# 1 Аналітичний огляд

## 1.1 Огляд науково-технічної літератури

В даний час в світі використовується безліч технологічних способів виробництва нафтових бітумів, об'єднаних в три види.

**Вакуумна перегонка важких нафтових фракцій**. Вакуумною перегонкою важких нафтових фракцій або атмосферною перегонкою важких асфальтосмолистих нафт, отримують так звані залишкові бітуми. Однак, даний метод можна застосовувати лише при переробці високосмолистих, високосірчистих нафт. Складність переробки подібних нафт призводить до практично повної відсутності виробництва залишкових бітумів. Основна частка важких нафт розвіданих родовищ надходить в єдину систему транспортування нафти, змішуючись з легкими нафтами. Роздільна переробка важких нафт на пострадянському просторі не організована. [7]

Залишкові бітуми мають відносно низькі значеннями глибини проникнення голки при 0 °С і температури розм'якшення, внаслідок чого не задовольняють вимогам нормативної документації на дорожні бітуми, проте характеризуються високим значенням розтяжності, мають гарну адгезію до мінеральних матеріалів, високий опір до розриву.

У вітчизняній промисловості технологія вакуумної перегонки для виробництва бітумів малозастосовна внаслідок переробки легких нафт. При великому витягу вакуумних паливних дистилятів з подібних нафт, при максимальному відборі масляних фракцій, залишок вакуумної перегонки буде некондиційним продуктом через практично повну відсутність в такій сировині масел, необхідних для забезпечення пластичності і деформативності бітумів при низьких температурах.

Однак, динаміка поглиблення переробки нафти призводить до необхідності акцентування уваги на даному виді виробництва.

**Окислення киснем повітря.** Дана технологія є основним способом виробництва бітумів в країнах колишнього СРСР, в т.ч. в Україні. Змішані залишки різних процесів переробки нафти переводяться в більш в'язкий продукт (бітум) за рахунок того, що з частини вуглеводневих молекул кисень повітря вириває водень з утворенням вільних радикалів і парів води, при цьому відбувається послідовне перетворення одних вільних радикалів в інші з утворенням продуктів ущільнення. Даний процес називається окислювальним дегідруванням. Реакція закінчується обривом ланцюга послідовних перетворень, що представляють собою, як правило, радикали. Зі збільшенням глибини окислення гудронів йде безперервне накопичення смолисто-асфальтенових речовин і зниження вмісту вуглеводнів в окислених бітумах [8].

При застосуванні різних окислювальних апаратів, з використанням сировини однакової якості, властивості бітумів можуть відрізнятися. Наприклад, бітуми, отримані в кубі періодичної дії, мають більш низьку температуру розм'якшення, більш високу розтяжність і температуру крихкості в порівнянні з бітумами, отриманими в колоні. Виробляти бітуми з підвищеною пластичністю дозволяє окислення в трубчастому реакторі. Бітуми, отримані в трубчастому реакторі з однаковою пенетрацією при 25 °С, відрізняються більш високою температурою розм'якшення і меншою розтяжністю в порівнянні з окисленими в колоні. Дане технологічне рішення застосовується в процесі окислення легкої, малосмолистої сировини до глибокоокислених будівельних бітумів.

На нафтопереробному заводі ПРАТ «ЛИНІК» (м. Лисичанськ) використовується метод отримання бітумів окисленням гудрону або вакуумного газойля з установки ЕЛОУ-АВТ [6].

Процес окислення важких вакуумних залишків киснем повітря здійснюється в апаратах різної конструкції. Це окислювальні куби періодичної дії, трубчасті змієвикові реактори і пустотілі колони безперервної дії [9].

Окислення в кубі – пустотілому циліндричному апараті з невеликою величиною співвідношення висоти робочої зони до діаметру (зазвичай близько 1,5) – здійснюється на старих установках або при виробництві малотоннажних сортів бітуму. Цей метод використовується і за кордоном.

Окислення в трубчастому реакторі – реакторі з вертикальним розташуванням труб – відбувається в турбулентному потоці повітря. Рух повітря і окислюваної сировини – прямоточний. Прореагована газорідинна суміш поступає з реактора в випарник, де розділяється на гази і рідину. Гази йдуть з верху випарника на знешкодження, а рідка фаза – бітум – з нижньої частини випарника відкачується в парк.

|  |  |
| --- | --- |
| http://www.tehnoinfa.ru/images/pererabotkaneftiigaza/image548.jpg*Рис. 1.1 – Пустотіла окислювальна колона:*  *І – сировина, ІІ –повітря, ІІІ – бітум,*  *ІV – гази окислення* | В останні роки широко застосовуються порожнисті окислювальні колони в якості реакторів безперервнодіючих бітумних установок. Така окислювальна колона (рис. 1.1) характеризується високою продуктивністю, простим конструктивним оформленням, вона легко керується в процесі експлуатації. Наявність на установці декількох однакових колон забезпечує гнучкість в роботі, що дуже важливо при широкому асортименті вироблюваних бітумів і сезонних його коливаннях. Перевагами процесу окислення в апаратах колонного типу є також можливість стабілізації теплового режиму окислення за рахунок зміни температури сировини, що надходить в колони, застосування компресорів низького тиску і можливість широкого ступеня автоматизації. |

**Каталітичне окислення бітумів.** Відомі роботи по інтенсифікації виробництва високоякісних бітумів в присутності різних добавок, що традиційно називаються каталізаторами, хоча наявність каталітичних явищ строго не доведена. Під терміном «каталітичне окислення» мається на увазі вплив на бітумну сировину речовин, відмінних від кисню повітря.

До теперішнього часу запропоновано понад 100 добавок, здатних прискорювати окислення гудронів до бітумів. Наприклад, діоксид марганцю, карбонат натрію, хлорат калію, сульфати цинку, алюмінію, міді і сурми, нафтенати міді, свинцю і оксиди інших металів, полімерна сірка та ін. [10]. Однак для промисловості вони не придатні через високу вартість і низьку ефективність.

**Компаундування.** Останнім часом широкого поширення набула технологія виробництва бітумів, заснована на компаундуванні нафтових залишків різної в'язкості. В даному способі проводиться окислення гудрону з отриманням бітуму з високою температурою розм'якшення, а потім розведення переокисленого продукту малов’язким нафтопродуктом, наприклад, малоокисленим бітумом, гудроном або спеціально підібраними нафтовими добавками [11].

