технологічна установка одержання модифікованих бітумів та бітумних композицій повинна бути універсальною і мати змогу працювати в різних режимах, зокрема:

- Режим 1. Модифікування бітумів каучуками.
- Режим 2. Модифікування бітумів гумовою крихтою.
- Режим 3. Одержання бітумних композицій для виробництва рулонних покрівельних матеріалів холодного нанесення.

Можливі також інші варіанти модифікування, які не розглядалися в цій дисертаційній роботі, але є перспективними. Наприклад, використання для модифікування бітумів гумової крихти разом з важкою смолою піролізу, виробництво гумово-бітумних мастик різного призначення тощо. Усі ці

аспекти необхідно врахувати при розробленні принципової технологічної схеми установки.

Основним апаратом установки є реактор – пустотілий апарат з перемішуючим пристроєм та нагрівальною оболонкою. Перемішуючий пристрій доцільно використовувати рамного або якірного типу [136]. В залежності від продуктивності установки може бути передбачено декілька паралельно працюючих реакторів. Також в паралельно працюючих реакторах може одночасно проводитись робота в різних режимах з одночасним отриманням різних типів модифікованих бітумних матеріалів.

Для забезпечення своєчасної подачі сировини та модифікаторів на установці повинні бути передбачені:

- сировинна ємність (або декілька ємностей) для вихідного бітуму (або декількох різних бітумів). Ця ємність (ємності) повинні бути обладнані системою нагріву (нагрівною оболонкою) для підтримання необхідної температури, при якій вихідний бітум буде перебувати в рідкому стані;
- ємність для модифікатора, або компонента бітумних композицій, що перебуває в твердому стані (гумова крихта або деякі типи каучуків). Ця ємність повинна бути вертикальною і мати нижнє конічне днище для забезпечення нормального виведення твердого сипучого модифікатора знизу ємності;
- дві ємності для модифікаторів або компонентів бітумних композицій, що перебувають в рідкому стані (деякі види каучуків, лляна олія тощо). Це можуть бути як вертикальні, так і горизонтальні ємності.

Для контролю кількості компонентів, що подаються в реактор для змішування, необхідно передбачити спеціальні пристрої: для бітуму – витратомір, а для модифікаторів – дозатори.

Для зберігання готової продукції необхідно передбачити ємність (або декілька ємностей), обладнану системою нагріву (нагрівною оболонкою) для підтримання необхідної температури, при якій модифікований бітум або бітумна композиція будуть перебувати в рідкому стані.

Для можливості охолодження модифікованого бітуму після виведення його з реактора доцільно передбачити холодильник. Оптимальним варіантом є апарат повітряного охолодження спеціальної конструкції. Водяний холодильник використовувати недоцільно, оскільки для цього потрібно мати усю систему оборотного водопостачання.

Підведення тепла в нагрівні оболонки реактора та бітумних ємностей доцільно здійснювати за допомогою циркулюючого теплоносія. Для цього необхідно передбачити трубчасту піч та циркуляційний насос. Регулювання температури в реакторах та ємності буде здійснюватися завдяки зміні витрати гарячого теплоносія в нагрівну оболонку.

Принципова технологічна схема, розроблена на основі цього обґрунтування, наведена на рис. 5.1.

Опис технологічної схеми.

Вихідний бітум з ємності Є-1 насосом Н-1 подається в реактор Р-1. Кількість бітуму контролюється за допомогою витратоміра ВМ-1. В реакторі Р-1 бітум нагрівається до робочої температури процесу завдяки механічному перемішуванню і подачі теплоносія в нагрівну оболонку реактора. Після досягнення необхідної температури в реактор Р-1 подають модифікатори (або компоненти бітумної композиції).

Твердий сипучий модифікатор (компонент бітумної композиції) подається в реактор Р-1 з ємності Є-2 самоплином (завдяки різниці рівнів). Кількість модифікатора регулюється за допомогою дозатора Д-1.

Рідкий модифікатор (компонент бітумної композиції) №1 подається в реактор Р-1 з ємності Є-3 самоплином (завдяки різниці рівнів). Кількість модифікатора регулюється за допомогою дозатора Д-2.

Рідкий модифікатор (компонент бітумної композиції) №2 подається в реактор Р-1 з ємності Є-4 самоплином (завдяки різниці рівнів). Кількість модифікатора регулюється за допомогою дозатора Д-3.

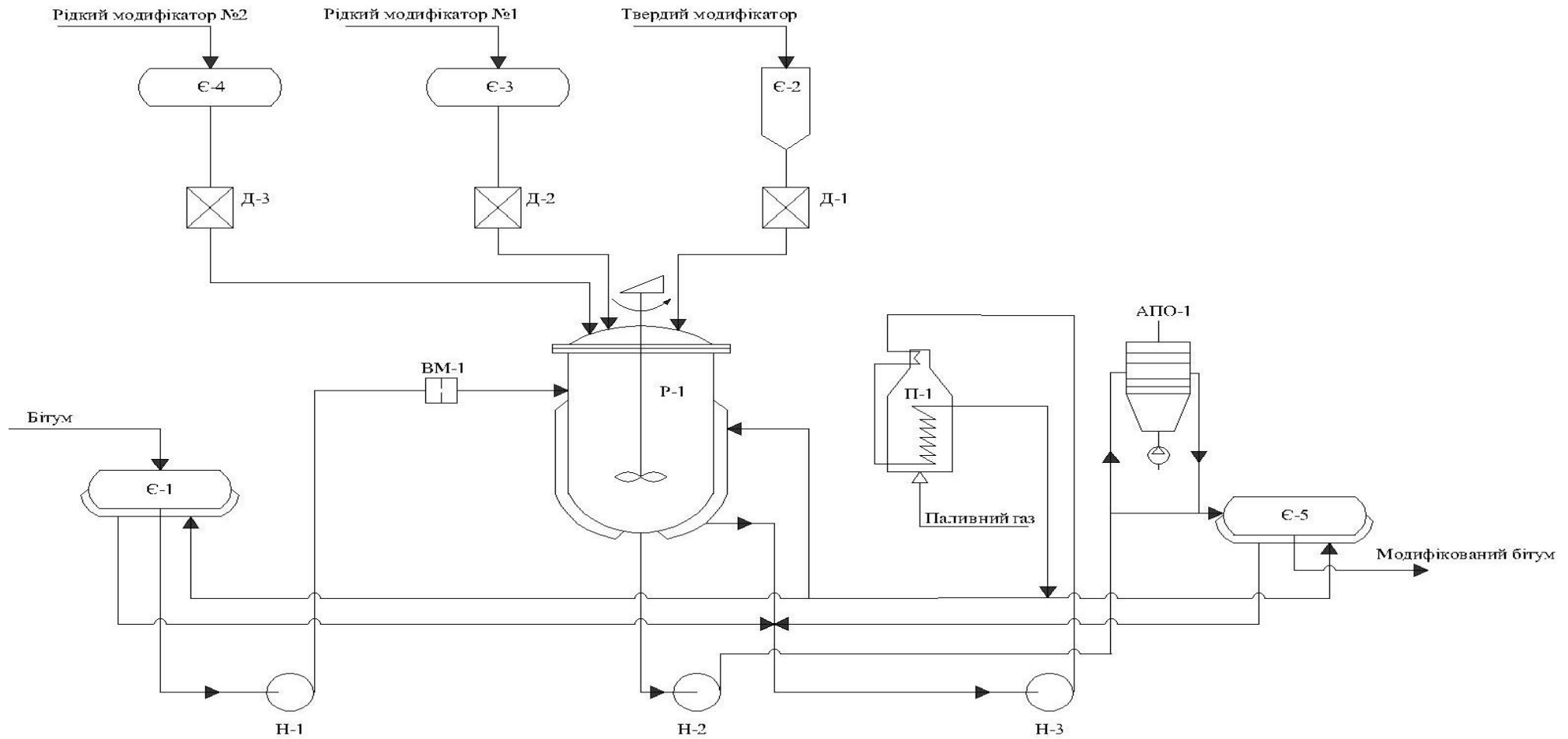


Рис. 5.1. Принципова технологічна схема установки одержання модифікованих бітумів та бітумних композицій спеціального призначення

В реакторі Р-1 при заданій температурі впродовж визначеної тривалості відбувається процес змішування компонентів. Механічне перемішування здійснюється за допомогою мішалки. Робоча температура забезпечується за допомогою подачі теплоносія в нагрівну оболонку реактора.

Після закінчення процесу перемішування, внаслідок якого відбувається модифікування бітуму або одержання бітумної композиції, готовий продукт з реактора Р-1 насосом Н-2 перекачують в ємність Є-5, попередньо охолодивши в холодильнику повітряного охолодження АПО-1. При необхідності готовий продукт можна подавати в ємність Є-5 без охолодження. Для цього передбачена додаткова байпасна лінія.

Рідкий теплоносій, що використовується для нагрівання реактора Р-1, ємностей Є-1 та Є-5, з нагрівних оболонок цих апаратів насосом Н-3 подається в трубчасту піч П-1, нагрівається до робочої температури та направляється назад у відповідні нагрівні оболонки.

5.2. Технологічні аспекти процесу модифікування бітумів каучуками

Модифікування бітумів каучуками проводять з метою збільшення їхньої еластичності та розширення температурного інтервалу пластичності. Про введенні каучуків в бітуми спостерігається також збільшення температури розм'якшення та зниження пенетрації. Це необхідно враховувати при приготування модифікованих бітумів.

В розділі 3 дисертаційної роботи вичено процес модифікування бітуму БНД 60/90 латексом Butonal NS 198. Тому саме для цього модифікатора буде розроблено усі технологічні рекомендації.

