

**АНАЛИЗ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
РЕЗИНОБИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ
ОТЕЧЕСТВЕННОГО НЕФТЯНОГО БИТУМА
И ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ ТОО "ЭКО-ШИНА"**

**ANALYSIS OF FACTORS AFFECTING THE OPERATIONAL PROPERTIES
OF RUBBER BITUMEN BINDERS BASED ON
DOMESTIC PETROLEUM BITUMEN
AND SECONDARY RAW MATERIALS OF EKO-SHINA LLP**

^{1,2} К.К. СЫРМАНОВА, ¹Ж.Б. КАЛДЫБЕКОВА, ¹Ш.Б. БАЙЖАНОВА,
¹А.Ж. СУЙГЕНБАЕВА, ¹Е.Т. БОТАШЕВ, ³А.Б. АГАБЕКОВА

K.K. SYRMANOVA, ZH.B. KALDYBEKOVA, SH.B. BAYZHANOVA,
A.ZH. SUIGENBAYEVA, E.T. BOTASHEV, A.B. AGABEKOVA

(Южно-Казахстанский университет им.М.Ауэзова, Республика Казахстан,
Университет "Мирас", Республика Казахстан,
Международный казахско-турецкий университет имени Х.А.Ясави, Республика Казахстан)

(M. Auezov South Kazakhstan University, Republic of Kazakhstan,
Miras University, Republic of Kazakhstan,
International Kazakh-Turkish University named after KH.A. Yasavi, Republic of Kazakhstan)

E-mail: Symanova.kulash@mail.ru

В статье приведены экспериментальные данные изменения основных эксплуатационных характеристик резинобитумных вяжущих – глубина проникновения иглы, при 0°C и 25°C, температура размягчения по кольцу и шару, растяжимость и эластичность, приготовленных в зависимости от времени смешения в температурном диапазоне 150...220°C в смесителе. Правильное определение температурного режима приготовления РБВ позволяют сэкономить рабочее время и энергоресурсы, увеличить производительность установки и наилучшим способом реализовать потенциал модифицированной резиновой крошки, как высокоэффективного модификатора битума. Анализ современных представлений о структуре нефтяных битумов и полимерно-битумных вяжущих показал, что перспективным направлением модификации битумов является использование добавок резиновой крошки. В связи с этим поиск эффективной технологии для получения резинобитумных вяжущих на основе местных материалов и техногенных отходов из отработанных шин является актуальной проблемой.

The article under review presents experimental data on changes in the main operational characteristics of rubber-bitumen binders - the depth of penetration of the needle, at 0°C and 25°C, the softening temperature along the ring and ball,

extensibility and elasticity, prepared depending on the mixing time in the temperature range 150-220°C in the mixer. Correct determination of the temperature regime for the preparation of RBV allows you to save working time and energy resources, increase the productivity of the installation and in the best way realize the potential of modified rubber crumb as a highly effective modifier of bitumen. Analysis of modern concepts of petroleum bitumen structure and polymer-bitumen binders showed that a promising direction for modifying bitumen is the use of crumb rubber additives. In this regard, the search for an effective technology for producing rubber-bitumen binders based on local materials and man-made waste from used tires is an urgent problem.

Ключевые слова: нефтяной битум, резиновая крошка, техногенные отходы, резинобитумные вяжущие, модификатор, структура, растяжимость, эластичность.

Keywords: petroleum bitumen, rubber crumb, industrial waste, rubber-bitumen binders, modifier, structure, extensibility, elasticity.

Введение. Известно, что наиболее универсальным материалом для применения в качестве вяжущего при устройстве дорожных покрытий является нефтяной битум, благодаря способности выдерживать без разрушения воздействие низких температур, температурных перепадов, различных деформационных нагрузок. Для повышения прочности и долговечности изоляционных, гидроизоляционных, герметизирующих и других строительных материалов, изготавливаемых на основе битумов, в последнее время к битуму стали добавлять различные минеральные и органические вещества. Так, с введением в битум небольшого количества резины резко увеличивается его эластичность при значительном относительном удлинении, повышаются водостойкость, температура размягчения и прочность. Резина оказывает и стабилизирующее действие, повышает пластические свойства битума, вследствие чего при деформациях материал не испытывает больших напряжений и увеличивается его срок службы. Резину для этой цели регенерируют из старых обестканенных автопокрышек, содержащих около 50% каучукового вещества, или используют отходы заводов резиновых изделий. Вводя в битум соответствующие добавки, получают различные гидроизоляционные и другие битуми-

нозные строительные материалы (бризол, изол, гидроизол, различные мастики и др.)