Використовуючи спосіб компаундування, можна отримати бітуми, що відповідають вимогам різних стандартів. Зміна властивостей бітуму в необхідному напрямку досягається раціональним підбором компонентів. Так, з метою отримання дорожніх бітумів можна використовувати метод компаундування глибокоокисленого бітуму з температурами розм'якшення 82, 90, 100 °С з гудронами різної в'язкості.

Бітуми отримані таким способом, відрізняються підвищеною температурою розм'якшення, поліпшеними адгезійними властивостями і більшою стабільністю в процесі старіння за рахунок введення неокислених сировинних компонентів. Так, на основі методу компаундування розроблена технологія переокислення-розведення [12]. Суть технології «переокислення-розведення» полягає в тому, що вихідну сировину спочатку окислюють до температури розм'якшення 80-100 °С і далі бітумну основу, що представляє собою концентрат смол і асфальтенів, розводять (компаундують) вихідною сировиною.

Відомі способи отримання компаундованого бітуму являють собою компаундування бітуму, отриманого шляхом окислення при підвищеній температурі залишкових продуктів, і неокислених компонентів переробки нафти. В якості неокислених компонентів компаундованих бітумів можна використовувати гудрон, затемнений вакуумний газойль (слоп), асфальт деасфальтизації, екстракт селективного очищення масел, важкий газойль термічного і каталітичного крекінгу, залишки вісбрекінгу і висококиплячі продукти інших процесів переробки нафти [13].

Важливу роль в отриманні стабільних бітумів грає якість змішування компонентів компаундованих бітумів. Повноту змішування перевіряють вимірюванням температури розм'якшення компаундованої суміші: якщо вона відповідає середньому арифметичному температур розм'якшення складових компонентів, отже відбулося повне змішування. Невідповідність температури розм'якшення середньому арифметичному температур розм'якшення компонентів суміші свідчить про неоднорідність отриманої суміші [14].

Порівняння деяких якісних та експлуатаційних характеристик різних видів бітумів наведено в табл. 1.1. та 1.2.

Таблиця 1.1 – Фізико-хімічні властивості різних бітумів

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № з/п | Бітум | Середня молекуляр-на маса, кг/кмоль | Співвід-ношення  С / Н | Вуглеводневий склад, % мас. | | | | | | |
| пара-фінові | легка арома-тика | середня арома-тика | важка арома-тика | смоли | асфаль-тени |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 1 | Окислений | 800 | 8,17 | 16,2 | 7,1 | 4,5 | 27,8 | 27,9 | 16,5 |
| 2 | Залишковий | 766 | 8,40 | 8,4 | 8,7 | 7,2 | 37,8 | 27,3 | 10,6 |
| 3 | Компаундо-ваний | 737 | 8,65 | 6,9 | 4,5 | 2,1 | 33,1 | 34,0 | 19,4 |

Таблиця 1.2. – Технічні властивості різних бітумів

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № з/п | Бітум | Температура, °С | | Пенетрація 0,1 мм, при | | Розтяжимість  при 25 °С, см |
| розм’як-шення | хрупкості | 25 °С | 0 °С |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1 | Окислений | 43 | мінус 17 | 119 | 34 | 80 |
| 2 | Залишковий | 44 | мінус 9 | 118 | 24 | > 100 |
| 3 | Компаундо-ваний | 43 | мінус 12 | 110 | 28 | > 100 |

**Модифікування бітумів.** Одним з основних напрямків є модифікація бітуму різними полімерними добавками [15]. Пошук найбільш ефективних модифікаторів, відпрацювання оптимальних рецептур модифікованого бітуму, полімерно-бітумних емульсій, а також аналіз доцільності їх використання за тим чи іншим призначенням, що розпочато в 50-і рр. минулого століття, триває і донині.

Головним орієнтиром для прийняття технічних рішень є результати практичного досвіду, що постійно узагальнюється.

На сьогодні за кордоном накопичено значний досвід щодо застосування при будівництві та ремонті дорожніх покриттів композиційних матеріалів на основі бітуму і ряду модифікаторів, таких як сірка, каучук (полібутадієновий, натуральний, бутилкаучук, хлоропрен тощо), органо-марганцеві компаунди, термопластичні полімери (поліетилен, поліпропілен, полістирол, етилен-вінілацетат), термопластичні каучуки (поліуретан, олефінові сополімери), а також блоксополімери стирол-бутадієн-стиролу (СБС).

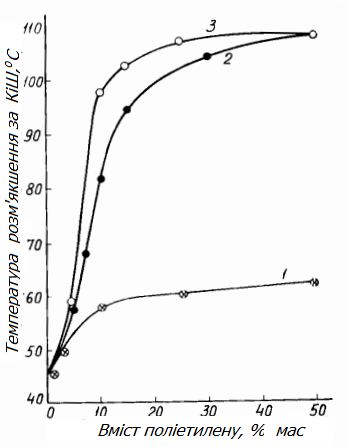
Найбільше застосування знаходять полімери типу СБС, що обумовлено їх здатністю не тільки підвищувати міцність бітуму, а й надавати полімерно-бітумній композиції еластичність – властивість, що притаманна полімерам, причому при невеликій концентрації полімеру (3 ÷ 5% від маси бітуму). Використання в рецептурі асфальтобетонної суміші бітуму, модифікованого полімером типу СБС, забезпечує дорожньому покриттю здатність до швидкого зняття напруг, які виникають в покритті під впливом транспорту, що рухається. Більш масштабного застосування полімерно-бітумних в'яжучих на основі СБС перешкоджає їх висока собівартість (практично відбувається подвоєння ціни на бітумне в'яжуче при використанні СБС) [16].

Характер і ефективність модифікуючої дії полімеру на бітум залежить від структури утворюваної полімерно-бітумної композиції.

