

Ю. В. Присяжний, М. Є. Швед, О. Т. Астахова, Д. Р. Дмитренко  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки нафти та газу  
prysiazhnyi@ukr.net

## ВИКОРИСТАННЯ ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ КОКСУВАННЯ ВУГІЛЛЯ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ БІТУМІВ, МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІМЕРАМИ

<https://doi.org/10.23939/ctas2019.02.097>

Із побічних продуктів коксування вугілля (інден-кумаронової фракції 150–190 °С) синтезовано інден-кумаронову смолу з карбоксильними групами (ІКСК), структуру якої підтверджено ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. Вивчено можливість використання ІКСК як модифікатора дорожніх нафтових бітумів. Встановлено, що введення цього полімеру в бітум покращує його температуру розм'якшення і зчеплюваність зі склом (адгезію), проте негативно впливає на пластичні властивості бітуму – дуктильність та penetрацію, що створює необхідність вивчення додаткового введення пластифікатора до складу бітуму, модифікованого ІКСК.

**Ключові слова:** інден-кумаронова смола, карбоксильна група, легка фракція кам'яновугільної смоли, бітум, модифікування.

### Вступ

Сьогодні існує проблема раціонального використання побічних продуктів процесу коксування вугілля, яку частково можна вирішити одержанням на їхній основі різноманітних полімерних матеріалів. Це пов'язано з присутністю в цьому виді сировини цінних реакційноздатних речовин (інден, кумарон, стирол та ін.) [1, 2].

При цьому важливим аспектом є сфера застосування отримуваних полімерів.

Одним із основних наукових напрямів кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету “Львівська політехніка” є покращення якості виробів на основі нафтопродуктів, зокрема це стосується дорожніх нафтових бітумів. Якість останніх, особливо вітчизняного виробництва, дуже часто залишає бажати бути кращою. Насамперед це пов'язано із незадовільними експлуатаційними характеристиками бітумів: температурою розм'якшення, penetрацією, розтяжністю, адгезією. Використання таких низькоякісних бітумів для будівництва та ремонту автомобільних доріг призводить до зменшення терміну експлуатації останніх і навіть до практично миттєвого їх руйнування.

Ефективним способом покращення якості дорожніх нафтових бітумів є введення в них

полімерних додатків (модифікаторів). Сьогодні добре відомо про позитивний ефект від модифікування дорожніх бітумів різного роду нафтополімерними смолами без та з функційними групами [3–7], сировиною для одержання яких є рідкі продукти піролізу нафтової сировини.

Метою роботи було отримати інден-кумаронову смолу з карбоксильними групами (ІКСК) із побічних продуктів коксування вугілля, зокрема з інден-кумаронової фракції (ІКФ) та спробувати використати її як модифікатор дорожніх нафтових бітумів.

### Матеріали та методи досліджень

**Матеріали.** Для синтезу інден-кумаронової смоли з карбоксильними групами використовували такі вихідні речовини:

– інден-кумаронову фракцію 150–190 °С (ПАТ “Запоріжжкокс” (Україна)) з такою концентрацією реакційноздатних сполук: 2,50 % мас. стиролу, 3,50 % мас. кумарону та 11,10 % мас. індену.

– стирол, який перед експериментом висушували твердим лугом та очищували внаслідок перегонки за 323 К під вакуумом 300–400 Па. Його характеристики: показник заломлення  $n_D^{20} = 1,5471$  (літературне значення  $n_D^{20} = 1,5468$ ); густина  $d_4^{20} = 0,902$  (літературне

значення  $d_4^{20}=0,906$ ) [8]. Кількість стиролу в реакційній суміші становила 10,0–14,0 %;

– метакрилову кислоту виробництва Aldrich;  $d_4^{20}=1,015$ ;

– 2,2'-Азобіс(2-метилпропіонітрил) у вигляді 0.2 М розчину в толуолі (АМП), виробництва Aldrich, використовували як ініціатор коолігомеризації ІКФ. Для розчину визначено  $d_4^{20}=0,858$ ,  $n_D^{20}=1,495$ .