В настоящее время в Казахстане работают 4 завода по производству дорожного битума, суммарной мощностью 1,2 млн. тонн в год [1]. Отечественное производство полностью обеспечивает потребность дорожной отрасли. В 2016 г. запущено основное производство битума на предприятии Каспийбитум. Анализ основных показателей Министерства энергетики РК за 2016-2019 гг. показал, что объем производства битума с 2015 г. вырос в 2 раза (рис. 1 – развитие битумной отрасли Республики Казахстан за 2015-2020 гг.).

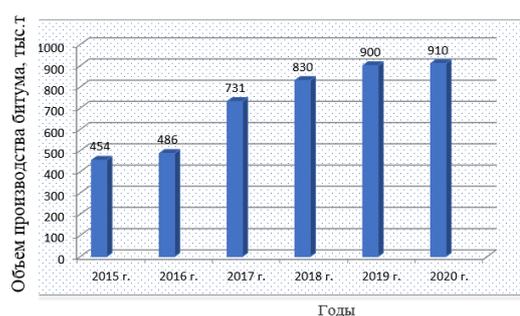


Рис. 1

В последнее время все большее распространение получают технологии модификации нефтяных битумов различными полимерами, в том числе и резиновой крошкой. И если большинство полимеров, применяе-

мых для модификации битумов, представляют собой продукцию химической промышленности, что не может не отражаться на повышении стоимости вяжущих, то резиновая крошка представляет собой продукт механической переработки резинотехнических многотоннажных отходов, имеющих стоимость, сопоставимую со стоимостью нефтяного битума. Согласно ориентировочным данным в Европе ежегодно образуется около 2 млн. т, а в США – 2,8 млн. т изношенных шин [2].

Данная проблема имеет важное экологическое значение. В настоящее время изношенные шины практически полностью уничтожаются путем сжигания или захоронения в оврагах, свалках, что сильно загрязняет окружающую среду. Например, в Швейцарии отходы автопокрышек сжигаются почти полностью, а в США – 75...80% [3]. В России 96 % отработанных автопокрышек просто вывозятся на свалки. Изношенная шина разлагается в земле 150 лет. Воздействие на шины солнечного света, воды и минеральных веществ приводит к тому, что они выделяют токсические вещества, которые загрязняют грунтовые воды и атмосферу.

Кроме того, места скопления отработанных шин служат благоприятной средой обитания и размножения грызунов и насекомых, которые часто являются разносчиками различных заболеваний. Необходимо также учитывать тот факт, что шины обладают высокой пожароопасностью. Кроме очевидного вреда от разлагающейся резины и проникновения в воздух, воду и землю, в одной тонне старых покрышек содержится около 650 кг резины и до 340 кг

корда, которые можно использовать снова, тем самым экономя природные ресурсы. Ежегодный объем образования изношенных шин в РК: 100000 т. Объем переработки изношенных шин (в 2016 г.), % 13...15%. Годовая суммарная производственная мощность реально действующих предприятий РК по переработке изношенных шин (приблизительно) 60000 т. По предприятию "ЭКО Шина" переработка изношенных шин составляет 4000 т в год, а выпуск резиновой крошки – 3200 т в год [1].

Методы исследований В работе был использован битум Шымкентского битумного завода ТОО "Газпромнефть-Битум Казахстан". Производительность завода 500 т битума в сутки. Резиновая крошка – это вторичное сырье ТОО "ЭКО Шина" [1]. Фотография резиновой крошки представлена на рис. 2. Физико-механические характеристики резиновой крошки ТОО "Эко-Шина" приведены в табл. 1.