Поліолефіни – клас полімерів, які знайшли практичне застосування в промислових полімерно-бітумних композиціях. Висока хімічна стійкість, еластичність в широкому інтервалі температур, особливо при негативних температурах, механічна міцність цих полімерів дають можливість при поєднанні з бітумами отримати матеріали з хорошими експлуатаційними показниками. Найбільш поширеними і дешевими полімерами є поліетилен і поліпропілен [17]

Введення поліетилену в бітум, як правило, супроводжується різким підвищенням температури розм'якшення і зниженням рівня пенетрации матеріалу. Дослідження поліетіленбітумних композицій показали, що поліетилен присутній в бітумі у вигляді дисперсії, причому ступінь диспергування залежить від способу введення. Природа суміщення бітуму з поліетиленом ще до кінця не з'ясована. За даними [18] поліетилен розчинний в гарячому бітумі, але кристалізується при охолодженні, створюючи нову фазу.

Залежність температури розм'якшення поліетіленбітумних композицій від вмісту поліетилену різної молекулярої ваги показана на рисунку 1.2



*Рис. 1.2 – Залежність температури розм’якшення поліетиленбітумної композиції від вмісту поліетилену різної молекулярної маси*

*1 – низькомолекулярний поліетилен, 2 – високомолекулярний поліетилен, 3 – поліетиленовий віск*

## 1.2. Огляд патентної літератури

Таблиця 1.3 – Огляд патентних розробок з виробництва бітуму

| № з/п | Патент | Індекс патенту, класифіка-ція | Дата публікації | Коротка характеристика винаходу |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | Патент РФ №2124038 Спосіб отримання бітуму | C10C3/04 | 27.12.1998 | Спосіб отримання окислених бітумів шляхом продувки повітря при температурі 200-230°С в присутності вуглеводневої добавки, що містить поліалкіл-бензольну смолу і кубовий залишок регенерації диметил-формаміду при масовому від-ношенні (0,6-0,7):(0,4-0,3). |

| Продовження табл.1.3 | | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| № з/п | Патент | Індекс патенту, класифіка-ція | Дата публікації | Коротка характеристика винаходу |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|  |  |  |  | Окислення проводять на промисловій безкомпресорній установці. Спосіб дозволяє скоротити час окислення на 43–47%, збільшити вихід бітуму до 98,5% через зниження відкладень продуктів ущільнення на стінках окисного апарату і поліпшити зчеплення отриманого бітуму з мінеральним матеріалом.  Недоліком даного способу є велика питома витрата електро-енергії, пов'язана з роботою безкомпресорної установки. |
| 2 | Патент РФ №2167906  Спосіб отримання бітуму (ВАТ "Ново-Уфимский нефтеперерабатывающий завод") | C10C3/06 | 27.05.2001 | Прямогонний нафтової залишок піддають вісбрекінгу з подальшою вакуумною перегонкою продукту вісбрекінгу з виділенням бітуму у вигляді залишку. Перед вісбрекінгом нафтової залишок попередньо змішують з газойлем термодеструктівних процесів в кількості 35-65 об.% на суміш. Технічний результат: збільшення міжремонтного пробігу установки отримання бітуму за рахунок зниження закоксовування апаратів вісбрекінгу і розширення сировинної бази. |
| 3 | Патент  РФ № 2215773 Спосіб отримання окисленого бітуму  (Інститут хімії нафти СО РАН) | C10C3/04 | 10.11.2003 | Отримання окисленого бітуму шляхом продувки повітря при підвищеній температурі через нафтові залишки, що містять органічні добавки (кубовий залишок виробництва 4,4-діамінодіфенілметана в кількості 1-5 мас.% на сировину). Технічний результат – поліпшення якості цільового продукту. |
| 4 | Патент РФ №2235109 Спосіб отри-мання бітуму (Гурєєв О.А.) | C10C3/04 | 27.08.2004 | Мазут піддають вакуумній перегонці з отриманням уважченого гудрону з вмістом парафінових вуглеводнів не більше 2 мас.% і парафіно-нафтенових вуглеводнів не менше 20 мас.%. Важкий гудрон змішують з модифікуючими добавками і проводять окислювання 80-90% підготовленого гудрону з отриманням цільового продукту. Залишок підготовленого гудрону вводять в цільовий продукт. В якості модифікуючих добавок використовують концентрати поліциклічних ароматичних вуглеводнів, які є продуктами переробки нафти. Технічний результат: спосіб дозволяє практично з будь-якого типу нафти, що переробляється, отримати широкий асортимент дорожніх бітумів з поліпшеними низькотемпературними і адгезійними властивостями |
| 5 | Патент РФ№2276181 Спосіб отримання бітуму  (ВАТ "Новокуй-бышевский нефтеперера-батывающий завод") | C10C3/04 | 10.05.2006 | Проводять вакуумну перегонку мазуту з отриманням уважченого гудрону при залишковому тиску верху колони 30-50 мм рт.ст., змішання отриманого гудрону з сировинними органічними добавками, що представляють собою продукти переробки нафти, в співвідношенні від 80:20 до 98:2, окислення отриманої суміші киснем повітря при температурі 230-270 °С. Потім окислений продукт компаундують з сумішшю уважченого гудрону і сировинної органічної добавки (підготовлений гудрон) в співвідношенні від 80:20 до 90:10. Технічний результат: підвищення експлуатаційних характеристик цільового продукту. |
| 6 | Патент РФ  № 2302447  Спосіб отримання компаундованого бітуму (ООО "ЛУКОЙЛ-Пермнефте-оргсинтез") | C10C3/04 | 10.07.2007 | Готують суміш гудрону, слопу і екстракту перемішуванням протягом 10-15 хвилин при температурі 110-130 ° С. Далі до отриманої суміші при перемішуванні (20-25 хвилин) додають окислений бітум при наступному співвідношенні компонентів, мас.%: гудрон – 1-5, слоп - 4-20, екстракт - 5-25, окислений бітум - інше до 100. Спосіб дозволяє знизити температуру хрупкості, підвищити індекс пенетрації, адгезію. Отримання бітуму дорожнього покращеного. |
| 7 | Патент РФ №2265639 Спосіб отримання неокисленого бітуму | C10C3/04C10C3/06 | 27.10.2009 | Мазут високопарафіністої нафти піддають глибоковакуумній перегонці до отримання залишків, що википають вище 510-540 °С. Отримані залишки піддають неглибокому вісбрекінгу. Залишки вісбрекінгу після відділення газу, бензину та легких фракцій дистилятів піддаються вакуумної перегонці до отримання бітумів у вигляді залишків, що википають вище 440-525 °С. Спосіб дає можливість розширити сировинну базу за рахунок залучення сировини, непридатної для переробки в бітуми |