Істотною перевагою модифікатора Butonal NS 198 над іншими типами каучуку є те, що він перебуває в рідкому стані, що значно спрощує операції подачі його в реактор, дозування і перемішування. Для подачі цього модифікатора в реактор слід задіяти одну з двох ліній подачі рідких модифікаторів (див. рис. 5.1): ємність Є-3 та дозатор Д-2, або ємність Є-4 та

дозатор Д-3. Кінцевим продуктом, одержаним в результаті модифікування, буде бітум марки БМПА 40/60-57.

На основі результатів експериментів, описаних в підрозділі 3.1, та встановлення оптимальних параметрів процесу складено технологічну карту процесу (табл. 5.1).

Таблиця 5.1

Технологічна карта процесу модифікування бітуму БНД 60/90
латексом Butonal NS 198

№ п/п	Параметр процесу	Одиниці вимірювання	Номінальне значення
1	Температура в реакторі Р-1	°С	170
2	Температура бітуму в Є-1	°С	80
3	Температура бітуму в Є-5	°С	100
4	Витрата Butonal NS 198	% на бітум	2,0
5	Тиск в реакторі Р-1	МПа	0,1
6	Тривалість процесу модифікування	год.	2,0

Технологічні установки одержання модифікованих бітумів, як правило, розташовуються поблизу асфальтових заводів безпосередньо в районах подальшого використання. З огляду на це приймаємо річну продуктивність однієї установки 10 000 т/рік по вихідному бітуму. Технологічна установка, враховуючи сезонність попиту на товарну продукцію, буде працювати 200 днів. Щодня буде здійснюватися 2 виробничі цикли приготування модифікованого бітуму. Матеріальний баланс установки, що буде працювати в такому режимі, наведений в табл. 5.2.

Розрахунок собівартості товарного продукту – модифікованого бітуму марки БМПА 40/60-57 – наведений в табл. 5.3. При виконанні розрахунку враховувалися середньостатистичні коефіцієнти, що використовуються в нафтопереробній промисловості. Для розрахунку енергетичних затрат

проводилися наближені розрахунки споживання електроенергії і паливного газу.

Таблиця 5.2

Матеріальний баланс установки модифікування бітуму БНД 60/90
латексом Butonal NS 198

Сировина та продукти	Кількість		
	% мас. на сировину	т/рік	т/цикл
Надійшло:			
Бітум БНД 60/90	100,0	10 000	25,0
Butonal NS 198	2,0	200	0,5
Всього	102,0	10 200	25,5
Одержано:			
Бітум БМПА 40/60-57	102,0	10 200	25,5
Всього	102,0	10 200	25,5

Примітка. Матеріальний баланс складено без врахування втрат.

Таблиця 5.3

Розрахунок собівартості бітуму БМПА 40/60-57

Стаття	Од. вим.	За планом на весь випуск		
		К-сть	Ціна од., грн.	Сума, грн.
Сировина (БНД 60/90)	т	10000,0	8900,00	89000000
Модифікатор (Butonal NS 198)	т	200,0	110000,00	22000000
Всього за статтею 1				111000000
Фонд заробітної плати				800000
Відрахування на зарплату				300000
Всього за статтею 2				1100000
Енергетичні затрати				
– електроенергія;	кВт·год	85000	1,68	142800
– паливний газ	тис. м ³	125,0	6879,00	859875
Всього за статтею 3				1002675
Витрати на експлуатацію обладнання:				
– амортизаційні відрахування	грн.			550000
– ремонтний фонд	грн.			165000
Всього за статтею 4				715000
Невиробничі витрати				845300
ВСЬОГО		10200,0	11241,47	114662975

5.3. Технологічні аспекти процесу модифікування бітумів гумовою крихтою

Модифікування бітумів гумовою крихтою проводять з тією ж метою, що і модифікування каучуками. Внаслідок такого модифікування підвищується твердість і тугоплавкість бітуму, а також збільшується його еластичність.

Розрізняють два типи модифікування бітумів ГК залежно від механізму, та, відповідно, від робочої температури процесу.

Метод модифікування за низьких температур (160-180°C) доцільно використовувати в тому випадку, коли метою модифікування є одночасне збільшення температури розм'якшення і зниження пенетрації бітуму. При цьому також відбувається збільшення еластичності бітуму. Але за низьких температур в об'ємі бітуму залишаються окремі частинки набухлої нерозчиненої гумової крихти. Модифікування за низьких температур спричиняє зміну групового складу бітуму внаслідок поглинання оливних компонентів частинками гумової крихти. При цьому гумова крихта практично не девулканізується, залишаючись в стані тривимірної структури.

Метод модифікування за високих температур (220-250°C) доцільно використовувати з метою значного збільшення еластичності бітумів, а також розширення температурного інтервалу пластичності. Такі бітуми володіють покращеними як низькотемпературними, так і високотемпературними властивостями. В умовах високих температур руйнується тривимірна структура гуми, а утворені при цьому лінійні фрагменти повністю розчиняються в бітумі. Саме це спричиняє покращення еластичних і пластичних властивостей бітуму.

В розділі 3 дисертаційної роботи вичено процес модифікування бітуму БНД 90/130 гумовою крихтою. Тому усі технологічні рекомендації розроблено для цього конкретного випадку.

Оскільки гума крихта перебуває в твердому стані (частинки, розміром 1-2 мм), то для подачі цього модифікатора в реактор слід задіяти лінію, що складається з ємності Є-2 та дозатора Д-1 (рис. 5.1). Кінцевим продуктом, одержаним в результаті модифікування, буде бітум марки БМПА 90/130-50.

На основі експериментальних результатів, описаних в підрозділі 3.2, і встановлення оптимальних параметрів процесу модифікування складено технологічну карту процесу (табл. 5.4).

Таблиця 5.4

Технологічна карта процесу модифікування бітуму БНД 90/130
гумовою крихтою

№ п/п	Параметр процесу	Одиниці вимірювання	Номінальне значення
1	Температура в реакторі Р-1	°С	160
2	Температура бітуму в Є-1	°С	80
3	Температура бітуму в Є-5	°С	100
4	Витрата гумової крихти	% на бітум	5,0
5	Тиск в реакторі Р-1	МПа	0,1
6	Тривалість процесу модифікування	год.	4,0

Як і в попередньому випадку, приймаємо річну продуктивність установки модифікування бітуму 10 000 т/рік по вихідному бітуму. Технологічна установка буде працювати 200 днів. Кількість щоденних циклів – 2. Матеріальний баланс установки наведений в табл. 5.5.

Розрахунок собівартості отриманого в результаті модифікування гумовою крихтою бітуму марки БМПА 90/130-50 наведений в табл. 5.6. При виконанні розрахунку враховувалися ціни на сировину, енергоносії та нормативні коефіцієнти, дійсні станом на травень 2017 року.

Таблиця 5.5

Матеріальний баланс установки модифікування бітуму БНД 90/130
гумовою крихтою

Сировина та продукти	Кількість		
	% мас. на сировину	т/рік	т/цикл
Надійшло:			
Бітум БНД 90/130	100,0	10 000	25,0
Гумова крихта	4,0	400	1,0
Всього	104,0	10 400	26,0
Одержано:			
Бітум БМПА 90/130-50	104,0	10 400	26,0
Всього	104,0	10 400	26,0

Примітка. Матеріальний баланс складено без врахування втрат.

Таблиця 5.6

Розрахунок собівартості бітуму БМПА 90/130-50

Стаття	Од. вим.	За планом на весь випуск		
		К-сть	Ціна од., грн.	Сума, грн.
Сировина (БНД 90/130)	т	10000,0	9300,00	93000000
Модифікатор (Гумова крихта)	т	400,0	9000,00	3600000
Всього за статтею 1				96600000
Фонд заробітної плати				800000
Відрахування на зарплату				300000
Всього за статтею 2				1100000
Енергетичні затрати				
– електроенергія;	кВт·год	155000	1,68	260400
– паливний газ	тис. м ³	145,0	6879,00	997455
Всього за статтею 3				1257855
Витрати на експлуатацію обладнання:				
– амортизаційні відрахування	грн.			550000
– ремонтний фонд	грн.			165000
Всього за статтею 4				715000
Невиробничі витрати				921857
ВСЬОГО		10400,0	9672,57	100594712

5.4. Технологічні аспекти процесу одержання покрівельних бітумних матеріалів холодного нанесення

Метою цього технологічного процесу є одержання трикомпонентної бітумної композиції, яку в подальшому буде використано як основу рулонних покрівельних матеріалів холодного нанесення. Компонентами бітумної композиції є:

- тугоплавкий бітум марки БНБ 70/30 – основний компонент композиції;
- лляна олія – компонент, що забезпечує необхідну пластичність та клейкі властивості композиції;
- гумова крихта (або каучук типу СБС) – компонент, що забезпечує необхідну еластичність та теплостійкість композиції.

Технологія базується на процесі механічного змішування компонентів за високої температури впродовж визначеного часу. Для подачі в реактор гумової крихти необхідно задіяти лінію, що складається з ємності Є-2 та дозатора Д-1 (рис. 5.1). Для подачі в реактор лляної олії використовуємо лінію, що складається з ємності Є-4 і дозатора Д-3, або ємності Є-3 і дозатора Д-2. Кінцевим продуктом, одержаним в результаті процесу, є композиція для виробництва в'язучого покрівельних матеріалів. На цей продукт одержано патент України на корисну модель [135] (див. Додаток В). Технологічну карту процесу одержання цього продукту наведено в табл. 5.7.

Одержаною композицією в подальшому пропитують армуючу тканину. З однієї сторони такого покриття наклеюють антиадгезійну полімерну плівку, яку знімають безпосередньо перед монтажем рулонного покриття. З іншої сторони наносять фольговане покриття для захисту від ультрафіолету.

Приймаємо річну продуктивність установки, що працює в режимі одержання трикомпонентної бітумної композиції 10 000 т/рік по кінцевому продукту. Установка буде працювати 200 днів на рік. Кількість щоденних

виробничих циклів – 2. Матеріальний баланс установки, що працює в такому режимі, наведений в табл. 5.8.

