

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

На правах рукопису

ГРИЦЕНКО ЮРІЙ БОРИСОВИЧ

УДК 665.775+665.775.5

**ОДЕРЖАННЯ БІТУМІВ І БІТУМНИХ ЕМУЛЬСІЙ, МОДИФІКОВАНИХ
ІНДЕН-КУМАРОНОВИМИ СМОЛАМИ**

05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Науковий керівник

Пиш'єв Сергій Вікторович,

доктор технічних наук, професор

Ідентичність всіх примірників дисертації
ЗАСВІДЧУЮ:

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.07



Львів – 2016

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК ПОЗАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	5
ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.....	7
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	13
1.1 Класифікація, одержання та сфери застосування бітумів.....	13
1.1.1. Класифікація бітумів і бітумних матеріалів.....	13
1.1.2. Застосування нафтових бітумів.....	15
1.1.3. Одержання нафтових бітумів.....	16
1.1.4. Проблеми застосування в'язких нафтових бітумів.....	20
1.2. Класифікація, одержання, склад і застосування бітумних емульсій.....	22
1.2.1. БЕ. Класифікація.....	23
1.2.2. Компонентний склад БЕ.....	24
1.2.3. Методи одержання БЕ.....	26
1.2.4. Застосування БЕ	27
1.3. Модифікація бітумів	29
1.3.1. Класифікація модифікаторів нафтових бітумів та БЕ	29
1.3.2. Модифікатори нафтових бітумів	31
1.4. Висновки до літературного огляду	37
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ І АНАЛІЗІВ	40
2.1. Характеристика вихідних речовин	40
2.2. Методики проведення експериментів	50
2.2.1. Синтез ІКС	51
2.2.2. Одержання модифікованих бітумів	51
2.2.3. Визначення адгезійних властивостей нафтових бітумів за низьких температур	52
2.2.4. Одержання БЕ за допомогою пропелерної мішалки	53
2.2.5. Одержання БЕ за допомогою колоїдного млина	55
2.2.6. Одержання тонкошарового покриття (ТП) із ЛЕМС	55

2.3. Аналіз вихідних речовин і продуктів	57
2.4. Методика проведення розрахунків	59
2.4.1. Розрахунок відтворюваності експериментів та показників адекватності експериментально-статистичної моделі	59
2.4.2. Розрахунок кінетичних параметрів процесу одержання ІКС	61
РОЗДІЛ 3. ОДЕРЖАННЯ МОДИФІКАТОРА ДЛЯ МОДИФІКУВАННЯ НАФТОВИХ БІТУМІВ	63
3.1. Вибір модифікатора	63
3.2. Вибір умов одержання ІКС	70
3.2.1 Вплив фракційного складу сировини на процес одержання ІКС	71
3.3 Вплив чинників на процес одержання ІКС.....	73
3.3.1 Вплив кількості каталізатора	74
3.3.2 Вплив температури на процес одержання ІКС	76
3.3.3 Вплив тривалості на процес одержання ІКС	78
3.4 Розроблення ЕСМ процесу одержання ІКС.....	80
3.5 Кінетичні закономірності процесу одержання ІКС	85
3.6. Визначення оптимальних умов одержання ІКС.....	90
3.7 Висновки за розділом 3.....	91
РОЗДІЛ 4. ОДЕРЖАННЯ БІТУМІВ ТА БІТУМНИХ ЕМУЛЬСІЙ, МОДИФІКОВАНИХ ІНДЕН-КУМАРОНОВОЮ СМОЛОЮ	93
4.1. Одержання бітумів, модифікованих ІКС	93
4.1.1. Вивчення впливу кількості ІКС на властивості БМП	94
4.1.2. Вибір пластифікатора	95
4.1.3. БМП на основі ІКС та залишкового екстракту селективного очищення	97
4.1.4. БМП на основі ІКС та гудрону західноукраїнських нафт	100
4.2. Одержання БЕ модифікованих ІКС	105
4.2.1. Вибір емульгатора	106
4.2.2. Одержання товарних БЕ, модифікованих ІКС.....	108
4.3. Застосування БЕ	110

4.4. Висновки до розділу 4	112
РОЗДІЛ 5. ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ МОДИФІКОВАНИХ БІТУМІВ ТА БІТУМНИХ ЕМУЛЬСІЙ	113
5.1. Матеріальні баланси	113
5.2. Технологія одержання ІКС, модифікованих бітумів і БЕ	116
5.2.1. Одержання ІКС	116
5.2.2. Одержання модифікованих бітумів	117
5.2.3 Одержання БЕ.....	121
5.3 Техніко-економічна оцінка ефективності процесу модифікування бітумів.....	123
5.4 Висновки до розділу 5.....	124
ВИСНОВКИ.....	126
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	128
ДОДАТОК А ПРОГРАМА ОПТИМІЗАЦІЇ.....	148
ДОДАТОК Б ТЕХНІЧНІ УМОВИ.....	151
ДОДАТОК В АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ.....	152
ДОДАТОК Г АКТ ВИПРОБУВАННЯ.....	153

ПЕРЕЛІК ПОЗАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ

Скорочення

БЕ	– бітумна емульсія
БН	– бітум нафтовий
БНБ	– бітум нафтовий будівельний
БНД	– бітум нафтовий дорожній
БНК	– бітум нафтовий покрівельний
БМП	– бітум, модифікований полімерами
НПС	– нафтополімерна смола
ІКС	– інден-кумаронова смола
ІКФ	– інден-кумаронова фракція
ПАР	– поверхнево-активна речовина
КіК	– «кільце і куля»
ІП	– індекс пенетрації
ЛЕМС	– литі емульсійно-мінеральні суміші
ТП	– тонкошарові покриття
СБС	– стирол-бутадієн-стирол

Символи і позначення

Y_{ij}	спостережувані значення показників, отримані в експерименті
Y_{ij}^{reg}	значення функцій відклику, обчислені за рівняннями регресій
ϵ_i	середня відносна похибка апроксимації
F_i	критерій Фішера
F_{r_i}	критерій статистики
R_i^2	коефіцієнт детермінації
$S_{reg_i}^2$	дисперсія експериментальних функцій відклику
$S_{зал_i}^2$	залишкова дисперсія функцій відклику

E_{ef}	ефективна енергія активації
$k_{i \text{ ef}}$	ефективна константа швидкості реакції

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Близько 90 % товарних бітумів – дорожні, оскільки це – основний в'язучий матеріал, що використовується при будівництві автошляхів. При застосуванні дорожніх бітумів виникає ряд проблем, серед яких можна виділити дві основні. Перша з них – недостатньо високі експлуатаційні властивості товарних бітумів (навіть, якщо вони відповідають вимогам нормативних документів). Зокрема бітуми, як правило, характеризуються низькими адгезійними властивостями, що призводить до незадовільної міцності дорожнього полотна. Одним із засобів вирішення цієї проблеми є модифікування товарних дорожніх бітумів. Однак, використання модифікаторів обмежується внаслідок значної їх вартості. Тому важливим є пошук недорогих речовин, які б покращували експлуатаційні характеристики бітумів, першочергово, адгезійні.

Друга проблема полягає в тому, що внаслідок використання традиційних «гарячих» технологій приготування бітум-мінеральних сумішей бітум додатково окиснюється, що призводить до різких змін у характеристиках в'язучого під час експлуатації дорожніх покриттів (різко збільшується схильність бітуму до старіння).

Перспективним методом вирішення цього питання є впровадження емульсійних технологій у дорожньому будівництві (бітум перемішується з мінеральними матеріалами не у розплавленому стані, а у вигляді водних емульсій). Окрім зменшення схильності бітумів до старіння, використання бітумних емульсій (БЕ) має ще ряд суттєвих переваг над традиційними «гарячими» способами (менші енергозатрати, можливість укладки покриття на вологу основу тощо).

Виходячи з вищесказаного, дослідження, пов'язані з одержанням відносно недорогих та одночасно ефективних модифікованих нафтових дорожніх бітумів та бітумних емульсій (БЕ) на їх основі, можна вважати актуальними і доцільними.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота є складовою частиною наукового напрямку кафедри хімічної технології переробки нафти і газу Національного університету «Львівська політехніка» «Розроблення основ процесів переробки горючих копалин, одержання та застосування моторних палив, мастильних матеріалів, мономерів, полімерів, смол, в'язучих і поверхнево-активних речовин з вуглеводневої сировини» і виконувалася в рамках держбюджетної науково-дослідної роботи: «Розроблення технології одержання дорожніх бітумів та бітумних емульсій, модифікованих полімеризаційними та конденсаційними смолами» (№ держ. реєстр. 0115U000425).

Мета і завдання роботи. Метою дисертаційної роботи є розроблення технологічних основ процесу одержання окиснених нафтових бітумів та БЕ, модифікованих інден-кумароною смолою (ІКС).

Для досягнення постановленої мети розв'язано низку завдань, а саме:

- вивчено ефективність використання в якості модифікаторів нафтових бітумів ряду речовин, основна кількість яких виробляється з побічних продуктів переробки горючих копалин, і порівняно їх з промисловими модифікаторами;

- встановлено вплив чинників на одержання найбільш перспективного модифікатора (ІКС) та розраховано ефективну енергію активації цього процесу;

- здійснено математичне опрацювання результатів експериментів по вивченню процесу коолігомеризації інден-кумарнової фракції і створено адекватні рівняння регресії, за допомогою яких можна передбачати властивості цього модифікатора залежно від умов його одержання;

- з використанням інден-кумаронової смоли (модифікатор) та гудрону з українських нафт (пластифікатор) одержано модифікований бітум, що повністю відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-135:2007;

- порівняно ефективність вітчизняних поверхнево-активних речовин та промислового емульгатора при виробництві дорожніх бітумних емульсій (БЕ);

- одержано товарну БЕ на основі окисненого нафтового бітуму, модифікованого інден-кумароновою смолою, та доведено можливість її застосування у сучасних технологіях влаштування дорожніх покриттів;

- розраховано матеріальні баланси процесів одержання ІКС, модифікованих бітумів і БЕ та запропоновано принципові схеми їх виробництва.

Об'єкт дослідження – процеси покращення якості та способів застосування окиснених дорожніх нафтових бітумів.

Предмет дослідження – одержання окиснених нафтових бітумів та БЕ на їх основі, що модифіковані речовинами, виготовленими внаслідок коолігомеризації побічних продуктів термічної переробки горючих копалин.

Методи дослідження. Характеристики окиснених і модифікованих бітумів (температура розм'якшення, дуктильність, пенетрація, адгезія тощо), БЕ (однорідність, вміст бітуму з емульгатором, умовна в'язкість, стійкість при зберіганні тощо) та побічних продуктів термічної переробки горючих копалин (фракційний склад, бромне число, вміст ненасичених) визначали за стандартними методиками. Для вивчення групового складу бітумів та бітумів, модифікованих полімерами (БМП), використовували екстракційно-адсорбційний метод розділення (згідно методики Маркуссона). Низькотемпературну адгезію встановлювали за розробленою методикою. Тепло- та термостійкість бітумів визначали термографічними дослідженнями на дериватографі Q-1500D системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey.

Наукова новизна одержаних результатів.

Внаслідок системних досліджень процесів отримання модифікованих бітумів та бітумних емульсій на їх основі вперше одержано такі наукові результати:

- детально вивчено вплив якості інден-кумаронової смоли, яка виробляється з побічного продукту коксохімічного виробництва, на експлуатаційні властивості нафтового бітуму та доведено, що для одержання бітумів, модифікованих полімерами, з відмінними адгезійними властивостями

необхідно використовувати інден-кумаронову смолу з температурою розм'якшення $130 - 140^{\circ}\text{C}$;

- доведено, що БМП, які одержані із застосуванням різних модифікаторів і мають практично однакові адгезійні властивості, визначені стандартним методом, володіють різною адгезією за від'ємних температур та при різких їх змінах;

- встановлено вплив основних чинників на процес коолігомеризації інден-кумаронової фракції з метою одержання інден-кумаронової смоли з заданою температурою розм'якшення;

- на основі рівняння Арреніуса виведено залежність виходу інден-кумаронової смоли від температури і тривалості процесу її одержання.

Практичне значення одержаних результатів. Доведено доцільність використання інден-кумаронової смоли для одержання модифікованих нафтових бітумів, оскільки її застосування дає змогу суттєво збільшити температуру розм'якшення та адгезійні властивості окиснених нафтових бітумів.

Вибрано умови і встановлено рекомендовані межі зміни чинників процесу одержання ІКС (концентрація каталізатора – $\approx 3\%$ мас., температура – $20 - 60^{\circ}\text{C}$, тривалість – $5 - 40$ хв.). Виходячи із проведених досліджень і створеної адекватної експериментально-статистичної математичної моделі, знайдено оптимальні умови процесу одержання ІКС з температурою розм'якшення близько 130°C (37°C , 40 хв., концентрація каталізатора (TiCl_4) – $3,3\%$ мас.)

При використанні інден-кумаронової смоли одержано товарний модифікований нафтовий бітум марки БМП 60/90-52, а також бітумну емульсію марки ЕКПМ-60. Показано, що модифікована бітумна емульсія може використовуватись для одержання литих емульсійно-мінеральних сумішей і тонкошарових дорожніх покриттів на їх основі.

Розроблено метод й основи технологій виробництва інден-кумаронової смоли із заданою температурою розм'якшення та модифікування нею окиснених бітумів і бітумних емульсій.

Результати проведених досліджень використано для створення технічних умов на виготовлення дослідних партій бітумів, модифікованих ІКС, та впроваджено в навчальний процес на кафедрі хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету “Львівська політехніка”.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі джерел літератури, загальній постановці задач, плануванні й особистому виконанні експериментальних досліджень та узагальненні їх результатів; визначенні й участі в обґрунтуванні напрямків практичної реалізації результатів досліджень; формулюванні основних висновків. Внесок автора у вирішення завдань, що виносяться на захист, є основним.

Визначення мети, завдань та черговості проведення досліджень, планування етапів виконання роботи, обговорення отриманих результатів, написання статей і тез доповідей на конференціях здійснювалося разом з науковим керівником – д.т.н., проф. Пиш’євим С.В.

Апробація результатів роботи. Головні положення дисертаційної роботи доповідалися та опубліковані в матеріалах міжнародних і вітчизняних наукових і науково-практичних конференцій, а саме: восьмій міжнародній науково-практичній конференції «Розвиток наукових досліджень 2012» (м. Полтава, 2012р.), III міжнародній конференції молодих вчених ССТ – 2013 «Хімія та хімічні технології» (м. Львів, 2013 р.), VII науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (м. Львів, Україна, 2014 р.); V міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми хіммотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів» (м. Київ, 2014 р.), Всеукраїнській науковій конференції "Наукова Україна" (м. Дніпропетровськ, 2015 р.).

Публікації. Основний зміст роботи викладений у 6 статтях, з них 5 статей – у фахових виданнях України (в т.ч. 3 у виданнях, що входять у наукометричні бази даних), 1 стаття у провідному закордонному науковому

виданні, що входить у наукометричні бази даних, та 5 тезах доповідей на наукових конференціях.

Структура та об'єм дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел літератури та 4 додатків. Загальний обсяг дисертації – 154 сторінки. Дисертація містить 40 таблиць, 30 рисунків, 160 найменувань використаних джерел літератури. Рисунки, таблиці, додатки та список використаних джерел літератури займають 33 сторінки.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Виходячи з теми і мети дисертаційної роботи, огляд літератури поділено на три частини: у перших двох охарактеризовано способи виробництва і застосування нафтових бітумів, в тому числі у вигляді водно-емульсійних сумішей. Описано проблеми, що виникають при їх використанні у будівництві дорожніх покриттів.

Третя частина огляду літератури присвячена питанням покращення якості бітумів і бітумних емульсій з допомогою введення в їх склад спеціальних речовин, які називають модифікаторами. Описано ряд сполук, що можуть покращувати експлуатаційні властивості нафтових бітумів. Серед потенційних модифікаторів виділено ті, які можна одержувати з побічних продуктів переробки горючих копалин, що дасть змогу одержати відносно дешевий продукт для покращення експлуатаційних властивостей бітумного в'язучого.

1.1. Класифікація, одержання та сфери застосування бітумів

Бітуми – це складна суміш високомолекулярних вуглеводнів нафти та їх гетеровмісних сполук. Елементний склад бітумів наступний: вуглецю 80-85 % мас., водню 8,0-11,5 % мас., кисню 0,2-4,0 % мас., сірки 0,5-7,0 % мас., азоту 0,2-0,5 % мас. Середня молекулярна маса бітуму складає 700-800. [1].

1.1.1. Класифікація бітумів і бітумних матеріалів. Основні напрямки класифікації бітумів: за походженням (в т.ч. способом одержання), галуззю використання і методом застосування.

Бітуми можуть бути природного походження чи отримані при переробці горючих копалин (нафти, торфу, вугілля чи сланців). Найбільш поширеними є нафтові бітуми, які при застосуванні наносяться на поверхню або перемішуються з мінеральним матеріалом у розплавленому вигляді (в'язкі), у

вигляді розчинів (рідкі) або у вигляді водно-емульсійної суміші. У зв'язку з рядом проблем, першочергово екологічного характеру, рідкі бітуми на даний час не виробляються. Виходячи з вищесказаного подані нижче дані огляду літератури стосуються в'язких нафтових бітумів та бітумних емульсій на їх основі.

У табл. 1.1 на основі [1] подано узагальнену класифікацію бітумів нафтових в'язких за способом виробництва.

Таблиця 1.1

Класифікація нафтових бітумів за способом виробництва

Походження	Різновиди
Залишкові	Мазути
	Напівгудрони
	Гудрони
Крекінгові	Залишки термічного крекінгу дистилятів
	Залишки термічного крекінгу мазутів
	Залишки вісбрекінгу
	Залишки піролізу
Виділені селективними розчинниками (осаджені)	Асфальти процесів деасфальтизації
	Екстракти селективною очищення дистилятних і залишкових олив
Окиснені	Киснем повітря
	Сіркою, селеном чи телуrom
	Пароповітряною сумішшю із застосуванням ініціаторів
Компаундовані	Суміші залишків, виділених різними селективними розчинниками
	Суміші залишкових бітумів з окисненими бітумами
	Залишкові з крекінговими дистилятами

	Суміші окиснених бітумів різної глибини окиснення
--	---

За напрямками застосування серед нафтових бітумів можна виділити чотири основні групи: дорожні, будівельні, покрівельні та ізоляційні. Окрім того існує ряд бітумів спеціального призначення (для лакофарбових продуктів, радіотехнічної промисловості, акумуляторних мастик тощо). Для дорожнього будівництва згідно [2] передбачено чотири марки: БНД-130/200, БНД-90/130, БНД-60/90, БНД-40/60, де цифри дробу вказують на допустимі для даної марки межі зміни показників пенетрації при 25 °С. Для будівельних робіт за [3] передбачено три марки: БН-50/50, БН-70/30 і БН-90/10 (цифри чисельника дробу відповідають показнику температури розм'якшення по "К і К" (кільце і куля), а знаменника - на середні значення пенетрації при 25 °С). Для покрівельних робіт згідно [4] передбачені наступні марки: БНК- 45/180, БНК-90/40, БНК-90/30 і БНК-45/190. В даному випадку чисельник дробу відповідає середньому значенню показників температури розм'якшення за методом "КіК", а знаменник - середнім значенням показників пенетрації при 25 °С. Для ізоляційних робіт, залежно від умов використання, згідно [5] випускають три марки бітумів БНІ-IV-3 БНІ-IV, БНІ-V. Виходячи з вищенаведеного розмаїття напрямків класифікації нижче розглянуто способи виробництва і сфери застосування нафтових бітумів.

1.1.2. Застосування нафтових бітумів. Існує два основні напрямки застосування бітумів – у якості в'язучої речовини та як ізоляційне покриття. Близько 90 % від світового виробництва нафтового бітуму припадає на дорожнє будівництво, де він використовується у якості в'язучого матеріалу. Асфальтобетонні суміші є одним із найпоширеніших дорожньо-будівельних матеріалів, що використовуються для будівництва та ремонту дорожніх покриттів [6,7].

Покрівельні матеріали на основі нафтових бітумів застосовують, в основному, для виробництва гідроізоляційних матеріалів для дахів промислових, громадських та інших будівель [8-13]. Вони водонепроникні і стійкі до руйнувань за низьких температур, нетоксичні і можуть безпечно використовуватися для покриття поверхонь різного призначення [14].

Бітуми часто використовують як антикорозійні покриття, оскільки вони стійкі до атмосферної і хімічної корозії. Антикорозійні матеріали виготовляють у вигляді мастик. Їх використовують для покриття як підземних так і надземних металічних конструкцій, як ізоляційний шар при будівництві магістральних газопроводів, нафтопроводів тощо [15].

До інших галузей використання бітумів можна віднести: будівництво цивільних і промислових будівель та споруд; покриття для виробів радіопромисловості; використання як пластифікаторів коксу; одержання акумуляторних мастик, електроізоляційних стрічок і труб; мастил для прокатних станів; колоїдних розчинів, які використовуються при бурінні нафтових і газових свердловин тощо [1].

1.1.3 Одержання нафтових бітумів. Основною сировиною для виробництва бітуму є залишкові продукти нафтопереробки: гудрони, асфальти деасфальтизації, екстракти селективного очищення оливних фракцій тощо. Суть виробництва нафтових бітумів полягає у збільшенні у них вмісту асфальто-смолистих речовин, що дозволяє збільшити його консистенцію і в'язкість.

Серед методів одержання нафтових бітумів, описаних у табл. 1.1, переважають дистиляція, окиснення та компаундування.

Концентрування нафтових залишків відбувається внаслідок їх перегонки у вакуумі в присутності водяної пари або інертного газу (при переробці надважких асфальто-смолистих нафт залишкові бітуми можуть бути отримані з допомогою атмосферної перегонки).

Виробництво залишкових бітумів є економічно виправданим тоді, коли сировина містить значну кількість асфальто-смолистих речовин. Чим більше міститься в сировині асфальтенів і смол, тим кращі якість і структура одержаного бітуму. Залишкові бітуми є дрібнодисперсними колоїдними системами. Завдяки такій структурі залишкові бітуми є більш пластичними і володіють добрими адгезійними характеристиками, що сприяє забезпеченню підвищеної гідрофобності, яка впливає на водостійкість. Підвищена водостійкість своєю чергою збільшує довговічність дорожнього покриття. Перевагою виробництва залишкових бітумів є їх екологічна безпечність (на відміну від окиснених, при одержанні яких утворюються гази окиснення, що можуть бути забруднювачами атмосфери). Однак залишкові бітуми мають вузький інтервал пластичності внаслідок вищих температур крижкості і низьких температур розм'якшення.

Слід зауважити, що є порівняно мало видів нафт, з яких внаслідок дистиляції можна одержати товарні залишкові бітуми. Тому окиснені бітуми займають найбільший сегмент у виробництві в'язучих матеріалів, в т.ч. і в Україні.

Процес окиснення нафтових залишків з метою одержання товарних бітумів використовують тоді, коли сировина містить мало асфальто-смолистих речовин і продуванням повітрям можна збільшити їх вміст. Суть технології одержання окиснених нафтових бітумів полягає, як правило, в окисненні нафтових залишків киснем повітря при температурі 220-300 °С з подачею 0,84-1,4 м³/хв повітря на 1 т бітуму протягом 10-16 год. [1]. На даний час окисненням одержують практично весь асортимент нафтових бітумів: дорожні, будівельні, покрівельні й ізоляційні.

Визначальний вплив на якісні характеристики окиснених нафтових бітумів мають природа, склад сировини та апаратурне оформлення процесу [16-18]. В процесі отримання окиснених бітумів нафтові вуглеводні перетворюються за двома напрямками:

- окиснення: кислоти→окисикислоти→асфальтогенові кислоти;

- ущільнення: вуглеводні→смоли→асфальтени→карбени→карбоїди.

При окисненні нафтової сировини до окиснених бітумів можуть мати місце реакції чотирьох типів:

- реакції, перебіг яких сприяє зменшенню молекулярної маси з утворенням оксидів елементів, з яких складається сировина та летких продуктів розкладу (дистиляту і вуглеводневих газів);
- реакції, в результаті яких відбувається незначна зміна молекулярної маси вуглеводнів сировини з утворенням води;
- реакції, перебіг яких сприяє збільшенню молекулярної маси вуглеводнів сировини з утворенням газів окиснення та асфальтенів;
- реакції концентрації асфальтенів з утворенням відгону.

При окисненні у напрямку утворення асфальтогенових кислот приймають участь переважно вуглеводні парафінової і нафтової основ, а також ароматичні вуглеводні з довгими боковими ланцюгами. Окиснення нафтових вуглеводнів відбувається з відщепленням водню й розривом вуглеводневих ланцюгів з відщепленням вуглецю. Кисень повітря зв'язує водень та вуглець, в результаті чого утворюються газоподібні продукти окиснення – водяна пара й оксиди вуглецю. Можливим є також утворення SO_2 . З точки зору технології отримання окиснених бітумів реакція відщеплення водню є вкрай важливою, оскільки, втрачаючи водень, вуглеводні стають ненасиченими й більш реакційноздатними та схильними до взаємодії між собою (реакції ущільнення). За таких умов зростає їх молекулярна маса, оливи переходять у смоли, а смоли – в асфальтени. В результаті цих процесів змінюється консистенція бітуму.

Процес окиснення гудронів в бітуми є гетерогенним. Його ефективність залежить не тільки від складу сировини, але і від умов проведення процесу. Як зазначалось вище, процес одержання бітуму умовно можна розділити на дві стадії: окиснення олив з одержанням смол та їх ущільнення з одержанням асфальтенів. На швидкість другої стадії впливає тільки температура [1]. Підвищення температури процесу окиснення супроводжується приростом температури розм'якшення бітуму за одиницю часу, завдяки збільшенню

швидкості реакції ущільнення при одночасному випаровуванні низькокиплячих продуктів реакції. Найпростішим способом для покращення адгезії і сповільнення старіння бітуму є окиснення сировини при пониженій температурі. Однак, при цьому значно збільшується тривалість процесу і знижується питома продуктивність технологічних установок, що призводить до зниження економічності.

Тривалість окиснення є одним з найважливіших технологічних чинників процесу. Так, наприклад, в залежності від в'язкості вихідної сировини для виробництва тугоплавких будівельних і покрівельних бітумів, які характеризуються високою температурою розм'якшення (80 – 120 °C), в середньому потрібно 10 - 18 год. окиснення сировини, а для одержання дорожніх – всього 4-8 год. [1].

Для виробництва окиснених бітумів використовують горизонтальні і вертикальні циліндричні куби, колонні апарати і змієвикові реактори періодичної, напівбезперервної і безперервної дії [1]. Найбільшого розповсюдження набув процес безперервного виробництва нафтового окисненого бітуму в колонних апаратах [19,20].