# 2 Обґрунтування обранного напрямку роботи

Традиційні технологічні способи виробництва бітумів не завжди дозволяють отримувати матеріали, що задовольняють висунутим до них сучасним вимогам. Корінне поліпшення якості бітумних в'яжучих, підвищення їх довговічності, тріщиностійкості, розтяжності, збільшення продуктивності їх виробництва, зниження питомих енерговитрат може бути досягнуто низкою заходів. Результати літературного опрацювання показали, що вжиті заходи щодо підвищення якості дорожніх бітумів останніх років можна розділити на три групи:

1) інтенсифікація процесу окислення формуванням складу вихідної сировини, підбором оптимальних технологічних параметрів і конструкції окисного апарату, введенням в сировину окислення компонентів, що інтенсифікують процес окислення тощо;

2) прогнозування процесу окислення і властивостей окислених бітумів математичним моделюванням;

3) модифікування сировини окислення і бітумів різними добавками, що змінюють властивості продукту в бажаному напрямку.

Аналіз наявних розробок показує перспективність отримання бітумів компаундуванням, особливо в умовах підвищення глибини переробки нафти. Виробництво бітумів, засноване на компаундування і введенні добавок, має велику гнучкість. Створення на бітумному виробництві блоку компаундування бітуму з сировиною або різними модифікууючими добавками спрямованої дії дозволяє розширити асортимент бітумних матеріалів, виключити негативний вплив неякісної сировини окислення і отримати товарну продукцію з підвищеною термоокислювальною стабільністю і адгезію. Однак, в даний час недостатньо вивчений асортимент добавок, що модифікують, що поліпшують термоокислювальну стабільність дорожніх бітумів.

Численні дослідження зарубіжних і вітчизняних вчених показали, що модифікування бітуму полімерними добавками призводить до отримання полімернобітумного в'яжучого, яке при деформації внутрішньої структури починає працювати як матеріал з деяким внутрішнім армуванням. В основному, полімерні модифікатори є структуруючими добавками, розподіляючись в дисперсному середовищі або створюючи власну структурну сітку в бітумі. Полімерний каркас забезпечує, з одного боку, міцність, відсутність плинності при підвищенні температури і з іншого – деформативні властивості при зниженні температури, розширюючи діапазон працездатності бітумних матеріалів [15].

Компаундування бітумів з полімерними модифікаторами є одним з перспективних та інноваційних способів отримання  високоякісних бітумних матеріалів, використовуваних в різних областях будівництва.

Полімерно-бітумні речовини найбільш затребувані – це продукт по суті ексклюзивний, який виробляється під конкретного замовника, значно дорожче традиційного бітуму (ціна полімерного бітуму - 16 тис. грн/т, звичайний дорожній бітум коштує 9 – 12 тис. грн/т), але найбільш ефективний. Полімерний бітум від звичайного бітуму відрізняється більшою стійкістю до перепадів температур і характеризується кращою зчеплюваністю частинок.

На сьогодні доля полімерного бітуму не перевищує 2% від загального об’єму продаж бітуму на пострадянському просторі. В Європі цей показник становить в середньому 10%, в Китаї та США – 15% (причому на Алясці застосування полімерного бітуму складає 48%) [19].

# 3 Теоретична частина

## 3.1 Фізико-хімічні властивості речовин, що застосовуються в роботі

Бітум – це твердий або в'язкопластичний, смолоподібний продукт, що складається з суміші вуглеводнів і їх неметалевих похідних (сполуки вуглецю з сіркою, азотом, киснем та інших хімічних елементів). Повний склад всіх складових бітуму не відомий. Бітуми повністю або частково розчиняються в бензолі, бензині, етиловому спирті, сірковуглеці, хлороформі, а також в інших органічних розчинниках. Бітуми діляться на природні і штучні, але джерело отримання та утворення є нафта.

Приблизний елементний склад бітуму: вуглець – 80–85% (мас.), водень – 8–11,5% (мас.), кисень – 0,2–4 % (мас.), сірка – 0,5–7 % (мас.), азот – 0,2–0,5% (мас.).

Таблиця 3.1 – Характеристика вихідної сировини, матеріалів, реагентів, каталізаторів, напівпродуктів та продукції, що виготовляється [6]

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № з/п | Найменування вихідної сировини, матеріалів, напівпродуктів, продукції | Державний або галузевий стандарт, технічні умови або методика | Показники якості, обов’язкові до перевірки (найменування та одиниця виміру) | Норма (допустимі межі) за нормативними документами | Область використання |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1 | **Вихідна сировина** | | | | |
| 2 | Гудрон прямогонний | Технологічний регламент установки ЕЛОУ-АВТ-8 №2 | 1. В’язкість умовна при 80 °С, с | 25, не менше | Сировина для виробництва бітуму |
| 2. Температура розм’якшення за кільцем та шаром, °С | Не нормується |
| 3. Щільність при 20 °С, кг/м3 | 975,  не менше |
| 4. Температура спалаху в відкритому тиглі, °С | 240, не нижче |
| 5. Масова доля води, % | Сліди |

