

М. І. Донченко, О. Б. Гринишин, В. В. Кочубей, Ю. Я. Хлібишин
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології перероблення нафти і газу,
m.i.donchenko@gmail.com

ОСОБЛИВОСТІ СТАРІННЯ ОКИСНЕНОГО НАФТОВОГО БІТУМУ МАРКИ БНД 60/90 ПАТ “УКРТАНАФТА”

<https://doi.org/>

Істотним недоліком, що скорочує термін служби дорожнього полотна є старіння в'язучого. В роботі описано основні чинники, які призводять до погіршення властивостей окиснених нафтових бітумів, та встановлено, що значна втрата в'язучих властивостей втрачається ще до введення дорожнього полотна в експлуатацію. Проведено штучне зістарювання зразків бітуму згідно з ГОСТ 18180 та здійснено порівняння показників до та після процесу 5-ти та 10-ти годинного старіння. Завдяки даним, одержаним у результаті проведеної інфрачервоної спектроскопії та термогравіметричного аналізу, глибше досліджено зміни, які відбуваються під час старіння бітуму.

Ключові слова: нафтовий дорожній бітум, технологічне старіння, термоокисне старіння, асфальтобетонне покриття, окиснення гудрону.

Вступ

Асфальтобетонне покриття – один із найрозповсюдженіших типів покриття дорожнього полотна в Україні [1].

Порівнюючи характеристики асфальтобетонного покриття, варто зазначити істотно переваги у порівнянні із цементобетонними [2]. Так, асфальтобетон характеризують доволі високі механічна міцність та шорсткість, завдяки якій досягається необхідне зчеплення коліс автотранспорту з дорожнім полотном. У разі використання цього типу покриття є можливість одержати рівну поверхню за порівняно невеликої жорсткості покриття, що забезпечує низький рівень шуму при русі автомобілів. Характерною є і висока здатність до поглинання коливань, що робить асфальтобетонні покриття стійкішими до руйнувань від вібрації тощо.

Проте, розглядаючи переваги, важливо зазначити також і істотні недоліки асфальтобетону. Серед основних – порівняно недовготривалий термін служби, що проявляється у викришуванні та руйнуванні дорожнього полотна вже після кількох змін пір року. Причиною такого явища є комплексна дія природних та механічних чинників, що своєю чергою призводять до різного виду хімічних та структурних змін в'язучого в

асфальтобетоні, тобто – до так званого старіння бітуму [3].

Процес старіння в'язучого розпочинається ще задовго до того, як бітум потрапить до складу асфальтобетону [4, 5]. Оскільки основна частина в'язучих, зокрема і бітум марки БНД 60/90 ПАТ “Укртатнафта” одержується окисненням гудрону, важливе значення для подальших експлуатаційних характеристик відіграють умови процесу окиснення. Занадто високі температури окиснення чи надмірна тривалість процесу можуть спричинити і підвищення температури крихкості, і призвести до зменшення пенетрації та розтяжності тощо. Своєю чергою, від тривалості окиснення залежать деформативні властивості бітумів за низьких температур та їх інтервал пластичності [6, 7]. Окрім процесу окиснення, на подальші властивості в'язучого впливають також і інші технологічні етапи. Такі операції, як змішування складників (бітуму, добавок) у змішувачі; відвантаження готової асфальтобетонної суміші; спосіб доставки її до місця укладки; режими ущільнення, виконані у невідповідності з технологічними умовами, можуть призвести до появи мікрodefektів ще до того, як дорожнє полотно буде введено в експлуатацію [8, 9].

Проте, варто зазначити, що зовнішній вплив від технологічних операції є не єдиним чинником, що впливає на стан в'язучого.

Попри фактори, які можна скорегувати діями людини, в бітумі перебігають внутрішні незворотні реакції, зумовлені впливом кисню, тепла, низьких температур та світла [10].

