

УДК 665.637.8

DOI 10.52928/2070-1616-2023-48-2-75-79

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ ОТХОДАМИ НЕФТЕХИМИИ

канд. техн. наук, доц. Ю.А. БУЛАВКА, К.А. ГРИШАНИН, В.С. СЛЕПЕНКОВ, Е.А. СТЕЛЬМАХ  
(Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой)

*Выполнен анализ возможности использования шлама производства сульфонатной присадки и низкомолекулярного полиэтилена для модифицирования битумных материалов. Установлено, что совместное влияние компонентов предлагаемой комбинированной добавки на структуру битумного вяжущего позволяет повысить его теплостойкость, пластичность и эластичность при допустимой адгезии к поверхностям минеральных материалов. Модифицирование дорожных битумов комбинированной добавкой на основе шлама производства сульфонатной присадки и низкомолекулярного полиэтилена позволит расширить ассортимент полимеров-модификаторов полимер-битумных композиций, сократить вовлечение импортных добавок, снизить нагрузку на окружающую среду и получить положительный экономический эффект.*

**Ключевые слова:** шлам от производства сульфонатной присадки, низкомолекулярный полиэтилен, битумные материалы.

**Введение.** Нефтяные битумы остаются основным видом вяжущих материалов, применяемых в дорожном строительстве. Повышение технического уровня современных транспортных средств, рост дорожных сетей в районах с резкими колебаниями температур обуславливают необходимость увеличения объема производства дорожных битумов и улучшения их эксплуатационных характеристик [1–4]. Однако внедрение на нефтеперерабатывающих предприятиях процессов, направленных на углубление переработки нефти, приводит к резкому ухудшению группового состава нефтяных остатков, используемых в качестве сырья для процессов получения дорожных вяжущих<sup>1</sup>; <sup>2</sup>. Наиболее целесообразным, с технологической и экономической точек зрения, способом решения проблемы повышения эксплуатационных свойств битумных материалов для дорожного строительства является создание битумных композиционных и использование модифицирующих и интенсифицирующих добавок [1–4]. Применения технологий модифицирования и введения добавок на стадии получения товарной продукции позволяет обеспечить необходимые структурно-механические свойства битумов, полученных традиционным методом окисления гудрона или компаундирования остаточных и окисленных гудронов.

*Цель исследования* – разработать полимер-битумную композицию на основе дорожного битума и полимера-модификатора из нефтехимических отходов, отличающуюся использованием более дешевых и доступных компонентов по сравнению с промышленно производимыми аналогами и по уровню эксплуатационных показателей качества близкую к требованиям, предъявляемым к битумам модифицированным дорожным, обеспечивая их надежную эксплуатацию в составе битумных вяжущих.

**Методы исследования.** Изучено влияние вовлечения отходов производства сульфонатной присадки и низкомолекулярного полиэтилена на структурно-механические свойства битумных вяжущих. Выполнен подбор и изучены основные свойства исходных сырьевых компонентов: основы для модифицирования – дорожного битума марки БНД 50/70, произведенного по СТБ EN 12591 на ОАО «Нафтан»; предлагаемого полимера-модификатора – низкомолекулярного полиэтилена, произведенного по ТУ РБ 300041455.031 на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан», и пластификатора – шлама от производства сульфонатной присадки, образующегося на ООО «ЭддиТек».

Шлам от производства сульфонатной присадки представляет собой мелкодисперсную систему с плотностью 920...1200 кг/м<sup>3</sup> от светло-коричневого до черного цвета, содержащую присадку (до 30% масс.), сульфат кальция (до 30% масс.), карбонат кальция (до 40% масс.), гидроксид кальция (до 3% масс.) и воду (остальное). Только на трех нефтеперерабатывающих заводах (Новокуйбышевском, Уфимском и Омском) шлам образуется в объемах более 50 тыс. т/год и является многотоннажным отходом. Для исследования использовали шлам производства сульфонатных присадок ООО «ЭддиТек» после отгонки воды и толуола – растворителя для обеспечения температуры вспышки продукта выше 250 °С. В полученном твердом остатке после отгонки воды и растворителя содержание сульфата кальция, карбоната кальция и гидроксида кальция может достигать более 50% масс. от остатка.