Як дослідний матеріал процесу модифікування використовували окиснений бітум (БНД 60/90) виробництва ПАТ “Транснаціональна фінансово-промислова нафтова компанія Укртатнафта” (Україна, м. Кременчук), із такими характеристиками: температура розм'якшення 46 °С, penetрація  $70 \cdot 10^{-4}$  м, розтяжність  $63 \cdot 10^{-2}$  м, адгезія до скла 33,0 %.

**Методи досліджень.** Радикальну коолігомеризацію ІКФ проводили в металевих ампулах об'ємом 100 мл. В ампули завантажували необхідну кількість компонентів реакційної суміші. Потім систему продували інертним газом, закривали і поміщали в термостат. Радикальну коолігомеризацію проводили протягом 6 год за температури 80 °С. Після закінчення коолігомеризації ампулу охолоджували до кімнатної температури, а непрореаговану сировину відганяли від ІКСК вакуумною дистиляцією. Отриманий залишок висушували у вакуум-сушильній шафі за температури 40 °С до постійної маси.

У результаті синтезу було отримано ІКСК із такими характеристиками: вихід – 19,0 % мас. на сировину (на ІКФ); молекулярна маса 560 г/моль; вміст карбоксильних груп 10,5 %.

Присутність у синтезованій смолі вільних карбоксильних груп доказано ІЧ-спектроскопічними дослідженнями (рис. 1).

На рис. 1 видно інтенсивну смугу поглинання при  $1750 \text{ cm}^{-1}$ , яка належить до валентних коливань карбонільної групи в кислотах, що підтверджує присутність в молекулі отриманої смоли вільних карбоксильних груп. Кислотна гідроксильна група підтверджена смугою поглинання при  $3000 \text{ cm}^{-1}$ .

Молекулярну масу ІКСК визначали кріоскопічним методом [9]. ІЧ-спектроскопічні дослідження проводили у спектроскопічній лабораторії Гданського технологічного університету

(Польща) на спектрометрі Nicolet 8700 (Thermo Electron Co.), обладнаним кристалом алмазу GoldenGate ATR. Кожен спектр знімали із розділенням  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Спектр відкореговано з використанням ATR алгоритму (частина програмного забезпечення OMNIC).

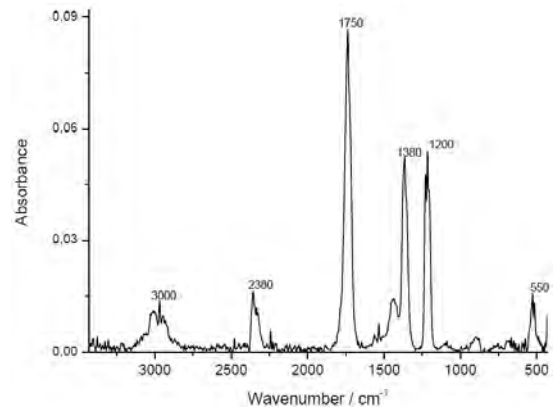


Рис. 1. ІЧ-спектр ІКСК

Аналіз фізико-технологічних показників бітумів та бітумів, модифікованих полімерами, здійснювали за стандартизованими методиками:

- температуру розм'якшення – методом “кільця та кулі” відповідно до [10];
- penetрацію (глибину проникнення голки) – згідно з [11];
- дуктильність бітумів – відповідно до [12];
- показник “зчеплення зі склом” (адгезія) – згідно з [13];

#### Результати досліджень та їх обговорення

Для встановлення можливості використання ІКСК як модифікаторів дорожніх нафтових бітумів необхідно було вивчити, як впливає кількість цього полімерного продукту, а також температура і тривалість модифікування на якісні характеристики вихідного бітуму.

#### Вплив кількості ІКСК на властивості БМП.

Досліджували вплив кількості ІКСК на властивості БМП за таких умов процесу модифікування:

- температура – 190 °С;
- тривалість – 60 хв.

Такі значення вищезгаданих параметрів вибрано на основі результатів наукових досліджень із модифікування дорожніх нафтових бітумів

різного роду полімерними модифікаторами, котрі проводили на кафедрі хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету “Львівська політехніка” [3, 6, 14, 15].

Отримані результати наведено в табл. 1 та на рис. 2.

Враховуючи, що з вихідного бітуму при модифікуванні, як правило, одержують модифікований продукт марки БМПА 60/90-53, то з вимогами саме до нього і порівнювали основні характеристики отриманих зразків.