Основними реакціями, що призводять до незворотних змін в'язучого, є:

- випаровування летких складових, яке відбувається у поверхневому шарі бітуму незначної товщини та залежить від вмісту у бітумі легколетких компонентів, в'язкості бітуму та температури;

- полімеризація, пов'язана із впливом тепла, навіть за відсутності кисню. Ступінь полімеризації визначається температурою та тривалістю впливу тепла. Переважно вплив самого полімеризаційного ефекту є незначним;

- окисполімеризація компонентів бітуму, що здебільшого відбувається на зовнішній поверхні в'язучого, яка піддається безпосередньому впливу світла та ультрафіолетових променів;

- поліконденсація, що відбувається під впливом кисню та є основним процесом, що змінює склад та структуру бітуму при старінні [11].

Отже, можна підсумувати, що на всьому шляху, починаючи від одержання бітуму і до завершення його служби, в'язуче постійно перебуває під впливом чинників, що поступово погіршують, а згодом призводять і до втрати його в'язучих властивостей.

Мета досліджень

Дослідити особливості та інтенсивність старіння дорожнього нафтового бітуму БНД60/90, отриманого окисненням гудрону на ПАТ "Укртатнафта".

Матеріали та методи досліджень

Для того, щоб оцінити інтенсивність старіння бітуму необхідно дослідити зміну його властивостей до та після прогрівання. Згідно з ГОСТ 18180, що дає змогу змоделювати термоокисне старіння бітуму– прогрівання здійснюється в тонкому шарі в'язучого (2 мм) за температури 163 °С протягом 5 чи 10-ти годин. Після чого, визначаються втрата маси та зміна температури розм'якшення. Цей метод штучного

зістарювання моделює поведінку бітуму під час його експлуатації в дорожньому полотні протягом 1 року.

Існують також методики, які широко застосовуються в США та країнах Європи, та які моделюють технологічне старіння бітуму – у разі його приготування, транспортування та зберігання. Сюди належать RTFOT (Rolling Thin-Film Oven Test – випробування в печі з тонкою плівкою, яка прокручується). Зістарювання в печі RTFO дає змогу визначити ефект спільного впливу високої температури та повітря на бітум під час прокручування його у вигляді тонкої плівки. Цей метод випробування є двостадійним, при чому на другій стадії зразки бітуму витримують у спеціальній посудині PAV для старіння під тиском за підвищеної температури.

Стійкість до старіння також можна визначати за стандартним методом TFOT. Цей метод встановлює визначення ефекту спільного впливу високої температури і повітря на бітум чи бітумне в'язуче у вигляді тонкої плівки, що симулює процес старіння, якому піддається бітумне в'язуче під час приготування асфальтобетонної суміші. На етапі приготування відбувається змішування бітуму з камінними матеріалами за високих температур (160–180 °С), при чому в'язуче міститься у тонкій плівці на поверхні частинок щебеню та активно взаємодіє з киснем, що і призводить до його старіння.

Враховуючи, що основним завданням дослідження було змоделювати старіння в'язучого, яке відбувається при його експлуатації в дорожньому покритті, прийнято рішення здійснювати штучне зістарювання зразків згідно з ГОСТ 18180. Для оцінки змін, що відбуваються в зразках, проведено порівняння вихідних даних та показників, визначених після процесу старіння. Серед основних – глибина проникності голки (пенетрація), визначена за ГОСТ 11501-78; температура розм'якшеності за ГОСТ 11506-73 та розтяжність (дуктильність) згідно з ГОСТ 11505-75. Адгезія, що також визначена згідно із стандартною методикою за ДСТУ Б В.2.7.-81-98 та температура крихкості, розрахована за формулою: $T_{кр} = T_p - 7 \cdot (10 - III)$, °С, де T_p – температура розм'якшеності, III- індекс пенетрації. Проведено структурно-груповий аналіз за методом Маркуссона, інфрачервону спектроскопію та здійснено

термогравіметричне дослідження вихідного бітуму та зістарених зразків для контролю за змінами, що відбуваються у процесі старіння.