<sup>1</sup> Булавка Ю.А., Москаленко А.С. Изучение влияния комбинированной добавки из отходов полимерного производства на показатели качества нефтяного дорожного битума // Достижения молодых ученых: химические науки: тезисы III Всерос. молодеж. конф. / Уфа (16–19 мая 2018 г.) / отв. ред. Р.М. Ахметханов. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2018. – С. 448–453.

<sup>2</sup> Булавка, Ю.А. Полимер-модификатор для битумов из отходов производства // Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии: сб. материалов II науч.-техн. конф. – М.: Курчат. ин-т – ИРЕА, 2020. – С. 60–61.

Низкомолекулярный полиэтилен (НМПЭ) представляет собой побочный продукт производства полиэтилена высокого давления, относится к классу полиолефинов; гидрофобное вещество от белого до серого цвета, обладающее высокой адгезией к различным материалам; устойчив к воздействию химически агрессивных сред, имеет высокую температуру вспышки (выше 250 °С)<sup>3</sup> [5–7]. НМПЭ состоит в основном из олефинов с прямой цепью из 10–20 атомов углерода, кроме скелетных СН<sub>2</sub>-групп, содержат ненасыщенные связи и концевые СН<sub>3</sub>-группы. Средняя молекулярная масса НМПЭ в интервале от 1000 до 4500. Объем образования низкомолекулярного полиэтилена изменяется в зависимости от типа процесса получения полиэтилена высокого давления, температурного режима в реакторе, применяемых инициаторов и в среднем составляет: 0,15 кг/т для однозонного процесса и 0,7 кг/т для двухзонного процесса для автоклавного реактора цеха № 102; 0,2 кг/т полиэтилена для трубчатого реактора цеха № 105 завода «Полимир» ОАО «Нафтан» [5].

Технические характеристики низкомолекулярного полиэтилена завода «Полимир» ОАО «Нафтан» представлены в таблице 1. Для получения комбинированной добавки использовали образцы НМПЭ цеха № 105 завода «Полимир» ОАО «Нафтан» с температурой каплепадения 75 °С.

Таблица 1. – Технические характеристики НМПЭ

Наименование показателей	НМПЭ цеха № 105	НМПЭ цеха № 102 (однозонный процесс)	НМПЭ цеха № 102 (двухзонный процесс)
Внешний вид	Мазе- или воскоподобный продукт без посторонних включений	Мазе- или воскоподобный продукт без посторонних включений	Мазе- или воскоподобный продукт без посторонних включений, а также структурированного полимера
Цвет	от белого до серовато-желтого	от белого до серовато-желтого	от белого до серовато-желтого
Температура каплепадения, °С	30–90	65–120	25–65
Доля летучих %, масс., не более	0,5	0,5	0,5

На лабораторной установке предварительным смешением в массовых соотношениях 1:1 и 2:1 полимера-модификатора (НМПЭ) и пластификатора (шлам от производства сульфатной присадки), их термообработкой при температуре взаимного растворения 100...120 °С в течение 90...120 мин при постоянном перемешивании получили комбинированные добавки. Далее выполнили компаундирование до однородного состояния дорожного битума марки БНД 50/70 с предлагаемой комбинированной добавкой в концентрациях 1, 3 и 5% масс. при температуре не более 150...160 °С в течение 90...120 мин при постоянном перемешивании со скоростью вращения мешалки якорного типа 60 об/мин. После тестирования и анализа основных показателей качества битумных композиций были определены: температуры размягчения и хрупкости, глубина проникания иглы при 25 °С и растяжимость при 0 °С, адгезия по песчано-гравийной смеси, интервал пластичности и индекс пенетрации.

**Результаты и их обсуждение.** Результаты анализа эксплуатационных свойств модифицированных битумов в сравнении с товарным битумом и стандартами качества представлены в таблице 2.

Вовлечение комбинированной добавки приводит к повышению теплостойкости и морозоустойчивости битума и расширению допустимого температурного диапазона применения, что подтверждается линейным повышением температуры размягчения, снижением температуры хрупкости и увеличением интервала пластичности модифицированного битума, что, вероятно, связано с образования во всем объеме эластичной структурной сетки из макромолекул НМПЭ, между которыми распределены мицеллы сульфатов шлама, образующие длинные скрученные волокна. Повышение интервала пластичности модифицированных комбинированной добавкой битумов приведет к повышению деформационной способности, стойкости к образованию трещин при низких температурах и стойкости против сдвига при повышенных летних температурах.