| Продовження табл. 3.1 | | | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № з/п | Найменування вихідної сировини, матеріалів, напівпродуктів, продукції | Державний або галузевий стандарт, технічні умови або методика | Показники якості, обов’язкові до перевірки (найменування та одиниця виміру) | Норма (допустимі межі) за нормативними документами | Область використання |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 3 | Вакуумний газойль (фракція 360–580 °С) | Технологічний регламент установки ЕЛОУ-АВТ-8 №2 | 1. В’язкість умовна при 80 °С, с | Не нормується | Компонент сировини  для отримання  бітумів |
| 2. Щільність при 20 °С, кг/м3 | 870 – 950 |
| 3. Температура спалаху в відкритому тиглі, °С | 80, не нижче |
| 4 | Хімочищена вода | Інструкція з  експлуатації дільниці  хімводопідготовки ТЕЦ | 1. Загальна жорсткість, мкг-екв/дм3 | 15, не більше | Використо-вується для подачі в реактори окислення |
| 2. Масова концентрація заліза, мкг/дм3 | 150, не більше |
| 3. Масова концен-трація нафто-продуктів, мг/дм3 | 3,0, не більше |
| 4. рН (водневий показник), од. pH | 8,5 – 10,0 |
| 5 | **Матеріали** | | | | |
| 6 | Масло-теплоносій  ароматизоване  АМТ-300 Туф або інший аналог відповідної якості | ТУ 38.1011023-88 | 1. В’язкість кінематична, мм2/с, при 100°С | 5,3, не більше | Для системи теплоносія (строк служби 5-10 років) |
| 2. Температура спалаху в відкритому тиглі, °С | 170, не нижче |
| 3. Температура застигання, °С | мінус 23, не вище |
| 4. Температура самозаймання, °С | 325 |
| 5. Кислотне число, мг КОН/г | 0,03, не более |
| 6. Вміст смолистих речовин, % мас. | 5, не більше |
| 7. Щільність при 20 °С, кг/м3 в межах | 995 – 1040 |
| 8. Масова доля механічних домішок, % | 0,01 не більше |
| 7 | Масло-теплоносій  АРIАН АТ-4 зс або інший аналог відповідної якості | ТУ У 23.2-  20574128.014-2001 | 1. В’язкість кінематична, мм2/с, при 100°С | 5,5, не менше | Для системи теплоносія (строк служби 5-10 років) |
| 2. Температура спалаху в відкритому тиглі, °С | 190, не нижче |
| 3. Коксуємість, % | 0,3, не більше |
| 4. Масова доля механічних домішок, % | Відсутнітсь |
| 5. Масова доля води, % | Відсутнітсь |
| 6. Щільність при 20 °С, кг/м3 | 900, не більше |
| 8 | Масло компресорне  Кп-8c | За специфі-кацією | 1. Щільність при 20 °С, кг/м3 | 888, не більше | Для змащування компресорів |
| 2. В’язкість кінематична, мм2/с, при 40°С | 41,4-50,6 |
| 3. Кислотне число, мг КОН/г | 0,05, не більше |
| 4. Температура спалаху в відкритому тиглі, °С | 200, не нижче |
| 5. Масова доля механічних домішок, % | Відсутнітсь |
| 6. Масова доля води, % | Відсутнітсь |
| 9 | Масло турбінне Тп-22 | ГОСТ 9972-74 | 1. В’язкість кінематична, мм2/с, при 40°С | 23,0 – 42,2 | Для змащування компресорів |
| 2. Температура спалаху в відкритому тиглі, °С | 186, не нижче |
| 3. Кислотне число,  мг КОН/г | 0,2, не більше |
| 4. Щільність при 20 °С, кг/м3 | Не нормується |
| 5. Масова доля механічних домішок, % | 0,02, не більше |
| 6. Масова доля води, % | 0,05, не більше |
| 10 | Азот газоподібний технічний  1 сорт | ДСТУ ГОСТ 9293:2009 | 1. Об’ємна доля азоту, % | 99,6, не більше | Для продув-ки, опресу-вання, ство-рення азот-ної подушки |
| 2. Об’ємна доля кисню, % | 0,4, не менше |
| 11 | Повітря КВПіА | ГОСТ 17433-80 | 1. Тверді частки, мг/м3 | 2, не більше | Для вико-навчих механізмів регулюю-чих, запор-них та відсічних клапанів |
| 2. Розмір твердих часток, мкм | 10, не більше |
| 3. Вода (в рідкому стані), мг/м3 | Не допустимо |
| 4. Масло (в рідкому стані), мг/м3 | Не допустимо |
| 5. Точка роси, °С | мінус 40, не вище |
| 12 | **Напівфабрикати** | | | | |
| 13 | Чорний соляр | ТР 32292929.003:  2014 | 1. Щільність при 20 °С, кг/м3 | 800, не менше | Використовується як рідке паливо для печей |
| 2. В’язкість кінематична, мм2/с, при 100°С | 2,5, не менше |
| 3. Температура спалаху в відкритому тиглі, °С | 75, не нижче |
| 4. Вміст сірки,  % мас. | 1,6, не більше |
| 5. Вміст вологи,  % мас. | Не нормується |
| 6. Теплота згоряння (нижча) в перерахунку на суху речовину, кДж/кг | Не нормується |
| 14 | Гази окислення | ТР 32292929.003:  2014 | Склад газів окислення, % об.: |  | Підлягає термознеш-кодженню |
| кисень (О2) | 1,15 – 5,00 |
| діоксид вуглецю(СО2) | 0,52, не більше |
| оксид вуглецю (СО) | 0,15, не більше |
| сірководень | 0,01, не більше |
| азот (N2) | 54,17, не менше |
| вуглеводні: С1 | 0,096, не більше |
| С2 | 0,04, не більше |
| СЗ | 0,050, не більше |
| С4 | 0,089, не більше |
| С5 | 1,84, не більше |
| 15 | **Продукція, що виготовляється** | | | | |
| 16 | Бітум нафтовий дорожній в’язкий БНД 90/130 | ДСТУ  4044-2001 | 1. Глибина проникання голки (пенетрація) при температурі 25 °С, м×10-4 (0,1 мм) | 91 – 130 | В дорожнь-ому будів-ництві |
| 2. Температура розм’якшення по кільцю та шару, °С | 43 – 49 |
| 3. Дуктильність,  м×10-2 (см) |  |
| при температурі 0 °С | 4,0, не менше |
| при температурі 25 °С | 65, не менше |
| 4. Зміна властивостей після прогріву: |  |
| 4.1 Зміна маси після прогріву, % | 1,0, не більше |
| 4.2. Глибина проникання голки (пенетрація) при температурі 25 °С  в залишку, % від початкової величини | 55, не менше |
| 4.3 Зміна температури розм’якшення, °С | 6,0, не більше |
| 5. Температура хрупкості, °С | мінус 15, не вище |
| 6. Температура спалаху в відкритому тиглі, °С | 230, не нижче |
| 7. Зчеплення з поверхнею скла, % | 17, не менше |
| 8. Масова доля парафінів, % | Не нормується |
| 9. Розчинність в органічному розчиннику, % | 99,00, не менше |
| 10. Індекс пенетрації | від мінус 2,0 до +1,0 |
| 17 | Бітум нафтовий для будівництва БНБ 90/10 | ДСТУ  4044-2001 | 1. Глибина проникання голки (пенетрація) при температурі 25 °С, м×10-4 (0,1 мм) | 5 – 20 | Для будівельних робіт |
| 2. Температура розм’якшення по кільцю та шару, °С | 90 – 105 |
| 3. Дуктильність,  м×10-2 (см) при температурі 25 °С | 1,0, не менше |
| 4. Зміна маси після прогріву, % | 0,40, не більше |
| 5. Температура хрупкості, °С | мінус 4, не вище |
| 6. Температура спалаху в відкритому тиглі, °С | 250, не нижче |
| 7. Розчинність в органічному розчиннику, % | 99,50, не менше |
| 8. Вміст води | Сліди |
| 18 | Бітум нафтовий покрівельний БНП 40/180 | ДСТУ 4818:2007 | 1. Глибина проникання голки (пенетрація) при температурі 25 °С, м×10-4 (0,1 мм) | 160 – 210 | Для просочення |
| 2. Температура розм’якшення по кільцю та шару, °С | 38 – 45 |
| 3. Розчинність в органічному розчиннику, % | 99,50, не менше |
| 4. Зміна маси після прогріву, % | 0,50, не більше |
| 5. Глибина проникання голки (пенетрація) при температурі 25 °С  в залишку, % від початкової величини | 60, не менше |
| 6. Температура спалаху в відкритому тиглі, °С | 250, не нижче |
| 7. Масова доля води | Сліди |
| 19 | Бітум нафтовий покрівельний БНП 45/190 | ДСТУ 4818:2007 | 1. Глибина проникання голки (пенетрація) при температурі 25 °С, м×10-4 (0,1 мм) | 160 – 220 | Для отримання покрівного бітуму |
| 2. Температура розм’якшення по кільцю та шару, °С | 40 – 50 |
| 3. Дуктильність,  м×10-2 (см) при температурі 25 °С | 40, не менше |
| 4. Розчинність в органічному розчиннику, % | 99,50, не менше |
| 5. Зміна маси після прогріву, % | 0,80, не більше |
| 6. Глибина проникання голки (пенетрація) при температурі 25 °С  в залишку, % від початкової величини | 60, не менше |
| 7. Температура спалаху в відкритому тиглі, °С | 250, не нижче |
| 8. Масова доля води | Сліди |
| 9. Масова доля парафіну, % | 5,0, не більше |
| 10 Індекс пенетрації | від +1,0 до +2,5 |