Результати досліджень та їх обговорення

Одержані результати наведено в порівняльній табл. 1.

Як видно із результатів, внаслідок старіння значно зменшуються такі показники, як пенетрація та дуктильність, що пояснюється втратою бітумом пластичності. Зменшення дуктильності також вказує на зростання в'язкості бітуму при старінні. Про те, що бітум стає в'язкішим свідчить і зростання температури розм'якшення, оскільки саме вона оцінює перехід бітуму від в'язкопластичного стану до рідкого чи навпаки. Також, внаслідок старіння бітум втрачає свою

морозостійкість, про що свідчить зростання температури крихкості [12].

Наведені у табл. 1 результати засвідчують, що вже після 5-годинного зістарювання зразків вони не відповідають вимогам я в'язучого марки БНД 60/90 згідно з ДСТУ 4044-2001.

Значні структурні зміни, що відбуваються під час старіння в'язучого, підтверджуються і результатами структурно-групового аналізу (табл. 2), і порівнянням ІЧ-спектрів (рис. 1). Встановлено, що вміст олів змінюється незначно, оскільки частина найліткіших олівних компонентів випаровується, а частина перетворюється в смоли. Також паралельно відбувається перетворення смол у асфальтени. Описані перетворення і спричиняють істотні зміни властивостей, а також узгоджуються із результатами, наведеними в табл. 1.

Таблиця 1

Фізико-механічні властивості бітуму до та після процесу старіння

№ з/п	Назва показника	Вимоги до БНД 60/90 за ДСТУ 4044-2001	БНД 60/90 ПАТ “Укртатнафта” до старіння	БНД 60/90 після 5-годинного старіння	БНД 60/90 після 10-годинного старіння
1	Глибина проникності голки 10^{-4} (0,1 мм) – за температури 25 °С	Від 61 до 90	63	41	35
2	Температура розм'якшеності за кільцем і кулею, °С	Від 47 до 53	48	54	59
3	Розтяжність (дуктильність), м^2 (см), не менше: – за температури 25 °С	55	62	12	6
4	Зміна властивостей після прогрівання: – зміна маси після прогрівання, %, не більше – зміна температури розм'якшення, °С, не більше	0,8	–	0,06	0,68
		6	–	6	11
5	Температура крихкості, °С, не вище	-12	-30	-21	-11
6	Індекс пенетрації	Від – 2,0 до + 1,0	-1,2	-0,7	+0,1

Таблиця 2

Структурно-груповий аналіз бітуму до та після процесу старіння

Зразок бітуму БНД 60/90 ПАТ “Укртатнафта”	% мас.		
	оливи	смоли	асфальтени
– до старіння	48,05	31,13	20,82
– після 5-годинного зістарювання	47,98	27,75	24,27
– після 10-годинного зістарювання	47,95	24,30	27,75

Під час накладання отриманих ІЧ-спектрів зразків можна ідентифікувати такі групи вуглеводнів[13]:

1. Нормальні парафінові вуглеводні, спектри яких можна ідентифікувати на основі чотирьох коливань, а саме валентних коливань зв'язків С – Н та С – С, а також деформаційних коливань цих зв'язків. А – валентні коливання С – Н: CH_3 (метильної групи) 2918 cm^{-1} (CH_3), CH_2 (метиленових груп в аліфатичних та нестійких циклічних вуглеводах) 2850 cm^{-1} (CH_2); В – деформаційні коливання С – Н (метильної групи): 1375 cm^{-1} (CH_3); 1456 cm^{-1} (CH_3); С – маятникові коливання метиленової групи: 720 cm^{-1} (CH_2).