Вовлечение в битум комбинированной добавки, состоящий из 1 части НМПЭ и 1 части шлама сульфатной присадки, приводит к линейному снижению глубины проникания иглы, и как следствие, повышению твердости модифицированного битума, что обусловлено ростом твердой фазы за счет повышения концентрации концентрата кальциевых соединений шлама. Вместе с тем вовлечение в битум комбинированной добавки, состоящей из 2 частей НМПЭ и 1 части шлама сульфатной присадки, приводит к линейному росту пенетрации и, как следствие, большей мягкости модифицированного битума, что, вероятно, обусловлено более равномерным распределением мицелл сульфатов шлама в более высокой концентрации макромолекул НМПЭ.

Вовлечение комбинированной добавки приводит к линейному снижению растяжимости при 0 °С модифицированного битума, однако измеренные значения не превышают нормативов, указанных в ГОСТ 33133. Стойкость к затвердеванию при 163 °С модифицированных комбинированной добавкой битумов также в пределах нормативных значений.

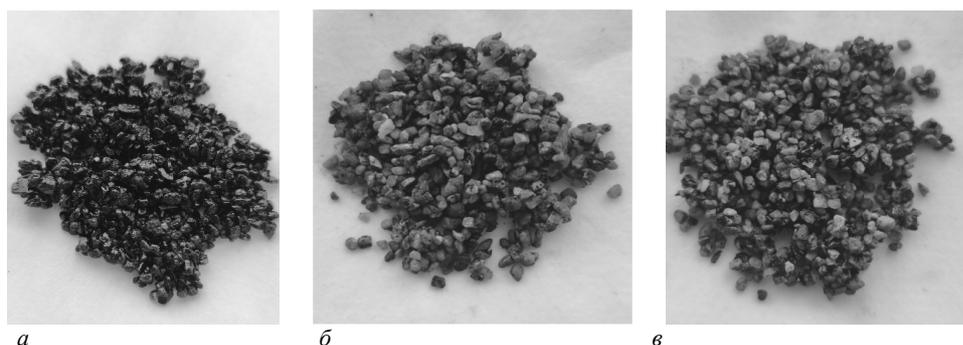
<sup>3</sup> Булавка, Ю.А. Вовлечение отходов нефтехимии в производство битумных материалов // Нефть и газ – 2020: сб. тез. докл. 74-й Междунар. молодеж. науч. конф. / Москва (28 сент. – 02 окт. 2020 г.). – Т. 2. – М.: РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, 2020. – С. 144–145.

Таблица 2. – Результаты анализа эксплуатационных свойств модифицированных битумов

Основные показатели	По ТНПА	Фактическое значение для БНД 50/70	Модифицированный битум БНД 50/70					
			1 ч. масс. НМПЭ : 1 ч. масс. шлама			2 ч. масс. НМПЭ : 1 ч. масс. шлама		
			1% масс.	3% масс.	5% масс.	1% масс.	3% масс.	5% масс.
Глубина проникания иглы, 0,1 мм при 25 °С по ГОСТ EN 1426	50–70	49	45	44	43	54	56	59
Температура размягчения по методу «Кольцо и шар», °С по ГОСТ EN 1426	46–54	47	47	48	50	48	50	52
Растяжимость, см, при 0 °С по ГОСТ 11505	>3,5	7	6,1	5,8	5,7	4,8	4,5	4,3
Температура хрупкости, °С по ГОСТ EN 12593	<-8	-7	-7	-7	-8	-8	-9	-9
Интервал пластичности	-	54	54	55	58	56	59	61
Индекс пенетрации по СТБ EN 12591	-1,5 до +0,7	1,06	1,19	1,10	0,89	0,79	0,49	0,17
Стойкость к затвердеванию при 163 °С по ГОСТ EN 12607-1								
– изменение температуры размягчения, °С	<7	1,0	1,0	1,0	0,9	0,5	1,0	1,35
– изменение массы, %	<0,6	0	0	0	0	0,01	0,02	0,01

Выполнен анализ изменения индекса пенетрации, характеризующего степень коллоидности битума и отклонение его состояния от чисто вязкостного. Требования по СТБ EN 12591 для вязких дорожных битумов предусматривают изменение индекса пенетрации от -1,5 до +0,7. В данный диапазон попадает комбинированная добавка, состоящая из 2 частей НМПЭ и 1 части шлама сульфонатной присадки. Дисперсная структура модифицированного битума наиболее приближена к типу золь-гель, оптимальному с точки зрения качества дорожного битума.