Окиснені бітуми переважно за експлуатаційними характеристиками поступаються дистиляційним, які своєю чергою виробляються у обмежених кількостях у зв'язку з відсутністю сировини необхідного складу.

Компаундування є одним із способів вирішення вищевказаної проблеми. Використовуючи цей метод, можна досягти зміни основних фізико-хімічних параметрів нафтового бітуму. Компаундування дозволяє ефективно регулювати структурно-груповий склад бітуму. Такий підхід не вимагає значних матеріальних затрат і є відносно простим в апаратурному оформленні, в той же час, він часто дає змогу суттєво покращити якість нафтових бітумів [21-22].

Компаундовані бітуми одержують змішуванням нафтових бітумів різних властивостей і природи. Як правило, змішування окисненого бітуму з важкими нафтовими залишками забезпечує більш пластичні властивості, підвищення

інтервалу пластичності і температури розм'якшення, покращення адгезійних властивостей і стійкості до старіння [23].

Процес компаундування можна здійснювати: на бітумній установці, на окремій установці компаундування, а також безпосередньо на асфальтових заводах. Важливим є правильний підбір компонентів та їхнього співвідношення в процесі компаундування. В роботах [24, 25] запропоновано автоматизовану систему розрахунку співвідношення продуктів, які подаються на змішування, в залежності від якості вихідних компонентів і вимог до товарного бітуму.

Проте одержання компаундованих бітумів високої якості обмежується відсутністю достатніх кількостей залишкових бітумів (як зазначалося вище, у зв'язку з малою кількістю сировини, що надається для виробництва даних бітумів); часто ні дистилятні, ні окиснені і, відповідно, компаундовані, бітуми не відповідають сучасним вимогам до адгезії, когезії, низькотемпературних властивостей. Тому при використанні бітумів, першочергово у дорожньому будівництві, виникає ряд проблем, які розглянуто нижче.

1.1.4. Проблеми застосування в'язких нафтових бітумів. Спричинення різких змін у характеристиках бітумів під час виробництва дорожніх покриттів пов'язане з тим, що внаслідок використання традиційних технологій приготування бітум-мінеральних сумішей бітум додатково окиснюється, що може різко збільшувати його схильність до старіння.

Старіння бітумів у шарі дорожнього покриття під впливом кисню, підвищеної температури, вологи та мінеральних матеріалів, які відіграють функції каталізаторів, відбувається у чотири стадії: зміцнення структури, її стабілізація, початок розвитку деструкційних процесів і руйнування. Пришвидшення переходу від перших двох до третьої та четвертої стадій внаслідок нагрівання бітуму під час його перемішування з мінеральним матеріалом пов'язане з двома ключовими факторами.

По-перше, у ході процесу нагрівання бітуму можливими є його локальні або загальні перегріви (особливо при здійсненні приготування бітум-

мінеральних сумішей у дорожніх умовах). Незалежно ж від складу суміші та якості бітуму процеси його старіння різко інтенсифікуються при температурах понад 160 ° С.

По-друге, інтенсивність старіння суттєво залежить від того, яким чином прогрівався бітум: в об'ємі або в плівках, що покривають мінеральні частинки. Плівковий бітум в асфальтобетоні старіє, за інших рівних умов, інтенсивніше. На сьогодні з ряду причин на сучасних асфальтобетонних заводах використовують накопичувальні бункери для зберігання приготованої асфальтобетонної суміші, у яких вона при підвищених температурах може перебувати протягом часу від однієї зміни до доби. Інтенсивність старіння плівкового шару бітуму при витримуванні суміші в бункері і в процесі транспортування за порівняно високих температур значно перевищує його старіння під час експлуатації. За цих умов процеси старіння протікають настільки швидко, що практично через кожен годину бітум переходить в іншу марку з більш високою консистенцією. У підсумку асфальтобетон в покритті містить бітум з меншими пенетрацією та в'язкістю і більшою температурою розм'якшення, аніж було прийнято при підборі його складу. Ця обставина – одна з головних причин істотного скорочення терміну служби асфальтобетонних покриттів [26 - 28].

Різко зменшити схильність бітумів до старіння в умовах експлуатації можна, змінивши технологію приготування бітум-мінеральних сумішей (відмовитися від «гарячого» способу).

Існують два альтернативних методи зменшення в'язкості бітумів до такого значення, за якого можливими є ефективно їх перемішування з неорганічними наповнювачами та наступне виготовлення покриттів, у тому числі дорожніх: використання розчинників та виготовлення водних емульсій. Перший спосіб суттєво збільшує вартість бітумних виробів та, як зазначалось вище, призводить до забруднення довкілля парами органічних розчинників. Тому рідкі бітуми, виготовлені на основі органічних розчинників, не знайшли широкого застосування у промисловості.

У зв'язку з вищенаведеним, в останній декілька десятиріч років особливу увагу приділяють емульсійним технологіям виробництва покриттів на основі бітумів. Окрім зменшення схильності бітумів до старіння використання емульсій має ряд суттєвих переваг над традиційними «гарячими» технологіям [29 - 31]. Тому кількість асфальтобетонних покриттів, що виготовлені на основі бітумних емульсій, з кожним роком зростає. Наприклад, станом на 2006 рік понад 30 % всіх в'язучих матеріалів, що застосовувалися для будівництва і ремонту доріг у Франції, були у вигляді бітумних емульсій [32].

1.2 Класифікація, одержання, склад і застосування бітумних емульсій

БЕ – це неоднорідна, термодинамічно нестійка система з двома або більше фазами, одна з яких є постійно рідкою фазою (дисперсне середовище) і містить другу фазу в формі маленьких капель розміром від 1 до 20 мкм (дисперсна фаза).

Використання БЕ дозволяє покращити якість, технологічність і швидкість проведення дорожньо-будівельних і ремонтних робіт. Основним конкурентом використання БЕ є «гарячі» технології. В ряді випадків при використанні цих технологій при будівництві і ремонті дорожніх покриттів неможливо одержати покриття високої якості через такі причини:

- погане і нерівномірне розподілення бітуму на поверхні мінеральних матеріалів;
- необхідність відсутності вологи на поверхні;
- висока енергоємність, спричинена необхідністю підтримувати високу температуру;
- підвищена небезпека при виконанні робіт, оскільки бітум використовується при високих температурах.

Порівняно з «гарячими» технологіями застосування в'язких нафтових бітумів, використання БЕ забезпечує:

- краще зчеплення бітуму з основою завдяки можливості варіювання заряду поверхнево-активних речовин (ПАР), що містяться у БЕ, залежно від заряду поверхні дорожнього полотна;
- розтікання по поверхні мінерального матеріалу, заповнення пор і нерівностей;
- можливість використання БЕ на вологій поверхні;
- нижчу енергоємність через відсутність необхідності підтримувати високу температуру;
- підвищену безпеку праці, оскільки БЕ використовують при температурах 30 – 70 °C [32, 33].

1.2.1. Класифікація БЕ. Залежно від форми БЕ розділяють на прямі (бітум у вигляді дрібних капель знаходиться у водному середовищі) та зворотні (вода у вигляді дрібних капель знаходиться у бітумному середовищі) [33]. У дорожньому будівництві, в основному, використовують прямі емульсії [31,34].

Залежно від використовуваних емульгаторів БЕ можуть бути: катіонними, аніонними, неіоногенними амфотерними (з емульгатором подвійної дії) та емульсії на твердих емульгаторах [34]. Варто відзначити, що за останнє десятиліття в світовій практиці виробляють і використовують, в основному, катіонні БЕ, оскільки вони найбільш універсальні і забезпечують достатню адгезію в'язучого до поверхні мінеральних матеріалів кислотної і основної порід [35-37].

Існують класифікації БЕ за швидкістю формування виробів на їх основі. При цьому БЕ розділяють на повільно-, середньо-, швидкокорозпадні та надстабільні.

БЕ може бути висококонцентрованою (вміст бітуму більше 69 %), низькоконцентрованою (вміст бітуму менше 40 %) і концентрованою – середнє значення. На сьогодні у сфері дорожнього будівництва найактивніше використовують концентровані і низько концентровані БЕ [34]. Згідно [38] в Україні можуть випускатись наступні марки БЕ: емульсія бітумна дорожня

катіонна немодифікована/модифікована швидкорозпадна (ЕК – Ш/ЕКМ – Ш), емульсія бітумна дорожня катіонна немодифікована/модифікована середньорозпадна (ЕК – С/ЕКМ – С), емульсія бітумна дорожня катіонна немодифікована/модифікована повільнорозпадна (ЕК – П/ЕКМ – П), емульсія бітумна дорожня аніонна немодифікована/модифікована швидкорозпадна (ЕА – Ш/ЕАМ – Ш), емульсія бітумна дорожня аніонна немодифікована/модифікована середньорозпадна (ЕА – С/ЕАМ – С), емульсія бітумна дорожня аніонна немодифікована/модифікована повільнорозпадна (ЕА – П/ЕАМ – П).

1.2.2. Компонентний склад БЕ. Як правило БЕ складаються з: нафтового бітуму, води, емульгатора, стабілізатора, розчинника, пластифікатора а також кислоти або лугу (залежно від виду емульгатора) для переведення емульгатора в активну форму.

Бітум зазвичай міститься в емульсії в кількості 30-80 % мас. Найбільш широко використовують бітуми з пенетрацією при 25 °С від 60 до $200 \times 0,1$ мм. Також можливим (часто, необхідним) є використання бітумів, модифікованих полімерами, а також суміші бітуму з гудроном [39].

Вода міститься в емульсії в кількості від 15 до 70 % мас. Головною вимогою до якості води є її твердість, а також відсутність механічних домішок. Велика кількість електролітів може призвести до розпаду БЕ. Твердість використовуваної води не повинна перевищувати 6 мг-екв/л.

Емульгатор може виступати катіоно-, аніоноактивною чи неіоногенною поверхнево-активною речовиною. Міститься в БЕ в кількості від 0,15 до 3 % мас.

Стабілізатором для катіонних емульсій часто виступає хлорид кальцію, який використовують у вигляді 30 – 40 % водного розчину в кількості 0,05 – 0,5 % мас. Використання стабілізатора викликане тим, що в бітумі може міститись певна кількість солей (через неповне видалення їх з нафти на установці знесолення і зневоднення), які спричиняють до набухання краплі емульсії внаслідок явищ осмосу. Хлорид кальцію сприяє зменшенню осмосу води в

бітумі і підвищенню стійкості при зберіганні. Аніонні БЕ можуть бути чутливими до твердості води. Додавання 0,1 % триполіфосфату натрію в склад БЕ пом'якшує воду і підвищує тим самим якість емульсії.

Для покращення розчинності емульгаторів у воді (їх «гідрофільності») катіонні емульгатори обробляють кислотами (хлоридною, оцтовою або сульфатною), аніонні – лугами (гідроксидами амонію, натрію або калію).

Розчинник використовується для підвищення клеючої здатності плівки бітуму, яка утворюється на поверхні мінерального матеріалу. Як розчинник часто застосовують нафтову фракцію з температурами кипіння 140 – 250 °C в кількості 0,5 – 3 % мас. [34, 40, 41].

Пластифікатори використовуються для підвищення penetрації бітуму до необхідного значення. У якості цих компонентів застосовують вакуумні газойлі, оливні фракції тощо. Їх вводять в бітум в широкому діапазоні – 5 – 30 % мас.

Як зазначалося вище, одну з ключових функцій при одержанні БЕ відіграє емульгатор, який у емульсіях виконує наступні функції:

- адсорбується на поверхні бітуму і забезпечує бар'єр електричного і просторового відштовхування, що попереджує зближення крапель бітуму;
- «вільний» емульгатор (перебуває в об'ємі емульсії) забезпечує запобігання коалісценції БЕ в процесі емульгування, зберігання та транспортування.

Найбільш широко у якості емульгаторів застосовуються такі речовини чи їх суміші: для аніонних емульсій ПАР типу вищих органічних кислот (жирні, нафтонові, сульфатонафтонові) та їх солі (мила), для катіонних емульсій ПАР типу амінів, діамінів, амід-амінів і четвертинних амонієвих солей [34]. На жаль, інформація стосовно промислового виробництва вітчизняного емульгатора – відсутня, що пов'язано, очевидно, з відсутністю такої речовини.

Правильні вибір та застосування емульгаторів є найбільш проблемним місцем при виробництві БЕ, що пов'язано зі зростанням вимог до якості

емульсій (першочергово, зі збільшенням терміну їх зберігання без розшаровування) і високою вартістю цих речовин (емульгатори можуть становити до 20 % ціни емульсій).

1.2.3. Методи одержання БЕ. Потрібно, щоб склад та дисперсність бітумних емульсій забезпечували їй необхідні в'язкість та стабільність при зберіганні й транспортуванні при відносно невисокій вартості вихідних речовин. Основними чинниками, від яких залежить дотримання вищенаведених умов, є емульгатор та спосіб приготування БЕ.

Процес емульгування супроводжуються розпадом бітуму на краплі. Йому перешкоджає внутрішня когезія і в'язкість бітуму, а також поверхневий натяг. Краплі бітуму також мають тенденцію до коалесценції (повторне об'єднання). Для досягнення достатнього розміру крапель необхідно не тільки належним чином прикласти механічну енергію, а також попередити коалесценцію. Розмір частинок бітуму може залежати від конструкції диспергатора, швидкості ротора, проміжку між ротором і статором, часу і температури емульгування. Зазвичай, для приготування БЕ використовують максимально допустиму температуру для того, щоб зменшити в'язкість бітуму. Бітум нагрівають до температури, за якої досягається в'язкість близько 500 сСт (110-160 °С). Водну фазу нагрівають до 30 – 70 °С для повного розчинення емульгатора. Для зменшення випаровування водної фази сума температур гарячого бітуму і водної фази не повинна перевищувати 200 °С.

Відомими є ультразвуковий метод одержання БЕ (здійснюється за допомогою генератора ультразвуку з частотою 15 – 20 кГц) [42, 43], механічний спосіб (за допомогою мішалок) [44] та гідравлічний [45-47]. Як свідчать літературні дані, найефективнішим методом є використання колоїдного млина [48-49]. В цьому пристрої енергія надається системі внаслідок пропускання суміші гарячого бітуму і водної фази через диск, конус або маховик з статором,

які обертаються з великою швидкістю. Ротор або статор можуть мати пази або зубчики для створення турбулентного потоку.

БЕ одержують на періодичних або постійнодіючих установках. Періодичний процес включає не менше ніж два етапи – приготування водної фази і фактичне виготовлення емульсій. Водна фаза готується у витратній ємності, в яку дозують нагріту воду, емульгатор і інші речовини. Надалі приготована водна фаза подається дозовано разом з бітумом на перемішування [39,50].

При використанні безперервного процесу нагрівання води і дозування всіх матеріалів здійснюється постійно з допомогою окремих дозуючих насосів для кожного матеріалу.

1.2.4. Застосування БЕ. БЕ (найчастіше, катіонні) застосовуються для наступних видів дорожніх робіт: підгрунтовка при будівництві конструктивних шарів дорожніх одягів з асфальтобетонних сумішей; приготування холодних емульсійно-мінеральних сумішей для покриттів на автомобільних дорогах III-IV категорій; холодного ресайклінгу; покриття (основи) способом просочення; влаштування поверхневої обробки.

При підгрунтовці емульсія наноситься розбризкуванням рівномірним шаром на очищену поверхню основи (покриття) за допомогою гудронатора з розрахунку 0,20-0,30 л/м² в залежності від стану оброблюваної поверхні. Після розпаду емульсії і випаровування води на поверхні залишається рівномірна тонка плівка бітуму, що виключає явище зсуву при ущільненні покладеної по ній асфальтобетонної або подібної їй суміші, забезпечує хороше зчеплення між шарами дорожнього одягу. Для підгрунтовки, зазвичай, використовується швидкокорозпадна емульсія з вмістом бітуму близько 50 % мас. У прохолодну і вологу погоду емульсії доцільно підігрівати до 40 - 50 °C [51,52].

Холодний ресайклінг – це зміцнення (стабілізація) ґрунтів, кам'яних матеріалів і асфальтової крихти різними в'язучими, у тому числі бітумною емульсією, шляхом попереднього фрезерування і змішування безпосередньо на

дорожньому покритті. Технологія холодного ресайклінгу дуже ефективна при ремонті та реконструкції існуючих доріг, коли старий дорожній одяг зрізується частково або на всю глибину за допомогою ресайклера, і отриманий матеріал повторно використовується в якості основи дороги після змішування з бітумними емульсіями. За оцінками фахівців, холодний ресайклінг на 20 % дешевший традиційної технології ремонту та на 40-50% скорочує витрати часу [53, 54]. Для стабілізації за способом холодного ресайклінгу використовуються середньо- або повільнорозпадні емульсії з вмістом бітуму близько 60-65 % мас. [55-57].

Для влаштування шарів дорожніх одягів за способом просочення використовують середньорозпадні емульсії. Як свідчать літературні дані, влаштування конструктивних шарів дорожнього одягу за способом просочення слід проводити при температурі повітря не нижче 5 °С. При цьому при температурі повітря нижче 10 °С емульсії необхідно підігрівати до температури 40-50 °С [39].

Поверхневу обробку з використанням емульсії влаштовують на автомобільних дорогах II-IV категорій, як правило, на покриттях з асфальтобетонних або подібних їм сумішей. Для влаштування поверхневої обробки використовують швидкорозпадні емульсії з концентрацією бітуму 67-69 % мас. Роль БЕ в поверхневій обробці зводиться до приклеювання щебеню до покриття і, відповідно, наданню водонепроникності дорожньому одягу [39].

Однією з найбільш прогресивних емульсійно-мінеральних технологій, яка дозволяє вирішити проблеми захисту верхніх шарів конструкцій дорожніх покриттів і відновлення їх транспортно-експлуатаційних властивостей, є влаштування тонкошарових покриттів (ТП) з литих емульсійно-мінеральних сумішей (ЛЕМС). ЛЕМС – це суміш, яку виготовляють шляхом змішування щебеню розміром до 15 мм або щебеневого відсіву, бітумної або бітумної модифікованої емульсії, води, мінерального наповнювача та регулятора швидкості розпаду за температури навколишнього середовища не нижче від + 5 °С. Основним завданням влаштування ТП з ЛЕМС є продовження терміну

служби існуючих покриттів за рахунок герметизації волосяних тріщин і невеликих вибоїн, суттєвого підвищення шорсткості та зчіпних властивостей, покращення рівності покриття, попередження тріщиноутворення, захисту від водонасичення, а також відновлення зношеного верхнього шару [58 - 60]. ТП з ЛЕМС можуть складатись з одного або двох шарів та влаштовуються на існуючих асфальтобетонних і цементобетонних покриттях, або щебеневих основах. Вимоги до якості емульсій, що використовуються для приготування ЛЕМС є найбільш жорсткими. Доволі часто з БЕ, які повністю задовольняють вимоги нормативних документів до їх якості, не вдається отримати якісні ЛЕМС і ТП на їх основі (особливо це стосується емульсій на основі окиснених бітумів) [61,62].

Вирішити проблеми, що виникають при застосуванні бітумів та емульсій на їх основі, можна покращивши якість самих бітумів (першочергово, окиснених) внаслідок модифікування.

1.3 Модифікування бітумів

Внаслідок додавання до бітумів модифікаторів, як правило, одержують новий товарний продукт – бітуми, модифіковані полімерами (БМП), вимоги до яких суттєво відрізняються від вимог до нафтових бітумів [63].

Частка модифікованих бітумів, що випускаються у провідних країнах світу, від загального об'єму використаного у дорожньому будівництві бітуму, є досить значною і з кожним роком зростає: протягом 2010-2012р. у Бельгії зросла від 24,4 до 27 %, у Чеській республіці – від 16 до 27 %, у Люксембурзі - від 15 до 30 %, у Іспанії – від 14,3 до 19,6 %, у Японії – від 19,6 до 29,6 % [64].

1.3.1. Класифікація модифікаторів нафтових бітумів та БЕ. Як зазначалося вище, нафтові бітуми в силу своїх природних властивостей не здатні створювати умови для довготривалої роботи дорожніх покриттів під

дією сучасних високих транспортних навантажень та несприятливих погодних факторів.

Тому поряд із забезпеченням потрібної якості та довговічності необхідне радикальне поліпшення фізико-механічних характеристик цих матеріалів шляхом комплексної модифікації додатками, які за способом дії можна розділити на адгезійні, пластифікуючі, структуруючі та комплексні.

Адгезійні добавки значно покращують зчеплення бітуму з кам'яними матеріалами і, як правило, частинок бітуму між собою, що надає високої водостійкості асфальтобетону й запобігає утворенню на покриттях різноманітних пошкоджень. Адгезійні добавки також уповільнюють процеси старіння бітумів.

Пластифікуючі добавки надають модифікованим бітумам необхідну консистенцію, завдяки якій вони витримують деформаційні навантаження і температурні перепади. Структуруючі добавки здатні зшивати компоненти вяжучого і тим самим забезпечують необхідні міцнісні характеристики дорожнього полотна на його основі. У дорожньому будівництві широко застосовують комплексні добавки, які здатні значно покращувати реологічні властивості модифікованих бітумів і їх зчеплення з поверхнею мінеральних матеріалів.

Добавки, метою застосування яких є поліпшення якості дорожнього полотна, вводяться в бітум, БЕ або безпосередньо в асфальтобетонну суміш.

Додатки, які вводяться безпосередньо у бітум, можна розділити на: полімерні сполуки, адгезійні і специфічні (гумова крихта, сірка і т.д.). Добавки, які вводяться у БЕ можна розділити на: водорозчинні латекси та адгезійні добавки. Добавки, які вводяться у асфальтобетонну суміш: стабілізуючі (на основі волокон), структуруючі (мінеральний порошок, цемент), структуруючі і стабілізуючі (природний бітум, полімери, воски). Найчастіше модифікатори вводять у бітуми, на основі яких вже виготовлюють модифіковані БЕ або асфальтові суміші, тому нижче розглянуто саме сполуки, що застосовуються для виробництва БМП.

1.3.2. Модифікатори нафтових бітумів. З технічної точки зору для створення на основі бітумів композиційних матеріалів з заданим комплексом властивостей можуть застосовуватись тільки ті речовини, які відповідають наступним вимогам [64]:

- не руйнуються при температурі приготування асфальтобетонної суміші;
- сумісні з бітумом при проведенні процесу змішування на звичайному обладнанні при температурах, традиційних до приготування асфальтобетонних сумішей;
- в літній період збільшують стійкість бітумів в складі дорожнього полотна до впливів деформаційних навантажень без збільшення їх в'язкості при температурах змішування і укладання, а також не надають бітуму крихкості при низьких температурах;
- хімічно і фізично стабільні і не змінюють свої властивості протягом транспортування, зберігання, переробки й умовах експлуатації дорожнього покриття.

Одним з найперспективних напрямків в підвищенні якості в'язучих для одержання дорожніх покриттів з покращеними експлуатаційними характеристиками є їх модифікація полімерними матеріалами [65-69]. Полімерні сполуки, що використовуються як модифікатори, відповідно до своєї природи, з якої випливає спосіб впливу на властивості бітумів та метод їх введення у БМП, можуть бути віднесені до одної із чотирьох груп [70]:

- 1) термопластичні полімери – полівінілацетат, полістирол, поліізобутилен, поліетилен, поліпропілен, атактичний поліпропілен, полівінілхлорид, термопласти Elvaloy-4170 (кополімер етилену з бутилакрилатом і гліцидилметакрилатом), Viskoplast-S, етиленвінілацетат, етиленметилакрилат;

- 2) каучукоподібні полімери – натуральний каучук і деульканізована резинова крихта, бутадієн-стирольний, поліхлоропреновий, етиленпропіленовий каучуки, бутилкаучук, латекси серії Butonal NS;
- 3) термоеластопластичні полімери, термоеластопласти – блоккополімери бутадієну і стиролу типу СБС;
- 4) термореактивні пластмаси – різноманітні кополімери і коолігомери (надалі – смоли): епоксидні, модифіковані епоксидні, фурфурол- і фенолформальдегідні, нафтополімерні тощо.

Крім того при модифікуванні нафтових бітумів широко використовуються специфічні добавки, наприклад гумова крихта і сірка.

Полімерні добавки поліпшують міцнісні та деформативні характеристики бітумів і асфальтобетонів. Завдяки цьому підвищується опір покриттів колієутворенню при підвищених температурах, зменшується небезпека виникнення тріщин при низьких температурах та тріщин від втоми асфальтобетону під дією тривалих навантажень. Досить часто на сьогодні використовують відносно дешеві полімери, до яких відносять термопласти на основі етилену (наприклад, етилвінілцетат), атактичний поліпропілен, поліетилен [71-75]. Однак використання «традиційних» полімерів (поліетилен, поліпропілен тощо) супроводжується рядом проблем, оскільки модифікація ними часто призводить до отримання жорстких та крихких бітумполімерних систем. У результаті, покриття, побудовані з використанням таких в'язучих, можуть бути схильні до підвищеного тріщиноутворення за низьких температур.

Широке застосування також знайшли ситнетичні латекси серії Butonal NS (компанії BASF, Німеччина) [76, 77] і термополімери серії Elvaloy (компанії DuPont) [69, 78]. Вказані полімери не тільки знижують чуттєвість бітумів до зміни температури, а й підвищують когезійну та адгезійну міцність. Це, у свою чергу, сприяє підвищенню міцності і тріщиностійкості асфальтобетонних покриттів. Головною причиною, яка стримує нарощування об'ємів використання модифікованих бітумів на основі цих сполук, є висока вартість

використовуваних полімерів: введення в бітум 1 - 3 % мас. згаданих полімерних модифікаторів підвищує його вартість у 1,5 – 2 рази [79].

Каучуки додають в бітум від 2 до 7 % переважно у вигляді розплавів у вуглеводневих розчинниках або оливах. Така добавка у бітум значно покращує його розтяжність та еластичність при низьких температурах, підвищує тепло- і тріщиностійкість, міцність, деформаційну стійкість, водостійкість, морозостійкість, довговічність, стійкість до старіння [80, 81]. Застосування цих добавок обмежується внаслідок технологічних труднощів пов'язаних з використанням низькокиплячих розчинників (пожежонебезпека) і високої їх вартості.

Широко використовують полімери на основі блоккополімерів стирол-бутадієн-стирол [82-87], що зумовлено їх здатністю не тільки підвищувати міцність бітуму, але і надавати полімерно-бітумній композиції еластичності, в т.ч. при низьких температурах. Термоеластопласт типу стирол-бутадієн-стирол (СБС) – це лінійний полімер, який, завдяки своїй будові (стирольні блоки, зв'язані між собою «гнучкими» блоками бутадієну), надає еластичності (здатність до зворотніх деформацій) системі бітум-полімер. В якості товарних полімерних СБС для модифікування бітумів використовують: Kraton D (компанії Kraton Polimers, США), Calprene (компанії Dynasol), ДСТ-30-01, ДСТ-30Р-01 тощо [88, 89]. На сьогодні нарощування об'ємів використання модифікованих бітумів на основі термоеластопластів обмежене внаслідок їх високої вартості.