2. Моноядерні ароматичні вуглеводні. Найінтенсивнішими та найінформативнішими є смуги, що спостерігаються в ділянці низьких

частот між 900 та 675 cm^{-1} . Такі сильні смуги поглинання виникають внаслідок позаплощинних деформаційних коливань зв'язків С-Н циклу. Смуги площинних коливань проявляються в межах 1300 – 1000 cm^{-1} . Скелетні коливання, включаючи коливання С-С циклу поглинаються в областях 1600 – 1585 та 1500 – 1400 cm^{-1} . Смуги скелетних коливань часто проявляються у вигляді дублетів залежно від природи замісника у циклі. D – валентні коливання $\text{C}\cdots\text{C}$ кільця (скелетна смуга), 1601 cm^{-1} ; E – площинні деформаційні коливання С-Н, 1031 cm^{-1} (перекриті смугою валентних коливань С-Н, 1020 – 1250 cm^{-1}).

3. Смуги полядерних ароматичних з'єднань, що можуть проявляти себе у кількох ділянках спектра. Найпоказовішими є смуги поглинання багатоядерних ароматичних сполук, які пов'язані з позаплощинними деформаційними коливаннями С-Н, розташованими в ділянці 900 – 675 cm^{-1} , що можуть корелюватись із сусідніми атомами вуглецю в кільці.

F – позаплощинні деформаційні коливання С-Н, 812 cm^{-1} , 867 cm^{-1} (перекриті смугою коливань N-H, 909 – 667 cm^{-1}).

Одержані результати підтверджують припущення щодо груп компонентів, які є складовими у структурі бітуму. Варто зазначити, що під час перетворень відбувається й часткове обривання бокових ланцюгів та розщеплення парафінових вуглеводнів. Також подані спектри наочно демонструють відсутність якісних змін у компонентному складі бітуму після проведення процесу 5- та 10-годинного зістарювання зразків.

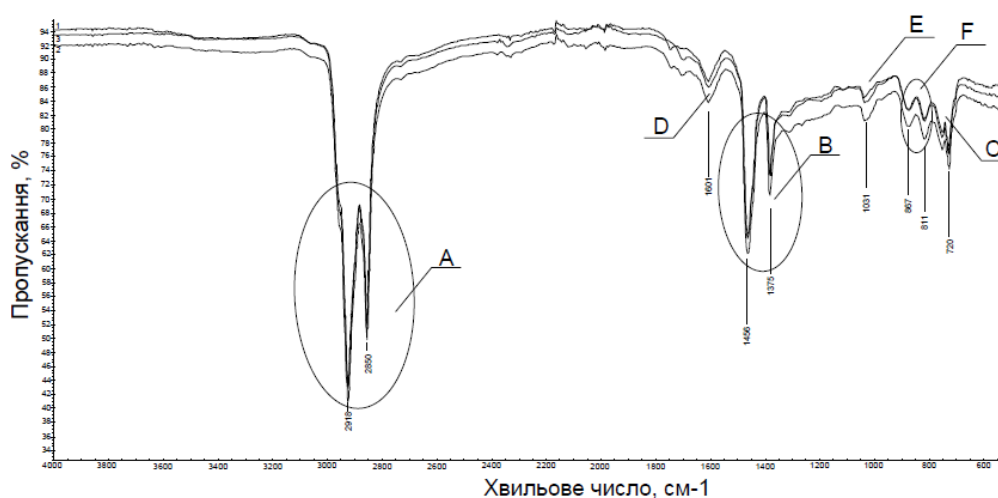


Рис. 1 ІЧ-спектри зразків бітуму до та після старіння

Залежність втрати маси від температурного інтервалу

Зразок	Температурний інтервал	Межі темп. інтервалу, °С	Втрата маси, %
Зразок 1 (вихідний бітум)	I	20 – 206	-
	II	206 – 333	2,19
	III	333 – 414	23,50
	IV	414 – 490	46,36
	V	490 – 650	23,67
Зразок 2 (зістарений 5 годин)	I	20 – 238	-
	II	238 – 371	4,58
	III	371 – 432	39,98
	IV	432 – 474	25,16
	V	-	-
	I	20 – 242	-
	II	242 – 385	9,35
	III	385 – 436	42,36
	IV	436 – 472	17,88
	V	472 – 600	30,07

На дериватографі Q-1500 D системи “Паулік-Паулік-Ердей”, з’єданого з персональним комп’ютером здійснювався аналіз термічної стійкості зразків бітуму. Результати одані у вигляді термограм (рис. 2–4) та наведені в табл. 3.