Таблиця 5.7

Технологічна карта процесу одержання бітумної композиції для виробництва в'язучого покрівельних матеріалів холодного нанесення

№ п/п	Параметр процесу	Одиниці вимірювання	Номінальне значення
1	Температура в реакторі Р-1	°С	220
2	Температура бітуму в Є-1	°С	100
3	Температура бітумної композиції в Є-5	°С	120
4	Витрата бітуму БНБ 70/30	% мас.	65,0-78,5
5	Витрата лляної олії	% мас.	12,5-22,5
6	Витрата гумової крихти	% мас.	9,0-12,5
7	Тиск в реакторі Р-1	МПа	0,1
8	Тривалість процесу змішування	год.	1,0

Таблиця 5.8

Матеріальний баланс установки одержання бітумної композиції для виробництва в'язучого покрівельних матеріалів холодного нанесення

Сировина та продукти	Кількість		
	% мас. на сировину	т/рік	т/цикл
Надійшло:			
Бітум БНБ 70/30	72,5	7 250	18,1
Лляна олія	17,5	1 750	4,4
Гумова крихта	10,0	1 000	2,5
Всього	104,0	10 000	25,0
Одержано:			
Бітумна композиція	100,0	10 000	25,0
Всього	100,0	10 000	25,0

Примітка. Матеріальний баланс складено без врахування втрат.

Розрахунок собівартості отриманої бітумної композиції для виробництва в'язучого покрівельних матеріалів холодного нанесення наведений в табл. 5.9.

Таблиця 5.9

Розрахунок собівартості бітумної композиції для виробництва в'язучого покрівельних матеріалів холодного нанесення

Стаття	Од. вим.	За планом на весь випуск		
		К-сть	Ціна од., грн.	Сума, грн.
Сировина (БНБ 70/30)	т	7250,0	10500,00	76125000
Ляна олія	т	1750,0	22500,00	39375000
Гумова крихта	т	1000,0	9000,00	9000000
Всього за статтею 1				124500000
Фонд заробітної плати				800000
Відрахування на зарплату				300000
Всього за статтею 2				1100000
Енергетичні затрати				
– електроенергія;	кВт·год	80000	1,68	134400
– паливний газ	тис. м ³	160,0	6879,00	1100640
Всього за статтею 3				1235040
Витрати на експлуатацію обладнання:				
– амортизаційні відрахування	грн.			550000
– ремонтний фонд	грн.			165000
Всього за статтею 4				715000
Невиробничі витрати				915012
ВСЬОГО		10000,0	12846,51	128465052

На основі проведених досліджень та розроблених основ технології процесу одержання бітумної композиції розроблено Технічні Умови ТУ У 19.2-02071010-171:2016 на виробництво дослідної партії гумово-бітумної

композиції для покрівельних матеріалів (див. Додаток А). Відповідно до цих Технічних Умов ТзОВ «Діром» здійснив випуск дослідної партії гумово-бітумної композиції в кількості 300 кг та виробив рулонний покрівельний матеріал холодного нанесення в кількості 200 м². Відповідний акт наведений в Додатку Б. Вироблений в рамках дисертаційної роботи рулонний покрівельний матеріал ТзОВ «Техексперт-Захід» використало для покриття технологічного приміщення по вул. Сокільницькій 61 в м. Львові, загальною площею 180 м², про що складено відповідний акт (Додаток Б). Прийнято рішення про проведення випробування цього покриття впродовж тривалого проміжку часу з метою можливого подальшого впровадження такого покриття у промислове виробництво.

Крім цього результати дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес на кафедрі хімічної технології переробки нафти і газу Національного університету «Львівська політехніка» (Додаток Б).

5.5. Висновки до розділу

В результаті робіт, описаних в даному розділі:

- розроблено універсальну технологічну схему установки, яка може працювати в трьох режимах: модифікування бітуму каучуками; модифікування бітуму гумовою крихтою; одержання бітумних композицій для виробництва на їх основі рулонних самоклеючих покрівельних матеріалів холодного нанесення;
- описано технологічні аспекти процесу модифікування бітумів каучуками. Розроблено технологічну карту процесу, складено матеріальний баланс, проведено наближений розрахунок собівартості модифікованого бітуму;
- описано технологічні аспекти процесу модифікування бітумів гумовою крихтою. Розроблено технологічну карту процесу, складено матеріальний баланс, проведено наближений розрахунок собівартості

- модифікованого бітуму. Встановлено, що крім покращення експліатаційних властивостей бітумів цей метод дає змогу частково вирішити актуальну екологічну проблему – проблему утилізації зношених автомобільних шин;
- описано технологічні аспекти процесу одержання покрівельних бітумних матеріалів холодного нанесення. Розроблено технологічну карту процесу, складено матеріальний баланс, проведено наближений розрахунок собівартості трикомпонентної бітумної композиції, що є основою таких покрівельних матеріалів;
 - в результаті проведених науково-дослідних робіт розроблено Технічні Умови ТУ У 19.2-02071010-171:2016 Гумово-бітумна композиція для покрівельних матеріалів. На промислових потужностях ТзОВ «Діром» здійснено випуск дослідної партії розробленого рулонного покрівельного матеріалу холодного нанесення (200 м²) та використано цей матеріал для облаштування покрівлі технологічного приміщення загальною площею 180 м² у м. Львів (вул. Сокільницька 61).
 - результати дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі на кафедрі хімічної технології переробки нафти і газу Національного університету «Львівська політехніка» для підготовки фахівців з спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія».

Матеріали, що увійшли в цей розділ, опубліковані в статтях у фахових наукових виданнях [116,117,132] та апробовані на наукових конференціях різних рівнів [124,133].

ВИСНОВКИ

1. Вирішено важливе науково-прикладне завдання – розроблено основи технології модифікування бітумів, одержаних з залишків переробки парафіністих нафт, каучуками та гумовою крихтою.
2. Встановлено, що для модифікування бітумів, отриманих з залишків переробки парафіністих нафт, можна використовувати катіонні латекси. Показано, що при модифікуванні бітуму БНД 60/90 латексом Butonal NS 198 у кількості 1-2 % мас. при 170 °С впродовж 2 год. можна одержати бітум марки БМПА 60/90-53, а додаванням 4 % мас. цього модифікатора – бітум БМПА 40/60-57.
3. Доведено принципову можливість використання гумової крихти, одержаної подрібнення зношених автомобільних шин, для модифікування бітумів, отриманих з залишків переробки парафіністих нафт. Встановлено, що при модифікуванні дорожнього бітуму БНД 90/130 гумовою крихтою у кількості 5 % мас. за температури 160°С впродовж 4 год. можна отримати модифікований бітум марки БМПА 90/130-50, а при додаванні 10 % мас. ГК і цих же умовах – модифікований бітум БМПА 60/90-53.
4. За допомогою дериватографічного аналізу та вивчення процесу розчинності гуми в бітумі і його компонентах встановлено, що при температурах понад 210-220°С відбувається девулканізація гуми з руйнуванням тривимірної структури. Утворені при цьому лінійні фрагменти повністю розчиняються в бітумі, спричиняючи значне підвищення його еластичності.
5. Доведено, що за температур 160-180°С ефект модифікування зумовлений набуханням гумової крихти завдяки поглинанню частини оливних компонентів. Внаслідок цього змінюється груповий склад бітумів і, як результат, збільшується температура розм'якшення і зменшується penetрація.

6. Встановлено, що в результаті модифікування бітуму гумовою крихтою при низьких температурах (160-180°C) відбувається підвищення в ньому вмісту смол та асфальтенів та зниження вмісту оливних компонентів. В результаті модифікування при високих температурах (220-250°C) спостерігається підвищення вмісту смол та зниження вмісту оливних компонентів і асфальтенів.
7. Розроблено метод одержання гумово-бітумної композиції для виробництва рулонних покрівельних матеріалів холодного нанесення. Встановлено оптимальний склад такої суміші: бітум БНБ 70/30 – 65,0-78,5 % мас., рослинна олія – 12,5-22,5 % мас., гумова крихта – 9,0-12,5 % мас. та оптимальні умови одержання: температура 220°C та тривалість 1 год. Встановлено, що найкращими властивостями серед рослинних олій для одержання таких бітумних композицій володіє лляна олія.
8. Розроблено принципову технологічну схему установки модифікування бітуму каучуками або гумовою крихтою та технологічну карту процесу, складено матеріальний баланс, проведено наближений розрахунок собівартості товарної продукції для різних режимів роботи установки.
9. Розроблено Технічні умови ТУ У 19.2-02071010-171:2016 Гумово-бітумна композиція для покрівельних матеріалів. На промислових потужностях ТзОВ «Діром» здійснено випуск дослідної партії розробленого рулонного покрівельного матеріалу холодного нанесення та використано цей матеріал для облаштування покрівлі промислової будівлі.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гун Р.Б. Нефтяные битумы / Гун Р.Б. – М.: Химия, 1973. – 432 с.
2. Качественные битумы-основа развития дорожной отрасли / С. В. Котов, В. А. Тыщенко, К. Б. Рудяк [и др.] // Мир нефтепродуктов. – 2008. – №4. – С. 14-15.
3. Yang Jun. Rutting resistance of asphalt mixtures in the middle course / Yang Jun, Yu Liangming, Wan Jun[etc.] // J. Southeast Univ. Eng. Ed.– 2006.– 22.– №2.– P.270-272.
4. Миронюк Н.И. Эффективность получения дорожных битумов / Миронюк Н.И., Лунева Н.Н. // Образование. Наука. Технология. Производство: межвузовская науч.-метод. конф., 20-25 окт. 2006 г.: тез. докл.– Уфа.: УГНТУ, 2006.– С.240-242.
5. Кавалов Г.И. Проблемы качества дорожных битумов / Кавалов Г.И. // Автомобильные дороги.– 2006.– №6.– С.17-23.
6. Производство битумных грунтовок (праймер) в качестве гидроизоляции бетонного основания / Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф., Шапошников Д.А. [и др.] // Химия нефти и газа: 6-я Межд. конф., 5-9 сент. 2006 г.: материалы конф.– Томск: Ин-т оптики атмосф. СО РАН, 2006.– Т.1.– С.475-476.
7. Шевердяев О.Н. Битумно-полимерные рулонные кровельные и гидроизоляционные материалы с новыми минеральными наполнителями / Шевердяев О.Н., Гаврилушкина Ф.С., Коськин И.Ю. // Строит.матер. оборуд., технол. XXI в. – 2006.– №10.– С.36-37.
8. Пат. 2307138 Россия, МПК С 08 L 95/00. Водоизоляционный битумный рулонный материал и способ его изготовления / Чайка А.Г.–№2005116858/03. Заявл. 02.06.2005; Оpubл. 27.09.2007.
9. Пат. 74761 Україна, МПК D06N 5/00, B32B 11/04, E01D 19/08, E04D 5/10, C08L 95/00. Рулонний гідроізоляційний матеріал