Изучено сцепление модифицированного битума с поверхностью минерального материала. Анализ выполняли на песчано-гравийной смеси фракции от 2 до 5 мм методом кипячения в течение 30 мин по ГОСТ 11508. Адгезия к минеральным материалам определяет важнейшее качество битумного вяжущего и является параметром, определяющим долговечность покрытий дорог. Изменение адгезии с поверхностью песчано-гравийной смеси для битума с различными концентрациями комбинированной добавки приведено на рисунке.



*a* – 0% масс.; *b* – 1% масс.; *v* – 5% масс.

**Рисунок. – Адгезия битума БНД 50/70 с поверхностью песчано-гравийной смеси с различными концентрациями комбинированной добавки, состоящей из 1 части НМПЭ и 1 части шлама сульфонатной присадки**

Визуальным путем установлено, что введение комбинированной добавки ухудшает адгезию с песчано-гравийной смесью, однако полного вымывания вяжущего не происходит и процент остаточного покрытия вяжущим песчано-гравийной смеси в пределах допустимых норм.

В целом, результаты проведенных исследований позволили установить, что для промышленной реализации возможно вовлечение до 3% масс. комбинированной добавки, состоящей из 2 частей НМПЭ и 1 части шлама сульфонатной присадки. Вовлечение более высокой концентрации добавки приведет к ухудшению такого показателя качества, как растворимость в толуоле или хлороформе (требуется не менее 99% масс.).

Совместное влияние компонентов предлагаемой комбинированной добавки на структуру битумного вяжущего позволяет повысить его теплостойкость и пластичность при допустимой адгезии к поверхностям минеральных материалов, что позволяет прогнозировать высокое качество дорожного покрытия. Таким образом, исследуемые отходы нефтехимии являются перспективными полимерными модификаторами при получении полимерно-битумных материалов.

**Заключение.** Совместное влияние компонентов предлагаемой комбинированной добавки на структуру битумного вяжущего позволяет повысить его теплостойкость, в т.ч. стойкость к колееобразованию при повышенных температурах, и пластичность при допустимой адгезии к поверхностям минеральных материалов, что позволяет прогнозировать достаточно высокое качество дорожного покрытия. Исследуемые отходы нефтехимии являются перспективными модификаторами при получении полимерно-битумных материалов. Рациональная утилизация исследуемых отходов нефтехимии с получением на их основе товарных продуктов не только позволит расширить их ассортимент, но и снизит нагрузку на окружающую среду.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Модификация дорожных битумов ОАО «Газпром нефтехим Салават» полимерными добавками, полученными на основе отходов полиэтилена высокого давления / Р.Н. Гайнанова, Е.О. Кольшева, В.А. Будник и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2012. – № 8. – С. 19–24.
2. Исследования процесса получения покрытий различного назначения на основе модифицированного полимерными отходами нефтяного битума / К.С. Шыхалиев, И.К. Абдуллаева // International Scientific and Practical Conference World science. – 2017. – Т. 3, № 8(24). – С. 10–12.
3. Технология улучшения свойств дорожного битума модификацией вторичным полиэтиленом / К.К. Сырманова, Д.Б. Тлеуов, Е.Т. Боташев и др. // Научные труды ЮКГУ им. М. Ауэзова. – 2016. – № 2(37). – С. 20–24.
4. Проваторова Г.В. Экологические аспекты модификации битума // Умные композиты в строительстве. – 2021. – Т. 2. – № 1. – С. 47–52.
5. Булавка Ю.А., Петровская Ю.С., Ширабордина В.С. (2017). Современные альтернативные направления промышленного использования низкомолекулярного полиэтилена // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. В, Пром-сть. Приклад. науки. – 2017. – № 11. – С. 103–110.
6. Покровская С.В., Ощепкова Н.В., Булавка Ю.А. Пластичные смазки на основе низкомолекулярного полиэтилена завода «Полимир» ОАО «Нафтан» // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. В, Пром-сть. Приклад. науки. – 2009. – № 8. – С. 173–176.
7. Нефтяные композиции на основе низкомолекулярного полиэтилена / Ю.А. Булавка, С.В. Покровская, В.И. Сычевич и др. // Наука и инновации. – 2017. – Т. 6, № 172. – С. 31–33.