Термогравіметричні криві (TG) відповідають втраті маси зразків; диференціальні термогравіметричні криві (DTG) показують швидкість втрати маси; криві диференціального термічного аналізу (DTA) ілюструють теплові ефекти на певній стадії термолізу. Вигляд кривих TG, DTG, DTA зразків свіжого та зістареного бітумів дещо відрізняється, що свідчить про розбіжності у хімічному складі зразків.

Термоліз усіх трьох зразків відбувається впродовж п’яти стадій. На першій стадії (20–242 °С) відбувається розм’якшення зразків, цей процес протікає без втрати маси. Потрібно зазначити, що для зразка 3 (після 10–ти годин зістарювання) ендоефект є найглибшим, що свідчить про найбільшу щільність структури зразка.

На другій стадії термолізу, в температурному інтервалі 232–385 °С, відбувається термоокиснення нестійких структур, наявних у зразках бітуму, що супроводжується незначною втратою маси зразків. Варто зазначити, що початкові термоокисні процеси в зразках зістареного бітуму перебігають інтенсивніше, ніж у

зразку вихідного бітуму. Про це свідчить інтенсивніша втрата маси зразків 2 (4,58 %) і 3 (9,35 %) порівняно із зразком 1 (2,19 %).

Інтенсивніший перебіг процесів термоокиснення у зразках 2 і 3 на другій стадії термолізу можна пояснити наявністю в них більшої кількості нестійких структур, сформованих у процесі старіння зразків.

На третій стадії (333–436 °С) відбувається термоокисна деструкція парафінових вуглеводнів та бокових парафінових ланцюгів, наявних у нафтових та ароматичних вуглеводнях. Ці процеси супроводжуються стрімкою втратою маси зразків та появою яскравих екзотермічних ефектів на кривих DTA. В обох зразках зістареного бітуму на цій стадії відбувається також розклад і термоокиснення менш термічно стійких нафтових структур вищого ступеня конденсації, які сформувалися у процесі старіння зразків. Про це свідчить більша втрата маси зразків 2 (39,98 %) та 3 (42,36 %) порівняно із зразком 1 (2,19 %)

Варто зазначити, що для зразків зістареного бітуму температурний інтервал третьої стадії термолізу зміщений в ділянку вищих температур, що свідчить про зменшення кількості термічно малостійкої парафінової складової у зразках.

На IV стадії, в температурному інтервалі 414–490 °С, відбувається розщеплення зв’язків нафтових компонентів та найкоротших бічних

ланцюгів циклічних вуглеводнів, яке завершується згоранням продуктів розкладу. На цьому етапі перебігають глибші деструктивні процеси найстабільніших циклічних структур бітуму. Менша втрата маси зістарених зразків 2 (25,16 %) та 3 (17,88 %), порівняно із зразком 1 (46,36 %), свідчить про присутність у них меншої кількості циклічних структур нижчого ступеня конденсації, які відзначаються вищою термостійкістю. Також, згорання залишків деструкції для зістарених зразків супроводжується формуванням найбільшого за масою піролітичного залишку (25,16 % – для 2, 30,07 % – для 3), порівняно з вихідним зразком (23,67 %).

На V стадії термолізу в інтервалі 472–650 °C відбувається згорання піролітичного залишку зразків та горіння асфальтенових структур. Цьому процесу відповідають яскравий екзотермічний ефект на кривих DTA та стрімка втрата маси зразків.

