

**ДОРОЖНІ БІТУМИ, МОДИФІКОВАНІ СМОЛАМИ
ОДЕРЖАНИМИ З ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ ПЕРЕРОБКИ ВУГІЛЛЯ**

**ROAD BITUMEN MODIFIED WITH RESINS OBTAINED FROM
COCKING BY-PRODUCTS**

Демчук Ю.Я., д.ф. ас., Гунька В.М., к.т.н., доц., Сідун Ю.В., к.т.н., доц., Братичак М.М., д.х.н., проф. (Національний університет «Львівська політехніка»)

Demchuk Y., PhD, Gunka V., PhD, Sidun Iu., PhD, Bratychak M., D.Sc., Professor (Eng.) (Lviv Polytechnic National University)

Близько 85 % нафтових бітумів використовуються в якості в'язучого в різних видах укладання асфальту: тротуарів, автомобільних доріг, аеропортів тощо. Це – основний в'язучий матеріал, що використовується при будівництві автошляхів. При застосуванні дорожніх бітумів виникає ряд проблем, проте найбільш гострою є недостатньо високі адгезійні властивості товарних бітумів (навіть, якщо вони відповідають вимогам нормативних документів) [1].

Одним із засобів вирішення цієї проблеми є модифікування товарних дорожніх бітумів. Однак, використання модифікаторів обмежується внаслідок значної їх вартості. Тому важливим є пошук недорогих речовин, які б покращували експлуатаційні характеристики бітумів, першочергово, адгезійні.

Для модифікації дорожніх бітумів найбільше застосовують блоккополімери стиролу типу СБС, що зумовлено їх здатністю не тільки підвищувати міцність бітуму, але і надавати полімерно-бітумній композиції еластичності, в т.ч. при низьких температурах [1-3].

Головним недоліком, що стримує темпи зростання випуску модифікованих термоеластопластами бітумів, є їх висока вартість (в 1,5 – 2,5 рази дорожчі, ніж немодифіковані [1, 2]).

На кафедрі «Хімічної технології переробки нафти та газу» Національного університету «Львівська політехніка» ведуться дослідження, пов'язані з одержанням відносно дешевих і ефективних модифікаторів нафтових бітумів з побічних продуктів коксування вугілля [4-7].

Відомо [1, 3], що при модифікуванні нафтових бітумів досить ефективними модифікаторами є феноло-формальдегідні смоли. Але ці смоли, які одержані з чистого фенолу, не знайшли широкого застосування в якості полімерних модифікаторів, що пов'язано в першу чергу з їх високою вартістю. З іншого боку, одним з продуктів коксохімічних підприємств є фенольна фракція з виходом 1,5 – 2,5 % мас. на вихідне вугілля, в якій зосереджені основна частина фенолів і крезолів (близько 65 %), які

Органічні і мінеральні в'язучі та дорожні бетони на їх основі

утворюються під час процесу коксування. Вартість ж фенольної фракції кам'яновугільної смоли, яка містить 35 – 50 % мас. фенолів, в 35 – 40 разів нижча за вартість синтетичного фенолу [8]. Метою цих досліджень було показати доцільність модифікування нафтових бітумів феноло-крезоло-формальдегідними смолами, одержаними з побічних продуктів процесу коксування кам'яного вугілля.

Для досліджень було відібрано широку фенольну фракцію (ШФФ) на ПрАТ «Запоріжжкокс». Одержання феноло-крезоло-формальдегідних смол здійснювали з використанням широкої фенольної фракції, а також з «сирих» фенолів, виділених з фенольної фракції кам'яновугільної смоли.

З ШФФ за допомогою 20 %-ого розчину NaOH вилучали феноли; відповідно було одержано «сирі» феноли (СФ). Вилучення фенолів розчином NaOH базувалося на тому, що фенол і його похідні утворюють водорозчинні феноляти. Останні переводили у феноли концентрованою хлоридною кислотою. Вихід «сирих» фенолів» (СФ) становив 32,3 %.