Рис. 2

Таблица 1

№ п/п	Показатели	Значение
1	Чистота резиновой крошки	99,8%
2	Включения металла	менее 0,1%
3	Включения текстильного волокна	в пределах 0,2%
4	Чистота сепарации по фракциям	высокая
5	Цвет	черный
6	Эффект термоокисления	отсутствует
7	Плотность	0,35...0,45
8	Вулканизация, °С	155
9	Условная прочность растяжения, МПа	14,7
10	Относительное удлинение, %	500...750
11	Соппротивление раздиру, кН/м	59...88

Процесс получения полимерно-битумных вяжущих, модифицированных резиновой крошкой, составление рецептуры полимерно-битумного вяжущего с использованием отходов ТОО "ЭКО Шина", изучение физико-механических характеристик полимерно-битумных вяжущих на основе отечественных битумов и промышленных отходов местных производств: методы определения растяжимости на дуктилометре ДБ-150, глубины проникания иглы на пенетрометре ПНБ-02М, температуры размягчения по КиШ, эластичности проводили по известным методикам [5], [6].

Результаты и обсуждения. Сравнительные исследования эффективности разных способов модификации битумов показали, что перспективным направлением модификации битумов является использование добавок резиновой крошки. Показано, что, если резиновая крошка частично не растворяется в битуме и не дает существенного технического эффекта, то при термокаталитической девулканизации резины по серным "мостикам" (метод проф. Б. Розенберга), хорошо растворимы в битуме (до 20%) и придают им высокие эксплуатационно-технические свойства (теплостойкость, морозостойкость, водостойкость). Действительно, конечные свойства РБВ зависят от многих факторов, основными из которых являются количественное соотношение и качество исходных компонентов, последовательность их смешивания, аппаратное оформление, а также температурно-временной режим процесса. Благодаря многочисленным исследованиям [7] известно, что оптимальная температура (в зависимости от свойств исходных компонентов) для приготовления полимерно-битумных вяжущих при модификации полимерами находится в интервале 160...200°C. Температурный режим влияет на продолжительность общего процесса, а также на конечные свойства получаемого продукта, поэтому подбор оптимальной температуры смешивания компонентов является одной из приоритетных задач при формировании технологического регламента установки.

При высокой температуре процесс диспергирования резиновой крошки протекает

с большой скоростью, и производительность установки модифицирования, таким образом, повышается. Но при этом могут иметь место нежелательные процессы, связанные с окислением битума и термодеструкцией полимерных молекул [8]. Также верхний предел температуры ограничивают в соответствии с нормами пожарной безопасности. Нижний предел температуры диспергирования полимера для введения в битум устанавливают, исходя главным образом из продолжительности процесса. Длительное смешивание приводит к нерациональным тратам времени, энергетических ресурсов и в итоге к низкой рентабельности производства. На основе экспериментальных данных проводили определение оптимальной температуры введения модифицированной резиновой крошки в битум на основе анализа кривой зависимости времени смешивания от температуры в смесителе. Известно, что при увеличении температуры смешивания компонентов время, затрачиваемое на диспергирование резиновой крошки, уменьшается неравномерно, а зависимость имеет вид кривой, по которой можно установить наиболее приемлемые условия технологического процесса. Для построения этой зависимости потребовалось приготовить серию образцов РБВ при различной температуре и определить продолжительность процесса в каждом случае. Изменение характеристик получаемых образцов позволяет оценить влияние выбранной температуры и продолжительности смешивания на качество конечного продукта. Для этого для каждого приготовленного образца РБВ были определены температура размягчения, растяжимость 25°C и эластичность. Для испытаний была использована композиция: битум БНД 70/100 и модифицированная резиновая крошка, диспергированная в битуме. В результате проведенных экспериментов было установлено, что при температуре ниже 140°C время диспергирования резиновой крошки в битуме составляет более 4 ч. Это значение является максимальным, так как при большей продолжительности стадии диспергирования резиновой крошки производительность

всего процесса приготовления РБВ не может считаться рентабельной. Оптимальным является 5...7 ч перемешивания. Верхнее значение температуры эксперимента 220°C из-за того, что при этом начинает активно протекать термическая деструкция резиновой крошки.

На рис. 3...6 показаны изменения основных эксплуатационных характеристик РБВ (глубина проникновения иглы, при 0°C и 25°C, температура размягчения по кольцу и шару, растяжимость и эластичность), приготовленных в зависимости от времени

смешения в температурном диапазоне 150...220°C в смесителе (рис. 3 – зависимость глубины проникновения иглы при 0°C от времени смешения РБВ; рис. 4 – зависимость температуры размягчения по кольцу и шару от времени смешения РБВ; рис. 5 – зависимость растяжимости резинобитумных вяжущих от времени смешения при 25°C; рис. 6 – зависимость эластичности резинобитумных вяжущих от времени смешения).