#### REFERENCES

1. Gainanova, R.N., Kolyshcheva, E.O., Budnik, V.A., Evdokimova, N.G. & Fatkullin, M.R. (2012). Modifikatsiya dorozhnykh bitumov ОАО «Gazprom neftekhim Salavat» polimernymi dobavkami, poluchennymi na os-nove otkhodov polietilena vysokogo davleniya [Modification of road bitumens of ОАО Gazprom neftekhim Salavat with polymer additives obtained on the basis of high-pressure polyethylene waste]. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tekhnicheskie dostizheniya i peredovoi opyt* [Oil refining and petrochemistry. Scientific and technical achievements and best practices], (8), 19–24. (In Russ., abstr. in Engl.)
2. Shykhaliyev, K.S. & Abdullaeva, I.K. (2017). Issledovaniya protsessa polucheniya pokrytii razlichnogo naznacheniya na osnove modifitsirovannogo polimernymi ot-khodami neftyanogo bituma [Research into the process of obtaining coatings for various purposes based on oil bitumen modified with polymer waste]. *International Scientific and Practical Conference World science*, T. 3, 8(24), 10–12. (In Russ., abstr. in Engl.)
3. Syrmanova, K.K., Tleuov, D.B., Botashev, E.T., Rivkina, T.V. & Kaldybekova, Zh.B. (2016). Tekhnologiya uluchsheniya svoistv dorozhnogo bituma modifikatsiei vtorichnym polietilenom [Technology for improving the properties of road bitumen by modification with secondary polyethylene]. *Nauchnye trudy YuKGU im. M. Auezova* [Scientific works of SKSU named after M. Auezov], 2(37), 20–24. (In Russ., abstr. in Engl.)
4. Provatorova, G.V. (2021). Ekologicheskie aspekty modifikatsii bituma [Ecological aspects of bitumen modification]. *Umnye kompozity v stroitel'stve* [Smart composites in construction], T. 2, (1), 47–52. (In Russ., abstr. in Engl.)
5. Bulavka, Yu.A., Petrovskaya, Yu.S. & Shirabordina, V.S. (2017). Sovremennye al'ternativnye napravleniya promyshlennogo ispol'zovaniya nizkomolekulyarnogo polietilena [Modern alternative directions of industrial use of low molecular weight polyethylene]. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya B, Promyshlennost'. Prikladnye nauki* [Bulletin of the Polotsk State University. Series B, Industrial. Applied Science], (11), 103–110. (In Russ., abstr. in Engl.)
6. Pokrovskaya, S.V., Oshchepkova, N.V. & Bulavka, Yu.A. Plastichnye smazki na osnove nizkomolekulyarnogo polietilena zavoda «Polimir» ОАО «Naftan» [Plastic lubricants based on low molecular weight polyethylene of the plant “Polimir” JSC “Naftan”]. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya B, Promyshlennost'. Prikladnye nauki* [Bulletin of the Polotsk State University. Series B, Industrial. Applied Science], (8), 173–176. (In Russ., abstr. in Engl.)
7. Bulavka, Yu.A., Pokrovskaya, S.V., Sytsevich, V.I., Shirabordina, V.S. & Petrovskaya, Yu.S. Neftyanye kompozitsii na osnove nizkomolekulyarnogo polietilena [Oil compositions based on low molecular weight polyethylene]. *Nauka i innovatsii* [Science and innovations], T. 6, (172), 31–33.

Поступила 22.06.2023

**MODIFICATION OF BITUMINOUS BINDERS WITH PETROCHEMISTRY WASTE**

**Y. BULAUKA, K. GRISHANIN, V. SLEPENKOV, E. STELMAKH**  
(*Euphrosyne Polotskaya State University of Polotsk*)

*An analysis was made of the possibility of using sludge from the production of sulfonate additives and low molecular weight polyethylene for the modification of bituminous materials. It has been established that the combined effect of the components of the proposed combined additive on the structure of the bituminous binder makes it possible to increase its heat resistance, plasticity and elasticity, with acceptable adhesion to the surfaces of mineral materials. Modification of road bitumen with a combined additive based on sludge from the production of a sulfonate additive and low molecular weight polyethylene will expand the range of polymer modifiers for polymer-bitumen compositions, reduce the involvement of imported additives, reduce the burden on the environment and obtain a positive economic effect.*

**Keywords:** *sulfonate additive production sludge, low molecular weight polyethylene, bituminous materials.*