- «СПОЛІМОСТ» / Сімінчук С.В., Скакун А. В.; заявник і патентовласник АП «Славутський руберойдовий завод». – №а200509056. – опубл. 16.01.2006.
10. Пат. 28399 Україна, МПК С08L95/00. Композиція для приготування в'язучого покрівельних та гідроізоляційних матеріалів / Єрченко А.П., Свірідов В.К., Кульбаченко К.Ю.; заявник і патентовласник СП «Джирджис». – №96124775. – опубл. 16.10.2000
 11. Евдокимова Н. Г. О возможности получения кровельных битумов окислением гудрона с низкомолекулярным полиэтиленом / Н. Г. Евдокимова, М. Ю. Булатникова // Нефтяное дело. – 2006.
 12. Панченко В.О., Костюк М.Г., Качура А.О., Окуневський Л.М. Технологія і механізація будівельних процесів/ Навчально-методичний посібник. – Харків: 2005. – 242 с.
 13. Пат. 2291172 Российская Федерация, МПК С 08 L 95/00. Гидроизоляционная мастика /Роташнюк В. И., Векслер В. Ю., Гершман Г. И.; заявитель и патентообладатель Гершман Г.И. – №2005110149/04; заявл. 07.04.2005; опубл. 10.01.2007.
 14. Червенюк В. Перспективи використання захисних покриттів на основі водних бітумно-полімерних емульсій для антикорозійного захисту об'єктів нафтогазового комплексу / В. Черватюк, І Кушнір // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Л. – 2012. – №9. – С. 683-687.
 15. Пат. 2731Україна, МПК D06N500,E04D5/12. Антикорозійна бітумно-полімерна система для захисту металевих конструкцій та трубопроводів / Гаврилюк В.В., Шандра В.М.; заявник і патентовласник Гаврилюк В.В., Шандра В.М. – №20040604435. – опубл. 15.07.2004.
 16. Гарячі бітумні і бітумно-гумові мастики [Електронний ресурс]. – Режим доступу <http://bibliograph.com.ua/spravochnik106mastika/3.htm>
 17. «Будівельні матеріали» Г.А. Айрапетов, О.К. Безродний. Видавництво «Фенікс» 2005р.

18. Разработка рецептур и технологии получения битумных лакокрасочных материалов / Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф., Хазимуратов Р.Х. [и др.] // Нефтегазопереработка и нефтехимия – 2007: Межд. науч.-практ. конф., 22 мая 2007 г.: – Уфа: Изд-во ИНХП РБ, 2007.– С.169-170.
19. Производство нефтяных битумов / Гуреев А.А., Чернышева Е.А., Коновалов А.А., Кожевникова Ю.В. Учебное пособие.– М.: Нефть и газ, 2007.– 103 с.
20. Получение качественных дорожных битумов с использованием высоковязких гудронов / Рябов В.Г., Ширкунов А.С., Кудинов А.В. [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия.– 2008.– №8. – С.26-30.
21. Получение дорожных битумов из газоконденсатных мазутов / Щугорев В.Д., Гераськин В.И., Страхова Н.А. [и др.] // Химия и технология топлив и масел.– 2001.– №3.– С.15-16.
22. Проскуряков В.А. Модифицированные битумы на основе крекинг-остатков термохимической переработки гудронов из нефтей различной природы / Проскуряков В.А., Сыроежко А.М., Малов И.М., Ивлева И.В., Казакова Е.Е. // Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых ХПГИ-2006 : науч.-техн. конф., 12-15 сент. 2006 г.: материалы конференции.– Санкт-Петербург, 2006.– С.53.
23. Использование тяжелого газойля каталитического крекинга как компонента сырья для получения окисленных битумов / Данилян М.Ю., Берникова А.Г., Тюняев А.В. [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия– 2003: науч.-техн. конф., 21 мая 2003 г.: материалы конф.– Уфа, 2003.– С.70.
24. Самсонов В.В. Производство асфальтисодержащих дорожных битумов / Самсонов В.В. // Химия и технология топлив и масел.– 2008.– №6.– С.19-22.

25. Исследование действия присутствия в сырье экстракта селективной очистки масляных фракций на качественные характеристики нефтяных окисленных битумов / Маковская Е.В., Рябов В.Г., Нечаев А.Н. [и др.] // Проблемы и перспективы развития химических технологий на Западном Урале: Сборник научных трудов. Перм. гос. Техн. ун-т.– Пермь: Изд-во Перм. гос. Техн. ун-та, 2001.– С.182-184.
26. Пат. 2364616 Российская Федерация, МПКС 10 G 7 / 00. Способ переработки тяжелой нефти и / или природного битума / Сахабутдинов Р. З., Судыкин А. Н., Судыкин С. Н., Исмагилов И. Х., Губайдуллин Ф. Р.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество "Татнефть" им. В.Д. Шашина. – № 2008105500 / 04; заявл. 12.02.2008; Опубл. 20.08.2009.
27. Грудников И. Б. Производство нефтяных битумов / Грудников И. Б. – М.: Химия, 1983. – 192 с.
28. Галдина В. Д. Модифицированные битумы /В. Д.Галдина // Учебное пособие. – Омск, 2009. – 228 с.
29. Эрих В. Н. Химия и технология нефти и газа / В. Н. Эрих, М. Г. Расина, М. Г. – Л.: Химия, 1972. – 464с.
30. Гохман Л.М. Взаимосвязь качества битумов и структуры сырья для их производства / Гохман Л.М., Гурарий Е.М. Давыдова А.Р. // Химия и технология топлив и масел.– 2008.– №6.– С.35-41.
31. Исследование влияния группового состава гудронов на качество промышленных окисленных битумов / Белоконь Н.Ю., Компанеев В.Г., Колпакова [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия.– 2001.– №1. – С.19-23.
32. Катренко Л.А. Вплив природи гудронів на якість бітумів / Катренко Л.А., Квітковський Л.М. // Вісник НУ "ЛП". Хімія, технологія речовин та їх застосування.– Львів, 2005.– №536.– С. 263-266.

33. Современные технологии производства дорожных битумов / Кутьин Ю.О., Теляшев Э.Г., Хайрутдинов И.Р. [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия – проблемы и перспективы : науч.-техн. конф., 23 мая, 2001 г.: материалы конф. – Уфа, 2001.– С. 59-67.
34. Заявка 99107797/04 Россия, МПК⁷ С 10 С 3/06. Способ получения дорожного битума / Хайрутдинов И.Р., Деменков В.Н., Теляшев Э.Г. и др. Заявитель Ин-т пробл. нефтехимперераб. АН Республики Башкортостан.– №99107797/04; Заявл. 09.04.1999; Оpubл. 27.01.2001.
35. К вопросу о производстве дорожных битумов из Каражанбасской нефти / Хайрудинов И.Р., Мералиев С.А., Теляшев Э.Г. [и др.] // Нефтегазо-переработка и нефтехимия – 2006 : Межд. науч.-практ. конф., 24 мая 2006. – Уфа: Изд-во ИНХП РБ, 2006.– С.107-109.
36. Розенталь Д.А. Получение битумов различных марок компаундированием гудрона с природным асфальтитом / Розенталь Д.А., Сыроежко А.М., Ралис Р.В. // Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых (ХПГИ-2006) :науч. конф., 12-15 сент. 2006 г.: материалы конф.– Санкт-Петербург, 2006.– С.156.
37. Повышение качественных характеристик нефтяных окисленных дорожных битумов / Рябов В.Г., Нечаев А.Н., Пустынников А.Ю. [и др.] // Проблемы и перспективы развития химических технологий на Западном Урале: Сборник научных трудов. Перм. гос. Техн. ун-т. Пермь: Изд-во Перм. гос. Техн. ун-та, 2001.– С.178-181.
38. Заявка 2003109166/04 Россия, МПК С 10 С 3/04. Способ получения битума / Зиновьев А.П., Александрова С.Л., Коробкова В.М. и др. №2003109166/04. Заявл. 01.04.2003; Оpubл. 27.02.2005. Рус.
39. Евдокимова Н.Г. Влияние параметров окисления гудронов на долговечность нефтяных битумов / Евдокимова Н.Г., Лобанов В.В.,

- Хивинцев А.В. // Химия и технология топлив и масел.– 2001.– №2.– С.42-43.
40. Компаундированные дорожные битумы улучшенного качества / Грудников И.Б., Пранович А.А., Ипполитов Е.В. [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия.– 2001.– №4.– С.34-36.
41. Пат. 2258730 Россия, МПК⁷ С 10 С 3/04. Способ получения битума / Кутьин Ю.А., Теляшев Э.Г., Викторова Г.Н. и др. заявитель и патентообладатель Гос. унитар. предприятие «Ин-т нефтехимпереработки» Респ. Башкортостан, №2004113344/04. Заявл. 29.04.2004; Оpubл. 20.08.2005.
42. Пат. 2276181 Россия, МПК С 10 С 3/04. Способ получения битума / Коновалов А.А., Олтырев А.Г., Кастерин В.Н. и др. Заявитель и патентообладатель Средневож. НИИ по нефтеперераб. ОАО Новокуйбышев. НПЗ.– №2004130271/04. Заявл. 12.10.2004; Оpubл. 10.05.2006.
43. Ширкунов А.С. Получение высококачественных дорожных битумов смешением окисленного битума и тяжелых остатков нефтепереработки / Ширкунов А.С., Рябов В.Г., Кудинов А.В. // Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых (ХПГИ-2006): науч. конф., 006), 12-15 сент. 2006 г.: материалы конф.– Санкт-Петербург, 2006.– С.80.
44. Пат. 2302447 Россия, МПК С 10 С 3/04. Способ получения компаундированного битума / Питиримов В.С., Резник А.И., Меньшаков А.Л. и др.;заявитель и патентообладатель ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез».– №2006109413/04. Заявл. 24.03.2006; Оpubл. 10.07.2007.
45. Криницький В.В. Модифікація нафтових бітумів нафтополімерними смолами: автореф. на здобут. наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.07 «Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів». – Львів, 2009. – 20 с.