Серед термореактивних додатків слід виділити нафтополімерні смоли, які отримують з побічних продуктів термодеструктивної переробки горючих копалин, і можуть бути використані для покращення властивостей бітумів, а саме: збільшення в'язкості, твердості і міцності, зчеплення з мінеральними матеріалами (збільшення адгезії) [90-93]. З іншого боку, використання нафтополімерних смол для модифікації бітумів може не тільки покращити їх експлуатаційні характеристики, але суттєво зменшити тривалість їх одержання [94]. Добавки, які містять полярні групи у своїх молекулах, сприяють

покращеній змочуваності поверхні мінеральних матеріалів з бітумом, створюючи адсорбційний, а також мономолекулярний хемосорбційний шар, які сприяють утворенню міцного зчеплення бітум-мінеральної суміші. На особливу увагу заслуговують нафтополімерні смоли з функціональними групами. Наявність в структурі нафтополімерних смол функціональних груп дозволяє суттєво покращити адгезійні властивості бітумних матеріалів, що приводить до збільшення довговічності виробів на їх основі [95]. Використання нафтополімерних смол для модифікування нафтових бітумів обмежується внаслідок їх значної вартості. Крім того, під дією високих температур, вказані сполуки можуть утворювати зшиті тривимірні структури з нафтовим бітумом, що призводить до зменшення його пластичності внаслідок чого може відбуватись розтріскування асфальтобетонного покриття. Внаслідок довготривалого впливу високих температур при приготуванні, транспортуванні і укладанні дорожніх покриттів можливою є також термічна деструкція цих полімерів, внаслідок чого вони втрачають модифікуючі властивості.

Ю.Н. Пушкарьов і Б.В. Куншенко [96] описують можливість використання інден-кумаронової смоли для підвищення адгезійних властивостей бітумів призначених для одержання протикорозійних покриттів трубопроводів. Проте в опрацьованих літературних джерелах не знайдено інформацію про використання інден-кумаронової смоли в якості модифікатора дорожніх нафтових бітумів.

Інден-кумаронова смола, яка є продуктом полімеризації ненасичених ароматичних сполук, що містяться у побічному продукті процесу коксування («важкому» бензолі), складається з ароматичних, ненасичених і кисневмісних фрагментів, і тому, можна припустити, буде покращувати адгезійні властивості дорожніх бітумів.

Основним показником, що визначає якість ІКС є її температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С. За даними фірми «Баррет», розрізняють 7 типів інден-кумаронових смол за цим показником:

- тип W- з температурою розм'якшення 128-136 ° (для швидкосохнучих

- лаків, алюмінієвих фарб, друкарських чорнил, ізоляційних матеріалів);
- тип V - з температурою розм'якшення 109-117 ° (для лаків та інших покриттів, гумових сумішей);
 - тип T - з температурою розм'якшення 86-117 ° (для будівельних матеріалів - смоляних плиток);
 - тип MH - з температурою розм'якшення 99-108° (для спеціальних лаків, компаундування з гумою, текстильних клеїв, шкіряної і текстильної галантереї);
 - тип H - з температурою розм'якшення близько 70 ° (для гумової промисловості);
 - тип X - з температурою розм'якшення 86-99° (для лаків і емалей, водонепроникних складів, компаундування з гумою і синтетичними еластомерами, покриття паперу з метою надання йому водонепроникності);
 - тип P - з температурою розм'якшення 20-28 ° (для виготовлення клейких матеріалів, компаундування гуми і пластиків, виготовлення водостійких композицій і як пластифікатор).

Промислове одержання ІКС проводять у присутності кислот, що виконують функції каталізатора. Як свідчать літературні дані процес коолігомеризації сполук, що входять до складу ІКФ, у промислових масштабах з допомогою кислот Бренстеда найчастіше здійснюють через стадії:

- оброблення сульфатною кислотою з концентрацією 30 – 35 % мас. протягом однієї години з метою видалення піридинових основ (дозволяє зменшити витрату каталізатора, покращити колір одержаної смоли та збільшити вихід і температуру розм'якшення);
- промивання гідроксидом натрію з концентрацією 15 % мас. протягом однієї години з метою видалення фенолів, які погіршують колір та зменшують молекулярну масу смоли;
- попередньої полімеризації з використанням 72 % сульфатної кислоти (0,5 % мас. на сировину) з наступним промиванням водою і розчином

- лугу з метою видалення циклопентадієну і стиролу, які погіршують колір та зменшують молекулярну масу смоли;
- дистиляції (призначена видалити темні стирольні і циклопентадієнові смоли);
 - розбавлення бензолом або бензиновими фракціями використовується для зниження температури реакційної суміші шляхом зменшення концентрації смолоутворюючих сполук, оскільки полімеризація протікає з значним тепловим ефектом (концентрація смолоутворюючих сполук не повинна перевищувати 30 % мас.);
 - осушення (здійснюється для видалення води з метою зменшення витрати каталізатора) сульфатною кислотою з концентрацією 72 % мас.;
 - основної полімеризації в присутності сульфатної кислоти концентрацією 95 % мас., (1 – 5 % мас. на сировину) протягом 30 хв. при температурі не вище 45 °С, з наступним промиванням полімеризату водою та лугом;
 - дистиляції (здійснюється під вакуумом для запобігання термічного руйнування смоли).

Окрім того відомі способи одержання ІКС за присутності кислот Льюїса: SnCl_4 , SbCl_5 , TiCl_4 , AlCl_3 , BF_3 тощо. При використанні цих сполук переважно вдається одержати смолу з вищою температурою розм'якшення.

Як свідчать літературні дані на сьогодні для модифікування бітумів широко застосовують гумову крихту [97-104]. До основних переваг застосування такого модифікатора можна віднести: низька вартість, вирішення проблеми утилізації автомобільних шин та інших відпрацьованих гумових виробів. Не дивлячись на очевидні переваги перед іншими модифікаторами, використання гумової крихти в дорожньому будівництві обмежується внаслідок технологічних труднощів, які виникають при їх змішуванні з бітумами.

В літературних даних [105-108], описано застосування сірки в бітумному виробництві. Сірку вводять як у готовий товарний бітум, так і у сировину для окиснення, її вміст складає від 5 до 10 %.

Ефективними модифікаторами нафтових бітумів можна вважати ті, які - доступні, недорогі й суттєво покращують комплекс властивостей бітумів. Проте, на практиці, як правило, ефективність і ціна – дві взаємно виключні функції. З цим і пов'язана проблема використання модифікованих бітумів в Україні. Якщо, як зазначалось вище, відсоток застосування модифікованих бітумів у багатьох країнах збільшується, то, наприклад, у дорожньому комплексі нашої держави у 2008 р було використано близько 400 тис. т бітуму, до яких було додано лише 150 т адгезійних добавок [109].

1.4. Висновки до літературного огляду

На основі проведеного аналізу літературних даних встановлено, що основною сферою застосування нафтових бітумів є дорожнє будівництво, а базовим способом виготовлення дорожніх бітумів – окиснення нафтових залишків.

Окиснені бітуми, своєю чергою, чутливі до змін температури (асфальтобетонне покриття на їх основі є нестійким до деформації при високих температурах і розтріскується при низьких температурах), схильні до швидкого старіння. З окиснених бітумів практично неможливо виготовлювати дорожні покриття за сучасними технологіями (наприклад, на основі ЛЕМС). Причинами цих проблем є неналежна якість бітумів (навіть, якщо вони відповідають вимогам існуючих стандартів) та їх використання за так званими «гарячими» технологіями.

Альтернативою «гарячому» застосуванню бітумів при будівництві та ремонті дорожніх шляхів є емульсійна технологія. Її використання дає змогу значно зменшити енергозатрати, продовжити терміни ремонту і будівництва дорожніх одягів, при цьому не поступаючись у якості і довговічності. Однак

використання БЕ обмежено, внаслідок складності технології їх виробництва та відсутності дешевих і доступних емульгаторів. Окрім того, БЕ на основі окиснених бітумів мають дещо обмежене застосування.

Найпоширенішим напрямком підвищення експлуатаційних властивостей нафтових бітумів (першочергово, окиснених) та БЕ на їх основі є застосування модифікаторів. БМП (порівняно зі звичайними бітумами) володіють рядом суттєвих переваг (є більш пружними, еластичними і міцними, менш чутливими до змін температури і несхильними до старіння, володіють кращими адгезійними і когезійними властивостями).

В Україні частка використання у дорожньому будівництві модифікованого бітуму складає лише 1-5 %. Однією з головних причин такого низького показника є надзвичайно висока вартість модифікаторів, які, в основному, є імпортними продуктами.

Перспективним є напрямок виробництва модифікаторів з побічних продуктів термічної переробки горючих копалин, які містять достатньо велику кількість ненасичених сполук. Серед таких побічних продуктів можна виділити інден-кумаронову фракцію, яка отримується на коксохімічних підприємствах, і може застосовуватися для одержання інден-кумаронових смол (ІКС). Тому видається актуальним дослідити можливість і доцільність модифікування ІКС та іншими нафтополімерними смолами з функційними групами окиснених нафтових бітумів та емульсій на їх основі.

Для досягнення поставленої цілі необхідно вирішити наступні завдання:

- порівняти ефективність відомих нафтополімерних смол, ІКС та найбільш розповсюджених промислових модифікаторів як додатків для покращення властивостей дорожніх окиснених нафтових бітумів;
- за потреби вивчити вплив чинників на процеси одержання модифікатора з заданими властивостями компаундування його з бітумом, і знаходження оптимальних меж цих чинників;
- одержати товарний модифікований бітум;

- дослідити можливість використання ПАР, які є побічними продуктами вітчизняних виробництв, у якості емульгаторів і порівняти їх властивості з промисловим емульгатором;
- на основі БМП приготувати товарну БЕ;
- встановити можливість застосування модифікованих БЕ у найбільш жорстких умовах дорожнього будівництва (наприклад, для одержання ЛМЕС та ТП);
- розробити основи технології одержання модифікованих бітумів і БЕ.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ І АНАЛІЗІВ

2.1. Характеристика вихідних речовин

Для одержання модифікованих бітумів використовували два дорожніх бітуми марки БНД 60/90 різних виробників:

- бітум I, відібраний на Львівській асфальтно-бітумній базі;
- бітум II, відібраний на ПАТ «Укртатнафта».

Характеристики сировини наведені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Характеристики бітумів

Показник	Бітум I	Бітум II	Норма за [2] для марки БНД 60/90
1 Глибина проникнення голки (пенетрація) за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	62	72	Від 61 до 90
2 Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	47	49	Від 47 до 53
3 Розтяжність (дуктильність), $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см),	-	-	-
3.1 За температури 0 °С	6	3	≥ 3
3.2 За температури 25 °С	75	84	≥ 55
4 Зміна властивостей після прогрівання:	-	-	-
4.1 Зміна маси після прогрівання, %	0,2	0,12	$\leq 0,8$
4.2 Залишкова пенетрація, %	50	72	≥ 60

Продовження таблиці 2.1

4.3 Зміна температури розм'якшення, °C	4	4	$\leq 6,0$
5 Температура крихкості, °C	-15	-18	≤ -12
6 Температура спалаху, яку визначають у відкритому тиглі, °C	235	233	≥ 230
7 Зчеплення зі склом	46	32	Не нормується
8 Масова частка парафінів, %	5,1	7,0	Не нормується
9 Розчинність в органічному розчинникові, %	99,9	99,5	$\geq 99,00$
10 Індекс penetрації	-1,0	-0,6	Від -2,0 до +1,0

Таблиця 2.2

Структурно-груповий аналіз бітумів

Компонент	Бітум I	Бітум II
Карбени, карбоїди та мех. домішки	0,6	0,1
Асфальтени	25,3	23,6
Смоли	24,2	25,0
Оливи	49,9	51,4
Тип структури	гель	гель
A/O+C	0,34	0,36
A/A+C	0,51	0,53

Визначення типу структури відібраних бітумів (табл. 2.2) проводили згідно рекомендацій [1] (див. табл. 2.3).

Таблиця 2.3

Визначення типу структури бітумів

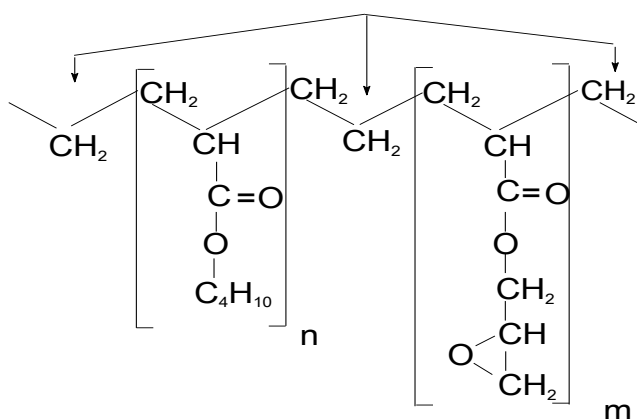
Структурний тип	Груповий хімічний склад, % мас.			Відношення	
	Асфальтени (А)	Смоли (С)	Оливи (М)	A/(A+C)	A/(O+C)
I тип – гель	>25	<24	>50	>0,50	>0,35
II тип – золь	<18	>35	≤47	<0,34	<0,22
III тип – золь-гель	21-23	30-34	45-49	0,39-0,49	0,25-0,30

Дані табл. 2.1 доводять, що вихідні бітуми відповідають вимогам нормативних документів за винятком залишкової пенетрації для бітуму I. Як свідчать дані табл. 2.2, вихідні бітуми відносяться до структури гель, яка є небажаною для в'язучих матеріалів, що застосовуються у дорожньому будівництві.

Як модифікуючі речовини для виробництва модифікованих бітумів використовували такі речовини:

- промисловий модифікатор Elvaloy 4170 – кополімер етилену з бутилакрилатом і гліцидилметакрилатом (див. рис. 2.1);

основний ланцюг етилену



n - бутилакрилат

гліцидил метакрилат

Рис. 2.1 Структурна формула Elvaloy 4170

- промисловий модифікатор Kraton D 1152 – лінійний блок-кополімер на основі стиролу і бутадієну;
- нафтополімерна смола (НПС) термічної полімеризації – промисловий продукт, отриманий термічною полімеризацією смоли піролізу;
- НПС з функційними групами, одержані на каф. ХТНГ;
- інден-кумаронова смола (ІКС), одержана у ході власних досліджень.

Характеристики модифікаторів подано у табл. 2.4.

Таблиця 2.4

Характеристики модифікаторів

Назва	Характеристики	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С
Elvaloy 4170	Кополімер етилену	72 ¹
Kraton D 1152	Лінійний блок-кополімер на основі стиролу і бутадієну	200 ²
НПС ТП	Нафтополімерна смола термічної полімеризації	116
НПСЕ	Нафтополімерна смола з епоксидними групами	32
НПСЕ F	Нафтополімерна смола з епоксидними групами та фтором	36
НПСК	Нафтополімерна смола з карбоксильними групами	146

Продовження таблиці 2.4

ФФС ППЕП	Фенол-формальдегідна смола модифікована пероксидною похідною епоксидної смоли	< 25
ММПЕС	Монометакрилатна похідна епоксидної смоли	< 25
ІКС	Інден-кумаронова смола	186

¹ Температура плавлення. ² Температура текучості

В якості пластифікаторів модифікованого бітуму використовували ряд сполук з порівняно високим вмістом олив ароматично-нафтової основи, а саме (див. табл. 2.5, 2.6):

- гудрон західноукраїнських нафт та гудрон орховицької нафти, відібрані на західноукраїнських НПЗ;
- дистиляційний екстракт селективного очищення фурфуролом та залишковий екстракт селективного очищення, відібрані на ПАТ «Укртатнафта»;
- оливу трансмісійну SAE 140.

Таблиця 2.5

Характеристики гудронів

Показник	Гудрон суміші західноукраїнських нафт	Гудрон орховицької нафти
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C	43	38
Розтяжність (дуктильність) за температури 25 °C, см	15	>100
Глибина проникнення голки за температури 25 °C, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	98	112

Таблиця 2.6

Характеристики екстрактів селективного очищення олив

Показник	Залишковий екстракт селективного очищення олив	Дистиляційний екстракт селективного очищення олив
Густина, кг/м ³	987,3	985,7
Показник заломлення, n_D^{20}	1,5622	1,5644
В'язкість, мм ² /с за температури 50 °С за температури 100°С	128,4 11,8	115,4 10,3

Як емульгатори для виробництва БЕ використовували ряд поверхнево-активних речовин (ПАР), які випускалися на ЗАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва», та промисловий емульгатор Redicote E11 (табл. 2.7).

Таблиця 2.7

Характеристики поверхнево-активних речовин

Назва	Характеристика	Основна сфера використання
Лаурокс – 9	ПАР слабкого катіонного характеру. Отримана оксиетилуванням кислот фракції C ₁₀₋₁₆ дев'ятьма молекулами оксиду етилену	Емульгатор і антистатик
Барвотекс – 5	Суміш неіоногенних ПАР і пропінолу Б 400	Миючий засіб в текстильній і шкіряній промисловостях
Барвотекс – 30	Суміш неіоногенних ПАР і неонолу АФ 9-10	Миючий засіб в текстильній і шкіряній промисловостях

Продовження таблиці 2.7

2К	ПАР слабкого катіонного характеру	Допоміжна речовина у процесах фарбування хутра та шкіри
Катіонний жир	ПАР катіонного характеру. Продукт конденсації оксиетильованого етанолдіаміну з оліями	Емульгатор для виготовлення мастильно-холодильних рідин
Ріпокс – 3	ПАР неіоногенного характеру. Поліоксietиленглікольові похідні ріпакової олії	Для нафто-газовидобувної промисловості
Redicote E11	ПАР катіонного характеру, яка являє собою N, N, N', N', N'-пентаметил-N-нітрил-1,3-пропендіамоніумдихлорид	Емульгатор для одержання бітумних емульсій

Для одержання ІКС використовували широку інден-кумаронову фракцію, відібрану на ПАТ «Ясиновський коксохімічний завод» (Україна), характеристики якої подано у табл. 2.8, та вузькі інден-кумаронові фракції з межами википання 140 – 190 °С (див. табл. 2.9) та 170 – 210 °С (див. табл. 2.10), що були виділені з широкої.

Таблиця 2.8.

Характеристики широкої інден-кумаронової фракції (ІКФ)

Показник якості	Значення
Фракційний склад, °С:	
температура початку перегонки	125
10 % відганяється при температурі	137
20 % відганяється при температурі	141

Продовження таблиці 2.8

30 % відганяється при температурі	143
40 % відганяється при температурі	145
50 % відганяється при температурі	149
60 % відганяється при температурі	153
70 % відганяється при температурі	158
80 % відганяється при температурі	170
90 % відганяється при температурі	180
95 % відганяється при температурі	195
температура кінця перегонки	215
Бромне число, г Br ₂ /100 г продукту	56,24

Таблиця 2.9

Характеристики інден-кумаронової фракції
з межами википання 140-190 °С

Показник якості	Значення
Фракційний склад, °С:	
температура початку перегонки	139
10 % відганяється при температурі	140
20 % відганяється при температурі	140
30 % відганяється при температурі	141
40 % відганяється при температурі	142
50 % відганяється при температурі	146
60 % відганяється при температурі	150
70 % відганяється при температурі	155
80 % відганяється при температурі	160
90 % відганяється при температурі	168
95 % відганяється при температурі	180
температура кінця перегонки	205
Бромне число, г Br ₂ /100 г продукту	74,12

Таблиця 2.10

Характеристики інден-кумаронової фракції
з межами википання 170-210 °С

Показник якості	Значення
Фракційний склад, °С:	
температура початку перегонки	169
10 % відганяється при температурі	172
20 % відганяється при температурі	174
30 % відганяється при температурі	176
40 % відганяється при температурі	177
50 % відганяється при температурі	180
60 % відганяється при температурі	184
70 % відганяється при температурі	187
80 % відганяється при температурі	195
90 % відганяється при температурі	198
95 % відганяється при температурі	205
температура кінця перегонки	215
Бромне число, г Br ₂ /100 г продукту	86,15

Для аналізу вузької ІКФ використовували проявну газо-адсорбційну хроматографію (хроматограф – «Хроматек-кристал 5000.2»; чутливий пристрій – детектор іонізації у полум'ї). Розділення компонентів здійснювалося на капілярній колонці довжиною 50 м з нанесеною рідкою фазою Пона (парафіни, олефіни, нафтени, ароматика). Газ-носіє - гелій. Програмування температури від 40 до 180 °С (прилад відкалібрований для аналізу бензинів). Похибка - 0,01% об. Хроматограми аналізувалися з допомогою програмного забезпечення «Хроматек-аналітик 1.5» і «Хроматек-gasoline». Результати аналізу подано у табл. 2.11.

Таблиця 2.11

Компонентний склад ІКФ 140 – 190 °С

Компонент	Вміст, % мас.
Дициклопентадієн	0,48
Толуол	4,44
Етилбензол	1,98
Метаксилол	23,82
Параксилол	3,79
Стирол	18,13
Ортоксолол	5,15
Мета- і пара- етилтолуоли	1,46
Мезитилен	0,33
2,3-диметиллоктан	3,81
3-метилнонан	0,51
Псевдокумол	4,31
Н-декан	0,19
Кумарон	1,65
Інден	22,15
Нафталін	2,08
Неіндентифіковані речовини	5,72
Всього	100,00

В якості каталізаторів для одержання ІКС використовували:

- сульфатну кислоту марки «х.ч.»;
- безводний алюміній хлорид – білий кристалічний порошок з густиною 2,47 г/см³;
- тетрахлорид титану - безбарвна (іноді - з жовтуватим або зеленувато-жовтим відтінком) прозора рідина густиною 1,7 г/см³;

Для одержання литих емульсійно-мінеральних сумішей (ЛЕМС) використовували: гранітний щебінь фракції 0-10 мм ПАТ «Томашгородський щебеневи завод» (Україна, смт. Томашгород); портландцемент ПЦ ІІ/А-ІІІ-400 ПАТ «Миколаївцемент» (Україна, м. Миколаїв); регулюючу добавку – 10 %-й водний розчин емульгатора «Redicote E-11».

За своїм гранулометричним складом гранітний щебінь відноситься до типу 2 за нормами International Slurry Surfacing Association (ISSA) (див. рис. 2.2) і може застосовуватися у виробництві ЛЕМС. ЛЕМС на основі цього наповнювача рекомендується використовувати при влаштуванні покриттів на вулицях й дорогах місцевого значення, злітно-посадкових смугах аеродромів.

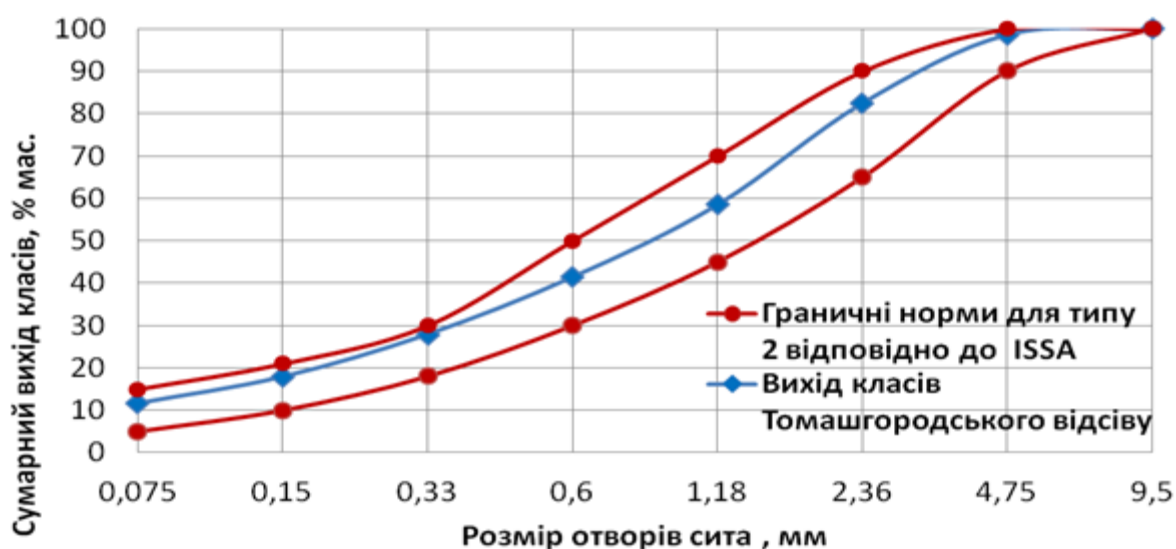


Рис. 2.2. Встановлення типу гранулометричного складу Томашгородського відсіву згідно норм ISSA

2.2. Методики проведення експериментів

У ході проведення експериментальних досліджень одержували модифікатор (інден-кумаронова смола), який використовували для модифікування нафтових бітумів. На основі модифікованого бітуму одержували бітумні емульсії, які застосовували для отримання ЛЕМС і

тонкошарових покриттів. Схема проведення експериментальних досліджень наведена на рис. 2.3.

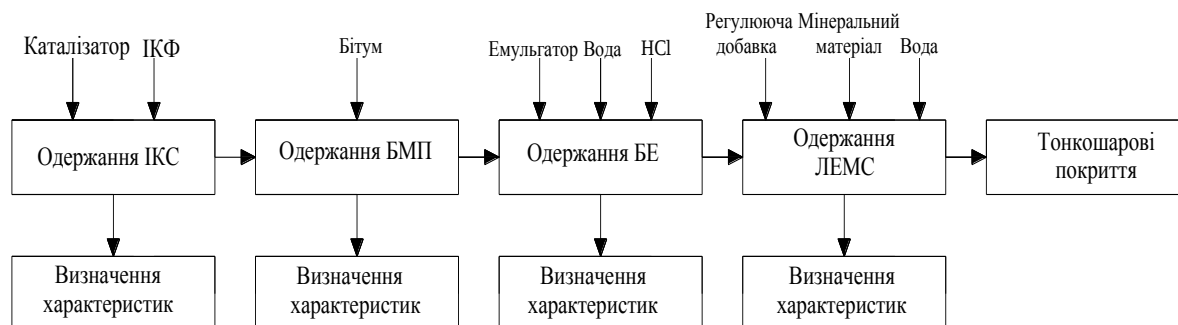


Рис. 2.3 Схема проведення досліджень

2.2.1. Синтез ІКС (методика 1). Сировину (ІКФ) піддавали попередній обробці, яка полягає у осушенні і видаленні піридинових основ за допомогою 72 % сульфатної кислоти, що в свою чергу дозволяє зменшити витрату каталізатора та збільшити вихід і температуру розм'якшення ІКС. Надалі підготовлену сировину поміщали в реактор, фіксували умови процесу (тривалість і температуру, кількість каталізатора) та при перемішуванні проводили полімеризацію. Одержаний полімеризат промивали водою до нейтральної реакції. Непрореаговану сировину відганяли від ІКС вакуумною дистиляцією. Вихід полімеризату визначали за результатами зважування сировини та ІКС.