## 3.2 Термодинаміка процесу

Процес окислення сировини до бітуму є гетерогенною реакцію між газовою (повітря) і рідкої (гудрон) фазами. З хімічної точки зору процес окислення – це не тільки реакції приєднання кисню, а й реакції відщеплення водню.

Окислення гудрону до бітуму здійснюється в окислювальних апаратах шляхом продувки повітря через шар рідини. При цьому молекулярний кисень взаємодіє зі складовими компонентами сировини. Процес включає велику кількість паралельно-послідовних реакцій, що протікають за ланцюговим механізмом

В процесі окислення розрізняють такі типові реакції:

– реакції, в яких відбувається значне збільшення розміру молекул;

– реакції, в яких розміри молекул змінюються незначно або не змінюються;

– реакції, в яких розміри молекул зменшуються;

– концентрація з відгонкою легких вуглеводневих фракцій.

Хімізм процесу окислення нафтових залишків в бітуми дуже складний. В першу чергу це обумовлено багатокомпонентністю вуглеводневого складу нафтових залишків, в яких концентруються найбільш високомолекулярні вуглеводні нафти.

Окислення відбувається за наступними напрямками:

кислоти → оксікислоти → асфальтогенові кислоти

↑ ↑

(3.1)

**вуглеводні (масла) в складі сировини ↕**

↓ ↓

перекиси → **смоли** → **асфальтени** → карбени → карбоїди

У схемі (3.1) представлені тільки основні напрямки окислення і не враховано велику кількість реакцій і продуктів окислення.

Окисленню в напрямку асфальтогенових кислот піддаються переважно вуглеводні парафінового і нафтенового ряду, а також ароматичні вуглеводні з довгими бічними ланцюгами. У певних умовах асфальтогенові кислоти перетворюються в асфальтени.

Окислення вуглеводнів супроводжується відщепленням водню і розривом вуглеводневих зв'язків з відщепленням вуглецю. Кисень повітря зв'язує водень і вуглець, в результаті утворюються газоподібні продукти окислення – водяні пари і діоксид вуглецю.

З точки зору отримання бітуму найважливішою є реакція відщеплення водню. Втрачаючи водень, вуглеводні стають ненасиченими, реакційно-спроможними, схильними при взаємодії один з одним до реакцій ущільнення (конденсації). При цьому підвищується їх молекулярна маса, масла переходять в смоли, а останні в результаті аналогічного процесу – в асфальтени. В процесі окислення безперервно зростає вміст смол і асфальтенів і зменшується вміст масел.

Описана схема утворення асфальтенів в процесі окислення нафтових залишків підтверджується і розподілом кисню повітря, що витрачається на окислення. Основна частина кисню повітря йде на утворення води, менша частина – на утворення діоксиду вуглецю і лише трохи входить до складу компонентів бітуму – смол і асфальтенів. Отже, кисень грає роль дегідруючого агенту, сприяючи відщепленню водню і зв'язуючи його, створює умови для утворення ненасичених, реакційноспроможних сполук. Крім того, кисень, що хімічно увійшов до складу бітумів, активізує окислювальну конденсацію вуглеводнів в смоли і асфальтени. Концентрація смол змінюється порівняно мало, хоча масла переходять в асфальтени через смоли. Це пояснюється тим, що при температурі окислення (200 °С і вище) швидкість перетворення смол в асфальтени вище швидкості переходу масел в смоли, а при певних умовах можливий прямий перехід масел в асфальтени.

