

**ОДЕРЖАННЯ ДОРОЖНІХ В'ЯЖУЧИХ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДОМ
МОДИФІКУВАННЯ НАФТОВИХ ЗАЛИШКІВ ФОРМАЛЬДЕГІДОМ**

**PRODUCTION OF ROAD BINDING MATERIALS BY THE METHOD
OF MODIFICATION OF PETROLEUM RESIDUES WITH
FORMALDEHYDE**

**Гуцька В.М., к.т.н., доц., Сідун Ю.В., к.т.н., доц., Братичак М.М.,
д.х.н., проф. (Національний університет «Львівська політехніка»)**

**Gunka V.M., Ph.D. (Eng.), Associate Professor, Sidun Yu.V., Ph.D.
(Eng.), Associate Professor, Bratychak M.M., D.Sc. (Eng.), Professor (Lviv
Polytechnic National University)**

Сьогодні окиснення – це єдиний і практично безальтернативний спосіб хімічного перетворення гудрону в дорожній бітум. На даний час тільки ця технологія набула широкого промислового впровадження на нафтопереробних підприємствах. Проте окиснення гудрону володіє рядом недоліків, головним з яких є неможливість в багатьох випадках отримувати товарний бітум з необхідними експлуатаційними характеристиками. Як наслідок до окисненого бітуму необхідно додавати різного роду дорогі полімери, які покращують ті чи інші його якісні показники. Тоді процес виробництва необхідних бітумів перетворюється із одностадійного в двостадійний: окиснення гудрону та модифікування окисненого бітуму різними полімерами. В такому випадку переваги методу окиснення нівелюються, оскільки потрібно буде додатково будувати установки модифікування і використовувати високовартісні модифікатори.

За сприяння Національного фонду досліджень України на кафедрі хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка» ведуться дослідження пов'язані із одержанням нових типів дорожніх в'язучих методом хімічного модифікування низькомолекулярними органічними речовинами (в тому числі формальдегідом) нафтових залишків. Суть процесу модифікування полягає у хімічній взаємодії компонентів нафтового залишку із формальдегідом, що призводить до збільшення в'язкості системи [1-3].

Для досліджень використовувався традиційний нафтовий залишок – гудрон, що використовується як сировина для процесу одержання окиснених бітумів. Гудрон для досліджень було відібрано на нафтопереробному заводі ПАТ «Укртатнафта» (Україна). Модифікування здійснювали у герметичній ємності, оскільки модифікатор є досить токсичним. Після проведення процесу модифікування одержані продукти сушили під вакуумом. Умови одержання гудронів модифікованих формальдегідом (ГМФ) наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Умови одержання ГМФ

Параметр	ГМФ-1	ГМФ-2	ГМФ-3
Сировина	Гудрон		
Витрата формаліну (37 %-ого водного розчину формальдегіду), кг/100 кг сировини	1,0	1,9	3,2
Природа каталізатора	H ₂ SO ₄		HCl
Витрата каталізатора, кг/100кг сировини	1.1	1.7	3.1
Температура, °С	110	105	100
Тривалість процесу, год	0,6	0,6	10

З поданих у табл. 1 видно, що зразки ГМФ-1 та ГМФ-2 відрізняються вмістом модифікатора (формальдегіду), а ГМФ-3 одержаний із використанням, як каталізатора процесу соляної кислоти. Процес без використання каталізатора є не ефективним.

Фізико-механічні показники нафтових бітумів одержаних модифікуванням гудронів формальдегідом подано у табл. 2.

Таблиця 2

Фізико-механічні показники гудрону та ГМФ

Показник	Гудрон	ГМФ-1	ГМФ-3	Вимоги до БНД 100/150 [4]	ГМФ-2	Вимоги до БНД 70/100 [4]
Пенетрація за 25 °С, 0,1 мм	247	144	131	101-150	89	71-100
Температура розм'якшення, °С	39,0	48,0	47,4	41-47	59,0	45-51
Дуктильність за 25 °С, см	58,1	42	59	≥ 70	16	≥ 60
Температура крижкості за Фраасом, °С	-18	-17	-14	≤ -16	-15	≤ -13
Індекс пенетрації	0,15	0,53	0,33	-2 до 1	1,14	-2 до 1
Інтервал пластичності, °С	57,0	65,0	61,4	–	74,0	–
Зчеплення з поверхнею щебню, балів	2,5	3,5	4,5	–	4,5	–

Зразки ГМФ-1 та ГМФ-3 порівнювали із вимогами, які висуваються до окисненого нафтового бітуму марки БНД 100/150, а ГМФ-2 із БНД 70/100 (табл. 2), оскільки ці марки бітумів є найбільш затребувані при бідівництві автомобільних доріг.