Синтез ІКС за методикою 2 є аналогічним до наведеного вище способу, за винятком проведення попереднього оброблення (сировину не піддавали осушенню).

2.2.2. Одержання модифікованих бітумів. БМП готували у наступній послідовності: відбирали необхідну кількість бітуму, розігрівали його до фіксованої температури після цього додавали необхідну кількість модифікатора і вмикали перемішування ($Re = 1200$). Модифікацію проводили протягом 1 години. Кількість полімеру визначали експериментально, виходячи з необхідності одержання БМП з температурою розм'якшення близько 52 – 54 °C

(згідно [63] для бітумів, модифікованих полімерами, марки БМП 60/90-52 вона повинна бути не менше 52 °С).

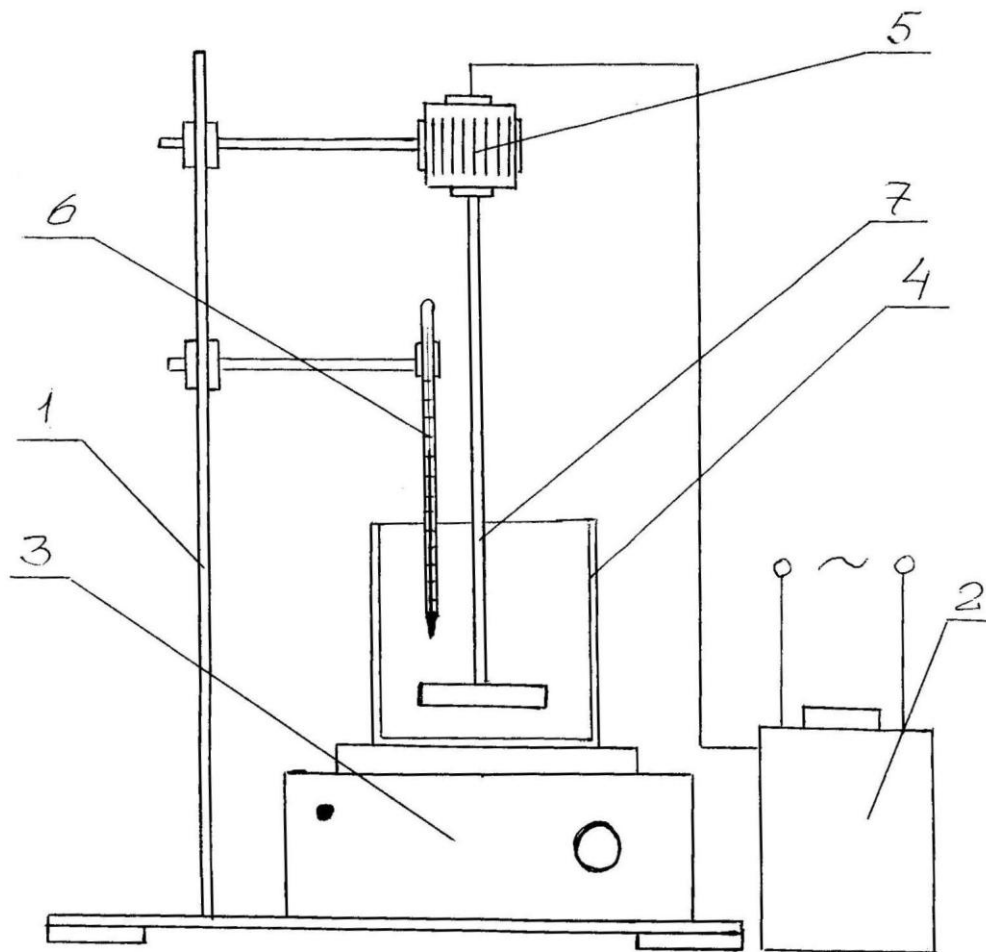


Рис. 2.4. Лабораторна установка для одержання модифікованих бітумів:

1 – штатив; 2 – блок живлення; 3 – електронагрівач; 4 – ємність;
5 – електродвигун; 6 – термометр; 7 – перемішувальний пристрій.

2.2.3 Визначення адгезійних властивостей нафтових бітумів за низьких температур. Оскільки зчеплення бітумів з мінеральними матеріалами (адгезійні властивості) можуть по різному змінюватись при пониженні температури, було розроблено відносно просту методику, що дозволяє одержати відтворювальні результати, які характеризують залежність адгезійних властивостей БМП від температури довкілля.

Суть даної методики полягає у визначенні адгезійних властивостей бітумів методом зчеплення зі склом згідно [110] після ряду циклів заморожування-розморожування. Заморожування проводили при - 15 °С, розморожування – при +25 °С протягом 12 годин. Для найбільш істотного впливу низьких температур на адгезійні властивості досліджуваних зразків зчеплення зі склом проводили одразу після виймання проб з холодильної установки. Послідовність досліджень була наступною:

- приготування 8 зразків;
- визначення адгезійних властивостей вихідних зразків;
- визначення адгезійних властивостей після одного циклу заморожування-розморожування;
- визначення адгезійних властивостей після чотирьох циклів заморожування-розморожування;
- визначення адгезійних властивостей після чотирьох циклів заморожування-розморожування і чотирьох днів витримки при -15 °С.

Значення низькотемпературної адгезії визначали за формулою, %:

$$A_{-15} = \frac{1}{2} \left(\frac{A_1 + A_2 + A_3}{3} + A_4 \right), \quad (2.1)$$

де A_{-15} – адгезія низькотемпературна, %; A_1 – показник зчеплення зі склом без заморожування-розморожування, %; A_2 – показник зчеплення зі склом після одного циклу заморожування-розморожування, %; A_3 – показник зчеплення зі склом після чотирьох циклів заморожування-розморожування, %; A_4 – показник зчеплення зі склом після чотирьох циклів заморожування-розморожування і чотирьох днів витримки за низьких температур.

2.2.4 Одержання БЕ за допомогою пропелерної мішалки.

Приготування бітумних емульсій здійснювали на лабораторній установці, принципова схема якої наведена на рис. 2.5.

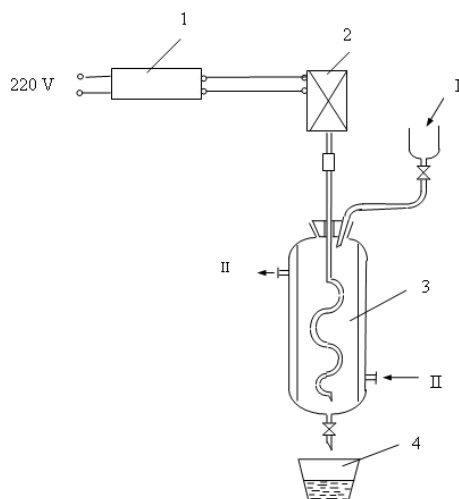
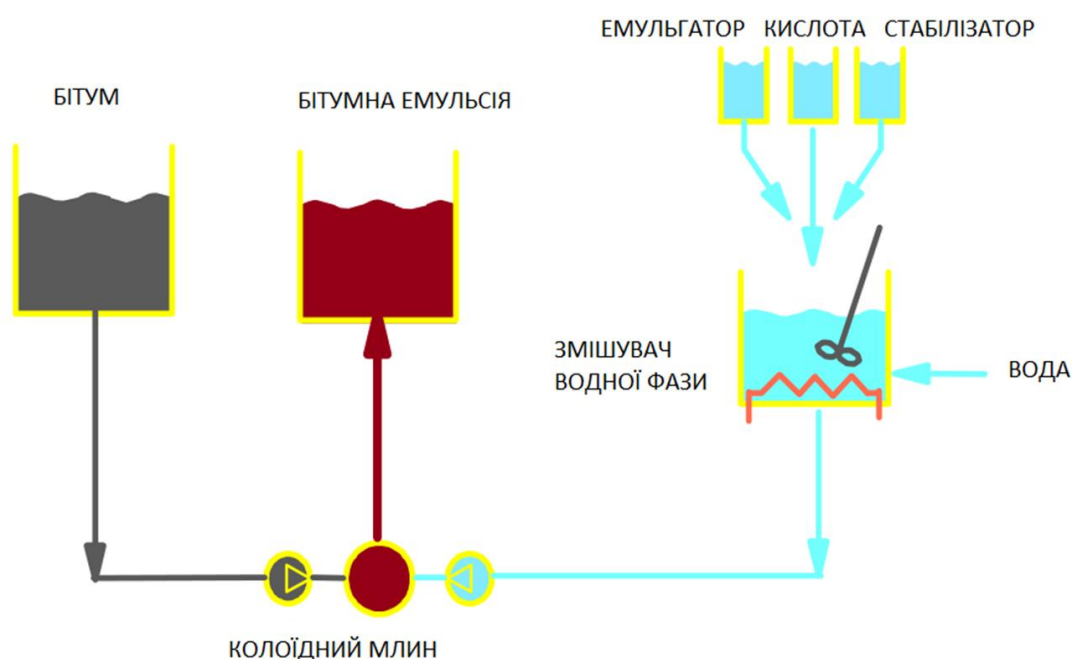


Рис. 2.5. Принципова схема лабораторної установки для приготування БЕ з допомогою пропелерної мішалки: 1 – ЛАТР; 2 – електродвигун; 3 – змішувач, обладнаний мішалкою і сорочкою; 4 – ємність. I – подача компонентів на змішування; II – теплоносій від термостата

Установка складається із змішувача, який обладнаний сорочкою, куди, для підтримання необхідної температури, подається при допомозі термостата теплоносій. Змішувач має спеціальну мішалку, яка приводиться в рух високошвидкісним електродвигуном. Інтенсивність перемішування регулюється при допомозі ЛАТРа. Змішувач обладнаний дозатором для подачі компонентів на змішування. Після перемішування готова суміш вивантажується із змішувача в спеціальну ємність. Приготування бітумних емульсій проводилось у дві стадії. На першій стадії готували водні розчини емульгаторів заданої концентрації. Приготування розчинів емульгаторів проводили при температурі $60 - 70^{\circ}\text{C}$ для швидшого і повнішого розчинення емульгатора у воді. На другій стадії приготовлений водний розчин в необхідній кількості завантажували в емульгатор і нагрівали його до температури $50 - 70^{\circ}\text{C}$. Необхідну для концентрації у емульсії на рівні 50 % мас. кількість бітуму, який попередньо нагрівався до $120 - 130^{\circ}\text{C}$, при увімкненому перемішуванні поступово додавали до розчину емульгатора. Після додавання всього бітуму вмикали інтенсивне перемішування і готували емульсію протягом 30 хв.

2.2.5. Одержання БЕ за допомогою колоїдного млина. Процес виготовлення бітумних емульсій відбувався у такій послідовності:

- приготування «водної фази»;
- приготування «бітумної фази»;
- змішування двох фаз за допомогою лабораторної бітумно-емульсійної установки SEP-0,3R данської компанії «Денімотех», принципова схема якої наведена на рис 2.6.



2.6 Принципова схема лабораторної бітумно-емульсійної установки для одержання БЕ.

Водну та бітумну фази поміщали в спеціальні ємності в бітумно-емульсійній установці, після чого їх розігрівали до необхідної температури (водна фаза – 70 °С, бітумна – 140 °С) та за допомогою змішування фаз в колоїдному млині отримували готову бітумну емульсію.

2.2.6. Одержання тонкошарового покриття (ТП) із ЛЕМС. Приготування та випробування ЛЕМС проводили згідно з вимогами технічних бюлетенів ISSA [111,112] та європейського стандарту EN [113] за температури та відносної вологості повітря, відповідно, 25 °С і 75 %. Склад ЛЕМС підбирали

такий, щоб досягти необхідного часу її розпаду (від змішування всіх компонентів суміші до моменту, коли вона втрачає рухливість і можливість подальшого перемішування). Цей критерій визначає час, протягом якого суміш повинна бути виготовлена і укладена. Послідовність визначення розпаду ЛЕМС є наступною:

- змішування мінеральних компонентів, води, регулюючої добавки та бітумної емульсії в емальованому посуді;
- ручне перемішування утвореної суміші шпателем в нахиленому посуді для можливості оцінювання рухливості суміші впродовж усього часу випробування;
- фіксування розпаду суміші.

Оптимальним складом ЛЕМС за критерієм розпаду вважається такий раціональний вміст всіх компонентів, що забезпечує розпад суміші не раніше 180 секунд.

Із ЛЕМС виготовляли модель ТП внаслідок заповнення сумішшю кільця-форми діаметром 60 мм і висотою 6 мм, розташованого на пластині з руберойду. Коли суміш втрачає рухливість та текучість зразки звільняють від металевих кілець-форм та випробовують згідно з [111,112] через певні періоди часу. Кожен із випробуваних зразків візуально класифікують за характером руйнування і відповідним значенням крутного моменту (M_0). На основі визначеного M_0 обчислюють границю міцності на зсув за формулою:

$$\tau = \frac{16 \cdot M_0}{\pi \cdot d^3} = 0,021 \cdot M_0, \quad (2.2)$$

де τ – границя міцності на зсув, МПа;

M_0 – крутний момент, кгс·см;

d – діаметр гумового наконечника, $d = 29 \cdot 10^{-3}$ м.

Згідно [111,112] характери руйнувань, значення крутних моментів і границь міцності на зсув повинні відповідати показникам, що подані у табл. 2.12.

Таблиця 2.12

Вимоги до швидкості набору когезійної міцності ЛЕМС

Час для досягнення потрібної когезійної міцності, год	Характеристики міцності			Етапи формування ЛЕМС
	Характер руйнування	Значення крутного момент, M_0 , кгс·см	Границя міцності на зсув, МПа, τ , не менше	
Не пізніше 0,5	«N» – Normal	12-13	0,25	Схоплювання
Не пізніше 1	«NS» – Normal Spin	20-21	0,42	Самоушільнення (відкриття руху з обмеженням швидкості до 40 км/год)
Не нормується	«S» – Spin	23	0,48	Ушільнення
Не нормується	«SS» – Solid Spin	26	0,54	Затвердіння (відкриття руху без обмежень швидкості)

2.3. Аналіз вихідних речовин і продуктів

Аналіз фізико-технологічних показників бітумів здійснювали згідно стандартизованих методик:

- температуру розм'якшення бітумів – методом «кільця та кулі» відповідно до [114];
- пенетрацію (глибину проникнення голки) – згідно [115];
- дуктильність бітумів визначали – відповідно до [116];
- температуру спалахнення у відкритому тиглі – згідно [117];
- показник «зчеплення зі склом» – згідно [110];
- індекс пенетрації бітумів – за стандартними таблицями в залежності від їхньої температури розм'якшення і глибини проникнення голки (пенетрації) за [2];
- температуру крижкості бітумів – згідно [118];

- інтервал пластичності бітумів визначали за формулою [1]:

$$\Delta T = T_p - T_{кр}, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (2.3)$$

де T_p – температура розм'якшення, $^\circ\text{C}$, $T_{кр}$ – температура крижкості, $^\circ\text{C}$;

- зміну властивостей бітумів після прогріття – згідно пункту 9.7 [63];
- масову частку парафінів – згідно [119];
- розчинність у органічному розчиннику – згідно [120];
- однорідність – згідно пункту 9.3 [63];
- еластичність – згідно пункту 9.5 [63];
- зміну властивостей після прогріття – згідно пункту 9.7 [63];
- розшарування при зберіганні – згідно пункту 9.8 [63].

Структурно-груповий хімічний склад бітумів визначали екстракційно-адсорбційним методом Маркуссона [121].

Диференційно-термічний аналіз (ДТА) вихідного і модифікованого бітуму проводили на дериватографі Q – 1500 D системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey в динамічному режимі зі швидкістю нагріву $10 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{хв}$, у середовищі повітря. Маса зразка становила 50 мг, чутливість за шкалою термогравіметричного аналізу (ТГ) складала 50 мг, за шкалою ДТА – 250 мкВ. Еталонною речовиною був алюміній оксид.

Аналіз фізико-технологічних показників бітумних емульсій здійснювали згідно стандартизованих методик:

- показник концентрації водневих іонів (рН) – відповідно до пункту 9.3 [38];
- однорідність (залишок на ситі № 014) – згідно пункту 9.4 [38];
- умовну в'язкість визначали – відповідно до пункту 9.6 [38];
- стійкість при зберіганні (залишок на ситі № 014) – згідно пункту 9.7 [38];
- зчеплювання залишкового в'язучого з поверхнею щебеню визначали згідно пункту 8.8 [38].
- визначення змішуваності емульсії з мінеральним матеріалом проводили згідно пункту 8.9 [38].

– індекс розпаду БЕ визначали згідно пункту 8.10 [38].

Фракційний склад ІКФ визначали згідно [122].

Молекулярну масу ІКС визначали кріоскопічним методом [123], бромне число – за стандартною методикою [123].

2.4 Методика проведення розрахунків

2.4.1 Розрахунок відтворюваності експериментів та показників адекватності експериментально-статистичної моделі.

Для оцінки адекватності отриманих рівнянь регресії, підставляючи у них задані значення чинників експерименту (X_1 - X_3), знаходили очікувані (регресійні) значення функцій відклику (Y_{ij}^{per}), згідно з якими розраховували залишки:

$$\Delta Y_{ij} = Y_{ij}^{per} - Y_{ij}, \quad (2.4)$$

де Y_{ij} - спостережувані значення показників, отримані в експерименті;

Y_{ij}^{per} - значення функцій відклику, обчислені за рівняннями регресій;

i – номер функції відклику (критерію, чинника; ($i = \overline{1, 2, 3}$));

j – номер досліду.

Оцінку адекватності моделей проводили за п'ятьма параметрами: гістограмами і пробіт-графіками, побудованими на основі залишків; середніми відносними похибками апроксимації (ε_i); коефіцієнтом детермінації (R_i^2) та критеріями Фішера (F_i) і статистики (F_{α_i}).

Показник середньої відносної похибки апроксимації розраховували за формулою:

$$\varepsilon_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \left| \frac{Y_{ij} - Y_{ij}^{per}}{Y_{ij}} \right|, \quad (2.5)$$

де n – обсяг вибірки (кількість експериментів).

Для перевірки адекватності багатofакторної регресійної моделі використовували F_i – критерій Фішера, який розраховували за формулою:

$$F = \frac{S_{рег_i}^2}{S_{зал_i}^2}, \quad (2.6)$$

де $S_{рег_i}^2$ – дисперсія експериментальних функцій відклику відносно їх середнього значення;

$S_{зал_i}^2$ – залишкова дисперсія функцій відклику.

$$S_{рег_i}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2, \quad (2.7)$$

де $\bar{Y}_i$ – середнє експериментальне значення функції відклику.

$$S_{зал_i}^2 = \frac{1}{n-m_i} \sum_{j=1}^n (Y_{ij}^{рег} - Y_{ij})^2, \quad (2.8)$$

де m_i – число коефіцієнтів у рівнянні регресії.

Згідно такої схеми розрахунку критерій Фішера повинен бути більшим від табличного при рівні значимості α та числах ступенів свободи $(n-1)$ і $(n-m_i)$. У цьому випадку він показує у скільки разів змінюється розсіювання результатів відносно лінії отриманого рівняння регресії у порівнянні з розсіюванням відносно середнього значення [124].

Коефіцієнт детермінації, що характеризує значимість залежності функцій відклику від чинників процесу і набуває значень від 0 до 1, визначали за стандартними методиками [125].

Доведено, що F_i можна виразити через коефіцієнт детермінації [126]. Критерій статистики, який є мірою адекватності регресійної моделі, є також мірою статистичної значимості R_i^2 . Тому для перевірки значущості коефіцієнта детермінації використовували F_i . Для цього формулювалися нульова ($R_i^2 = 0$) та альтернативна ($R_i^2 \neq 0$) гіпотези. Для перевірки нульової гіпотези обчислювали критерії статистики, які пов'язані з коефіцієнтами детермінації співвідношенням:

$$F_{r_i} = \frac{n - k_i - 1}{k_i} \cdot \frac{R_i^2}{1 - R_i^2}, \quad (2.9)$$

де k_i – кількість коефіцієнтів рівняння регресії без вільного члена.

Обчислене значення F_{r_i} порівнювали з критичним значенням F_{rkr_i} , визначеним за таблицями при рівні значимості α та числах ступенів свободи k_i і $(n - k_i - 1)$. Якщо $F_{r_i} \leq F_{rkr_i}$ – нульова гіпотеза приймається, тобто рівняння регресії статистично незначуще. Якщо $F_{r_i} > F_{rkr_i}$ – нульова гіпотеза відхиляється, тобто приймається альтернативна гіпотеза про статистичну значущість рівняння регресії.

На основі рівнянь регресії методом рівномірного пошуку (мінімальних чи максимальних) значень функції відклику (див. програму, подану в додатку А) знаходили оптимальні умови.

2.4.2 Розрахунок кінетичних параметрів процесу одержання ІКС.

Ефективну енергію активації розраховували аналогічно методики запропонованої у [127]. За міру швидкості реакції приймалася безрозмірна величина, що дорівнювала частці неперетворених сполук вихідної сировини і яку розраховували за формулою:

$$C = 1 - \frac{Y_2}{100}, \quad (2.10)$$

де Y_2 - вихід ІКС, %.

Для реакцій другого порядку ефективні константи швидкості реакцій розраховували за наступною формулою:

$$k_{\text{еф}} = \frac{1/C - 1/C_0}{\tau - \tau_0} \quad (2.11)$$

де C_0 - початкове значення частки неперетворених сполук у вихідній сировині при початковій тривалості реакцій (τ_0)

Параметри рівняння Арреніуса ($k_{0\text{еф}}$, $E_{\text{еф}}$) визначали відповідно розрахунковим і графічним методом.

$$k_0 = e^{\frac{\ln k_i \cdot T_i - T_{i+1} \cdot \ln k_{i+1}}{T_i - T_{i+1}}} \quad (2.12)$$

де $k_{i \text{ еф}}$, $k_{i+1 \text{ еф}}$ – ефективні константи швидкості реакцій, при відповідних температурах T_i та T_{i+1} .

У випадку виконання рівняння Арреніуса залежність ефективної константи швидкості від температури у координатах $\ln k - 1/T$ повинна зображатись прямою лінією. Енергія активації у такому випадку може бути визначена із тангенсу кута нахилу прямої за формулою:

$$E_{\text{еф}} = - R \cdot \operatorname{tg} \alpha, \quad (2.13)$$

де α – кут нахилу, $R = 8,314$ Дж/(моль·К) – універсальна газова стала;

На основі рівняння Арреніуса і визначених $k_{0\text{еф}}$, $E_{\text{еф}}$, виходячи з формули (2.10), можна запропонувати загальний вигляд залежності виходу ІКС від температури та тривалості процесу.

$$Y_2 = 100 - \frac{100}{1/C_0 + k_0 \cdot (\tau - \tau_0) \cdot e^{\frac{-E}{RT}}} \quad (2.14)$$

РОЗДІЛ 3

ОДЕРЖАННЯ МОДИФІКАТОРА ДЛЯ МОДИФІКУВАННЯ НАФТОВИХ БІТУМІВ

Виходячи з проведеного огляду наукової та патентної літератури, який свідчить, що застосування полімерів та олігомерів, які містять гетероатоми (надалі модифікатор або смола), покращує експлуатаційні характеристики нафтових бітумів (першочергово, адгезійні), завданням досліджень, що описані у цьому розділі, було:

- встановлення можливості використання смол з функційними групами для модифікування нафтових бітумів;
- вибір найбільш ефективного модифікатора;
- встановлення оптимальних умов одержання вибраної смоли та синтез модифікатора необхідної якості.

3.1. Вибір модифікатора

Для визначення впливу природи полімерів на експлуатаційні характеристики нафтових бітумів було вибрано ряд речовин, характеристики яких подано у підрозд. 2.1. У дослідженнях використовували сполуки, які мають у своїй структурі функційні групи, що здатні покращувати не тільки адгезійні властивості нафтових бітумів, а й частково виконувати функції емульгатора при подальшому виробництві БЕ. Для порівняння використовували і промислові модифікатори Elvaloy 4170 та Kraton D 1152. Вміст смол у суміші визначали експериментально, виходячи з необхідності одержання БМП з температурою розм'якшення близько 52 – 54 °С (згідно [63] для бітумів, модифікованих полімерами, марки БМП 60/90-52 вона повинна бути не менше 52 °С). Для одержання модифікованих бітумів використовували бітум БНД 60/90, відібраний на Львівській асфальтно-бітумній базі, характеристики якого подано в підрозд. 2.1. Модифіковані бітуми одержували

за методикою, яка подана у підрозд. 2.2.1, за двох температур – 110 і 190 °С. Результати досліджень подано в табл. 3.1

Можна припустити, що при 110 °С відбувається лише фізичне перемішування вихідних компонентів, а при 190 °С можливою є хімічна взаємодія бітуму та модифікатора. Дані табл. 3.1 свідчать про те, що при використанні в якості модифікаторів ІКС, НПСК, НПСЕ F, НПС ТП при підвищенні температури змішування температура розм'якшення одержаних БМП не змінюється і є практично рівною температурі розм'якшення, що розрахована за правилом адитивності. У випадку застосування Kraton D 1152, Elvaloy 4170, ММПЕС та ФФС ППЕП при збільшенні температури приготування збільшується температура розм'якшення отриманих сумішей. З наведених даних можна зробити висновок, що при використанні ІКС, НПСК, НПСЕ F та НПС ТП відбувається лише фізичне перемішування вихідних речовин (рекомендована температура приготування БМП становить близько 110 °С). Kraton D 1152, Elvaloy 4170, ММПЕС та ФФС ППЕП хімічно взаємодіють з бітумом, тому їх рекомендується використовувати при підвищених температурах (близько 190 °С). Слід зазначити, що у випадку використання НПСЕ F, ММПЕС та НПСЕ не вдалось досягти необхідної температури розм'якшення, а при застосуванні ФФС ППЕП не вдалось досягти необхідної дуктильності.