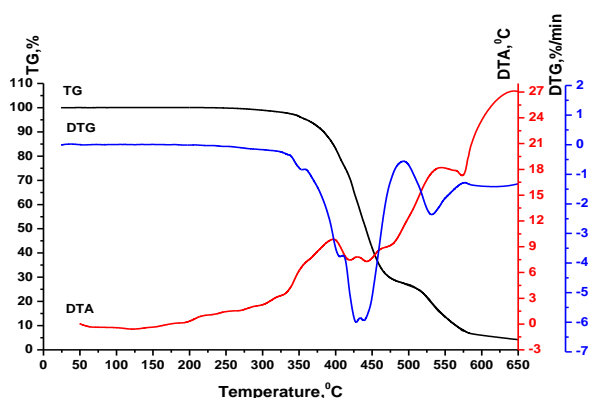


Рис. 2. Термограма зразка 1 (вихідний бітум)

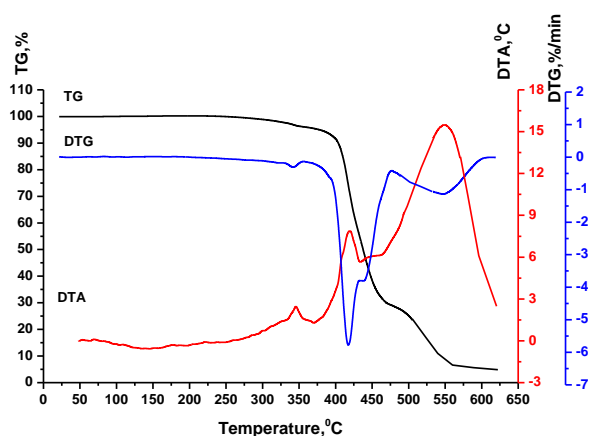


Рис. 3. Термограма зразка 2 (зістарений бітум 5 год)

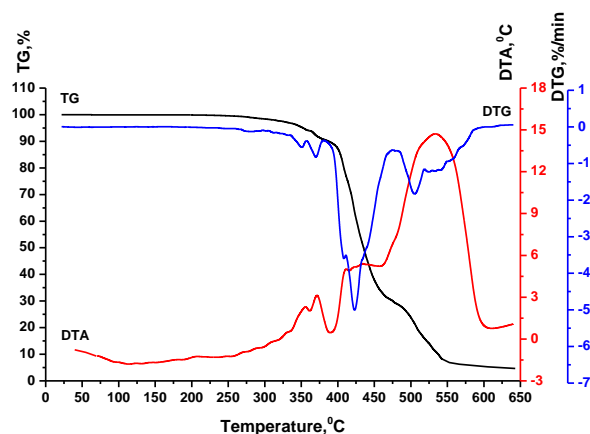


Рис. 4. Термограма зразка 3 (зістарений бітум 10 год)

Висновки

Враховуючи отримані результати, можна зробити такі висновки:

- основною реакцією, яка спричиняє структурні зміни бітуму є реакція поліконденсації;
- зменшення маси під час старіння відбувається внаслідок втрати летких компонентів, які випаровуються із верхнього шару в'язучого, товщиною в кілька міліметрів.

- спостерігається істотне погіршення властивостей бітуму внаслідок старіння. Вже після 5-годинного зістарювання в'язуче не відповідає вимогам ДСТУ 4044-2001, оскільки значно зменшуються penetрація та дуктильність, зростає температура розм'якшення та крихкості.

- у процесі старіння не відбувається якісного перетворення структурно-групових компонентів, а лише змінюється їх кількісне співвідношення: оливи перетворюються у смоли, а ті, своєю чергою, перетворюються у асфальтени.

- для подовження тривалості безремонтного використання асфальтобетонних покриттів необхідним є модифікування бітуму, оскільки, значна частина в'язучих властивостей втрачається ще на початкових технологічних операціях та продовжується протягом усього періоду експлуатації дорожнього покриття.

References

1. Belyayev K. V. (2017) Puti povysheniya ekspluatatsionnykh svoystv asfal'tobetona. Sbornik nauchnykh trudov II Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh. Omsk, SibADI, s. 466.