Таблиця 1

**Вплив кількості ІКСК на властивості БМП**

Склад БМП		Характеристики БМП				
Вміст бітуму, % мас.	Вміст ІКСК, % мас.	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	Розтяжність, м·10 <sup>-2</sup> (см)	Глибина проникнення голки за температури 25 °С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	Адгезія зі склом, %	Однорідність
100,0	0	46	63	70	33	+
99,0	1,0	49,5	62,5	59	58	+
97,0	3,0	51	60	57	91	+
95,0	5,0	53	60,5	55	97	+
93,0	7,0	50	31,5	30	69	-
Вимоги згідно із ДСТУ Б В.2.7-135:2014 до модифікованих бітумів марки БМПА 60/90-53		53	≥ 15	61-90	≥ 20	Без згустків полімеру

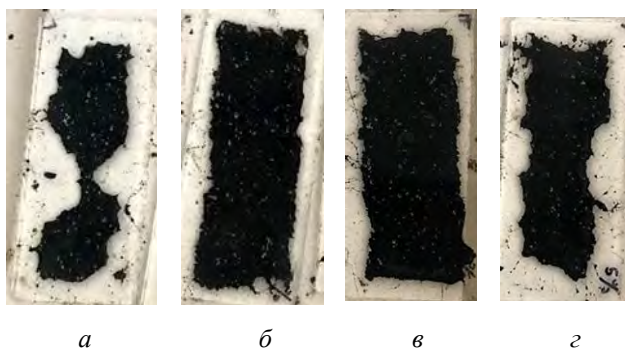


Рис. 2. Вплив кількості ІКСК на адгезійні властивості БМП: а – 1,0 % мас.; б – 3,0 % мас.; в – 5 % мас.; з – 7,0 % мас.

Як видно з табл. 1 та рис. 2, збільшення вмісту модифікатора в БМП від 0 до 5 % мас. підвищує його температуру розм'якшення ( $T_{розм.}$ ) і адгезію. При цьому погіршуються пластичні властивості бітумів (пенетрація і дуктильність). Для вирішення цієї проблеми до складу бітумів разом із модифікатором доцільно вводити пластифікатор, що може бути темою експериментальних досліджень для наступних наукових праць.

Оптимальним можна вважати вміст ІКСК у БМП на рівні 5 % мас. Саме така кількість модифікатора забезпечує необхідну температуру розм'якшення та практично 100 % адгезію. Збільшення кількості ІКСК понад 5 % мас. призводить до суттєвого погіршення всіх характеристик внаслідок неповного розчинення модифікатора в бітумі. В результаті отримується неоднорідний зразок БМП.

**Вплив температури модифікування на властивості БМП.** Результати досліджень щодо впливу температури модифікування на властивості БМП подано в табл. 2 та на рис. 3.

Таблиця 2

**Вплив температури модифікування на властивості БМП\***

Температура модифікування, °С	Характеристики БМП				
	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	Розтяжність, м·10 <sup>-2</sup> (см)	Глибина проникнення голки за температури 25 °С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	Адгезія зі склом, %	Однорідність
150	46	71,5	60	32	+
170	48	69,5	57	48	+
190	53	63,5	55	97	+
210	49	62	55	78	+
Вимоги згідно з ДСТУ Б В.2.7-135:2014 до модифікованих бітумів марки БМПА 60/90-53	53	≥ 15	61-90	≥ 20	Без згустків полімеру

\* Склад БМП: 95 % мас. бітуму та 5 % мас. ІКСК; тривалість – 60 хв.

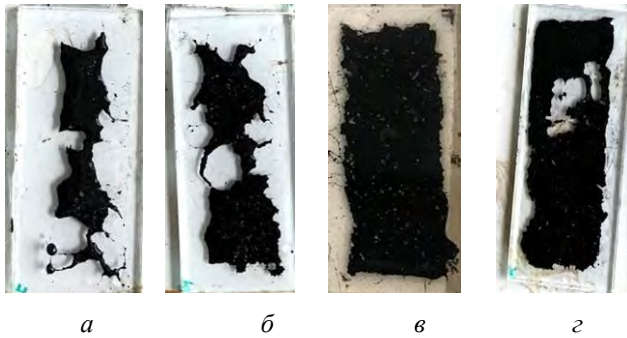


Рис. 3. Вплив температури модифікування на адгезійні властивості БМП: а – 150 °С; б – 170 °С; в – 190 °С; з – 210 °С

Найкращі результати щодо властивостей отриманих БМП спостерігаються при температурі введення модифікатора у бітум 190 °С. За цієї температури вдалося досягти необхідної за стандартом  $T_{розм.}$  (табл. 2).