Таблиця 3.1

Характеристики модифікованих бітумів

Умови одержання БМП				Температура розм'якшення суміші за кільцем і кулею, °С, розрахована за правилом адитивності	Характеристики модифікованих бітумів				
Вміст бітуму, % мас.	Вміст модифікатора, % мас.	Модифікатор	Температура одержання БМП, °С		Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	Розтяжність, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	Глибина проникнення голки (пенетрація) за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	Адгезія, %	Адгезія низькотемпературна А-15, %
98,5	1,5	Elvaloy 4170	110 190	-	49 54	39 35	34 32	85 87	78 80
98,5	1,5	Kraton D 1152	110 190	-	48 53	33 30	30 28	91 93	82 84
90,0	10,0	НПС ТП	110 190	53	53 54	27 25	30 25	97 97	84 85
93,0	7,0	НПСК	110 190	53	53 54	22 21	35 30	100 100	100 100
95,0	5,0	ІКС	110 190	53	53 53	26 25	35 32	100 100	100 100

Продовження таблиці 3.1

90,0	10,0	ФФС ППЕП	110 190	44	49 52	34 12	52 40	100 97	74 76
90,0	10,0	ММЕПС	110 190	42	48 48	69 55	60 60	73 71	57 59
90,0	10,0	НПСЄ II	110 190	45	46 45	19 45	60 85	35 40	21 25
90,0	10,0	НПСЄ V F	110 190	45	47 47	26 53	65 75	35 38	19 20
Норми згідно [63]					52-54	≥ 25	61-90	≥ 75	-

Як видно з табл. 3.1 всі одержані зразки відповідають вимогам [63] до адгезійних властивостей (за виключенням модифікаторів НПСЄ II і НПСЄ V F).

Практично для всіх зразків модифікованих бітумів (за виключенням ІКС та НПСК) спостерігається зменшення адгезійних властивостей після дії низьких температур (низькотемпературна адгезія є меншою від «стандартної»). Тому можна стверджувати, що модифіковані нафтові бітуми на основі ІКС та НПСК є найбільш погодостійкими. Ці ж дані свідчать про доцільність використання запропонованої методики визначення низькотемпературних адгезійних властивостей модифікованих бітумів, оскільки вони дозволяють прогнозувати зчеплення в'язучого з мінеральними матеріалами при зміні погодних умов, в т.ч. за низьких температур.

Найістотніший позитивний вплив на експлуатаційні характеристики нафтового бітуму, першочергово, адгезійні, проявляють ІКС та НПСК. Оскільки для досягнення необхідної T_p БМП можна використовувати меншу кількість ІКС, то саме цей модифікатор і використовувався у подальших дослідженнях.

Враховуючи, що ІКС випускають з різними температурами розм'якшення, а цей показник може суттєво впливати на адгезійні властивості БМП, були отримані ІКС з різними температурами розм'якшення, які використовувались для модифікування нафтового бітуму. Результати досліджень подано в табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Залежність адгезійних властивостей БМП від температури розм'якшення ІКС

Умови одержання БМП			Характеристики модифікованих бітумів		
Вміст бітуму, % мас.	Вміст ІКС, % мас.	Температура розм'якшення ІКС за кільцем і кулею (КІК), °C	Температура розм'якшення БМП за кільцем і кулею (КІК), °C	Зчеплення зі склом, %	Адгезія низькотемпературна, %
88,0	12,0	97	52	77	70

Продовження таблиці 3.2

91,9	8,1	120	52	85	74
92,7	7,3	128	52	100	97
93,3	6,7	135	52	100	98
93,6	6,4	140	52	100	100
95,0	5,0	186	52	100	100

Отримані результати дають змогу стверджувати, що додавання ІКС до дорожнього бітуму БНД 60/90 збільшує його температуру розм'якшення та суттєво покращує адгезійні властивості (див. табл. 3.2). Підвищення температури розм'якшення вихідної ІКС спричинює зростання адгезійних властивостей БМП, в т.ч. за низьких температур. Тому для приготування БМП з відмінними адгезійними властивостями (близько 100 %) необхідно використовувати ІКС з температурою розм'якшення не менше 130 – 140 °С.

Згідно літературних даних ненасичені сполуки, що входять у склад ІКФ, можуть коолігомеризуватися як за радикальним (термічна [128] й ініційована [129-132] коолігомеризації), так і за йонним механізмом (кислотний каталіз).

В промисловості переважно поширений останній варіант; як каталізатори використовуються кислоти Льюїса, Бренстеда і їх суміші. В літературі описано достатньо багато методик одержання ІКС таким способом, наведено хімізм та механізм їх отримання [128].

Згідно сучасної теорії механізму карбкатионних реакцій продукти коолігомеризації інден-кумаронової фракції повинні зберігати хоча б один подвійний зв'язок, що підтверджується їх здатністю приєднувати бром або йод. Вони можуть складатися з однотипних (олігомери чи полімери) або різних ланок (кополімери чи коолігомери). У більшості джерел продукти коолігомеризації подаються як лінійні нерозгалужені структури (див. рис. 3.1).

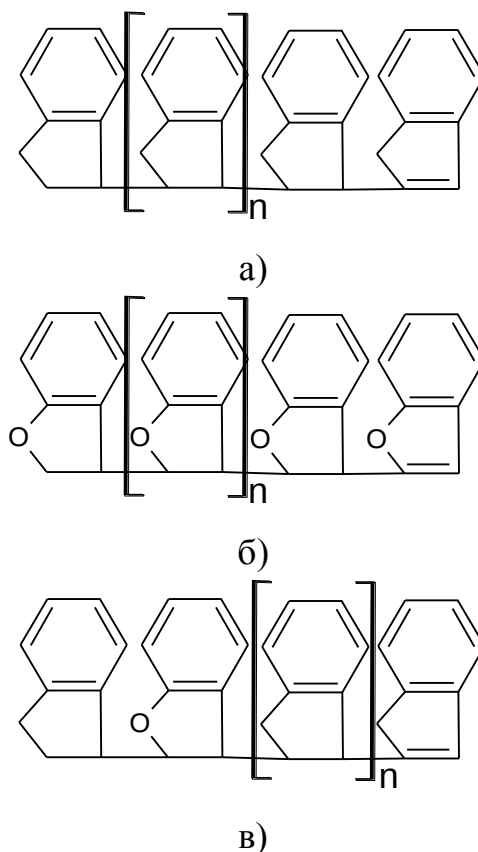


Рис. 3.1. Приклади лінійних нерозгалужених структур продуктів коолігомеризації ІКФ: а) поліінден, б) полікумарон, в) кополімер індену і кумарону

Структура коолігомерів може мати також і нелінійний вигляд. Напротішим представником такої сполуки може бути диінден (див. рис. 3.2).

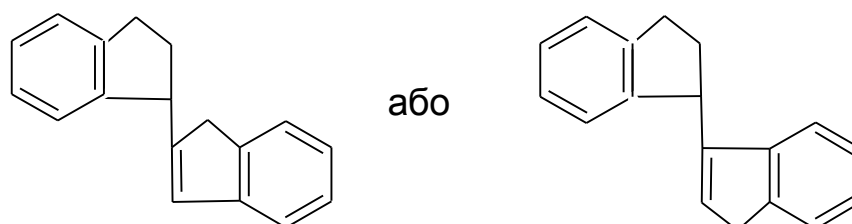


Рис. 3.2. Диінден

Як видно з наведених вище структур продукти коолігомеризації інден-кумаронової фракції мають на кінці ланцюга один ненасичений зв'язок.

Можливою є також утворення сполук з декількома ненасиченими зв'язками, наприклад, в результаті присднання карбкатиону до вже утвореної

макромолекули або участі у реакції дієнових вуглеводнів, що містяться в ІКФ. Два варіанти таких структур наведені на рис. 3.3.

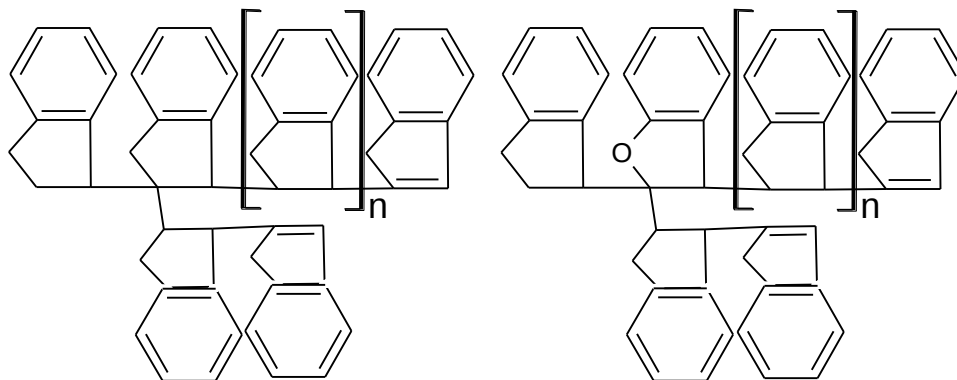


Рис. 3.3. Розгалужені структури коолігомеризації ІКФ.

Необхідно звернути увагу на те, що на сьогодні в Україні ІКС не випускається, а фракції «важкого» бензолу, одержані з різної вугільної сировини і за непосійних умов, суттєво відрізняються за кількістю і якістю ненасичених компонентів. Не зважаючи на достатньо велику кількість літературних даних про структуру і способи одержання ІКС [128], чіткі рекомендації стосовно залежностей між чинниками процесу та характеристиками сировини, їх оптимальних значень при потребі одержання ІКС з високою температурою розм'якшення – відсутні.

Тому метою наших подальших досліджень стало вивчення процесу кополімеризації (коолігомеризації) ІКФ з метою одержання ІКС з температурою розм'якшення 130-140 °С за її максимального виходу.

3.2 Вибір умов одержання ІКС

Дані огляду літератури свідчать [128], що ІКС одержують з фракцій «важкого» бензолу, які характеризуються різними межами википання. Тому при виборі умов та дослідженні впливу чинників на процес одержання ІКС використовували сировину вітчизняного підприємства, характеристики якої наведено у розд. 2.1, з різними межами википання.

Для одержання ІКС з високою температурою розм'якшення у якості

каталізаторів можна використовувати кислоти Бренстеда або Льюїса.

Тому результати досліджень цього підрозділу спрямовані на вибір фракційного складу сировини та ефективного і одночасно доступного каталізатора.

3.2.1 Вплив фракційного складу сировини на процес одержання ІКС. Опис методик проведення коолігомеризації ІКФ наведено у підрозд. 2.2.3. Одержані результати при використанні сировини різного фракційного складу подано у табл. 3.3.

Таблиця 3.3

Вплив фракційного складу на вихід і якість ІКС

Сировина, (межі википання, °С)	Вихід, % мас на сировину	Вихід, % мас. на ІКФ	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С
Методика № 1 (чинники: каталізатор H_2SO_4 – 3 % мас. на сировину, температура – 20 °С, тривалість – 40 хв.)			
ІКФ (125-210)	15,78	15,78	42
Фр. 140-190	18,27	13,79	46
Методика № 2 (чинники: каталізатор комплекс $\text{AlCl}_3/\text{EA}/\text{КС}$ – 3 % мас. на сировину, температура – 80 °С, тривалість – 180 хв.)			
ІКФ (125-210)	33,50	33,5	62
Фр. 140-190	38,00	28,69	86
Фр. 170-210	52,70	10,54	101

Результати, наведені у табл. 3.3, дають змогу стверджувати, що коолігомеризація вужчих фракцій при застосуванні як низькоактивного каталізатора (H_2SO_4), так і високоактивного ($\text{AlCl}_3/\text{EA}/\text{КС}$) дозволяє збільшити вихід продукту (у розрахунку на сировину) та його температуру розм'якшення; при цьому в другому випадку зростання T_p становить 24-39 °С. Загалом,

найвищі вихід коолігомеризату і T_p ІКС спостерігаються при використанні висококиплячої вузької фракції 170-210 °С. Проте вихід цієї фракції на ІКФ становить менше 20 %, а підвищений вміст ненасичених сполук призводить до значного екзоефекту, що негативно впливає на можливість керування процесом. Окрім того, вихід смоли на первинну сировину (ІКФ) при застосуванні фракції 170-210 °С становить лише 10,54 %, тоді як у випадку коолігомеризації фракції 140-190 °С цей показник зменшувався лише на 2-5 % порівняно з коолігомеризацією вихідної ІКФ.

В літературі описано достатньо багато методик одержання ІКС із застосуванням різних кислотних каталізаторів [128]. У своїх дослідженнях (табл. 3.4) ми використовували ряд каталізаторів: H_2SO_4 , $AlCl_3$, комплекс на основі алюміній хлориду $AlCl_3/EA/KC$ та $TiCl_4$, які можна вважати найбільш поширеними.

Таблиця 3.4

Порівняння ефективності каталізаторів

Показник	Каталізатор			
	H_2SO_4	$AlCl_3$	$AlCl_3/EA/KC$	$TiCl_4$
Методика № 1 (чинники: фракція 140-190 °С, концентрація каталізатора – 3 % мас., температура – 20 °С, тривалість – 40 хв.)				
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	97	120	125
Вихід, % мас. на сировину	18,27	36,56	30,34	34,09

Продовження таблиці 3.4

Методика № 2 (чинники: фракція 140-190 °С, концентрація каталізатора – 3 % мас., температура – 80 °С, тривалість – 180 хв.)				
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	–	60	86	–
Вихід, % мас.	–	39,1	33,0	–

Як свідчать дані табл. 3.4, при застосуванні концентрованої H_2SO_4 (97 %) не вдається одержувати смолу з високою температурою розм'якшення, яка необхідна для отримання модифікованого бітуму. Застосування AlCl_3 , комплексу на його основі та TiCl_4 дає змогу одержати ІКС з температурою розм'якшення на 14-79 °С вищою, аніж у випадку використання сульфатної кислоти. Зважаючи на високу гігроскопічність AlCl_3 (обводнений каталізатор різко втрачає активність) та відносну складність приготування комплексу $\text{AlCl}_3/\text{EA}/\text{КС}$, оптимальним серед випробуваних каталізаторів слід вважати титану тетрахлорид.

Необхідно зауважити, що використання попередньо обробленої сировини (синтез за методикою 1 див. підрозд 3.2.1) дає змогу навіть за нижчих температур отримати ІКС з вищою T_p , аніж у випадку коолігомеризації сировини без попереднього оброблення. Виходячи з вищесказаного, при вивченні впливу основних чинників на одержання ІКС використовували TiCl_4 і фракцію 140-190 °С; процес здійснювали за методикою № 1.

3.3 Вплив чинників на процес одержання ІКС

На процес одержання ІКС можуть впливати: кількість каталізатора, температура і тривалість полімеризації. Вплив одного чинника вивчали при фіксованих значеннях двох інших.

3.3.1 Вплив кількості каталізатора. Результати, одержані при зміні кількості каталізатора, наведено в табл. 3.5 та на рис. 3.4 – 3.5.

Таблиця 3.5

Вплив кількості каталізатора
(чинники: температура – 20 °С, тривалість – 40 хв.)

Концентрація каталізатора, % мас. на сировину	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	Вихід ІКС, % мас. на сировину
1,0	93	13,60
2,0	109	28,08
2,5	118	29,11
3,0	135	29,27
3,5	137	29,81

Як свідчать дані табл. 3.5, при збільшенні концентрації каталізатора зростає температура розм'якшення ІКС (від 93 до 137 °С), а вихід смоли досягає максимуму. Збільшення температури розм'якшення підтверджується зростанням молекулярної маси (див. рис. 3.4). Молекулярна маса одержаних ІКС знаходиться в межах 650-850, тому одержані смоли слід вважати олігомерами [133].

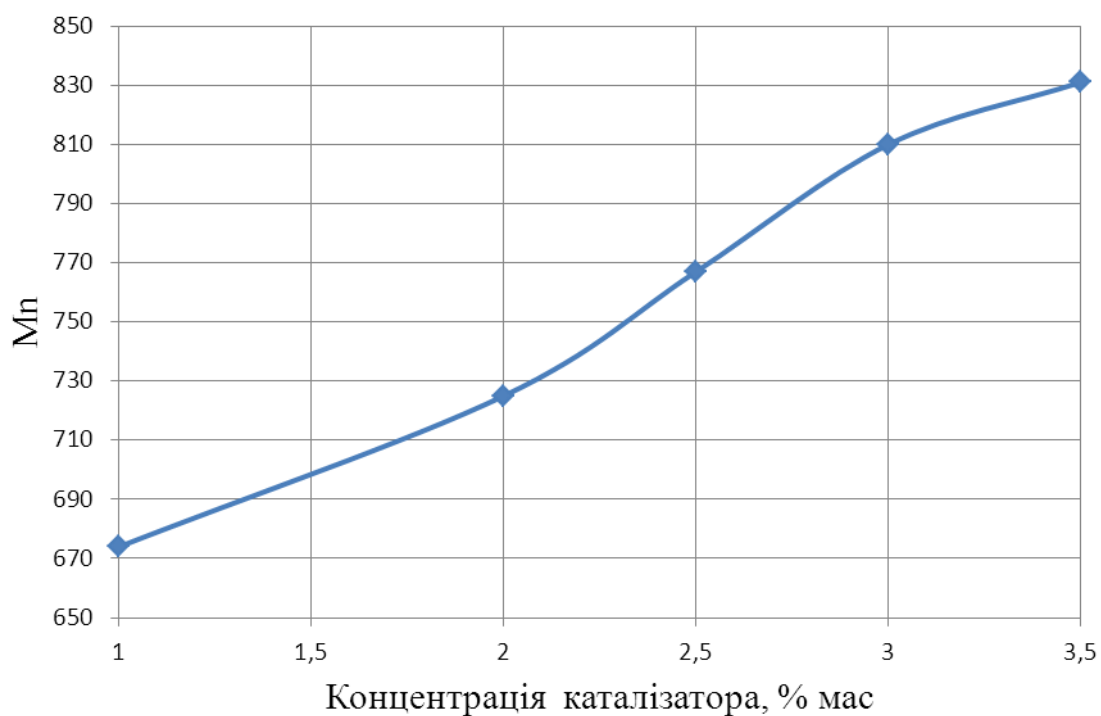


Рис. 3.4 Залежність молекулярної маси ІКС від концентрації каталізатора

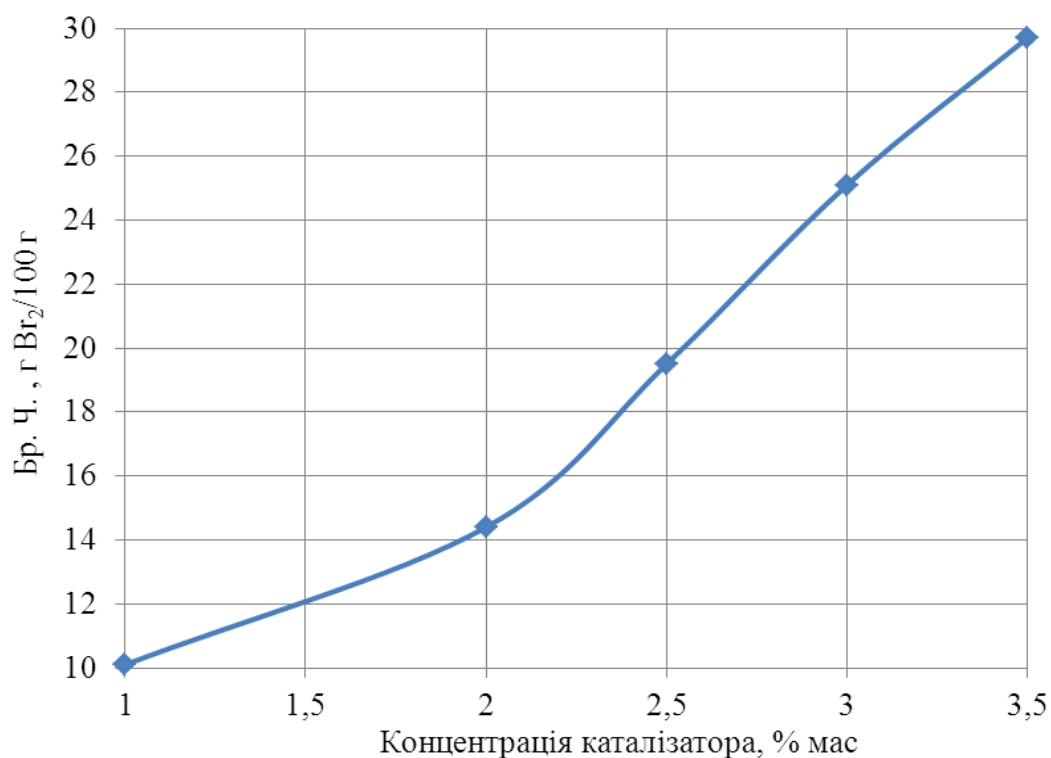


Рис. 3.5 Залежність бромних чисел ІКС від концентрації каталізатора

При зростанні кількості каталізатора в реакційній суміші спостерігається також збільшення бромного числа смоли, що є свідченням наявності розгалуження ланцюга в структурі молекули ІКС (див. рис. 3.3).

Близькою до оптимальної концентрації каталізатора слід вважати 3 %, оскільки при такій кількості каталізатора спостерігається висока температура розм'якшення при значному виході смоли. Подальше збільшення кількості каталізатора на ці показники практично не впливає.

3.3.2 Вплив температури на процес одержання ІКС. Результати вивчення впливу температури на процес одержання ІКС наведені в табл. 3.6. та рис. 3.6 – 3.7.

Таблиця 3.6

Вплив температури

(чинники: каталізатор TiCl_4 – 3 % мас. на сировину, тривалість – 40 хв.)

Температура, °C	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C	Вихід ІКС, % мас. на сировину
10	128	22,4
20	130	29,7
30	127	33,0
40	124	39,2
50	117	42,0
60	110	45,5

На основі поданих даних можна зробити висновок, що при зростанні температури збільшується вихід ІКС, проте зменшується температура розм'якшення. Пов'язане це, вірогідно, з тим, що при зростанні температури процесу збільшується швидкість реакцій, утворюється більше центрів коолігомеризації, внаслідок чого зменшується молекулярна маса продуктів реакцій, а отже і температура розм'якшення ІКС. Зменшення температури розм'якшення може пояснюватись також тим, при зростанні температури рівновага екзотермічних реакцій коолігомеризації зміщується в сторону вихідних продуктів (утворюються коолігомери з відносно низькою молекулярною масою). Виходячи з вимоги одержання смоли з максимальною

T_p при якомуго більшому її виході, оптимальною температурою слід вважати 20-40 °С.

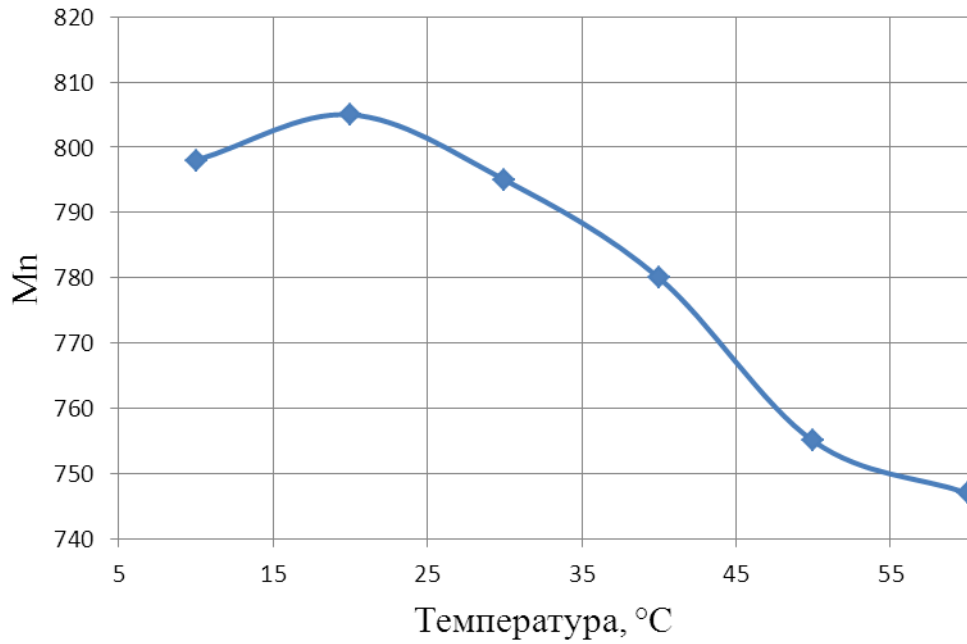


Рис. 3.6 Залежність молекулярної маси ІКС від температури

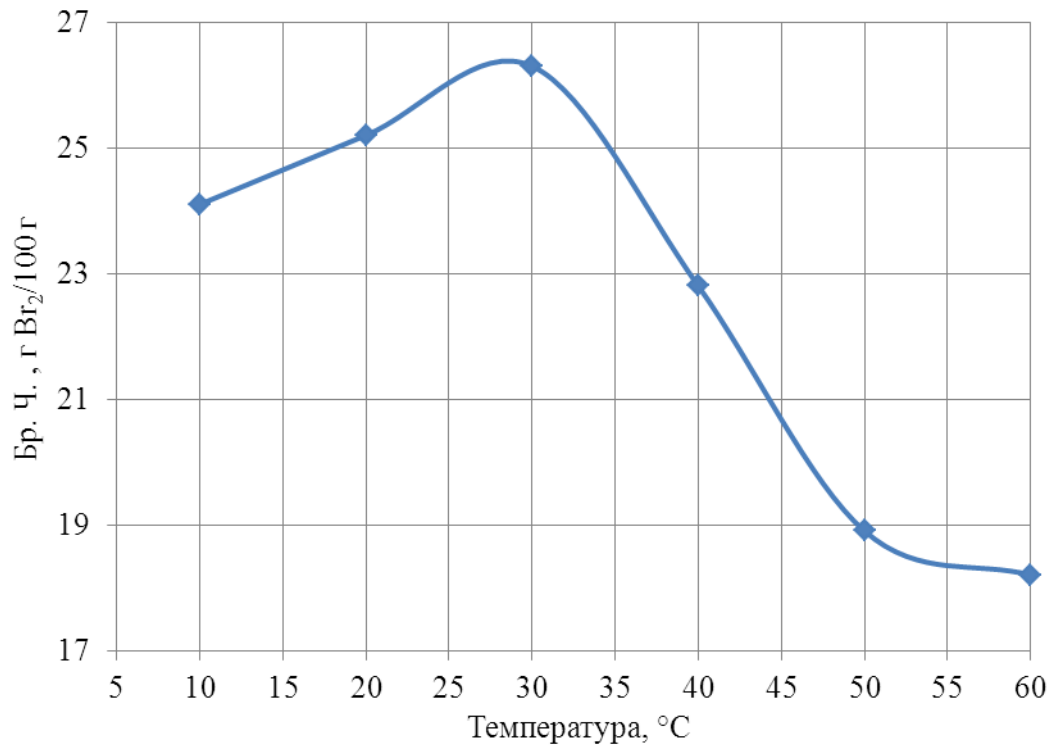


Рис. 3.7 Залежність бромних чисел ІКС від температури

Як свідчать дані рис. 3.6, при зростанні температури спостерігається зменшення молекулярної маси одержаного олігомера (молекулярна маса

одержаних ІКС зменшується від 800 до 750), що є ще одним свідченням утворення більшої кількості центрів коолігомеризації внаслідок збільшення швидкості коолігомеризації, в якій беруть участь сполуки з невеликою молекулярною масою. Як видно з рис. 3.7, бромні числа одержаних олігомерів також мають тенденцію зменшення, що свідчить про утворення коолігомеру з меншою кількістю нерозкритих подвійних зв'язків.