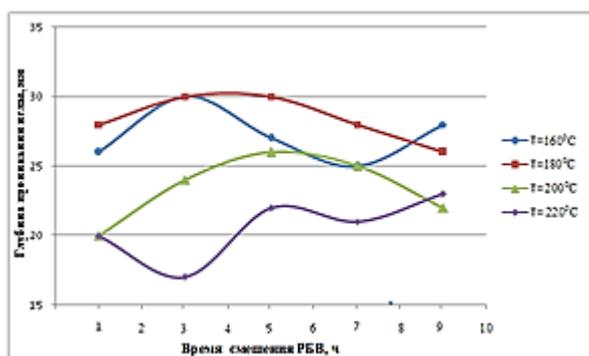


Рис. 3

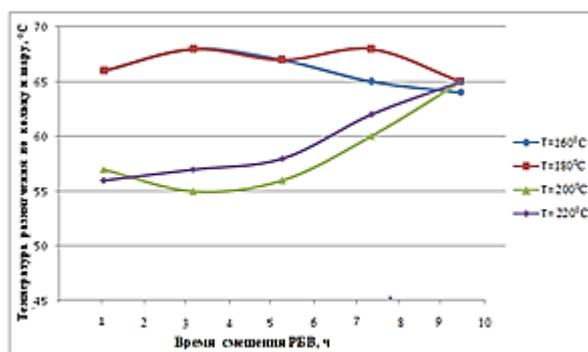


Рис. 4

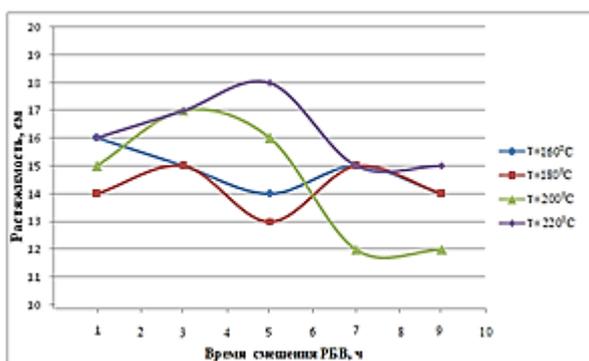


Рис. 5

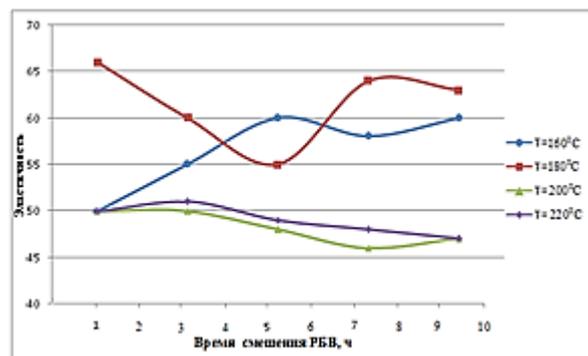


Рис. 6

Основными причинами этих изменений являются окисление битума и влияние высокой температуры на резиновую крошку. Окисление легких компонентов битума, таких как смолы и масла, приводят к возрастанию температуры размягчения образцов и снижению пенетрации, то есть изменяется первоначальная структура модифицированной резиновой крошки

Первоначальный рост растяжимости связан с увеличением степени диспергирования частиц резиновой крошки в массе РБВ и образованием разветвленной решетки из его молекул. Но после 181...185°C

этот показатель начинает снижаться, что отрицательно для эластичности ПБВ,

Таким образом, оптимальной температурой приготовления РБВ является температура в интервале 150...170°C. При этом необходимо отметить, что при сокращении продолжительности смешивания компонентов при одновременном увеличении температуры процесса в полимерно-битумном вяжущем интенсивно протекают процессы, при которых изменяются эксплуатационные показатели вяжущего. Можно отметить, что правильное определение температурного режима позволяет экономить ра-

бочее время и энергоресурсы, увеличить производительность установки и наилучшим способом реализовать потенциал резиновой крошки, как высокоэффективного модификатора битума.