46. Галлямова З. О. Битумно-полимерные вяжущие в асфальтобетонах / З. О. Галлямова, А. В. Мурафа, В. Г. Хозин // Строительные материалы. – 2009. – №12. – С. 46-47.
47. Реологические свойства и микроструктура битума, модифицированного хлорированным полиэтиленом / XieJing-xin, SunChun-yan, SheYu-cheng [и др.] // Shiyouxuebao. Shiyoujiagong Actapetrol. sin. Petrol. Process. Sec. – 2008. –24. – №1. – С. 74-79.
48. Natural weathering of styrene–butadiene modified bitumen / J-F. Masson, P. Collins, J. R. Woodsand S. Bundalo-Perc, National Research Council of Canada, Canadaand I. L. Al-Qadi, University of Illinois at Urbana-Champaign, USA 2011. P.38.
49. Малашонок Б.И. Опыт разработки и производства модифицированных битумов / Малашонок Б.И. // Будівництво України.– 2005.– №3.– С.43-44.
50. Золотарьев В.О. Властивості полімербітумного в'язучого на основі сополімеру EVATAN / Золотарьев В.О., Симонов А.В. // Автошляховик України.– 2001.– №3.– С.32-35.
51. Perez-Lepe A.High temperature stability of different polymer-modified bitumens: a rheological evaluation / Perez-Lepe A., Martinez-Boza F.J., Gallegos C.J. // Appl. Polym. Sci.– 2007.– 103.– №2.– P.1166-1174.
52. Физико-механические свойства дорожных битумов и асфальтобетонных смесей, модифицированных полимерными материалами / Беляев П.С., Маликов О.Г., Соколов А.Р. [и др.] // Полимерные и композиционные материалы: технологии, оборудование, применение: науч.-практ. конф., 14 марта 2006 г.: тез. докл. – М.: Максима, 2006.– С.61-62.
53. Коробкова В. М. Использование битумного сырья для создания композиций с полимерами / Коробкова В. М., Александрова С. Л. // Нефтепереработка и нефтехимия – проблемы и перспективы: науч.-практ. конф., 25 мая2001 г.: материалы конф.– Уфа, 2001.– С. 75-76.

54. Использование СКЭПТ в производстве битум-полимерного вяжущего / Ибрагимов Р.А., Ганиева Т.Ф., Кемалов А.Ф. [и др.] // Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений: 9-я межд. конф. молодых ученых, 19-21 мая 1998 г.: тез.докл. – Казань: Изд-во КГТУ, 1998.– С.112-113.
55. Гохман Л.М. Повышение эффективности применения полимерно-битумных вяжущих на основе блок-сополимеров типа СБС / Гохман Л.М., Гурарий Е.М., Давыдова А.Р. и др. // Автомоб. дороги.– 2007.– №6.– С. 43-44.
56. Sun Dagan. Investigation and improvement of storage stability of SBS modified asphalt / Sun Dagan, Lu Weimin. // Petrol. Sci. and Technol.– 2003.– 21.– №5-6.– P.901-910.
57. Пат. 2430127 Российская Федерация, МПК C08L 95/00, C09D 195/00, D06N 5/00. Рулонный самоклеящийся битумсодержащий материал и способ его получения / Богамедов Г. А.; заявитель и патентообладатель Богамедов Г. А.– № 2009112231/04; заявл. 02.04.2009; опубл. 27.09.2011.
58. Властивості асфальтобетонів на основі бітумів, модифікованих полімерами / Шевченко В.П., Романенко С.М., Ребенок О.Є. [та ін.] // Автошляховик України.– 2003.– №1.– С.27-28.
59. Проник Ю.Д. Полімерні модифікатора органічних в'язучих серії Butonal у дорожньому будівництві / Проник Ю.Д., Вирожемський В.К., Кіщинський С.В. // Автошляховик України.– 2004. – №1.– С.41-42.
60. Пат. 2276116 Россия, МПК⁷ С 04 В26/26. Способ получения полимер-битумной композиции / Миронов В.А., Сульман Э.М., Кукушкин В.А. и др.; заявитель и патентообладатель Гос. образ.учрежд. высш. проф. образ. Твер. ГТУ.– №2004132655/03. Заявл. 09.11.2004; Оpubл. 10.05.2006.

61. Mc Nally T. Blendsof bitumen withpolar polymers /McNallyT., Fawcett A., Mc Nally G.// Plast., Rubberand Compos.– 2000.– №7.– P.385-390.
62. Вилфрид Р. Битум / Вилфрид Робертс, Марлиз Фай. // Строит. Керамика.– 2002.– №1.– С.20-21.
63. Исследование свойств модифицированных битумов / Ликомаскин А.И., Большаков В.Н., Яшueva Л.С., Ерофеев В.Т. [и др.] // Современные проблемы строительного материаловедения: 6 Акад. чтения РААСН: материалы.– Иваново: Изд-во ИГАСА, 2000.– С.300-303.
64. Титова Т.С.Полимеры как добавки для улучшения качества дорожных битумов / Титова Т.С., Аминов А.Н. // Химия и технология топлив и масел.– 1992.– №1.– С.8-9.
65. Кемалов А.Ф. Интенсификация производства окисленных битумов и моделированные битумные материалы на их основе: автореф. дис. на соиск. уч. степ. докт. техн. наук.– Казан.гос. технол. ун-т.– Казань, 2005.– 42 с.
66. Серо-битумные компаунды / Страхова Н.А., Гераськин В.И., Кортовенко Л.П. [и др.] // Газовая промышленность.– 2000.– №11.– С.68-72.
67. Кутьин Ю.А. Об использовании элементарной серы в битумном производстве и в дорожном строительстве / Ю.А. Кутьин,Э.Г. Теляшев, С.Л. Ларионов[и др.] // Мир нефтепродуктов. – 2011. – №12. – С. 24-26.
68. Осипов А.В. Взаимодействие серы с органическим сырьём. Часть 1 – теоретические основы / А.В. Осипов, В.А. Будник, В.В. Зольников [и др.]// Нефтегазовое дело – 2010. – С. 1-8.
69. Получение битумов окислением высоковязкой нефти, нефтяных остатков и отходов с добавкой элементарной серы / Онгарбаев Е.К., Акказин Е.А., Тулеутаев Б.К. [и др.] // Химия нефти и газа: 6-я

- межд. конф., 5-9 сент. 2006 г.: материалы конф.– Томск: Ин-т оптики атмосф. СО РАН, 2006.– Т.1.– С.415-418.
70. Фомин А.Ю. Использование серосодержащих отходов в дорожных покрытиях / Фомин А.Ю., Порфирьева Р.Т., Хозин В.Г. // Ресурсоэффективность и энергосбережение: 5 межд. симпозиума, труды. – Казань, 2005.– С.691-696.
71. Хакимуллин Ю.Н. Структура и свойства битумов, модифицированных полисульфидными олигомерами / Хакимуллин Ю.Н., Мурафа А.В., Сунгатова З.О., Хозин В.Г. // Клеи. Герметики. Технол.– 2007.– №7.– С.13-18.
72. Карманов Р.В. Синтез и испытание новых адгезионных добавок для битумных композиций / Карманов Р.В., Жданов Ф.М. // Научное и экологическое обеспечение современных технологий: 4 респ. студ. науч.-практконф.: материалы конф.– Уфа: УГАЭС, 2007.– С.33-34.
73. Кутьин Ю.А. Об особенностях производства и применения модифицированных нано-структурных битумных композиций / Ю.А. Кутьин, Э.Г. Теляшев, Г.Н. Викторова // Мир нефтепродуктов. – 2011. – №3. – С. 51-55.
74. Влияние поверхностно активных веществ на кинетику окисления гудрона и качество битума / Соломенцев А.Б., Жданюк В.К., Маляр В.В. [и др.] // Химия и технология топлив и масел.– 1999.– №5.– С.20-21.
75. Пустынников А.Ю. Применение поверхностно-активных веществ для модифицирования исходного сырья в процессе получения окисленных битумов / Пустынников А.Ю., Рябов В.Г. // Наука и технология углеводородных дисперсных систем: 2-й Межд. симп., 2-5 окт. 2000 г.: материалы симп.– Науч. тр. Т.1.– Уфа, 2000.– С.191-192.
76. Куцуев К.А. Исследование возможности вовлечения тяжёлойпиролизной смолы ЭП-300 в сырьё установки производства