Слід зауважити, що підвищення температури модифікування негативно впливає на розтяжність та пенетрацію. При цьому ступінь погіршення першого згадуваного показника все ж дозволяє залишати його вищим за необхідне значення ( $\geq 15$  см), тоді як глибина проникнення голки є меншою від мінімально необхідної.

Зміни адгезії проходить через максимум за температури 190 °С.

Усі отримані зразки БМП були однорідними, що свідчить про повне розчинення модифікатора у вихідному бітумі.

Отже, оптимальною температурою модифікування слід вважати 190 °С.

**Вплив тривалості модифікування на властивості БМП.** Результати досліджень щодо впливу тривалості модифікування на властивості БМП подано в табл. 3 та на рис. 4.

Таблиця 3

**Вплив тривалості модифікування на властивості БМП\***

Тривалість модифікування, хв.	Характеристики БМП				
	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	Розтяжність, $m \cdot 10^{-2}$ (см)	Глибина проникнення голки за температури 25 °С, $m \cdot 10^{-1}$ (0,1 мм)	Адгезія зі склом, %	Однорідність
1	2	3	4	5	6
30	46	79	70	87	+

Продовження табл. 3

1	2	3	4	5	6
60	53	63,5	55	97	+
90	53	66	57	60	+
120	54	44	54	81	+
Вимоги згідно ДСТУ Б В.2.7-135:2014 до модифікованих бітумів марки БМПА 60/90-53	53	$\geq 15$	61-90	$\geq 20$	Без зрустків полімеру

\* Склад БМП: 95 % мас. бітуму та 5 % мас. ІКСК; температура – 190 °С.



Рис. 4. Вплив тривалості модифікування на адгезійні властивості БМП: а – 30 хв; б – 60 хв; в – 90 хв; з – 120 хв

З табл. 3 видно, що із збільшенням часу модифікування зменшуються пенетрації та розтяжність, тобто погіршуються пластичні властивості матеріалу. При цьому покращується температура розм'якшення БМП. Час контакту між модифікатором і бітумом 60 хв забезпечує необхідне, відносно нормативного документа, значення  $T_{розм.}$ . Подальше збільшення тривалості модифікування суттєвих змін  $T_{розм.}$  не забезпечує. Схожа ситуація спостерігається і щодо адгезії – максимальною її значення досягають після 60 хв модифікування (рис. 4).

З огляду на все вищенаведене оптимальним часом приготування БПМ з використанням інденкумаронової смоли з карбоксильними групами є 60 хв.

**Висновки**

На основі проведених експериментальних досліджень можна зробити такі висновки:

1. З побічних продуктів коксування вугілля вдалось отримати полімерний продукт, а саме інденкумаронову смолу із карбоксильними групами (ІКСК) із такими характеристиками: вихід –

19,0 % мас. на сировину; молекулярна маса 560 г/моль; вміст карбоксильних груп 10,5 %.

2. Введення ІКСК у дорожній нафтовий бітум марки БНД 60/90 дає змогу покращити його температуру розм'якшення та адгезійні властивості, проте погіршуються пластичні властивості бітуму – дуктильність та penetрація.

3. Використання ІКСК як модифікатора дорожніх нафтових бітумів можливе тільки після додаткового вивчення одночасного введення в бітум ІКСК та різноманітних пластифікаторів.

### Література

1. Wu, Y., Li, J., Xu, J. et al.: J. Shanghai Univ. Engl. Ed., 2010, 14, 313. <https://doi.org/10.1007/s11741-010-0651-3>

2. Sokolov V.: *Indene-Kumaronovye Smoly. Metalurgia*, Moskva 1978.

3. Michael Bratychak. Bitumen Production Via Tar Oxidation in the Presence of Petroleum Resin with Fluorine-Containing Groups / Michael Bratychak, Taras Chervinsky, Olena Astakhova // *Chemistry and Chemical Technology*. 2010. Vol. 4, No. 4. P. 271-275.