ВЫВОДЫ

Анализ современных представлений о структуре нефтяных битумов и полимерно-битумных вяжущих показал, что перспективным направлением модификации битумов является использование добавок резиновой крошки. Впервые исследованы физико-химические свойства резиновой крошки ТОО "ЭКО-Шина", используемой для повышения качества битумов и асфальтобетон.

Анализ факторов, влияющих на эксплуатационные свойства резинобитумного вяжущего, показал, что при повышенных температурах в резиновой крошке преобладают деструктивные процессы, которые в зависимости от температуры и продолжительности смешивания с битумом могут привести к полной деструкции резины. Кроме того, вероятен процесс пиролиза активного наполнителя резины, за счет большой дисперсности частиц и образования сажи на поверхности резиновой крошки, что приведет к значительному ухудшению адгезионных и когезионных свойств вяжущего.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сырманова К.К., Алипбекова Ж.К., Боташев Е.Т. Анализ использования полимерно-битумных вяжущих в Казахстане и за рубежом // Тр. Междунар. научн.-практ. конф.: Ауэзовские чтения-17. – Шымкент, 2019. С. 280...283.
2. Разгон Д.Р. Вторичное использование и переработка изношенных шин. 2004/1/7 [Электрон. ресурс]: [статья] / Режим доступа: <http://www.recyclers.ru/modules/section/article.php?articleid=26> (дата обращения: 20.01.2007).
3. Прокопец В.С., Иванова Т.Л. Модификация дорожного асфальтобетона резиновыми порошками механоактивационного способа получения. – Омск: СибАДИ, 2012.

4. Долгинская Р.М., Прокочук Н.Р. Влияние резиновой крошки на свойства нефтяного битума // Труды БГТУ. Сер.2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. – 2021, № 1(241). С.172...175.

5. Колбановская А.С., Михайлов В.В. Дорожные битумы. – М.: Транспорт, 2013.

6. Гун Р.Б. Нефтяные битумы. – М.: Химия, 2003.

7. Худякова Т.С., Масюк А.Ф., Калинин В.В. Особенности структуры и свойств битумов, модифицированных полимерами // Дорожная техника. – 2003. Апрель. С. 174...181.

8. Syrmanova K.K., Alipbekova Z. K., Suleimenov U.S., Kaldybekova Z.B., Kovaleva A.Y. and Botashev Y.T. Bitumen and asphalt concrete qualitative properties improvement depending on rubber crumb using Raszayan Journal of Chemistry. – Vol. 14, № 2, 2021. P.778...784.

REFERENCES

1. Syrmanova K.K., Alipbekova Zh.K., Botashev E.T. Analysis of the use of polymer-bitumen binders in Kazakhstan and abroad // Tr. International scientific-practical Conf.: Auezov Readings-17. – Shymkent, 2019. P. 280...283.

2. Acceleration D.R. Reuse and recycling of used tires. 2004/1/7 [Elec. resource]: [article] / Access mode: <http://www.recyclers.en/modules/section/article.php?articleid=26> (accessed 01/20/2007).

3. Prokopets V.S., Ivanova T.L. Modification of road asphalt concrete with rubber powders of mechanical activation method of obtaining. - Omsk: SibADI, 2012.

4. Dolinskaya R.M., Prokopchuk N.R. Influence of crumb rubber on the properties of petroleum bitumen // Proceedings of BSTU. Ser. 2, Chemical technologies, biotechnologies, geoecology. - 2021, No. 1 (241). P.172...175.

5. Kolbanovskaya A.S., Mikhailov V.V. Road bitumen. – М.: Transport, 2013.

6. Gun R.B. Oil bitumen. – М.: Chemistry, 2003.

7. Khudyakova T.S., Masyuk A.F., Kalinin V.V. Features of the structure and properties of bitumen modified with polymers // Road technology. - 2003. April. P. 174...181.

8. Syrmanova K.K., Alipbekova Z.K., Suleimenov U.S., Kaldybekova Z.B., Kovaleva A.Y. and Botashev Y.T. Bitumen and asphalt concrete qualitative properties improvement depending on rubber crumb using Raszayan Journal of Chemistry. – Vol. 14, No. 2, 2021. P.778...784.

Рекомендована Ученым советом ЮКГУ им. М. Ауэзова. Поступила 27.12.21.