- битумов / К.А. Куцуев, В.А. Будник // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – №10. – С. 14-18.
77. Исследование структуры и свойств концентрированных битумных мастик на основе битумов и технического углерода / Соколов Ю.В., Галдина В.Д., Цеханович М.С. [и др.] // Строит.матер.– 2005.– №10.– С.10-11.
78. Баранова А.В. Дорожный асфальтобетон на битумном вяжущем с органо-минеральным модификатором / Баранова А.В., Шибеева Г.Н., Хрулев В.М. // Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии (18 Научные чтения): Межд. науч-практ. конф., 18-19 сент. 2007 г.: сборник докладов. Ч.4.– Белгород: БГТУ.– 2007.– С.9-11.
79. Chebil S. Use of softwood bark charcoal as a modifier for road bitumen / Chebil S., Chaala A., Roy C. // Fuel.– 2000.– 79.– №6.– P.671-683.
80. Бабенко Э.М. Перспективы совместной переработки торфа и нефтяных битумов с целью получения вяжущих материалов / Бабенко Э.М., Ермак А.А. // Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых (ХПГИ-2006): науч. конф., 12-15 сент. 2006 г.: материалы конф.– Санкт-Петербург, 2006.– С.52.
81. Басс Ю.П. Состояние и перспективы вторичного использования и утилизации изношенных шин / Басс Ю.П., Разгон Д.Р. // Докл. науч.-практ. Семинара «Экологические аспекты производства эксплуатации шин и РТИ. Проблемы их вторичного использования и переработки». – Москва, 2000 г.– С. 2-23.
82. Глезин И.Л. Новые возможности использования сланцеперерабатывающих агрегатов / Глезин И.Л., Вишневецкий В.Г., Боровиков Г.И.// Нефтепереработка и нефтехимия. 2002.–№10.– С.17-23.

83. Волынкина Е.П. Использование отработанных автомобильных покрышек / Волынкина Е.П., Кудашкина С.А., Незамаев А.В. // Экология и промышленность России. 2004.–№1.– С. 40-44.
84. Страхов В.М. Утилизация отходов резины. /Страхов В.М.// Кокс и химия. 2005.– №2 – С.35-43.
85. Гумова крихта, Тематичний каталог статей [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://arhiv-statey.pp.ua/index.php?newsid=33084>
86. Руденский А.В. Применение резиновой крошки для повышения качества дорожных битумов и асфальтобетонов / А.В. Руденский, А.С. Хромов, В.А. Марьев // Дороги России XXI века. – 2004. – №5. – С. 62-67.
87. Модификация битума резиносодержащими отходами и использование получение резино-битумных композиций в дорожном строительстве / К. С. Шихалиев, С. М. Ибрагимова, З. М. Бафадарова [и др.] // Известия вузов Азербайджана. – 2008. – №6. – С. 29-32.
88. Пат. 6897249 США, МПК⁷ C08 L 95/00. Asphalt additive, a composition added with the asphalt additive, and a method for preparation of the composition and its application / Kim HionJoon.– №09/962524; Заявл. 25.09.2001; Оpubл. 24.05.2005. Англ.
89. Пат. 2263692 Россия, МПК⁷ C08 L 95/00. Способ получения битумно-каучуковой мастики / Медведев В.П., Фисечко Р.В., Рахимов А.И. и др.; заявитель и патентообладатель ГТУ Волгогр.– №2004117260/04. Заявл. 07.06.2004; Оpubл. 10.11.2005.
90. Шаховец Ф.С. Модификатор битумов, получаемый из крошки изношенных шин / Шаховец Ф.С., Смирнов Б.Л., Богданов В.В. // Пластмассы со специальными свойствами: Межвузовский сборник научных трудов.– СПб: СПбГТИ, 2006.– С. 134-140.
91. Руденский А.В. Новая технология получения композиционных резино-битумных материалов широкого применения / Руденский

- А.В., Смирнов Н.В. // Тр. ГП «РОСДОРНИИ». – 2003. – №11. – С.139-151.
92. Природний і синтетичний каучуки [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://subject.com.ua/chemistry/admission/163.html>.
93. Каучуки та їх застосування [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://ua.textreferat.com/referat-18109-1.html>.
94. Каучук – описание, получение, применение і характеристики [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://tdhim.ru/ruber/>
95. Литвинова Л.А. Проблема выбора и внедрения термопластических каучуков в состав битума / Литвинова Л.А., Бурминский Н.И. // Строительство-99: Юбилейная межд. науч.-практ. конф.: тез. докл. – Ростов н/Д: Изд-во Ростов.гос. строит. Ун-та, 1999. – С.25.
96. Кемалов А.Ф. Получение модифицированных битумов введением каучука с целью повышения срока службы дорожного покрытия / А.Ф Кемалов, А.Р. Кемалов, Р.Н. Костромин [и др.] // Электронный научный журнал «Исследовано в России». – 2009. – №20. – С. 196-203.
97. Чечулин Д.В. Модификация нефтяных дорожных битумов различными полимерными добавками / Чечулин Д.В., Артеменко С.Е., Арзамасцев С.М. // Перспективные полимерные технологии. “КОМПОЗИТ – 2004”: межд. конф., 6-8 июля, 2004 г.: докл. – Саратов, 2004. – С. 103-107.
98. Модификация нефтяных битумов полимерами / Сунгатова З.О., Мурузина Е.В., Мурафа А.В. [и др.] // Нефтехимия-99: V-я конф. по интенсификации нефтехимических процессов: тез. докл. – Нижнекамск: Изд-во «Нижнекамскнефтехим», 1999. – Т.1. – С.114-115.
99. Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару: ГОСТ 11505-73. – [Чинний від 1974-07-01]. – М.:

- Государственный комитет стандартов совета министров СССР, 1973. – (Государственные стандарты Союза ССР).
100. Битумы нефтяные. Метод определения растяжимости. ГОСТ 11505-75. – [Чинний від 1977-01-01]. – М.: Государственный комитет стандартов совета министров СССР, 1977. – (Государственные стандарты Союза ССР).
101. Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникновения иглы. ГОСТ 11501-78. – [Чинний від 1980-01-01]. – М.: Государственный комитет стандартов совета министров СССР, 1980. – (Государственные стандарты Союза ССР).
102. Нефтепродукты. Методы испытаний. ГОСТ 11858-1977. Изд-во стандартов. С. 360-366.
103. Материалы рулонные кровельные и гидроизоляционные. Методы испытаний. ГОСТ 2678-94. Межгосударственная научно-техническая комиссия по стандартизации и техническому нормированию в строительстве. М.: 2003 – 31С.
104. Метод определения прочности при отрыве. ГОСТ 14760-69. – [Чинний від 1970-01-01]. Государственный комитет СССР по стандартам, 1970.
105. Фридер І.В. Одержання бітумів на основі залишків переробки парафіністих нафт: автореф. на здобут. наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.07 «Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів». – Львів, 2014. – 20 с.
106. Гринишин О.Б. Використання полімерів для модифікування нафтових бітумів, одержаних з парафіністих залишків / О.Б. Гринишин, І.В. Фридер // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2013. – № 2/6 (62). – С. 29-32.
107. Fryder I. Usage of pyrolysis heavy resin for the petroleum bitumen production / Iryna Fryder, Oleh Grynshyn, Yuriy Khlibyshyn //

- Proceedings of the National Aviation University. – 2013. – № 4 (57). – P. 135-138.
108. Пат. 78725 Україна, (51) МПК С10С 3/04 (2006.01). Спосіб одержання окисненого нафтового бітуму / Фридер І.В., Хлібишин Ю.Я., Гринишин О.Б.; заявник і власник патенту – Національний університет «Львівська політехніка». – №u201212083; заявл. 22.10.2012; опубл. 25.03.2013. Бюл. №6.
109. Золотарев В.А. Свойства битумов, модифицированных полимерами типа СБС / Золотарев В.А // Автошляховик України. – 2003.– № 5.– С.25-27.
110. Федоров В.В. Модифицирование окисленного битума стирол-бутадиен-стирольными сополимерами различного строения / Федоров В.В. // Ж. прикл. химии.– 2006.– 79.– №6.– С.1030-1034.
111. Макарчев О.О. Щебенново-мастиковий асфальтобетон на основі бітуму, модифікованого водним катіонним латексом «Butonal NS 198» / О.О Макарчев, К.В. Жданюк, В.К. Жданюк [и др.] // Автошляховик України. – 2010. – №2(214). – С. 32-35.
112. Кіщинський С.В. Дослідження впливу термоеластопластів на властивості бітумів / Кіщинський С.В./ Автошляховик України. – 2003. – №6. – С.28-30.
113. Аюпов Д.А. Исследование особенностей взаимодействия битумов с полимерами / Аюпов Д.А., Потапова Л.И., Мурафа А.В., Фахрутдинова В.Х., Хакимуллин Ю.Н., Хозин В.Г./ Строительные материалы и изделия. – 2011. – №1(15). – С.140-146.
114. ДСТУ Б В.2.7-135:2014 Бітуми дорожні, модифіковані полімерами. Введено 01.04.2015 р.
115. Запорожець О.І. Оцінка екологічних ризиків при складуванні зношених автомобільних шин на звалищах [Текст] / О. І. Запорожець, Ю. С. Нікітченко // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – № 2/11 (62). – С. 19–24.