3.3.3 Вплив тривалості на процес одержання ІКС. Результати досліджень впливу тривалості на процес наведено в табл. 3.7 та на рис. 3.8 – 3.9.

Таблиця 3.7

Вплив тривалості
(чинники: каталізатор TiCl_4 – 3 % мас., температура – 40 °C)

Тривалість, хв.	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C	Вихід ІКС, % мас. на сировину
5	114	31,85
20	120	34,97
40	124	37,20
80	120	41,96
120	120	43,11

Як свідчать дані табл. 3.7, при зростанні тривалості збільшується вихід смоли, а температура розм'якшення і, відповідно, молекулярна маса проходять через незначний максимум, який припадає на 40 хв. Пов'язане це, очевидно, з тим, що за вищих тривалостей процесу починають полімеризуватися сполуки менш реакційно здатні, аніж інден, стирол, кумарон, що і спричинює утворення додаткової кількості коолігомерів (збільшується вихід продукту) з меншою молекулярною масою (зменшується T_p). Бромні числа одержаних олігомерів проходять через максимум у тому ж часовому інтервалі, тобто при зростанні

тривалості понад 40 хв спостерігається збільшення розкриття подвійних зв'язків.

Виходячи з вищенаведеного, за температури 40 °С оптимальною слід вважати тривалість близько 40 хв.

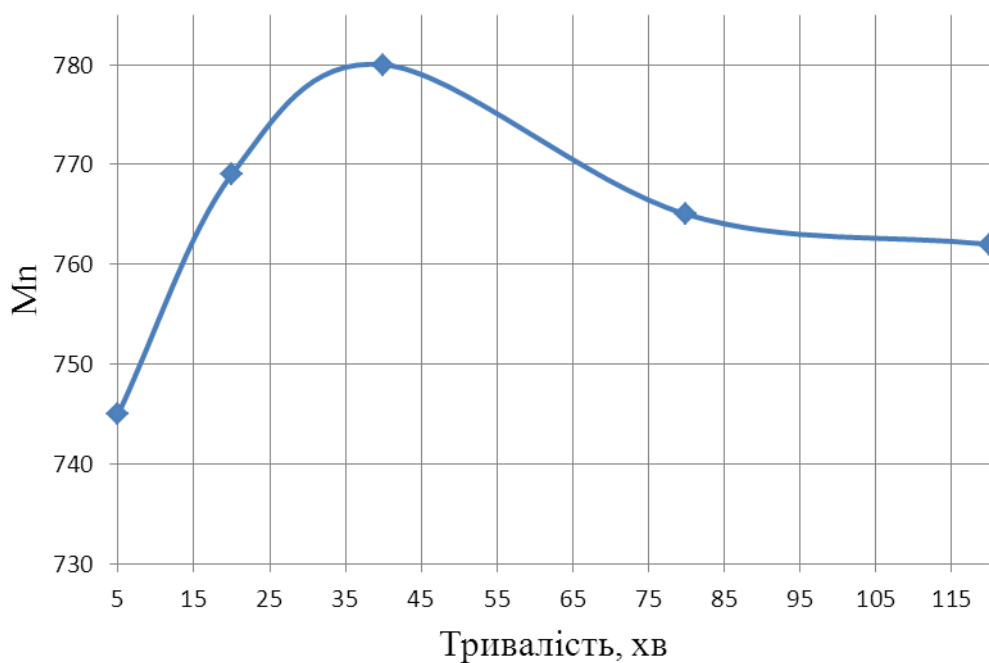


Рис. 3.8 Залежність молекулярної маси ІКС від тривалості

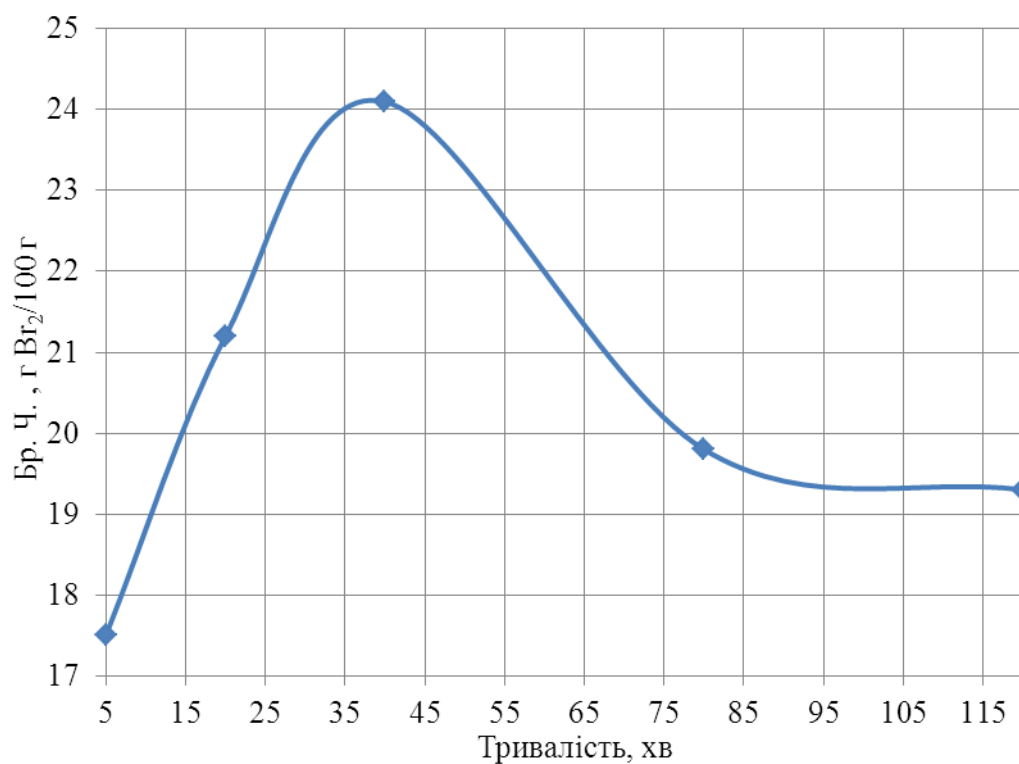


Рис. 3.9 Залежність бромних чисел ІКС від тривалості

3.4 Розроблення ЕСМ процесу одержання ІКС

Дослідження, які описано вище, виконувалися методом зміни одного з чинників процесу при інших фіксованих і дозволяють встановити лише тенденцію впливу чинників на процес та область оптимальних їх значень, проте не дають змоги точно визначити оптимальні умови, за яких потрібно проводити процес.

Тому нижче на основі описаних даних наведено результати розроблення експериментально-статистичної математичної моделі (ЕСМ), що описує залежності основних функцій відклику від чинників процесів, на базі якої можна прогнозувати оптимальні умови одержання ІКС.

Розроблення ЕСМ процесу одержання ІКС, перевірку її адекватності та пошук оптимальних умов здійснювали згідно методик, поданих у підрозд 2.4.1. Аналізуючи експериментальні дані, було вибрано наступні інтервали зміни основних чинників процесу для розроблення ЕСМ: концентрація каталізатора 1 – 3 % мас., температура – 20 – 60 °С, тривалість – 5 – 120 хв.

При описі ЕСМ процесу одержання ІКС використовували такі позначення функцій відклику та основних чинників керування процесом: Y_1 – температура розм'якшення за КІК, °С; Y_2 – вихід смоли, % мас.; X_1 – концентрація каталізатора, % мас.; X_2 – температура, °С; X_3 – тривалість, хв.

Вихідні результати експериментів, за якими створювалася математична модель, подано у таблиці 3.8. Для функцій відклику розробляли різні типи залежностей від чинників процесу та, у кінцевому випадку, вибрали нелінійні моделі, оскільки вони проявили найкращу відповідність експериментальним даним. Для побудови рівнянь множинних регресій використано пакет прикладних програм STATISTICA.

$$\begin{aligned}
 Y_1 = & 69,56467 + 3,20788 \cdot X_1^2 - \\
 & - 0,00851 \cdot X_2^2 - 0,00042 \cdot X_3^2 - 0,34622 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,01167 \cdot X_1 \cdot X_3 - \\
 & 0,00011 \cdot X_2 \cdot X_3 + 11,14530 \cdot X_1 + 1,02535 \cdot X_2 + 0,10877 \cdot X_3
 \end{aligned} \quad (3.1)$$

$$Y_2 = -23,6817 - 8,0209 \cdot X_1^2 - 0,0050 \cdot X_2^2 - 0,00001 \cdot X_3^2 + 0,1164 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,0480 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,00001 \cdot X_2 \cdot X_3 + 35,8373 \cdot X_1 + 0,4396 \cdot X_2 - 0,0763 \cdot X_3 \quad (3.2)$$

На основі отриманих рівнянь, підставляючи у них значення X_1 - X_3 , для кожного дослідження знаходили очікувані значення функцій відклику ($Y_{ij}^{\text{рег}}$) та відносні похибки ЕСМ, які наведено у таблиці 3.8. На основі регресійних функцій відклику перевіряли адекватність моделей згідно методик, поданих у підрозд. 2.4.1.

Таблиця 3.8

Експериментальні дані, розрахункові значення функцій відклику та відносні похибки

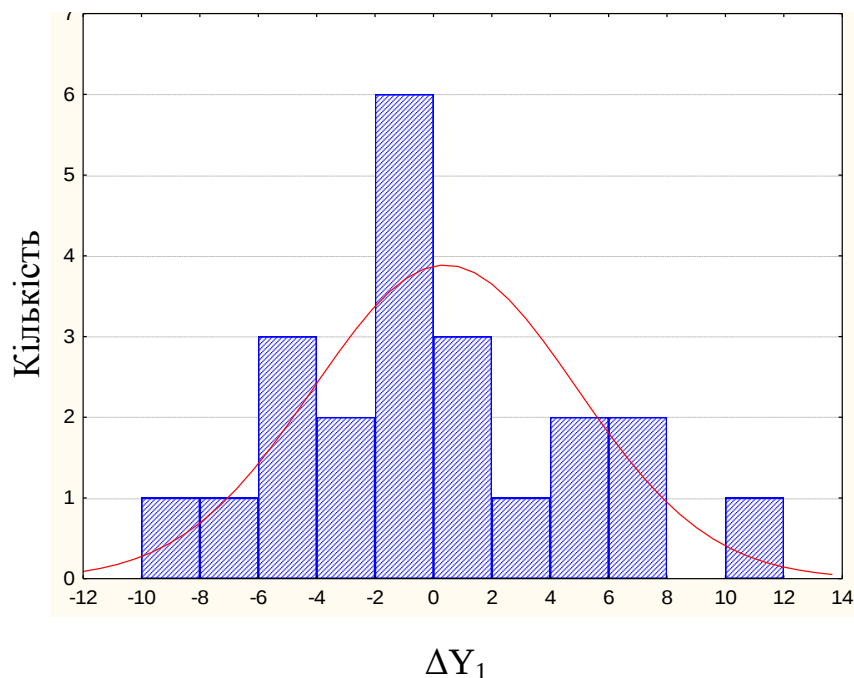
№	X_1 , % мас.	X_2 , °C	X_3 , хв	Y_1 , КІК °C	$Y_1^{\text{рег}}$, КІК °C	Y_2 , вихід % мас.	$Y_2^{\text{рег}}$, вихід % мас.	Відносні похибки	
								ε_1	ε_2
1	1	20	40	93	94,41	13,6	12,45	0,0152	0,0846
2	3	20	40	135	133,25	29,27	28,045	0,013	0,0419
3	1	60	40	96	98,20	18,37	18,308	0,023	0,0034
4	3	60	40	110	104,39	45,5	43,511	0,051	0,0437
5	1	20	120	93	97,23	9,41	9,2912	0,0455	0,0126
6	3	20	120	144	138,97	32,08	32,868	0,0349	0,0246
7	1	60	120	97	101,57	12,62	15,279	0,0471	0,2107
8	3	60	120	114	110,66	45,34	48,464	0,0293	0,0689
9	2	40	120	120	113,87	39,3	36,456	0,0511	0,0724
10	2	40	180	115	113,51	38,0	36,875	0,013	0,0296
11	2	40	60	110	111,00	32,12	35,82	0,0091	0,1152
12	1	40	80	115	102,58	17,2	15,872	0,108	0,0772
13	3	40	80	120	126,55	41,96	40,262	0,0545	0,0405
14	2	20	80	110	114,44	24,7	28,701	0,0404	0,162

Продовження таблиці 3.8

15	2	60	80	100	102,18	43,16	39,428	0,0218	0,0865
16	3	20	5	126	128,94	26,23	25,813	0,0233	0,0159
17	3	20	20	138	130,92	29,45	26,779	0,0513	0,0907
18	3	20	80	136	136,83	29,71	30,504	0,0061	0,0267
19	3	40	5	114	118,40	31,85	35,51	0,0386	0,1149
20	3	40	20	120	120,43	34,97	36,488	0,0036	0,0434
21	3	40	40	124	122,83	39,2	37,77	0,0094	0,0365
22	3	40	120	120	128,82	43,11	42,657	0,0735	0,0105
Середні відносні похибки апроксимації (ε)								0,0347	0,0642

Перевірка адекватності рівнянь (3.1-3.2) показала наступні закономірності.

Основна частка залишків $\Delta Y_{ij} = Y_{ij}^{\text{пер}} - Y_{ij}$, зображених на гістограмах і пробіт-графіках (рис. 3.10-3.13), зосереджена навколо нуля, що вказує на першу обов'язкову ознаку адекватності отриманих рівнянь.

Рис. 3.10. Гістограма залишків ΔY_1

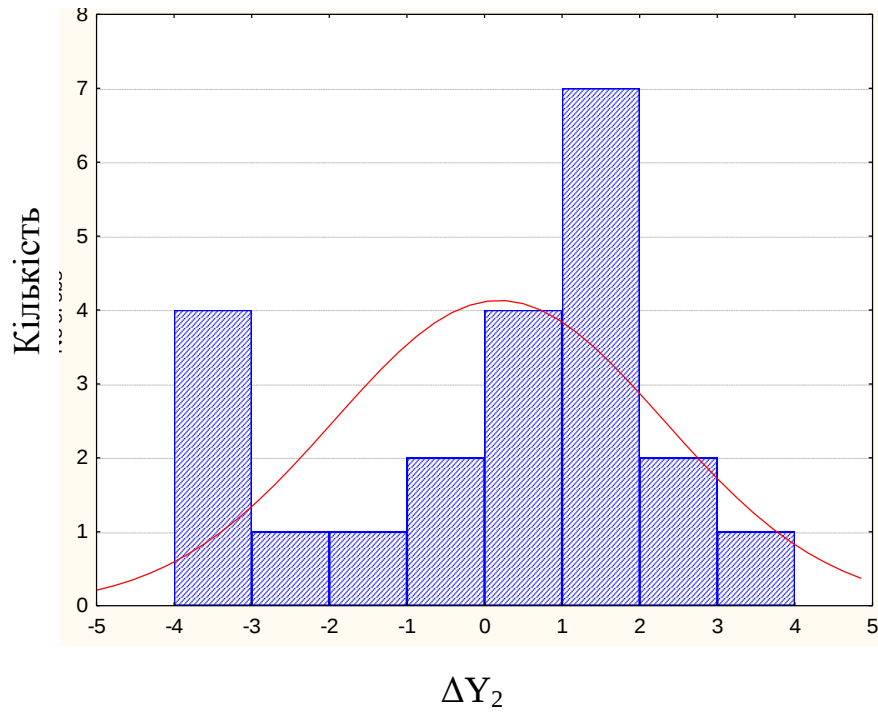


Рис. 3.11. Гістограма залишків ΔY_2

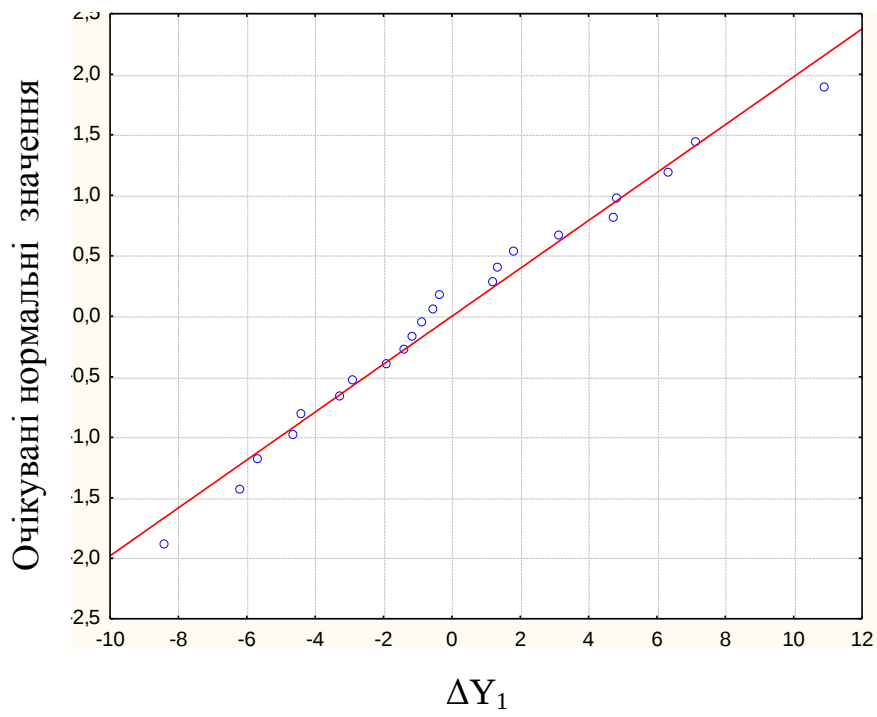


Рис. 3.12. Пробіт-графік залишків ΔY_1

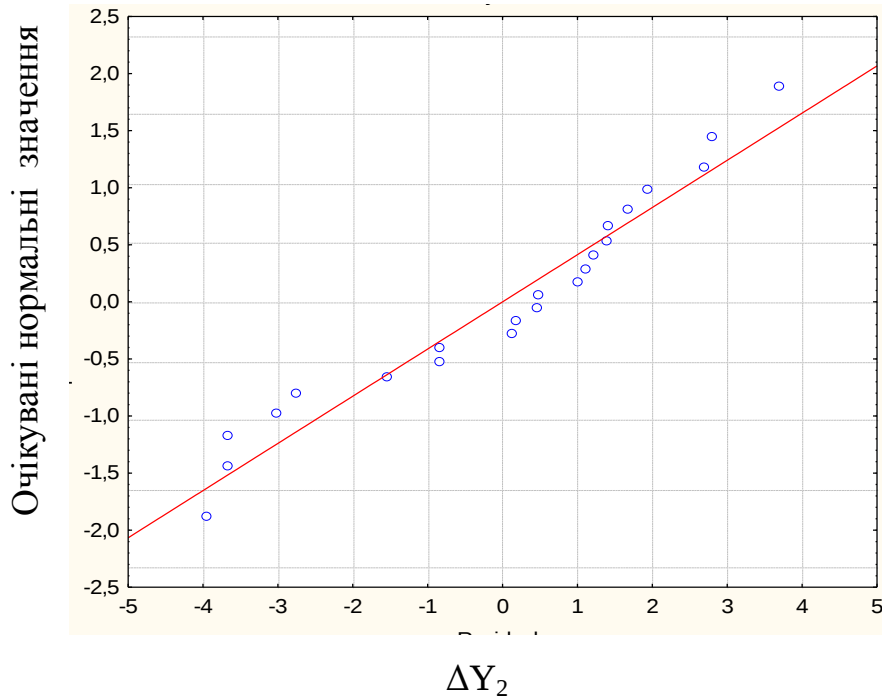


Рис. 3.13. Пробіт-графік залишків ΔY_2

Середні відносні похибки апроксимації становлять: $\varepsilon_1 = 0,0347$ (3,47%), $\varepsilon_2 = 0,0642$ (6,42%). Згідно з [134] при $\varepsilon = 0-10\%$ - точність прогнозу є висока, при $\varepsilon = 10-20\%$ - добра, а при $\varepsilon = 20-50\%$ - задовільна. Виходячи з цього можна стверджувати, що побудовані моделі мають високу відповідність експериментальним даним.

Розрахункові значення критерію Фішера дорівнюють: $F_1 = 4,73$; $F_2 = 13,57$. Згідно з таблицею значень критерію Фішера [135] при рівні значимості $\alpha = 0,05$ вони становлять: $F_{1kr} = F_{2kr} = F(0,05; 21; 12) = 2,5$, тобто є меншими від розрахункових. Це також підтверджує адекватність моделі.

Значення коефіцієнтів детермінації дорівнюють: $R_1^2 = 0,9377$, $R_2^2 = 0,9787$. Тобто 93,77 % і 97,87 % зміни функцій відклику (Y_1 та Y_2 , відповідно) визначаються вибраними чинниками керування процесом ($X_1 - X_3$).

Розрахункові значення критерію статистики становлять: $F_{r_1} = 9,71$, $F_{r_2} = 30,33$. Згідно з таблицею значень критерію Фішера при рівні значимості $\alpha = 0,05$ критичні значення дорівнюють: $F_{rkr_1} = F_{rkr_2} = F(0,05; 9; 12) = 4,6$. Це вказує на статистичну значимість коефіцієнтів детермінації R_i^2 ($F_{rkr_i} < F_{r_i}$).

Отримані дані свідчать про адекватність ЕСМ процесу одержання ІКС, статистичну значимість результатів та наявність сильного зв'язку між функціями відклику та вибраними чинниками керування процесом.

3.5 Кінетичні закономірності процесу одержання ІКС

Для встановлення основних кінетичних закономірностей перебігу реакцій одержання ІКС за присутності TiCl_4 досліджували вплив тривалості на вихід і температуру розм'якшення при значеннях температури 20, 40 і 60 °C (концентрація каталізатора – 3 % мас.). Одержані результати подано на рис. 3.14 і 3.15.

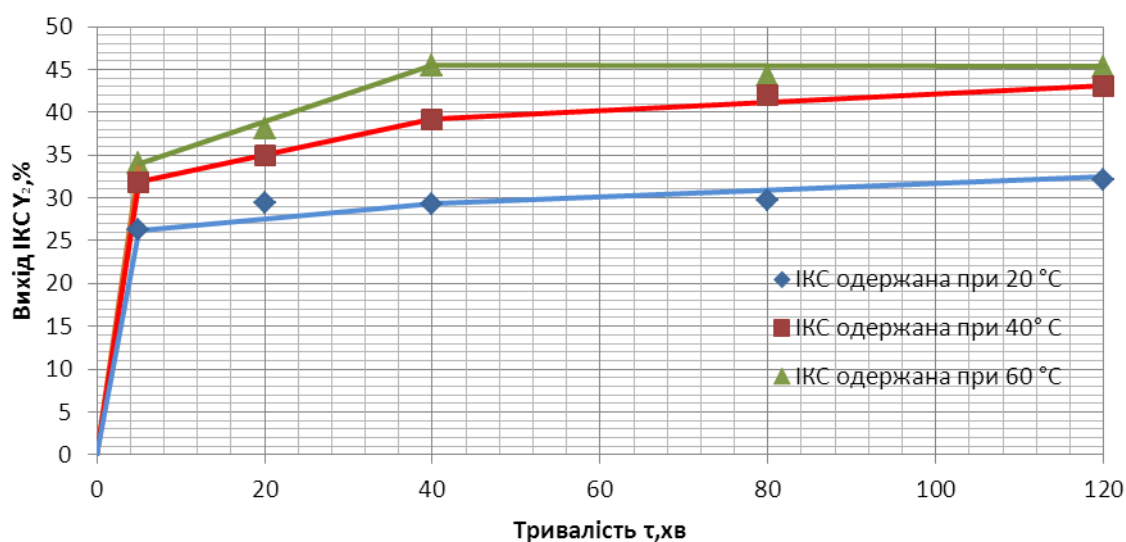


Рис. 3.14 Вплив тривалості на вихід ІКС

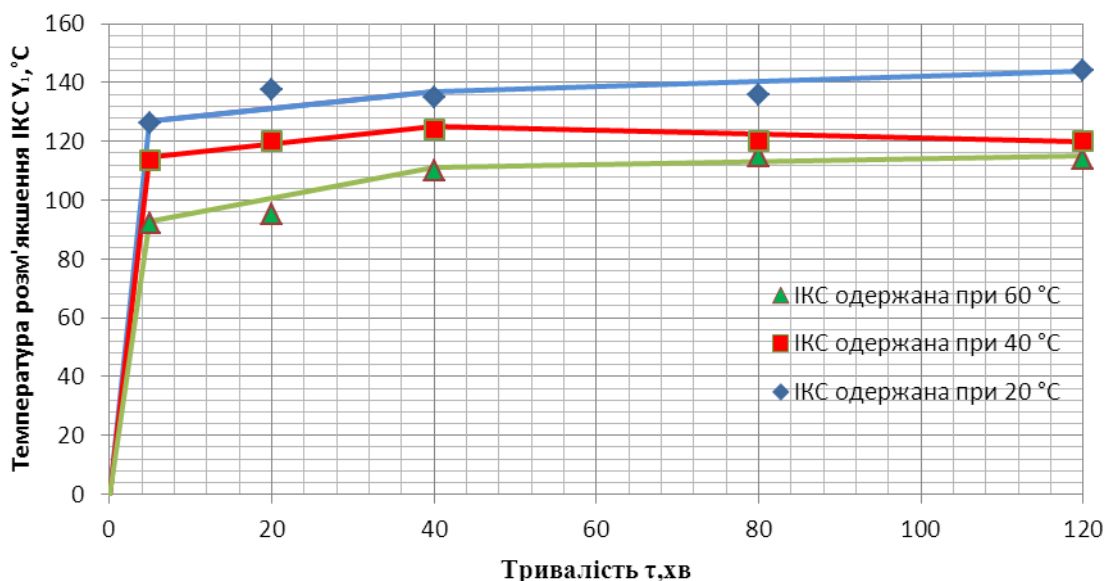


Рис. 3.15 Вплив тривалості на T_p ІКС

Дані рис. 3.14, 3.15 дають змогу стверджувати про те, що процес одержання ІКС відбувається у три стадії: початок коолігомеризації та утворення основної кількості смоли (до 5 хв.), продовження росту полімерного ланцюга (5-40 хв.) та завершення процесу (при тривалостях коолігомеризації понад 40 хв. реакції практично не відбуваються, оскільки вихід та температура розм'якшення ІКС залишаються майже незмінними).