Таким чином, в результаті окислення докорінно змінюється груповий хімічний склад вихідної сировини і утворюється якісно новий продукт – окислений бітум.

Крім того, реакція окислення нафтових залишків киснем повітря супроводжується утворенням легких фракцій дистилятів (відгону), води і продуктів, що не конденсуються (азоту, двоокису вуглецю, окису вуглецю, метану, етану тощо).

Процес окислення сировини в бітуми екзотермічний. Кількість тепла, що виділяється при цьому, залежить від хімічної природи сировини, глибини його окислення і температури, при якій окислення було розпочато.

Тепловий ефект реакції окислення при отриманні дорожнього бітуму становить (2280 ± 220) ккал, при отриманні будівельного бітуму - (2620 ± 130) ккал на 1 кг кисню, що вступив до реакції [8].

## 3.3 Кінетика процесу

Швидкість реакції процесу окислення сировини в бітуми можна розцінювати по-різному. Найпростішим та зручним є визначення температури розм’якшення, що проводиться зазвичай для контролю готового продукту.

Холігреном запропоновано рівняння в наступному вигляді:

 (3.2)

де tp – температура розм’якшення бітуму, °С;

τ – тривалість окислення, год;

К – константа швидкості реакції;

СО2 – вміст вільного кисню в віходних газах, %;

Q – витрата повітря, віднесеного на одну тону сировини, м³/т.

Після діференцування та перетворення сумарна константа швидкості реакції (К0) визначається за формулою (3.3):

 (3.3)

де tpτ – температура розм’якшення бітуму за час окислення τ;

tp0 – температура розм’якшення вихідної сировини.

Дане рівняння реакції першого порядку підходить для використання в практичних цілях, оскільки в промислових умовах процес окислення, як правило, здійснюється при температурі не вище 270 °С та визначається поверхнею контакту кисню повітря з сировиною.

Зі збільшенням часу окислення константа швидкості реакції окислення зменшується [20].

## 3.4 Вплив керуючих параметрів

Основними факторами, що визначають умови роботи установки окислення, є: якість сировини; тривалість реакції; температура реакції; тиск; витрата повітря.

Якість товарної продукції залежить в основному від якості сировини при заданих оптимальних робочих умовах. Залежно від природи і складу сировини можуть бути отримані бітуми, які при одному однаковому показнику будуть різко відрізнятися за іншими показниками.

Для визначення можливості отримання бітуму з необхідними показниками якості з вихідної сировини будується крива окислення сировини, що відображає зміну пенетрації (ПЕН) як функції температури розм'якшення за методом кільця і шару (КіШ) під час окислення сировини.

Основні робочі параметри (витрата сировини, температура рідкої фази, тиск і витрата повітря) є стандартними можливостями для регулювання продуктивності установки, зміни технологічного режиму процесу окислення і якості одержуваного продукту.

**Витрата сировини** при номінальній продуктивності установки є вирішальною регулюючою функцією. Чим більше витрата повітря (до певної межі), тим вище швидкість окислення. Чим менше час контакту повітря з окисленим продуктом, тим вище пенетрація і навпаки.

Час реакції окислення визначається за графіком залежності пенетрації [мм/10] = *f* (часу окислення) [час], який будується за результатами аналізу проб бітуму.

З підвищенням **температури** швидкості численних реакцій окислення зростають, і процес в цілому прискорюється, збільшується приріст температури розм'якшення бітуму в одиницю часу, однак при температурі вище 280 °С переважають реакції утворення карбенів і карбоїдів, що погіршують якість бітумів. З підвищенням температури тривалість окислення і витрата повітря на реакцію знижуються, температура розм'якшення і крихкість бітуму підвищуються, а пенетрація і розтяжність знижуються. При температурах нижче 210 °С швидкості реакцій окиснення невеликі і час окислення сировини в бітум стає дуже тривалим, процес стає економічно нераціональним. Оптимальною вважається робоча температура в реакторі окислення рівна 250 °С.

При занадто великому підвищенні температури реакції (понад 300 °С) з'являється небезпека виникнення пожежі в газовому просторі.

З підвищенням **тиску** прискорюються реакції окислення, так як поліпшується контакт кисню повітря з сировиною і підвищується розчинність кисню в рідині. Нормальний робочий тиск в реакторі окислення – від 0,1 МПа до 0,2 МПа. Збільшення цього фактору не надає позитивного впливу на процес, а зменшення призводить до подовження тривалості реакції окислення.

Підвищення **витрати повітря** веде до підвищення швидкості реакцій окиснення. Надмірне підвищення витрати повітря практично не впливає на швидкість окислення і продуктивність, погіршуючи економічні показники [6].