116. Хлібишин Ю.Я. Дослідження модифікації дорожніх бітумів гумовою крихтою / Хлібишин Ю.Я., Почапська І.Я., Гринишин О.Б., Нагурський А.О. // Вісник Національного університету «Львівська політехніка» № 787 – Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – С.144-148.
117. Нагурський А.О. Модифікування дорожнього бітуму катіонним латексом Butonal NS 198 / Нагурський А.О., Гринишин О.Б., Хлібишин Ю.Я. // Вісник Національного університету «Львівська політехніка» № 812 – Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2015. – С.142-147.
118. Гринишин О.Б. Методи одержання бітумів з залишків переробки важких нафт / Гринишин О.Б., Хлібишин Ю.Я., Нагурський А.О., Нагурський О.А. // Технологический аудит и резервы производства. – 2015. – №5/4 (25). – С. 45-48.
119. Нагурський А.О. Основні закономірності процесу модифікування бітумів гумовою крихтою / Нагурський А.О., Гринишин О.Б., Хлібишин Ю.Я. Кочубей В.В. // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету № 4, Том 27. – 2017. – С.128-132.
120. Хлібишин Ю.Я. Девулканізовані гумові відходи як модифікатори бітумів. / Ю.Я. Хлібишин., І.Я. Почапська., О.Б. Гринишин., А.О. Нагурський // Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості: VII міжнародна наук.-техн. конф., 19-24 травня 2014 р.: збірник тез доп. – Львів, 2014. – С. 101.
121. Нагурський А.О. Використання зношених автомобільних шин у бітумному виробництві / Нагурський А.О., Гринишин О.Б. // Хімія та сучасні технології: VII Міжн. наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 27-29 квітня 2015 р.: тези доп. – Дніпропетровськ, 2015. – С 76.
122. Нагурський А.О. Використання каучуків та гуми для модифікування дорожніх бітумів / Нагурський А.О., Гринишин О.Б. Хлібишин

- Ю.Я.// Львівські хімічні читання – 2015: п'ятнадцята наук. конф., 24-27 травня 2015 р.: тези доп. – Львів, 2015. – Т10.
- 123.Нагурський А.О. Використання гумової крихти для модифікування залишкового бітуму орховицької нафти / Нагурський А.О., Гринишин О.Б. Хлібишин Ю.Я.// Тези доповідей II міжнародної науково конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин» Львів, 5-7 листопада 2015.-С.60.
- 124.Гринишин О.Б. Получение битумных материалов с применением резиновой крошки / О.Б Гринишин, А.О. Нагурский, Ю.Я. Хлибишин // Нефтегазопереработка-2016: Межд. науч.-практ. конф., 24 мая 2016 г.: материалы конф. – Уфа, 2016. – С. 62-63.
- 125.А.О. Нагурський. Утилізація зношених автомобільних шин. /А.О. Нагурський, О.Б. Гринишин, Ю.Я. Хлібишин // 4-й міжнародний конгрес захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування. Львів, 21-23 вересня 2016 р.- С.129
- 126.Nagurskyu A. The study of swelling and solubility of crumb rubber in the medium of residual base oil / A. Nagurskyu, O. Grynushyn, Yu. Khlibyshyn, R. Fedoriv // VI міжнародний молодіжний науковий форум «Litteris et Artibus» 24-26 листопада 2016р. – С.412-413.
- 127.Нагурський А.О. Використання гуми та каучуків для модифікування бітумів / А.О. Нагурський, О.Б. Гринишин, Ю.Я. Хлібишин // Міжнародна науково практична конференція «Високоякісні бітуми для будівництва українських доріг», 26 квітня 2016р.: монографія. – К: ТОВ «НВФ«Славутич-Дельфін» – Київ, 2016 р. – С.149-158.
- 128.Нагурський А.О. Вивчення механізму модифікування бітумів гумовою крихтою / Нагурський А.О., Гринишин О.Б., Хлібишин Ю.Я. Кочубей В.В. // VI Міжнародна науково-технічна конференція “Проблеми хімотології”, 19-23 червня 2017 р.: монографія. – К: Центр учбової літератури. – Київ, 2017 р. – С.39-45.

129. Никитин А.А., Николаев В.Б., Сельдин Н.Н., Соколов В.Н. Эксплуатация кровель жилых зданий/ Справочник – М., Стройиздат, 1990 – 350 с.
130. Карпов Г.Н. Проблемы при устройстве рулонных кровель и их решение / Вестник ОГУ. – Естественные и технические науки Том 2 №2/ФЕВРАЛЬ2006. – С. 117-120.
131. Хлібишин Ю.Я. Новий метод відображення властивостей нафтових бітумів залежно від їх групового складу / Хлібишин Ю.Я., Фридер І.В., Гринишин О.Б., Почапська І.Я. // Нафтогазова галузь України. – 2015. – № 6. – С. 30-32.
132. Nagurskyu A. Bitumen compositions for cold applied roofing products / Andriy Nagurskyu, Yuriy Khlibyshyn, Oleg Grynysyn // Chemistry & Chemical Technology. – 2017. – Vol.11, №2. – P. 226-229.
133. Нагурський А.О. Метод утилізації зношених автомобільних шин. /Нагурський А.О.// Тези доповідей X всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених і студентів «Екологічна безпека держави» Київ, 21квітня 2016.-С.6.
134. Нагурський А. Одержання модифікованого бітуму для покрівельних матеріалів холодного нанесення. / Нагурський А., Хлібишин Ю., Гринишин О. // Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості: VIII міжнародна наук.-техн. конф., 16-21 травня 2016 р.: збірник тез доп. – Львів, 2016. – С. 86.
135. Пат. 116278 Україна, (51) МПК С10С 3/10 (2006.01). Композиція для виробництва в'язучого покрівельних матеріалів / Нагурський А.О., Гринишин О.Б., Хлібишин Ю.Я.; заявник і власник патенту – Національний університет «Львівська політехніка». – №u201612700; заявл. 13.12.2016; опубл. 10.05.2017. Бюл. №9.
136. Стренк Ф. Перемешивание и аппараты с мешалками / Стренк Ф. Польша, Пер. с польск. под ред. Щупляка И.А. Л. «Химия», 1975. – 384 с.

ДОДАТКИ

Додаток А
Технічні умови

79052 Львів
вул. Рудненська 14а
dirom1@ukr.net
ТзОВ «Діром»



тел.: (032) 271-26-37
067-674-7441

Проректору з наукової роботи
Національного університету
«Львівська політехніка»
Чухрай Н.І.

Вих. №2

Від 21 грудня 2016 року

Щодо ТУ У 19.02071010-171:2016

ТзОВ «Діром» розглянуло проект технічних умов на дослідну партію ТУ У 19.02071010-171:2016 «Гумово-бітумна композиція для покрівельних матеріалів» і погоджує його.

З повагою,

Директор ТзОВ «Діром»



Сидорович Р.Я.

ДКПШ 19.20.42 – 00.00

УКНД 91.100.50



Директор з наукової роботи
 Національного університету
 «Львівська політехніка»
 проф. Чухрай Н.І.
 2016 р.

ТЕХНІЧНІ УМОВИ

Гумово-бітумна композиція для покрівельних матеріалів

ТУ У 19.2-02071010-171:2016

(Уведено вперше)

Дата надання чинності: 20 _____
 Чинні на дослідну партію об'ємом
 1,5 тонни

ПОГОДЖЕНО

Директор ТзОВ «Діром»
 лист № 2 від 21.12.2016 р.

РОЗРОБЛЕНО

Професор кафедри ХТНГ
 НУ «Львівська політехніка», д. т. н.
 О.Б. Гринишин
 «16» _____ 12 _____ 2016 р.

Доцент кафедри ТОП
 НУ «Львівська політехніка», к. т. н.
 Ю.Я. Хлібишин
 «16» _____ 12 _____ 2016 р.

Аспірант кафедри ХТНГ
 А.О. Нагурський
 «16» _____ 12 _____ 2016 р.

Інв.№ ориг.	Підпис і дата	Зам. інв.№	Інв.№ дубл.	Підпис і дата
171	<i>[Signature]</i> 20.12.16			

[Signature]

Додаток Б

Акти виробництва гумово-бітумного в'язучого та покрівельного матеріалу, використання рулонного покрівельного матеріалу, впровадження результатів дисертаційної роботи в навчальний процес

79052 Львів
вул. Рудненська 14а
dirom1@ukr.net



тел.: (032) 271-26-37
067-674-7441

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ТзОВ «Діром»

Сидорович Р.Я.

«25» березня 2017 р.

АКТ

виробництва дослідно-промислової партії рулонного покрівельного матеріалу
на основі гумово-бітумної композиції

м.Львів

В цеху № 1 проведено випуск дослідної партії композиції для виробництва в'язучого покрівельних матеріалів згідно ТУ У 19.2-02071010-171:2016 «Гумово-бітумна композиція для покрівельних матеріалів». Технологія виробництва гумово-бітумної композиції для покрівельних матеріалів розроблена на кафедрі хімічної технології переробки нафти і газу Національного університету «Львівська політехніка» аспірантом кафедри Нагурським А.О. Всього вироблено 300 кг гумово-бітумної композиції для покрівельних матеріалів. Показники якості відповідають вимогам ТУ У 19.2-02071010-171:2016. Також вироблено дослідно-промислову партію покрівельного матеріалу з використанням гумово-бітумної композиції. Всього вироблено 200 м² покрівельного матеріалу.

Директор

Виконавець

Аспірант



Сидорович Р.Я.

Труба П.Ф.

Нагурський А.О.



ТЗОВ «ТЕХЕКСПЕРТ-ЗАХІД»

Юридична адреса: 79040 м. Львів, вул. Конюшинна, 9
Фактична адреса: 79020, м. Львів, вул. П. Панча, буд. 7«а», 2 поверх, офіс 26
код ЄРДПОУ 39996194
тел./факс + 38 (032) 244-54-24, тел. (067) 60-95-382
techexpertwest@gmail.com, gerega.tb@gmail.com
www.techexpert-west.pp.ua



АКТ

Використання рулонного покрівельного матеріалу на основі гумово-бітумної композиції

Цей акт складений комісією у складі генерального директора Гереги Т.Б., директора по економіці Кіндзери Р.П. і аспіранта кафедри ХТНГ Нагурського А.О. який засвідчує:

1. Рулонний покрівельний матеріал на основі гумово-бітумної композиції використано для покриття технологічного приміщення по вул. Сокільницькій 61 в м. Львові.

2. Прийнято рішення про проведення спостереження за якістю цього покриття в часі, порівняння з якістю покриття на інші частині цього приміщення та оформлення висновків про ефективність використання рулонного покрівельного матеріалу на основі гумово-бітумної композиції як покрівельного матеріалу.