Така стадійність часто спостерігається при вивченні кінетичних закономірностей коолігомеризації [136, 137]: на першій стадії відбуваються основні реакції перетворення мономерів в олігомери і швидкість реакції різко зростає; на другій ділянці має місце стаціонарний стан, де коолігомеризація відбувається практично при постійній швидкості; третя ділянка – затухання реакцій внаслідок зменшення кількості вихідного мономера. З іншого боку такий стадійний процес більш характерний для ініційованої коолігомеризації однотипного мономера, яка відбувається за радикально-ланцюговим механізмом.

Слід зауважити, що швидкість полімеризації індену, що відбувається за карб-катіонним механізмом, приблизно у 1,5-2 рази є більшою від стиролу, яка, своєю чергою, значно перевищує швидкість полімеризації кумарону [128]. Окрім того, при збільшенні ступеня полімеризації (зростанні T_p смоли)

збільшується її бромне число: для ІКС з T_r 120, 125, 133 бромні числа становлять 21,2; 25,0; 26,0, відповідно. Тобто при збільшенні тривалості реакції в утворенні смоли приймає або більша кількість сполук з двома подвійними зв'язками, або відбувається розгалуження ланцюга, як це показано на рис. 3.3. Тому в нашому випадку стадійність (див. рис. 3.14, 3.15), очевидно, пояснюється різними швидкостями полімеризації мономерів, які складають основу сировини.

Виходячи з того, що інден-кумаронову смолу з необхідною T_r (130-140 °C) можна отримати при тривалостях процесу близько 40 хв., обробку одержаних результатів здійснювали на основі залежностей другого етапу процесу (5-40 хв.).

Реакції полімеризації індивідуальних речовин та сумішей описуються рівняннями першого, другого та дробового порядків [138-141]. За показник, який характеризує швидкість реакції (ступінь перетворення сировини), приймаються конверсія [142], відношення початкової і текучої концентрації полімеру [136], епоксидне число [138], логарифм величини, оберненої до текучої концентрації вихідного мономеру [140]. Нами за міру швидкості реакції приймалася безрозмірна величина, що дорівнювала частці неперетворених сполук вихідної сировини і яку розраховували за формулою, наведеною у підрозд. 2.4.2.

Для встановлення порядку реакцій олігомеризації фр. 140-190 °C на основі даних, що подані на рис. 3.14, побудовано кінетичні залежності, відповідно, для першого (рис. 3.16) і другого порядків (рис.3.17).

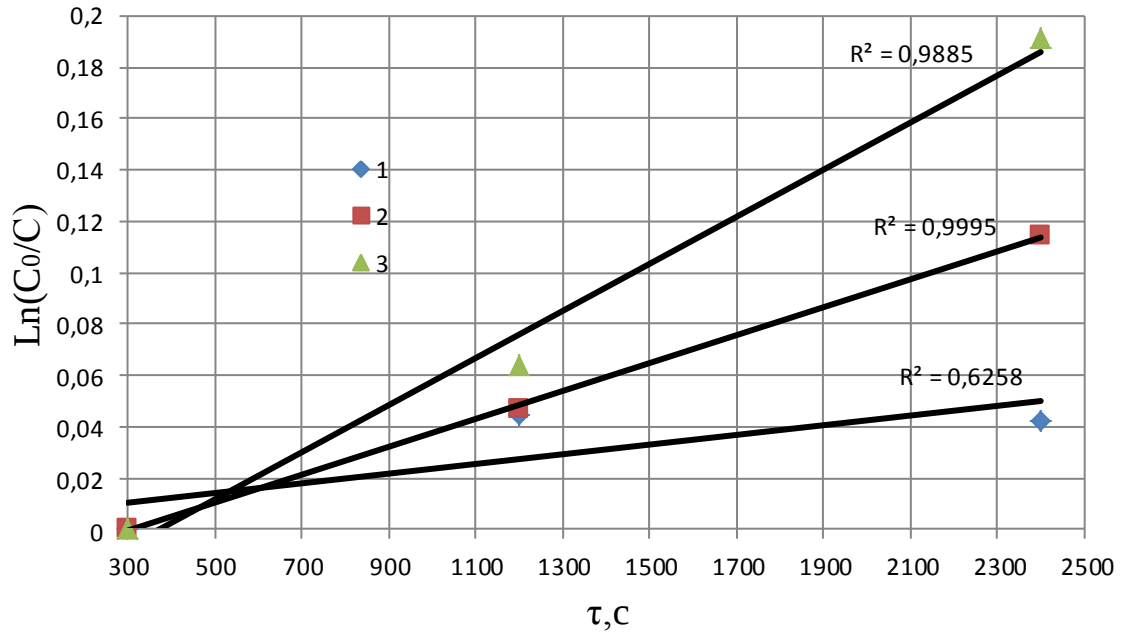


Рис. 3.16. Залежність частки неперетворених речовин (C) від тривалості (τ) у координатах $\ln(C_0/C) = f(\tau)$ для реакцій першого порядку (1 – 20 °C , 2 – 40 °C, 3 – 60 °C).

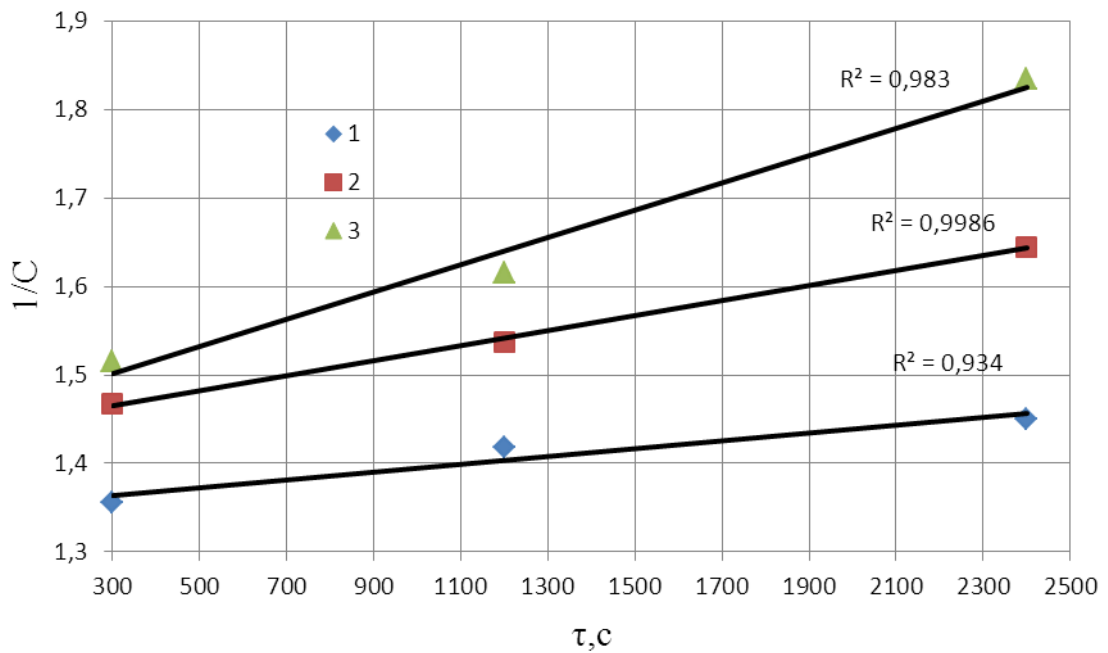


Рис. 3.17. Залежність частки неперетворених речовин (C) від тривалості (τ) у координатах $1/C = f(\tau)$ для реакцій другого порядку (1 – 20 °C , 2 – 40 °C, 3 – 60 °C).

Як видно з одержаних даних кінетичні залежності на рис. 3.17 мають більш прямолінійний характер (середній коефіцієнт детермінації прямих для реакцій другого порядку становить 0,9718, а середній коефіцієнт детермінації прямих для реакцій першого порядку – 0,8713), тому можна стверджувати, що більшість реакцій досліджуваного процесу олігомеризації відбуваються за другим порядком.

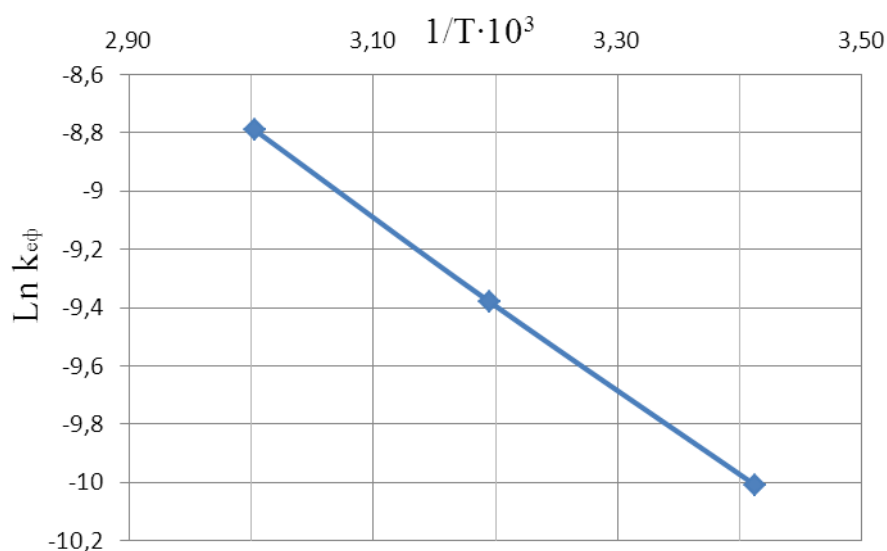
На основі даних рис. 3.17 за різних температур в часовому інтервалі 300 – 2400 с на основі рівняння 2.12 розраховували k_{ef} . Результати розрахунків наведені у табл. 3.9

Таблиця 3.9

Розрахунок кінетичних параметрів за рівнянням Арреніуса

Температурний інтервал, °C	20	40	60
$K_{\text{ef}}, \text{c}^{-1}$	$4,49 \cdot 10^{-5}$	$8,45 \cdot 10^{-5}$	$1,52 \cdot 10^{-4}$

Ефективну енергію активації визначали за допомогою графічного методу (див. рис. 3.18).

Рис. 3.18. Злажність $\ln k = f(1/T)$

Ефективна енергія активації згідно 2.13 становить:

$$E_{\text{ef}} = -8,314 \cdot (-2974,46) = 24730 \text{ Дж/моль.}$$

Встановлене таким чином значення ефективної енергії активації процесу коолігомеризації фр. 140-190 °С за присутності 3 % мас. TiCl_4 в інтервалах 20-60 °С та 5-40 хв. цілком корелюється із значеннями енергій активацій катіонної колігомеризації, які, як правило, не перевищують 85 кДж/моль [133].

У температурних інтервалах 20 – 60 °С для реакцій коолігомеризації фр.140-190 °С за присутності 3 % мас. TiCl_4 при відомих значеннях $E_{\text{еф}}$, $k_{0\text{еф}}$, C_0 і τ_0 рівняння (2.14) залежність виходу ІКС від температури та тривалості процесу набуде виразів:

$$Y_2^{20-60} = 100 - \frac{100}{1,44 + 1,15 \cdot (\tau - 300) \cdot e^{\frac{-2973}{T}}} \quad (3.3)$$

3.6. Визначення оптимальних умов одержання ІКС

На основі рівнянь регресії (3.1), (3.2) методом рівномірного пошуку значень функцій відклику (зразок програми див. дод. А) знаходили оптимальні умови процесу, які б забезпечували максимальні вихід ІКС при $T_p \geq 130$ °С. В знайдених таким чином оптимальних умовах процесу (температура – 37 °С, тривалість – 40 хв., концентрація каталізатора – 3,3 % мас.), було одержано ІКС. Характеристики цієї смоли та їх порівняння з прогнозованими на основі експериментально-статистичної (залежності (3.1) і (3.2)) та кінетичної (залежність 3.3) моделей подано у табл. 3.11.

Таблиця 3.10

Прогнозовані і експериментальні значення характеристик ІКС, одержаної в оптимальних умовах

Показник	Значення		
	Експериментальне	Прогнозоване згідно рівнянь (3.1), (3.2)	Прогнозоване згідно залежності (3.3)
Вихід смоли, Y_2 , % мас.	33,30	33,69	37,47
Температура розм'якшення, $^{\circ}\text{C}$	135	130	-
Молекулярна маса	820	-	-
Бромне число, г $\text{Br}_2/100$ г ІКС	27,5	-	-

Як свідчать дані табл. 3.10 прогнозований на основі ЕСМ вихід смоли є більш близькими до практичних результатів, аніж прогноз на основі кінетичної моделі. Окрім цього застосування ЕСМ дозволяє передбачати вихід і температуру розм'якшення ІКС залежно від зміни всіх трьох чинників процесу, враховуючи їх взаємовплив на систему.

ІКС з температурою розм'якшення 135°C , характеристики якої подано у табл. 3.10, використовуватиметься у подальших дослідженнях для одержання модифікованих бітумів та бітумних емульсій на їх основі (див. розд.4).

3.7 Висновки за розділом 3

На основі досліджень, описаних у розд. 3, першочергово, виходячи з потреби одержання дієвого і водночас дешевого і доступного модифікатора, визначено, що з поміж досліджуваних сполук найбільш ефективною слід вважати ІКС. Використання цього модифікатора приводить до покращення експлуатаційних властивостей нафтових бітумів – підвищуються адгезійні властивості, в тому числі за низьких температур, що забезпечує міцне зчеплення в'язучого до мінеральних матеріалів у дорожніх покриттях і гарантує їх довговічність. Для досягнення належних показників якості БМП

необхідно застосовувати ІКС з температурою розм'якшення не менше 130 – 140 °С в кількості 5 – 8 % мас. Приготування БМП на основі ІКС можливо здійснювати при, порівняно, невисоких температурах (близько 110°С), що дозволяє зменшити вплив підвищених температур на нафтовий бітум і тим самим запобігти швидкому старінню асфальтобетону у період його приготування і укладки.

Встановлено, що для одержання ІКС з заданими характеристиками необхідно використовувати вузьку, попередньо оброблену (з допомогою сульфатної кислоти) фракцію, з температурами википання 140 – 190 °С.

На основі досліджень розроблено адекватну експериментально-статистичну модель процесу одержання ІКС внаслідок коолігомеризації фр. 140 – 190 °С, що отримується при переробці летких продуктів коксування кам'яного вугілля. На базі ЕСМ встановлено, що температура 37 °С, тривалість 40 хв., концентрація каталізатора (TiCl_4) 3,3 % мас. забезпечують максимальний вихід ІКС з температурою розм'якшення 135 °С.

Ефективна енергія активації процесу коолігомеризації фр. 140 – 190 °С за присутності 3 % мас. TiCl_4 в інтервалі 20 - 60 °С та 5 - 40 хв., становить 24,73 кДж/моль.

Матеріали досліджень, описані у даному розділі, опубліковані у роботах [143-145] та доповідалися на конференціях [146-148].

РОЗДІЛ 4

ОДЕРЖАННЯ БІТУМІВ ТА БІТУМНИХ ЕМУЛЬСІЙ, МОДИФІКОВАНИХ ІНДЕН-КУМАРОНОВОЮ СМОЛОЮ

Для ефективного використання ІКС у якості модифікаторів бітумів та БЕ необхідно:

- одержати товарні БМП на основі ІКС;
- порівняти їх характеристики з бітумами, модифікованими промисловими модифікаторами;
- вибрати ефективний емульгатор і з використанням бітумів, модифікованих ІКС, приготувати БЕ, характеристики яких відповідають нормативним документам;
- порівняти експлуатаційні властивості модифікованих і немодифікованих БЕ.

4.1 Одержання бітумів, модифікованих ІКС

Дослідження, результати яких описано в розд. 3, свідчать про ефективність використання ІКС для модифікування нафтових бітумів.

З іншого боку при застосуванні модифікаторів (у т. ч. ІКС) поряд із зростанням T_p і адгезії погіршуються пластичні властивості бітумів (зменшується дуктильність та penetрація, див. табл. 4.1). У випадку одержання бітумів, що за трьома першими згаданими показниками відповідали вимогам [63], penetрація завжди була меншою від мінімально допустимого значення. Для вирішення такої проблеми у склад бітумів, як правило, поряд із модифікаторами вводять пластифікатори.

Тому з метою одержання БМП, які відповідають вимогам нормативних документів, вивчався вплив кількості модифікатора (ІКС) та різноманітних пластифікаторів на їх експлуатаційні властивості.

4.1.1. Вивчення впливу кількості ІКС на властивості БМП. Враховуючи, що з вихідного бітуму при модифікуванні, як правило, одержують марку БМП 60/90-52, саме з вимогами до цього товарного продукту і порівнювали основні характеристики отриманих зразків. Результати досліджень наведені в табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Вплив кількості ІКС на властивості БМП

Показник	Кількість ІКС, % мас.						Вимоги згідно [63]
	0	1	3	5	7	10	
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	47	47	48	49	52	58	≥52
Розтяжність, за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	75	75	71	68	36	21	≥25
Глибина проникнення голки (пенетрація) за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	62	52	48	41	38	26	61-90
Зчеплення зі склом, %	46	47	55	62	100	100	≥75

Як свідчать дані табл. 4.1 збільшення вмісту ІКС в БМП дозволяє суттєво підвищити температуру розм'якшення за КіК (з 47 до 58 °С) та значно покращити адгезійні властивості. Проте при цьому, як вже зазначалося вище, погіршується пластичність бітумів (зменшується глибина проникнення голки (пенетрація) за температури 25 °С та розтяжність за температури 25 °С).

З огляду на результати проведених досліджень (табл. 4.1), оптимальним можна вважати вміст ІКС на рівні 7 % мас. Саме така кількість ІКС забезпечує 100 % адгезію та необхідну температуру розм'якшення. Збільшення кількості

модифікатора не приводить до суттєвого покращення властивостей бітумів і сприятиме збільшенню вартості БМП та погіршенню їх властивостей.

Одержані БМП не відповідають вимогам стандарту до пенетрації, тому подальші дослідження присвячено вивченню закономірностей по застосуванню пластифікатора.

4.1.2. Вибір пластифікатора. Для вибору ефективного пластифікатора використовували ряд сполук з порівняно високим вмістом олив ароматично-нафтової основи а саме: гудрон західноукраїнських нафт, гудрон орховицької нафти, дистиляційний і залишковий екстракти селективного очищення, оливу трансмісійну SAE 140, характеристики яких подано у розд. 2. Кількість пластифікатора вибирали експериментальними шляхом. Результати вивчення впливу природи пластифікаторів на властивості одержаних БМП наведені в табл. 4.2.

Таблиця 4.2

Вплив природи пластифікатора на властивості БМП

Умови одержання БМП				Характеристики модифікованих бітумів			
Вміст бітуму, % мас.	Вміст ІКС, % мас.	Вміст пластифікатора, % мас.	Пластифікатор	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	Розтяжність за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	Пенетрація за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	Адгезія, %
85,0	7,0	8,0	Гудрон західноукраїнських нафт	52	26	60	93
85,0	7,0	8,0	Гудрон орховицької нафти	52	21	40	78
85,0	7,0	8,0	Дистиляційний екстракт селективного очищення	47	51	61	48
85,0	7,0	8,0	Залишковий екстракт селективного очищення	49	55	55	84
85,0	7,0	8,0	Олива трансмісійна SAE 140	46	41	65	51

Порівняння даних табл. 4.1 та 4.2 дає змогу стверджувати, що заміна частини бітуму на його суміш з ІКС та пластифікатором призводить:

- у більшості випадків до зменшення температури розм'якшення;
- погіршення адгезійних властивостей;
- зменшення розтяжності.

Проте при цьому досягаються значення penetрації БМП, які, за виключенням застосування гудрону орховицької нафти, відповідають або наближаються до вимог нормативних документів до марки БМП 60/90-52. Враховуючи, що основним призначенням пластифікаторів є збільшення penetрації, то у подальших дослідженнях пропонується використовувати гудрон західноукраїнських нафт (найменше зменшує адгезію) та залишковий екстракт селективного очищення (найбільше сприяє зростанню penetрації).

Для встановлення оптимальних складів суміші бітум-ІКС-пластифікатор на основі повнофакторних експериментів розробляли емпіричні лінійні математичні моделі, що описують залежність температури розм'якшення та penetрації від складу БМП.

4.1.3. БМП на основі ІКС та залишкового екстракту селективного очищення. Розроблення ЕСМ процесу одержання БМП, перевірку її адекватності та пошук оптимальних умов здійснювали згідно методик, поданих у пункті 2.4.1.

Аналізуючи експериментальні дані, було вибрано наступні інтервали зміни чинників процесу для розроблення ЕСМ: вміст ІКС – 7 – 13 % мас., вміст залишкового екстракту селективного очищення – 2 – 8 % мас..

При описі ЕСМ процесу одержання БМП використовували такі позначення функцій відклику та основних чинників керування процесом: Y_1 – температура розм'якшення БМП за КІК, °С; Y_2 – глибина проникнення голки (пенетрація) за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-4}$; X_1 – вміст ІКС, % мас.; X_2 – вміст залишкового екстракту селективного очищення, % мас..

Математичну залежність функцій відклику (характеристик БМП) від його складу

(вмісту модифікатора і пластифікатора) розробляли у вигляді лінійної функції:

$$Y_i = B_0 + B_1 X_1 + B_2 X_2 \quad (4.1)$$

Для встановлення математичної залежності функцій відклику від чинників керування процесом використовували повний двофакторний експеримент. На основі методики, поданої у [149], розраховували коефіцієнти у рівняннях регресії (4.2, 4.3). Вихідні результати експериментів, за якими створювалася математична модель, подано у таблиці 4.3.

$$Y_1 = 46,01 + 0,83X_1 - 0,42X_2 \quad (4.2)$$

$$Y_2 = 46,49 - 3,17X_1 + 4,58X_2 \quad (4.3)$$

На основі отриманих рівнянь, підставляючи у них значення X_1 й X_2 , для кожного дослідження знаходили очікувані значення функцій відклику ($Y_{ij}^{рег}$) та відносні похибки ЕСМ, які наведено у таблиці 4.3.

Таблиця 4.3

Експериментальні дані, розрахункові значення функцій відклику та відносні похибки

№	X_1 , % мас.	X_2 , % мас.	Y_1 , °C	$Y_1^{рег}$, °C	Y_2 , м·10 ⁻⁴	$Y_2^{рег}$, м·10 ⁻⁴	Відносні похибки	
							ε_1	ε_2
1	7	2	53	50,97	25	33,46	0,015	0,338
2	13	2	54	55,95	23	14,44	0,013	0,372
3	7	8	47	48,45	70	60,94	0,023	0,129
4	13	8	55	53,43	33	41,92	0,051	0,270
Середні відносні похибки апроксимації (ε)							0,033	0,277

Середні відносні похибки апроксимації становлять: $\varepsilon_1 = 0,033$ (3,3 %), $\varepsilon_2 = 0,277$ (27,7%). Згідно з [134] при $\varepsilon = 0-10$ % - точність прогнозу є висока, при $\varepsilon = 10-20$ % - добра, а при $\varepsilon = 20-50$ % - задовільна. Виходячи з цього, можна стверджувати, що побудовані моделі мають високу та задовільну відповідність експериментальним даним.

На основі рівнянь регресії (4.2), (4.3) методом рівномірного пошуку значень функцій відклику знаходили оптимальні співвідношення компонентів, які б забезпечували необхідне значення основних показників ефективності процесу (функцій відклику), а саме: температури розм'якшення БМП за $KiK \geq 52$ °C та глибини проникнення голки (пенетрації) за температури 25 °C ≥ 61 .

В знайдених таким чином оптимальних співвідношеннях компонентів (вміст ІКС – 12 % мас., вміст залишкового екстракту селективного очищення – 12 % мас.), було одержано БМП (БМП І). Для порівняння одержали БМП ІІ з використанням промислового модифікатора Kraton D 1192 (БМП ІІ: 91,5 % мас. бітуму; 1,5 мас. Kraton D 1192 та 7 % мас. пластифікатора – гудрон західноукраїнських нафт). Характеристики БМП подано у табл. 4.4.

Таблиця 4.4

Характеристики БМП

Назва показника	Норми для марки БМП 60/90-52	Фактичне значення	
		БМП І	БМП ІІ
1 Однорідність	однорідний	однорідний	однорідний
2 Глибина проникності голки (пенетрація) за температури 25 °C, 0,1 мм	61-90	65	61
3 Температура розм'якшеності за кільцем і кулею, °C	≥ 52	52	52
5 Розтяжність (дуктильність), см за температури 25 °C за температури 0 °C	≥ 25	28	36
	$\geq 5,0$	7	5
6 Еластичність за температури 25 °C, %	≥ 50	53	54
7 Температура крихкості, °C	≤ -15	≤ -16	≤ -15

Продовження таблиці 4.4

8 Температура спалахнення у відкритому тиглі, °C	≥ 230	237	236
9 Зміна властивостей після прогріття:			
9.1 Зміна температури розм'якшеності, °C	≤ 6	4	5
9.2 Залишкова penetрація за температури 25 °C	≥ 60	63	62
10 Зчеплюваність із поверхнею скла, %	≥ 75	87	90
11 Адгезія низькотемпературна, %	-	76	74
12 Розшарування при зберіганні:			
12.1 Різниця температур розм'якшеності, °C	≤ 8	7	8
12.2 Різниця penetрацій за температури 25 °C, 0,1 мм	≤ 30	20	25

Як зразок з використанням ІКС, так і зразок на основі промислового додатку, відповідають вимогам [63]. Слід зауважити, що значення показника зчеплення зі склом (адгезія) за низьких температур для БМП І є вищим, що є свідченням ефективності використання інден-кумаронової смоли в якості модифікатора нафтових бітумів.

4.1.4 БМП на основі ІКС та гудрону західноукраїнських нафт. Розроблення ЕСМ процесу одержання БМП, перевірку її адекватності та пошук оптимальних умов здійснювали згідно методик, поданих у пункті 2.4.1.

Аналізуючи експериментальні дані, було вибрано наступні інтервали зміни чинників процесу для розроблення ЕСМ: вміст ІКС – 7 – 13 % мас., вміст гудрону західноукраїнських нафт – 3 – 11 % мас..

При описі ЕСМ процесу одержання БМП використовували такі позначення функцій відклику та основних чинників керування процесом: Y_1 – температура розм'якшення БМП за КІК, °C; Y_2 – глибина проникнення голки (пенетрація) за

температури $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{м}\cdot 10^{-4}$; X_1 – вміст ІКС, % мас.; X_2 – вміст гудрону західноукраїнських нафт, % мас..