# 4 Експериментальна частина

## 4.1 Мета експерименту

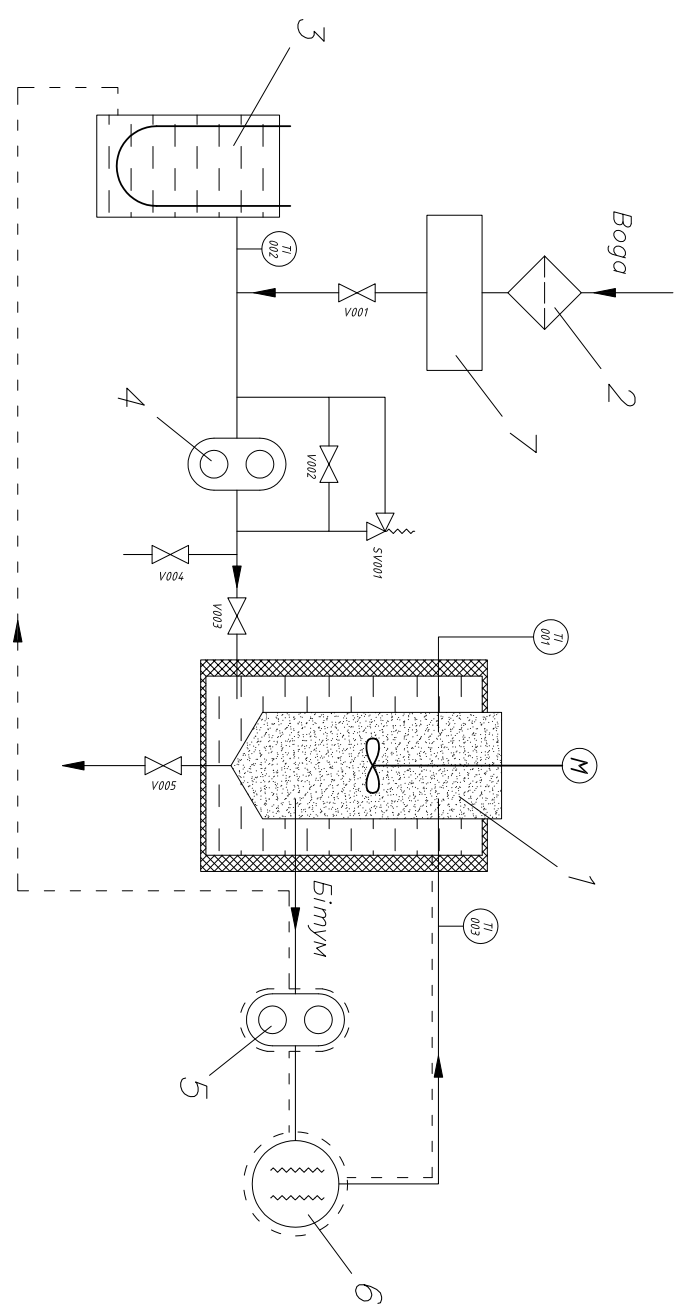
Основна мета експерименту – розробка рецептури стійких до розшарування в'яжучих для дорожніх асфальтобетонних сумішей, які б відрізнялися використанням дешевих і доступних компонентів, а за рівнем своїх основних експлуатаційних показників були б максимально наближені до значень нормативних вимог ДСТУ Б В.2.7-135:2014 до бітумів, модифікованих полімерами, та забезпечували їх надійну експлуатацію в складі асфальтобетонних сумішей; але при цьому мали б більш високий рівень еластичності, ніж окислені бітуми дорожніх марок за ДСТУ 4044-2001 [21].

## 4.2 Опис експериментальної установки

Лабораторна установка модифікування бітуму УМБЛ, призначена для виготовлення модифікованого бітуму в кількості не більше 12 л за один цикл роботи, представлена на рис. 4.1

Агрегати установки розташовані на зварений каркасної рами. Завантаження бітуму і модифікуючих добавок (полімеру) в реактор 1 здійснюється через люк завантаження. У разі необхідності в цей же люк можна додавати і рідкі компоненти.

Підтримка робочого діапазону температур нагрітого бітуму забезпечується за рахунок обігріву теплоносієм (в якості теплоносія використовується вода, проте можна використовувати будь-яку рідину з температурою спалаху не нижче 220-250 °C), який гріється в нагрівачі 3 за допомогою ТЕН та подається в рубашку насосом 4.



*Рис. 4.1 – Схема експериментальної установки*

*1 - реактор з мiшалкою; 2 – фiльтр; 3 – електропiдiгрiвач; 4 - насос шестерний для води; 5 - насос шестерний циркуляцiйний для бiтуму;*

*6 - колоїдний млин; 7 - розширювальний бачок*

Величина досягнутого значення температури теплоносія і бітуму контролюється за допомогою аналогових термометрів поз. TI002, TI003 відповідно. Також можна бачити температуру бітуму за допомогою аналогового термометра TI001, встановленого на реакторі.

Приведення агрегатів установки до рух здійснюється за допомогою електродвигунів через пружну муфту.

Однорідність протікання процесу диспергування полімеру і бітуму забезпечується за рахунок постійного перемішування бітуму при його циркуляції через млин 6.

Циркулюючий потік бітуму створюється при включенні бітумного насоса 5. Система трубопроводів циркулюючого бітуму, бітумний насос і реактор обігріваються теплоносієм, який підігрівається в електропідігрівачі 3 і подається насосом 4 після проходження рубашки ректору 1. Це робиться для того, щоб вийти на температурний режим, необхідний для запуску бітумного насоса, млина і мішалки.

## 4.3 Методика експерименту

Використувані в дослідженні [21] продукти та напівпродукти:

– гудрон установки УЗК ВАТ «Новокуйбышевского НПЗ»;

– бітум нафтовий дорожній марки БНД 60/90;

– поліетилен високого тиску (ПЕВТ) марки 15003-002 за ГОСТ 16337-77 виробництва ТОВ «Томскнефтехим»;

– поліетилен високого тиску низькомолекулярний (ПЕВТн) марки НМПЕ-2 за ТУ 2211-073-54155590-2003 виробництва ТОВ«Томскнефтехим»;

– дивініл-стирольний термоеластопласт ДСТ-30-01 виробництва ВАТ «Воронежсинтезкаучук».

Досліджувалася можливість застосування для приготування модифікованого бітуму в якості полімерного модифікатора поліетилену, а в якості пластифікатора – технологічних напівпродуктів нафтопереробки різної природи, що не є товарними продуктами. Було проведено порівняльний аналіз якостей полімерно-бітумних зв’язуючих, отриманих на основі дивінил-стирольного термоеластопласту (що шировоко використовується закордоном) і поліетилену високого тиску (за ГОСТ 16337-77) в різних пластифікаторах (див. табл. 4.1) [21].

Таблиця 4.1 – Груповий хімічний склад пластифікаторів

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № з/п | Найменування компонентів | Важкий вакуумний газойль з блоку ВТ | Гудрон | Важкий газойль каталі-тичного крекінгу | Масло  И-40 | Асфаль-тит | Затемнена вакуумна фракція з АВТ |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 1 | Парафіно-нафтенові, в т.ч.  тверді парафіни | 47,2  12,1 | 20,7  1,7 | 47,9  13,6 | 73,1  9,0 | 6,3  4,4 | 24,1  11,2 |
| 2 | Ароматичні | 48,4 | 69,4 | 49,6 | 25,4 | 77,4 | 52,2 |
| 3 | Смоли | 3,3 | 36,2 | 19,7 | 1,4 | 9,9 | 19,0 |
| 4 | Асфальтени | 1,9 | 8,0 | 0,1 | 0,1 | 66,5 | 4,7 |