Процес поліконденсації фенолів з формальдегідом проводили за методикою поданою у [9]. Лабораторна установка синтезу феноло-крезоло-формальдегідних смол зображена на рис. 1. Сировину вміщували в тригорловий реактор та при перемішуванні нагрівали до 100 °С у термостаті. Потім додавали необхідну кількість формаліну (масовий вміст формальдегіду у формаліні становив 37 %) і концентрованої хлоридної кислоти (каталізатор), після чого фіксували початок процесу, який здійснювали протягом 60 хв. По закінченні синтезу проводили відгонку води і непрореагованих компонентів під вакуумом, після чого смолу висушували у вакуумній шафі протягом 3 год за 100 °С. Вихід отриманих смол визначали за результатами зважування сировини та одержаних феноло-крезоло-формальдегідних смол (ФіКС-Ф).

Методом поліконденсації з формальдегідом з широкої фенольної фракції і вилучених з неї «сирих» фенолів було одержано новолачні феноло-крезоло-формальдегідні смоли ФіКС-Ф1 і ФіКС-Ф2. Умови синтезу смол подані у табл. 1.

Таблиця 1

Умови синтезу феноло-крезоло-формальдегідних смол

Параметр	Значення
*Мольне відношення «сирий фенол» / формальдегід	1,42
Масове відношення «сирий фенол» / формалін (вміст формальдегіду в формаліні 37 % мас.)	1,78
Масовий вміст каталізатора (конц. HCl), % на «сирий фенол»	1,0
Температура, °С	100
Тривалість процесу, хв.	60

*Молекулярну масу «сирого фенолу» приймали 94,1.

Таблиця 2

Виходи феноло-крезоло-формальдегідних смол

Смола	Вихід на широку фенольну фракцію, % мас.
ФіКС-Ф1	18,2
ФіКС-Ф2	29,7

Для одержання бітумів, модифікованих полімерами (БМП), використовувався залишковий (дистиляційний) нафтовий дорожній бітум марки БД 60/90, відібраний на Франківському шляхо-ремонтному управлінні (м. Львів), характеристика якого подана у табл. 3.

Таблиця 3

Характеристика дорожнього бітуму БД 60/90

Показник	Вимоги до БД 60/90	Методика
Глибина проникнення голки за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	80	ГОСТ 11501-78
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	43	ГОСТ 11506-73
Адгезія з поверхнею скла, %	60	ДСТУ Б В.2.7 – 81 із доповненням відповідно до п 8.6 ДСТУ 4044
Адгезія з поверхнею щебеню, бал	3	ДСТУ Б В.2.7-89-99

БМП готували у наступній послідовності: необхідну кількість бітуму нагрівали при перемішуванні до температури модифікування, після цього додавали необхідну кількість модифікатора та витримували впродовж 1 год.

З даних, наведених в табл. 4, видно, що введення в БД 60/90 смол синтезованих з «сирих» фенолів (ФіКС-Ф2), приводить до більшого зростання температури розм'якшення, і, особливо, адгезії залишкового нафтового бітуму в порівнянні зі смолами синтезованими з ШФФ (ФіКС-Ф1), але більше зменшують пластичність (пенетрацію) бітуму. При використанні в процесі синтезу концентрованих фенолів – «сирих» фенолів, спостерігається більший вихід на сировину (29,7 % мас.; табл. 2). Окрім того, деякі коксохімічні підприємства, в залежності від доцільності, можуть проводити вилучення «сирого фенолу» з фенольної фракції. Тому, найбільш доцільно для одержання ефективних модифікаторів нафтових бітумів, проводити синтез з використанням не фенольної фракції кам'яновугільної смоли, а виділених з неї «сирих» фенолів.

Умови приготування та характеристики бітумів модифікованих полімерами

Показник	БД 60/90	Температура модифікування, °С (масовий вміст модифікатора у БМП 2,4 %)	
		ФіКС-Ф1	ФіКС-Ф2
		190	190
Глибина проникнення голки за температури 25 °С, $m \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	80	75	65
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	43	44	46
Адгезія з поверхнею скла, %	60	87	94
Адгезія з поверхнею щебеню, бал	3	5	5

Додатково варто відзначити, що введення в склад бітумних в'язучих отриманих смол ФіКС-Ф значно покращує адгезію. Для підтвердження цього твердження було проведено Rolling bottle test. Результати досліджень наведені на рис. 1.