Генеральний директор

Герега Т.Б.

Директор по економіці

Кіндзера Р.П.

Аспірант кафедри ХТНГ
НУ «Львівська політехніка»

Нагурський А.О.

ЗАТВЕРДЖУЮ



АКТ

про впровадження результатів дисертаційної роботи
 Нагурського Андрія Олеговича
 «Модифікування бітумів з парафіністих залишків каучуками і гумою»
 в навчальний процес

Комісія у складі: голови науково-технічної ради Інституту хімії та хімічних технологій д.т.н., проф. Атаманюк В.М., завідувача кафедрою хімічної технології переробки нафти і газу д.х.н., проф. Братичак М.М., доцента кафедри хімічної переробки нафти і газу Шищак О.В. склала акт проте, що результати дисертаційної роботи Нагурського А.О. на тему: «Модифікування бітумів з парафіністих залишків каучуками і гумою», що подана на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів, а саме:




- розроблення трикомпонентної бітумної композиції для виробництва самоклеючих покрівельних матеріалів холодного нанесення;
- механізм модифікування нафтових бітумів гумовою крихтою.

використовуються і впровадженні в навчальний процес кафедри хімічної технології переробки нафти і газу для студентів спеціальності 161 «хімічні технології та інженерія» (спеціалізація «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів») в теоретичних та лабораторних заняттях з дисципліни «Технологія додатків, реагентів і допоміжних продуктів». Загальний обсяг вищевказаної дисципліни – 90 год., у т.ч. лекційні заняття – 32 год.

Використання результатів дисертаційної роботи Нагурського А.О. сприяє вдосконаленню підготовки фахівців.

Голова науково-методичної ради ІХХТ

Члени комісії

 Атаманюк В.М.
 Братичак М.М.
 Шищак О.В.

Додаток В

**Патент на корисну модель, диплом третього ступеня лауреата II
Всеукраїнського конкурсу «Молодь і прогрес у раціональному
природокористуванні»**



Міністерство освіти і науки України
Національний авіаційний університет

ДИПЛОМ

ТРЕТЬОГО СТУПЕНЯ

ЛАУРЕАТА

II Всеукраїнського конкурсу

«МОЛОДЬ І ПРОГРЕС

У РАЦІОНАЛЬНОМУ ПРИРОДОКОРИСТУВАННІ»

у номінації

«Хімотологія, альтернативні та перспективні моторні палива»

Нагурського Андрія Олеговича

В.о. ректора

Голова галузевої
конкурсної комісії



[Handwritten signature]

В. М. Ісаєнко

С. В. Бойченко

[Handwritten signature]

УКРАЇНА



ПАТЕНТ

НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

№ 116278

КОМПОЗИЦІЯ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА В'ЯЖУЧОГО
ПОКРІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі 10.05.2017.

В.о. Голови Державної служби
інтелектуальної власності України

А.А.Малиш



Додаток Г
Список публікацій за темою дисертації

1. Хлібишин Ю.Я. Дослідження модифікації дорожніх бітумів гумовою крихтою / Хлібишин Ю.Я., Почапська І.Я., Гринишин О.Б., Нагурський А.О. // Вісник Національного університету «Львівська політехніка» № 787 – Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – С.144-148.

Особистий внесок здобувача: проведено процес модифікування бітуму гумовою крихтою, оброблено результати роботи.

2. Нагурський А.О. Модифікування дорожнього бітуму катіонним латексом Butonal NS 198 / Нагурський А.О., Гринишин О.Б., Хлібишин Ю.Я. // Вісник Національного університету «Львівська політехніка» № 812 – Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2015. – С.142-147.

Особистий внесок здобувача: полягає у визначенні характеристик модифікованого бітуму, підготовлено матеріали до друку.

3. Гринишин О.Б. Методи одержання бітумів з залишків переробки важких нафт / Гринишин О.Б., Хлібишин Ю.Я., Нагурський А.О., Нагурський О.А. // Технологический аудит и резервы производства.– 2015.– №5/4 (25).– С. 45-48. (***Index Copernicus***).

Особистий внесок здобувача: досліджено вплив гумової крихти на основні властивості модифікованого бітуму. Оброблено та підготовлено матеріали до друку.

4. Нагурський А.О. Основні закономірності процесу модифікування бітумів гумовою крихтою / Нагурський А.О., Гринишин О.Б., Хлібишин Ю.Я. Кочубей В.В. // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету № 4, Том 27. – 2017. – С.128-132. (***Index Copernicus***).

Особистий внесок здобувача: вивчено набухання і розчинення гумової крихти. Оброблено та підготовлено матеріали до друку.

5. Nagurskyu A. Bitumen compositions for cold applied roofing products / Andriy Nagurskyu, Yuriy Khlibyshyn, Oleg Grynysyn // Chemistry & Chemical Technology. – 2017. – Vol.11, №2. – P. 226-229. (***Scopus***).

Особистий внесок здобувача: дослідження впливу лляної олії на основні властивості бітуму. Оброблено та підготовлено матеріали до друку.

6. Пат. 116278 Україна, (51) МПК С10С 3/10 (2006.01). Композиція для виробництва в'язучого покрівельних матеріалів / Нагурський А.О., Гринишин О.Б., Хлібишин Ю.Я.; заявник і власник патенту – Національний університет «Львівська політехніка». – №u201612700; заявл. 13.12.2016; опубл. 10.05.2017. Бюл. №9.

Особистий внесок здобувача: проведення досліджень пов'язаних з модифікуванням в'язучого гумовою крихтою. Визначено вплив кількості лляної олії на основні властивості в'язучого. Оброблено та підготовлено матеріали до друку.

7. Хлібишин Ю.Я. Девулканізовані гумові відходи як модифікатори бітумів. / Ю.Я. Хлібишин., І.Я Почапська., О.Б. Гринишин., А.О. Нагурський // Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості: VII міжнародна наук.-техн. конф., 19-24 травня 2014 р.: збірник тез доп. – Львів, 2014. – С. 101.

Особистий внесок здобувача: проведення досліджень і обробка результатів.

8. Нагурський А.О. Використання зношених автомобільних шин у бітумному виробництві / Нагурський А.О., Гринишин О.Б.// Хімія та сучасні технології: VII Міжн. наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 27-29 квітня 2015 р.: тези доп. – Дніпропетровськ, 2015. – С 76.

Особистий внесок здобувача: формулювання висновків і написання тезів.

9. Нагурський А.О. Використання каучуків та гуми для модифікування дорожніх бітумів / Нагурський А.О., Гринишин О.Б. Хлібишин Ю.Я.// Львівські хімічні читання – 2015: XV наук. конф., 24-27 травня 2015р.: тези доп. – Львів, 2015. – Т10.

Особистий внесок здобувача: проведення досліджень пов'язаних з модифікуванням бітуму каучуками.

10. Нагурський А.О. Використання гумової крихти для модифікування залишкового бітуму орховицької нафти / Нагурський А.О., Гринишин О.Б.

Хлібишин Ю.Я.// Тези доповідей II міжнародної науково конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин» Львів, 5-7 листопада 2015.-С.60.

Особистий внесок здобувача: проведення досліджень пов'язаних з модифікуванням бітуму гумовою крихтою.

11. Нагурський А.О. Метод утилізації зношених автомобільних шин. /Нагурський А.О.// Тези доповідей X всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених і студентів «Екологічна безпека держави» Київ, 21квітня 2016.-С.6.

12. Нагурський А.О. Використання гуми та каучуків для модифікування бітумів. / А.О. Нагурський, О.Б. Гринишин, Ю.Я. Хлібишин // Міжнародна науково практична конференція «Високоякісні бітуми для будівництва українських доріг», 26 квітня 2016р.: монографія. – К: ТОВ «НВФ«Славутич-Дельфін» – Київ, 2016 р. – С.149-158.

Особистий внесок здобувача: обробка експериментальних досліджень.

13. Нагурський А. Одержання модифікованого бітуму для покрівельних матеріалів холодного нанесення. / Нагурський А., Хлібишин Ю., Гринишин О. // Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості: VIII міжнародна наук.-техн. конф., 16-21 травня 2016 р.: збірник тез доп. – Львів, 2016. – С. 86.

Особистий внесок здобувача: обробка результатів і написання матеріалів.

14. Гринишин О.Б. Получение битумных материалов с применением резиновой крошки / О.Б Гринишин, А.О. Нагурский, Ю.Я. Хлибишин // Нефтегазопереработка-2016: Межд. науч.-практ. конф., 24 мая 2016 г.: материалы конф. – Уфа, 2016. – С. 62-63.

Особистий внесок здобувача: постановка задачі досліджень.

15. А.О. Нагурський. Утилізація зношених автомобільних шин. /А.О. Нагурський, О.Б. Гринишин, Ю.Я. Хлібишин // 4-й міжнародний

конгрес захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування. Львів, 21-23 вересня 2016 р.-С.129.

Особистий внесок здобувача: обробка результатів і написання матеріалів.

16. Nagurskyu A. The study of swelling and solubility of crumb rubber in the medium of residual base oil / A. Nagurskyu, O. Grynysyn, Yu. Khlibyshyn, R. Fedoriv // VI міжнародний молодіжний науковий форум «Litteris et Artibus» 24-26 листопада 2016р. – С.412-413.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, їх оброблення і узагальнення.

17. Нагурський А.О. Вивчення механізму модифікування бітумів гумовою крихтою / Нагурський А.О., Гринишин О.Б., Хлібишин Ю.Я. Кочубей В.В. // VI Міжнародна науково-технічна конференція “Проблеми хімотології”, 19-23 червня 2017 р.: монографія. – К: Центр учбової літератури. – Київ, 2017 р. – С.39-45.

Особистий внесок здобувача: вивчення впливу температури на процес розчинення гумової крихти.