4. Bratychak Michael. Functional Petroleum Resins Based on Pyrolysis by-Products and their Application for Bitumen Modification / Michael Bratychak, Oleg Grynshyn, Olena Astakhova // *Ecological Chemistry and Engineering*. 2010. Vol. 17, No. 3. P. 309-315.

5. Bratychak Michael. Chemical Modification of ED-20 Epoxy Resin Peroxy Derivative by C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>F<sub>16</sub>O Fluorine-containing Alcohol-Telomer / Michael Bratychak, Taras Chervinsky, Olena Shust // *Chemistry and Chemical Technology*. 2010. Vol. 4, No. 2. P. 125-130.

6. Strap Galyna. Modified Phenol-Formaldehyde Resins and their Application in Bitumen-Polymeric Mixtures Technol / Galyna Strap, Olena Astakhova, Olexander Lazorko, Oleh Shyshchak and Michael Bratychak. // *Chemistry and Chemical Technology*. – 2013. Vol. 7, No. 3. P. 279-287.

7. Bratychak M., Iatsyshyn O., Shyshchak O., Astakhova O., Janik H. Carboxy derivative of dioxydiphenylpropane diglycidyl ether monomethacrylate as an additive for composites // *Chemistry & Chemical Technology*. 2017. Vol. 11, No. 1. P. 49–54.

8. Lipatov Yu., Nesterov T.: *Spravochnik po Khimii Polimerov*. Naukova dumka, Kiev 1971.

9. Одабашян Г. В. *Лабораторный практикум по химии и технологии органического и нефтехимического синтеза* / Г. В. Одабашян, В. Ф. Швец. М.: Химия, 1992. 240 с.

10. *Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару*: ГОСТ 11506-73: 2008 – ГОСТ 11506-65: 2008. [Чинний від 1974-07-01]. М.: Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, 2008. 7 с.

11. *Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникания иглы*: ГОСТ 11501-78: 2008 – ГОСТ 11501-73: 2008. [Чинний від 1980-01-01]. М.: Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, 2008. 7 с.

12. *Битумы нефтяные. Метод определения растяжимости*: ГОСТ 11505-75: 2008 – ГОСТ 11505-65: 2008. [Чинний від 1977-01-01]. М.: Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, 2008. 4 с.

13. *Будівельні матеріали. Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Метод визначення показника зчеплення з поверхню скла та кам'яних матеріалів*: ДСТУ Б В.2.7-81-98 [Чинний від 12 грудня 1998, № 279]. К.: Держстандарт України, 1998. 7 с.

14. Pyshyev S. Polymer modified bitumen: Review / S. Pyshyev, V. Gunka, Y. Grytsenko, M. Bratychak // *Chemistry and Chemical Technology*. 2016. Vol. 10. No. 4 (s). P. 631-636.

15. Serhiy Pyshyev Production of Indene-coumarone Resins as Bitumen Modifiers / Serhiy Pyshyev, Yuriy Grytsenko, Bilushchak Halyna, Pyshyeva Roksolana, Nazar Danyliv // *Petroleum and Coal*. 2015. Vol. 57, Issue 4. P. 303-314.

Y. V. Prysiashnyi, M. Ye. Shved, O. T. Astakhova, D. R. Dmytrenko

Lviv Polytechnic National University,

Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing

### USE OF COAL COKING BY-PRODUCTS FOR THE PRODUCTION OF POLYMER MODIFIED BITUMEN

Coumarone-indene resin with carboxyl groups (CIRC) were synthesized using by-products of coal coking (coumarone-indene fraction 150–190 °C). Its structure was confirmed by IR spectroscopic studies. The possibility of using CIRC as a modifier of road bitumen has been studied. It was established that the polymer introduction into bitumen improves its softening point and adhesion to glass, but negatively affects the plastic properties of bitumen – ductility and penetration. This demands the additional introduction of plasticizer into the composition of polymer modified bitumen.

**Key words:** coumarone-indene resin, carboxyl group, light-weight fraction of coal tar, bitumen, modification.