2. Doshlov O. I., Alekseyenko V. V., Speshilov Ye. G. (2014) Vzaimosvyaz' plotnosti, sostava i svoystv okislennykh i modifitsirovannykh bitumov. *Vestnik IrGTU* № 5 (88), s.144–147.
3. Rybachuk N .A. (2015) Stareniye bitumnogo vyazhushchego. *Vestnik IrGTU* № 2 (97),s. 120–125.
4. Pyrig Ya. I. (2013) Ob osobennostyakh naznacheniya temperatury tekhnologicheskogo nagreva bitumov. *Vestnik KHNADU vypusk* 60, s.95–99.
5. Sukhovilo N. P., Tkachev S. M (2016) Osobennosti struktury i svoystv dorozhnykh bitumov, poluchennykh po razlichnym tekhnologiyam. *Vestnik Polotskogo Gosudarstvennogo Universiteta. Seriya B.* № 3.s. 153–159.
6. Kishchyns'kyi S. V., Kopynets' I. V., Sokolov O. (2015) Zvit pro naukovo-doslidnu robotu. Etap 3 Provedennya doslidzhennya bitumiv, shcho vykorystovuyut'sya v Ukraini protyahom 2015 roku.
7. Fryder I. V., Hrynyshyn O. B. (2012) Vyvchennya protsesu oderzhannya naftovykh bitumiv oksynennyam parafinystoho hudronu, vydilenoho z ukrayins'kykh naft. *Visnyk Natsional'noho universytetu “L'vivs'ka politekhnika”*, № 726. *Khimiya, tekhnolohiya rechovyn ta yikh zastosuvannya*, s.453–457.
8. Maryshev B. S, Solov'yev B. N. (2004) Asfal'tobetonnyye zavody i tekhnologicheskoye oborudovaniye dlya ikh osnashcheniya. *Dorozhnaya tekhnika* №4, s. 96.
9. Ivanchenko S. N., Yarmolinskaya N. I., Parfenov A.A. (2006) *Obespecheniye kachestva asfal'tobetona s uchetom svoystv sostavlyayushchikh i tekhnologii uplotneniya*. Khabarovsk, Izd-vo TOGU, s.
10. Pakter M. K. Bratchun V. I., Stukalov O. A., Bepalov V. L., Dolya A. H. (2014) Zakonomirnosti tekhnolohichnoho starinnya naftovykh dorozhnykh bitumiv ta asfal'tobetonnykh sumishey. *Suchasne promyslove ta tsyvil'ne budivnytstvo*, t. 10. №4, s. 225–235.
11. Kolbanovskaya A. S., Mikhaylov V. V. (1973) *Dorozhnyye bitumy*. Moskva,s. 263.
12. Byelyatyns'kyi A. O, Krayushkina K. V. (2016) *Fizyko-khimichna mekhanika dorozhn'o-budivel'nykh materialiv*. Kyiv, NAU.
13. Sil'versteyn R., Basler G., Morrill T. Maslov A. (Ed.). (1977) *Spektrmetricheskaya identifikatsiya organicheskikh soyedineniy*. Moskva. Izd. “Mir”.

M. I. Donchenko, O. B. Grynshyn, V. V. Kochubey, Yu. Ya. Khlibyshyn

Lviv Polytechnic National University,

Department of Chemical technology of Oil and Gas Processing

CHARACTERISTICS OF AGING OF OXIDIZED OIL BITUMEN BND 60/90 PJSC “UKRTATNAFTA”

A significant disadvantage of shortening life of the roadway is the aging of the binder. The main factors that lead to the deterioration of the properties of oxidized oil bitumen are described in the article. It is found that considerable loss of binding properties happens even before the commissioning of the road. An artificial aging of the bitumen samples according to GOST 18180 was performed and the indexes before and after the process of 5 and 10 hours aging were compared. Thanks to the data, obtained as a result of infrared spectroscopy and thermographic analysis, the changes occurring during the aging of bitumen are investigated more deeply.

Key words: petroleum road bitumen, technological aging, thermal oxidation aging, asphalt concrete coating, tar oxidation.