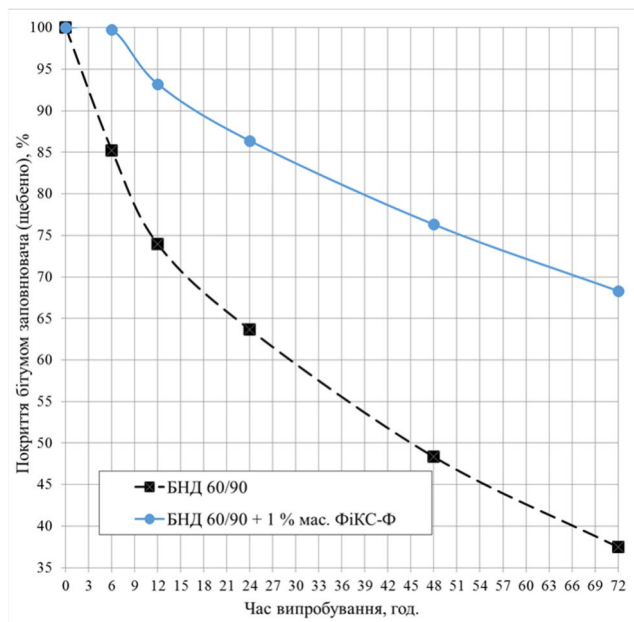


Рис. 1. Результати зчеплюваності між щебенем та бітумом на схильність в'язучого до відшарування протягом тривалого періоду часу

Згідно даних, які наведені на рис. 1 видно, що ступінь покриття бітумом у складі якого є 1 % мас. ФіКС-Ф щебеню протягом 6 год становить 99 %, а бітуму БД 60/90 покриття в'язучого становить 85 %, в свою чергу ступінь покриття бітуму модифікованого ФіКС-Ф протягом 72 год становить 68 %, а бітуму БД 60/90 покриття в'язучого становить 37 %. Це свідчить про те, що бітум-полімерна композиція у складі якої є одержана смола ФіКС-Ф є менш схильною до відшарування, тобто володіє більшою міцністю зчеплюваності в'язучого з заповнювачем (щебенем) у порівнянні з вихідним бітумом БД 60/90.

Вищенаведені результати показують, що одержана смола ФіКС-Ф проявляє хороші зчеплювальні властивості з мінеральними матеріалами (щебенем/склом), і таку смолу можна використовувати як адгезійну добавку до дорожніх нафтових бітумів.

Список використаних джерел

1. Pyshyev S., Gunka V., Grytsenko Y., Bratyshak M. Polymer modified bitumen: Review. *Chemistry and Chemical Technology*. 2016. Vol. 10. №4 (s). P. 631-636.
2. Кіщинський С.В. Фізико-механічні властивості бітумів, модифікованих комплексним модифікатором Полідом. *Вестник ХНАДУ*. 2008. Вып. 40. С. 28-32.
3. Jiqing Zhu, Björn Birgisson, Niki Kringos Polymer modification of bitumen: Advances and challenges. *European Polymer Journal*. 2014. Vol. 54. P. 18-38.
4. Pyshyev S., Gunka V., Grytsenko Y., Shved M., Kochubei V. Oil and gas processing products to obtain polymers modified bitumen. *International Journal of Pavement Research and Technology*. 2017. Vol. 10. Issue 4. P. 289-296.
5. Pyshyev S.V., Grytsenko Y.B., Bilushchak H.I., Pyshyeva R.S., Danyliv N.M. Production of Indene-coumarone Resins as Bitumen Modifiers. *Petroleum and Coal*. 2015. Vol. 57, Issue 4. P. 303-314.
6. Пиш'єв С.В., Гриценко Ю.Б., Хлібишин Ю.Я., Страп Г.М., Коваль Т.М. Вплив природи полімеру на властивості модифікованих бітумів. *Восточно-европейский журнал передових технологий*. 2014. № 2/11 (68). С. 4-8.
7. Пиш'єв С.В., Гриценко Ю.Б., Никулишин І.Є., Гнатів З.Я. Одержання інденкумаронових смол для модифікації нафтових дорожніх бітумів. *Углевхимический журнал*. 2014. № 5. С. 41-48.
8. Павлович Л.Б., Соловьева Н.Ю. Разработка новых полимерных материалов на базе отходов коксохимического производства. *Вестник Сибирского государственного индустриального университета*. 2016. №1 (15). С. 35-39.
9. Торопцева А.М., Белгородская К.М., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972. 416 с.