Аналізуючи результати подані у табл. 2, видно що вихідна сировина модифікування (гудрон Г1) не відповідає вимогам, які висуваються до дорожніх в'язучих матеріалів. Гудрони модифіковані формальдегідом не відповідають вимогам, лише за показником дуктильності за 25 °С. Слід відмітити, що усі зразки ГМФ володіють високою теплостійкістю (висока температура розм'якшення зразків та penetрація). Високі значення penetрації за нормативні є перевагою даних бітумів. Такі бітуми, за необхідності, будуть хорошою сировиною процесу їх модифікування традиційними товарними полімерами (наприклад, СБС, СІС та іншими). По своїй суті в процесі модифікування ми одержуємо бітуми, що уже відповідають бітумам модифікованим полімерами, єдиним нюансом є тільки те що дані типи в'язучих не володіють необхідною еластичністю.

Також слід відмітити те, що усі зразки ГМФ володіють хорошими адгезійними властивостями до традиційних кислих мінеральних наповнювачів (табл. 2), що є теж суттєвою їхньою перевагою у порівнянні із традиційними окисненими бітумами.

Фізико-механічні властивості заформованих зразків ЩМА-15 з використанням різних варіантів в'язучого наведено в табл. 3. Показник стікання в'язучого з ЩМАС-15 для всіх складів був не більший ніж 0,20 % за масою згідно з вимогою [5]. Вимоги до фізико-технічних показників ЩМА-15 регламентувались відповідно до ДСТУ Б В.2.7-127:2015 [5]. Зміна 1 для кліматичного району А-2 (що включає в себе Львівську область).

Таблиця 3

Фізико-механічні властивості ЩМА-15

Назва показника	ГМФ-1	ГМФ-2	ГМФ-3	Вимоги для ЩМА-15, кл. район А-2 [5]
Середня густина, г/см ³	2,39	2,37	2,40	-
Водонасичення лабораторних зразків, % за об'ємом	2,0	2,3	2,1	1,0- 3,0
Границя міцності при стиску за температури, МПа:				
20 °С	1,5	1,4	2,6	Не менше 2,1
50 °С	0,6	0,7	1,1	Не менше 0,6

Аналізуючи табл. 3 спостерігаємо, що усі ЩМА-15 із використанням гудронів модифікованих формальдегідом відповідають заявленій марці за дослідженими показниками. У ЩМА-15 на ГМФ-1 та ГМФ-2 недостатня границя міцності при стиску, за температури 20 °С. Порівнюючи ГМФ між собою, то найкращі результати показав ГМФ-3, який одержаний із використанням соляної кислоти, а не сульфатної, як інші. Спостерігається

практично у два рази більша міцність на стиск у порівнянні з іншими (ГМФ-1 та ГМФ-2).

Менша міцність за ЦМА-15 із використанням ГМФ-1 та ГМФ-2 пов'язано із тим, що при вакуумному сушінні цих зразків сульфатна кислота залишається у в'язучому, на відмінно від ГМФ-3 де соляна кислота вилучається. Наявність сульфатної кислоти негативно впливає на взаємодію такого кислого в'язучого із традиційними кислими мінеральними наповнювачами асфальтобетонів. На даний час ведуться дослідження, щоб усунути цей недолік.

Отже, даний процес хімічного модифікування гудронів формальдегідом є досить гнучким і дозволяє одержати в'язучий матеріал для дорожнього будівництва з різною в'язкістю в залежності від витрати модифікатора.

Список використаних джерел

1. Pstrowska K., Gunka V., Prysiaznyi Y., Demchuk Y., Hrynychuk Y., Sidun I., Kułazyński M., Bratychak M. Obtaining of Formaldehyde Modified Tars and Road Materials on Their Basis. *Materials*. 2022. Vol. 15. Issue 16. 5693.

2. Gunka V., Bilushchak H., Prysiaznyi Y., Demchuk Y., Hrynychuk Y., Sidun I., Shyshchak O., Bratychak M. Production of Bitumen Modified with Low-Molecular Organic Compounds from Petroleum Residues. 4. Determining the Optimal Conditions for Tar Modification with Formaldehyde and Properties of the Modified Products. *Chemistry and Chemical Technology*. Vol. 16. Issue 1. pp. 142-149.

3. Bratychak, M., Gunka, V., Prysiaznyi, Y., Hrynychuk, Y., Sidun, I., Demchuk, Y., & Shyshchak, O. Production of bitumen modified with low-molecular organic compounds from petroleum residues. 1. Effect of solvent nature on the properties of petroleum residues modified with formaldehyde. *Chemistry and Chemical Technology*. Vol. 15. Issue 2. pp. 274-283.

4. ДСТУ 4044:2019. Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Технічні умови [Чинний з 2020-05-01]. Вид. офіц. Київ: УкрНДНЦ. 2019. 11 с.

5. ДСТУ Б В.2.7-127:2015. Суміші асфальтобетонні і асфальтобетон щебеневомастикові. Технічні умови [Чинний з 2016-07-01]. Вид. офіц. Київ: УкрНДНЦ. 2015. 26 с.