Для встановлення математичної залежності функцій відклику від чинників керування процесом використовували повний двофакторний експеримент. На основі методики поданої у [149] розраховували коефіцієнти у рівняннях регресії (4.4, 4.5). Вихідні результати експериментів, за якими створювалася математична модель, подано у таблиці 4.5.

$$Y_1 = 48,09 + 0,75 \cdot X_1 - 0,13 \cdot X_2 \quad (4.4)$$

$$Y_2 = 70,12 - 3,02 \cdot X_1 + 1,38 \cdot X_2 \quad (4.5)$$

На основі отриманих рівнянь, підставляючи у них значення X_1 і X_2 , для кожного дослідження знаходили очікувані значення функцій відклику ($Y_{ij}^{\text{рег}}$) та відносні похибки ЕСМ, які наведено у таблиці 4.5.

Таблиця 4.5

Експериментальні дані, розрахункові значення функцій відклику та відносні похибки

№	X_1 , % мас.	X_2 , % мас.	Y_1 , $^{\circ}\text{C}$	$Y_1^{\text{рег}}$, $^{\circ}\text{C}$	Y_2 , $\text{м}\cdot 10^{-4}$	$Y_2^{\text{рег}}$, $\text{м}\cdot 10^{-4}$	Відносні похибки	
							ε_1	ε_2
1	7	3	50	52,95	43	53,26	0,0590	0,2386
2	13	3	54	57,45	35	35,26	0,0639	0,0074
3	7	11	49	51,91	65	64,30	0,0594	0,0108
4	13	11	53	56,41	35	46,30	0,0643	0,3229
Середні відносні похибки апроксимації (ε)							0,0617	0,1449

Середні відносні похибки апроксимації становлять: $\varepsilon_1 = 0,0617$ (6,17 %), $\varepsilon_2 = 0,1449$ (14,49 %). Отже, побудовані моделі мають високу і добру відповідність експериментальним даним.

На основі рівнянь регресії (4.4), (4.5) методом рівномірного пошуку значень функцій відклику знаходили оптимальні співвідношення компонентів, які б забезпечували значення основних показників ефективності процесу

(функцій відклику), а саме: температури розм'якшення БМП за $KiK \geq 52$ °C та глибини проникнення голки (пенетрації) за температури 25 °C ≥ 61 .

В знайдених таким чином оптимальних співвідношення компонентів (вміст ІКС – 7 % мас., вміст гудрону західноукраїнських нафт – 8 % мас.), було одержано БМП III. Для порівняння використовували БМП II. Характеристики БМП подано у табл. 4.6.

Таблиця 4.6

Характеристики БМП

Назва показника	Норми для марки БМП 60/90-52	Фактичне значення	
		БМП III	БМП II
1 Однорідність	однорідний	однорідний	однорідний
2 Глибина проникності голки (пенетрація) за температури 25 °C, 0,1 мм	61-90	62	61
3 Температура розм'якшеності за кільцем і кулею, °C	≥ 52	52	52
5 Розтяжність (дуктильність), см за температури 25 °C	≥ 25	26	36
за температури 0 °C	$\geq 5,0$	6	5
6 Еластичність за температури 25 °C, %	≥ 50	52	54
7 Температура крихкості, °C	≤ -15	≤ -16	≤ -15
8 Температура спалахнення у відкритому тиглі, °C	≥ 230	236	236
9 Зміна властивостей після прогріття:			
9.1 Зміна температури розм'якшеності, °C	≤ 6	5	5
9.2 Залишкова пенетрація за температури 25 °C	≥ 60	61	62

Продовження таблиці 4.6

10 Зчеплюваність із поверхнею скла, %	≥ 75	93	90
11 Адгезія низькотемпературна, %	-	82	74
12 Розшарування при зберіганні:			
12.1 Різниця температур розм'якшеності, °C	≤ 8	8	8
12.2 Різниця penetрацій за температури 25 °C, 0,1 мм	≤ 30	22	25

Таблиця 4.7

Структурно-груповий аналіз модифікованих бітумів

Компонент	Вихідний бітум	БМП II	БМП III
Карбени, карбоїди і механічні домішки	0,6	0,5	0,4
Асфальтени	25,3	23,4	22,0
Смоли	24,2	33,1	35,8
Оливи	49,9	43,0	41,8
Структура	гель	Золь-гель	Золь-гель
A/O+C	0,34	0,28	0,30
A/A+C	0,51	0,37	0,41

Як видно з табл. 4.6 БМП III та БМП II, відповідають вимогам [63] для марки БМП 60/92-52. Проте значення показника зчеплення зі склом (адгезія), в тому числі за низьких температур, для БМП III є вищим, що є підтвердженням ефективності використання інден-кумаронової смоли в якості модифікатора нафтових бітумів. Крім того застосування ІКС при модифікуванні нафтових бітумів дозволяє значно зменшити витрати на одержання БМП, що буде розглянуто у розд. 5.

Як свідчать дані табл. 4.7 при модифікуванні бітумів змінюється структура в'язучого. Порівнюючи структуру вихідного бітуму (див. табл. 4.7) із структурою модифікованого, можна стверджувати, що після модифікування бітуми із структури гель переходять у структуру золь-гель, що пояснює покращення реологічних та пластичних властивостей (структура типу золь-гель вважається оптимальною для в'язучих матеріалів, які застосовуються у дорожньому будівництві).

Для вихідного бітуму, БМП II та БМП III проводили диференціально-термічний аналіз, результати якого наведено на рис. 4.1 та 4.2.

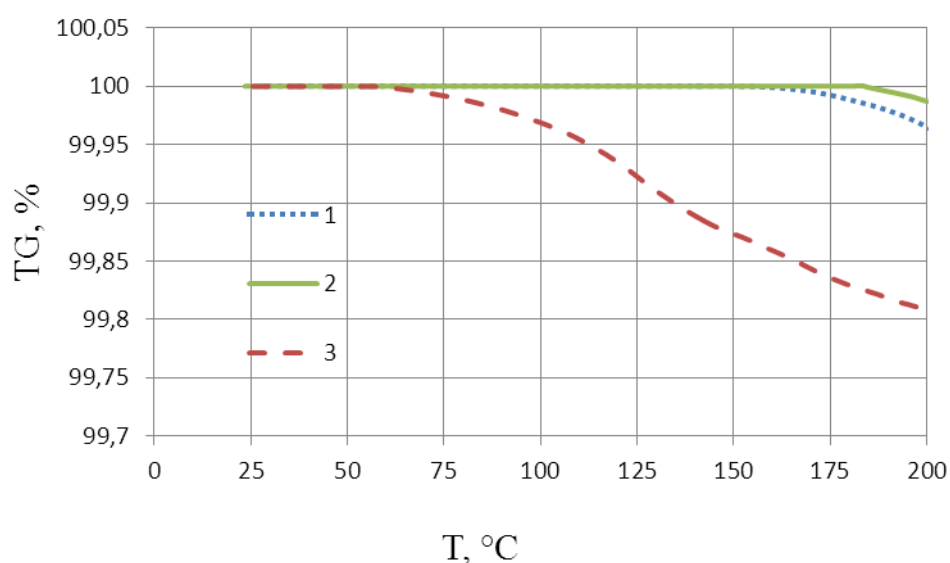


Рис. 4.1 Залежність втрати маси від температури
(1 – вихідний бітум, 2 – БМП II, 3 – БМП III)

Як свідчать наведені дані (рис. 4.1) найменшу втрату маси проявляє БМП II, тому вказане в'язуче можливо використовувати при підвищених температурах. Використання БМП III при підвищених температурах є небажаним (понад 100-150 °C), оскільки вже за цих температур починається незначне збільшення втрати маси (близько 0,2 %). Наведені дані свідчать про те, що бітуми, модифіковані інден-кумароновою смолою, рекомендовано використовувати в технологіях, що передбачають використання порівняно невисоких температур, наприклад, емульсійних (бітуми, які застосовуються для

одержання бітумних емульсій, розірівають до температур, що не перевищують 140 °C).

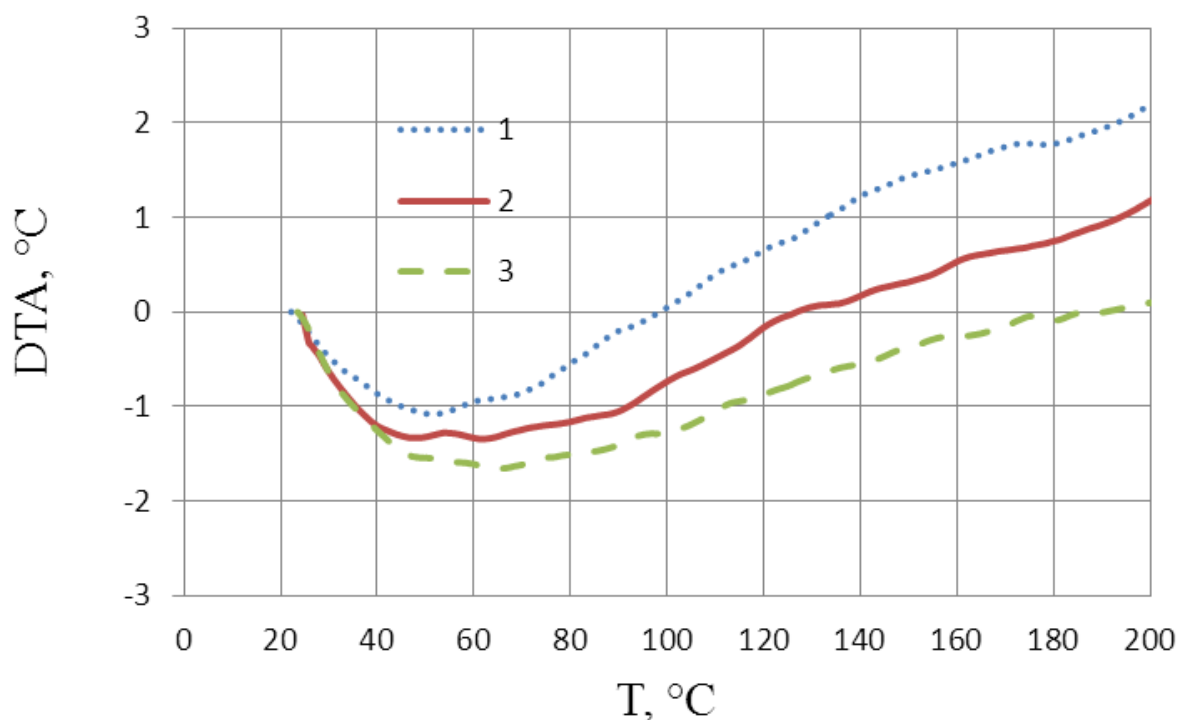


Рис. 4.2 Диференціально-термічний аналіз у потоці повітря
(1 – вихідний бітум, 2 – БМП II, 3 – БМП III)

Диференціально-термічний аналіз вихідного і модифікованих бітумів показує, що в проміжку 20-100 °C найбільший за модулем ендоефект проявляє БМП III, що є свідченням його більшої теплостійкості порівняно з БМП II та вихідним бітумом.

Враховуючи найвищі адгезійні властивості та теплостійкість БМП III (порівняно з БМП I і II), саме цей зразок використовувався при одержанні модифікованих бітумних емульсій. Для досягнення мети необхідно було вибрати ефективний емульгатор. Окрім того, загальновідомо [42-48], що властивості БЕ суттєво залежать від способу їх приготування. Власне цим дослідженням і присвячено підрозд. 4.2.

4.2 Одержання БЕ, модифікованих ІКС

4.2.1 Вибір емульгатора. Для вибору емульгатора готували БЕ найменш ефективним методом (з використанням пропелерної мішалки). В якості емульгаторів застосовували речовини, характеристики яких подано у підрозд. 2.1. Вміст в'язучого (бітуму) в емульсії становив 45-50 % мас. Методика одержання БЕ та схема установки описані у підрозд. 2.2.4. Результати досліджень наведено у табл. 4.8.

Таблиця 4.8

Характеристики БЕ

Емульгатор	Масова частка емульгатора в емульсії, % мас.	Однорідність (залишок на ситі № 014), %	Стійкість при зберіганні: залишок на ситі № 014, % ,через 7 діб	Стійкість при зберіганні: залишок на ситі № 014, % ,через 30 діб	Умовна в'язкість, с, за температури 25 °С на апараті з діаметром витоку 4 мм
Лаурокс – 9	0,3	0,4	0,87	ЕМУЛЬСІЇ РОЗШАРОВУЮТЬСЯ	29
	1,0	0,4	0,78		25
	3,0	0,3	0,71		21
Барвотекс – 5	0,3	0,5	0,72		21
	1,0	0,5	0,63		17
	3,0	0,4	0,50		15
Барвотекс – 30	0,3	0,4	0,70		22
	1,0	0,4	0,58		18
	3,0	0,3	0,41		14
2К	0,3	0,4	0,65		25
	1,0	0,3	0,52		19
	3,0	0,2	0,30		15

Продовження таблиці 4.8

Катіонний жир	0,3	1,44	1,50	ЕМУЛЬСІЇ РОЗШАРОВУЮТЬСЯ	25
	1,0	0,32	0,71		20
	3,0	0,21	0,30		17
Ріпокс – 3	0,3	0,6	1,20		21
	1,0	0,3	0,72		17
	3,0	0,2	0,25		13
Redikote E – 11	0,3	0,4	0,94		20
	1,0	0,4	0,62		15
	3,0	0,21	0,24		14
Норма згідно [38]	–	$\leq 0,25$	$\leq 0,3$	$\leq 0,4$	$\leq 5-25$

На основі поданих в табл. 4.8 експериментальних даних можна стверджувати, що, у більшості випадків, використання ПАР, які випускаються на ЗАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва», у кількості понад 1 % мас. дає змогу одержувати бітумні дорожні емульсії, що за певними показниками якості відповідають вимогам [38]. Найменшу активність серед досліджуваних ПАР виявив продукт оксиетилювання кислот (Лаурокс – 9), Барвотекс – 5 та Барвотекс – 30. При чому при їх використанні навіть за кількості емульгатора 3,0 % мас. однорідність (залишок на ситі № 014), стійкість при зберіганні (залишок на ситі № 014, % ,через 7 діб) та в'язкість БЕ перевищують допустимі норми.

Найбільш ефективними емульгаторами виявилися ПАР 2К, катіонний жир, Ріпокс – 3 та Redikote E – 11, оскільки при застосуванні їх у кількості 3,0 % мас. вдається отримати емульсії, які за однорідністю (залишок на ситі № 014), стійкістю при зберіганні (залишок на ситі № 014, % ,через 7 діб) та умовною в'язкістю відповідають вимогам існуючих нормативних документів.

Не зважаючи на те, що емульсії готувалися з мінімально допустимим вмістом вяжучого (45-50 % мас.), одержані результати дозволяють

стверджувати, що на установці з використанням пропелерної мішалки не можливо одержати товарні БЕ, оскільки вони не відповідають нормам до стійкості при зберіганні через 30 діб, тобто розшаровуються.

4.2.2 Одержання товарних БЕ, модифікованих ІКС. Загальновідомо, що на фізико-технічні показники БЕ впливають не тільки співвідношення компонентів, а і дисперсність емульсії, яка залежить від технології приготування. Аналіз літератури показує, що найбільш ефективним пристроєм емульгування нафтових бітумів є колоїдний млин [48,49]. При застосуванні колоїдних млинів емульгатор виконує також функції мастильного матеріалу для обертових деталей цього пристрою. При застосуванні ПАР ЗАТ ЗТОС «Барва» відбувалося налипання бітуму на обертові частини колоїдного млина (ПАР не змащували деталі пристрою). Тому для приготування БЕ використовували промисловий емульгатор «Redicote E11» шведської фірми «Akzo Nobel». Рецептuru та склад БЕ приймали на основі рекомендацій офіційного дистриб'ютора «Akzo Nobel» в Україні ТзОВ «Пролог ТД».

Схема періодичної установки з використанням колоїдного млина а також методика одержання БЕ наведена у підрозд. 2.2.5.

Окиснені вихідний та модифікований бітуми використовували для одержання бітумних емульсій:

- БЕ I – на основі бітуму II марки БНД 60/90;
- БЕ II – на основі модифікованого бітуму БМП III;

Склади бітумних емульсій наведені в табл. 4.9, а їх фізико-технічні показники – у табл. 4.10.

Таблиця 4.9

Склади бітумних емульсій

Компоненти емульсії	Вміст компонентів у емульсії, % мас.	
	БЕ I	БЕ II
Бітум	62	62
Емульгатор Redicote E-11	1,1	1,1

Продовження таблиці 4.9

Соляна кислота	до рівня pH 2,5 у водній фазі	до рівня pH 2,5 у водній фазі
Вода	до 100	до 100

Таблиця 4.10

Фізико-технічні показники бітумних емульсій

Назва показника	Вимоги згідно [38] до ЕКП-60	Фактичне значення	Вимоги згідно [38] до ЕКПМ-60	Фактичне значення
		БЕ I		БЕ II
1. Зовнішній вигляд	Однорідна рідина	Відповідає	Однорідна рідина	Відповідає
2. Показник концентрації водневих іонів, pH	1,5-6,5	3,1	1,5-6,5	2,6
3. Однорідність (залишок на ситі № 014), %, не більше	0,25	0,06	0,3	0,09
4. Вміст залишкового в'язучого, %	58-62	61	58-62	61
5. Умовна в'язкість, за температури 20 °С на апараті з діаметром отвору 4 мм, с	5-25	10	5-25	9
6. Стійкість при зберіганні: залишок на ситі № 014, % , не більше:				
- після 7 діб	0,3	0,12	0,4	0,13
- після 30 діб	0,4	0,21	0,5	0,23
7. Зчеплювання залишкового в'язучого з поверхнею щебеню, балів, не менше	5,0	5,0	5,0	5,0

8. Змішуваність із сумішами зернових складів	пористого	Так	Так	Так
	щільного	Так	Так	Так

Базуючись на даних табл. 4.10, можна стверджувати, що виготовлені бітумні емульсії як на основі бітуму, так і на основі модифікованого бітуму, відповідають чинним нормативним документам, зокрема, БЕ I відносяться до марки ЕКП-60 (катіонна повільнорозпадна емульсія), а БЕ II до ЕКПМ-60 (катіонна модифікована повільнорозпадна емульсія).

4.3 Застосування БЕ

Як свідчать літературні дані, найбільш перспективним і, одночасно, проблемним є одержання з БЕ литих емульсійно-мінеральних сумішей (ЛЕМС), тому обидві отримані бітумні емульсії використовувались для приготування цих сумішей. Оптимальні склади ЛЕМС за критерієм розпаду наведені в табл. 4.11.

Таблиця 4.11

Оптимальні склади ЛЕМС за критерієм розпаду¹

ЛЕМС	Вміст складників, г					Час розпаду,с
	Гранітний відсів	Портландцемент	Вода	Регулююча добавка	Бітумна емульсія	
БЕ I						
I	100	1,25	10	2,00	14	206
БЕ II						
II	100	1,25	10	2,25	14	180

¹Дослідження здійснювалися за участі аспіранта кафедри автомобільні шляхи НУ «ЛП» Сідуна Ю. В.

На основі одержаних ЛЕМС формували зразки моделей ТП відповідно до методики, поданої у розд. 2, визначали їх характеристики швидкості набору когезійної міцності через певні періоди часу (див. табл. 4.12).

Таблиця 4.12

Характеристики швидкості набору когезійної міцності зразків ЛЕМС¹

ЛЕМС	Час випробування, год. (хв.)	Характер руйнування	M_0 , кгс·см	τ , МПа	Клас суміші
I	0,5 (30)	Normal (N)	12	0,252	Швидко схоплювальна, повільно самоущільнена
	1,0 (60)	Normal (N)	12	0,252	
	3,0 (180)	Normal (N)	13	0,273	
	4,5 (270)	Normal Spin (NS)	20	0,42	
	6,0 (360)	Spin (S)	23	0,483	
	7,0 (420)	Solid Spin (SS)	26	0,546	
II	0,5 (30)	Normal (N)	12	0,252	Швидко схоплювальна, швидко самоущільнена
	1,0 (60)	Normal Spin (NS)	21	0,441	
	2,0 (120)	Spin (S)	23	0,483	
	3,0 (180)	Solid Spin (SS)	26	0,546	

¹Дослідження здійснювалися за участі аспіранта кафедри автомобільні шляхи НУ «ЛП» Сідуна Ю. В.

Результати досліджень (див. табл. 4.12, рис. 4.3) показали, що швидкість набору когезійної міцності ЛЕМС на основі окисненого БНД 60/90 (ЛЕМС I) є незадовільною. Модифікація окиснених бітумів інден-кумароновою смолою покращує не тільки їх адгезійні властивості, але й швидкість набору когезійної міцності виробів на їх основі: ЛЕМС II, виготовлена з використанням БМП 60/90-52, продемонструвала достатньо швидкі темпи формування структури ТП. Рух транспортних засобів з обмеженням швидкості до 40 км/год можливий по цьому покриттю за 1 годину, без обмежень – за 3 год.

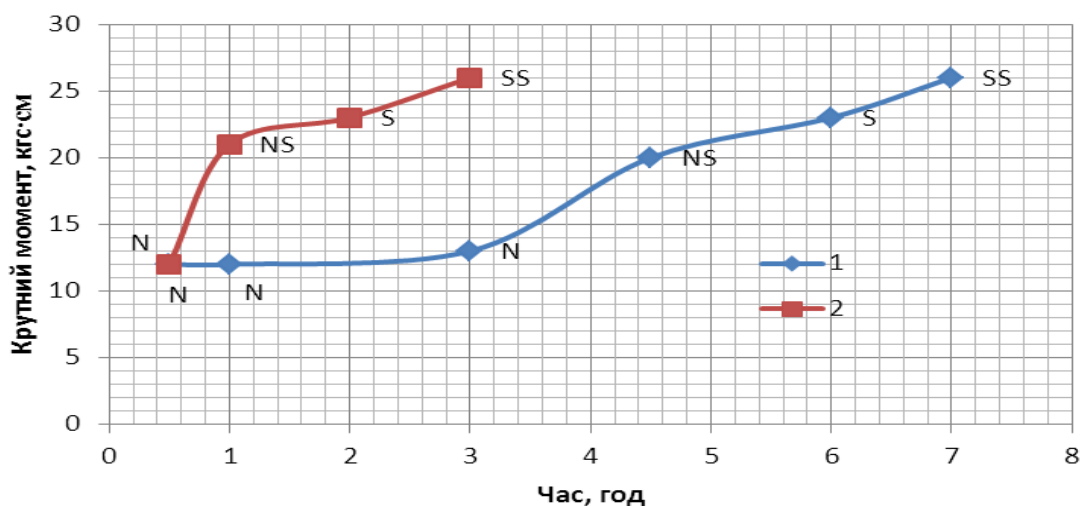


Рис. 4.3 Швидкість набуття когезійної міцності ТП із ЛЕМС I - II¹

¹Дослідження здійснювалися за участі аспіранта кафедри автомобільні шляхи НУ «ЛП» Сідуна Ю. В.

4.4 Висновки до розділу 4

Одержано товарні БМП на основі ІКС, що повністю відповідають вимогам нормативних документів. Ці модифіковані бітуми за основними експлуатаційними характеристиками не тільки не поступаються БМП, отриманими з використанням промислового модифікатора Kraton D 1192, а й володіють більшим зчепленням до поверхні мінеральних матеріалів, що є запорукою довговічності дорожнього покриття.

Вибрано промисловий емульгатор «Redicote E 11», використання якого дозволяє одержати товарні емульсії марки ЕКП-60 на основі «чистого» бітуму та марки ЕКПМ-60 на основі бітуму, модифікованого ІКС, які відповідають вимогам нормативного документу [38]. Проте, тільки модифіковані інденкумароною смолою бітуми можуть застосовуватися для одержання тонкошарових дорожніх покриттів.

Матеріали досліджень, описані у даному розділі, опубліковані у роботах [145, 150-152] та доповідалися на конференціях [153-156].

РОЗДІЛ 5

ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ МОДИФІКОВАНИХ БІТУМІВ ТА БІТУМНИХ ЕМУЛЬСІЙ

5.1 Матеріальні баланси

На основі результатів проведених досліджень (розд. 3 і 4) та даних літератури, розраховано матеріальні баланси процесів виробництва ІКС, модифікованих бітумів та бітумних емульсій. Виходячи з того, що продуктивність промислових установок одержання БЕ складає 6 – 20 т/год і вони працюють 120-240 діб у році, для розрахунків прийнято продуктивність установки виробництва бітумних емульсій близько 50 тис. т/рік. Для забезпечення такої установки модифікатором необхідно переробляти 8,2 тис. т/рік вихідної сировини (широкої інден-кумаронової фракції).

Розрахунки матеріальних балансів процесів одержання ІКФ 140-190 °С, смоли, БМП і БЕ за вибраної продуктивності наведено в табл. 5.1 – 5.4.

Таблиця 5.1

Матеріальний баланс ректифікації ІКФ

Стаття	Кількість	
	% мас.	тис. тонн/рік
Поступило:		
Широка ІКФ	100,0	8,20
Отримано:		
Фр. 125 - 140 °С	17,7	1,45
Фр. 140 - 190 °С	73,2	6,00
Фр. 190 - 215 °С	8,2	0,67
Втрати	0,9	0,08
Всього:	100,0	8,20

Таблиця 5.2

Матеріальний баланс одержання ІКС

Стаття	Кількість,	
	% мас.	тис. т/рік
Стадія оброблення сульфатною кислотою		
Поступило:		
Фр. 140-190 °С	98,0	6,00
Сульфатна кислота	2,0	0,12
Всього:	100,0	6,12
Одержано:		
Очищена ІКФ	95,4	5,84
Відпрацьована сульфатна кислота, втрати	4,6	0,28
Всього:	100,0	6,12
Стадія одержання ІКС		
Поступило:		
Очищена фр. 140-190 °С	96,7	5,84
TiCl ₄	3,3	0,20
Всього:	100,0	6,04
Одержано:		
ІКС	33,3	2,01
Відгон	62,8	3,79
Промивка і втрати	3,9	0,24
Всього:	100,0	6,04

Таблиця 5.3

Матеріальний баланс модифікування нафтового бітуму

Стаття	Кількість,	
	% мас.	тис. т/рік
Поступило:		
Бітум	85,0	27,77
ІКС	7,0	1,94
Гудрон	8,0	2,23
Всього:	100,0	31,94
Отримано:		
Бітум модифікований	99,6	31,83
Втрати	0,4	0,11
Всього:	100,0	31,94

Таблиця 5.4

Матеріальний баланс одержання БЕ

Стаття	Кількість,	
	% мас.	тис. т/рік
Поступило:		
Бітум	62,0	31,81
Емульгатор	1,1	0,56
HCl	0,8	0,41
Вода	36,10	18,52
Всього:	100,0	51,31
Отримано:		
БЕ	99,6	51,10
Втрати	0,4	0,21
Всього:	100,0	51,31

5.2 Технологія одержання ІКС, модифікованих бітумів і БЕ

5.2.1 Одержання ІКС. Як свідчать результати досліджень, які описані у розд. 3, для одержання ІКС належної якості (з високою температурою розм'якшення за максимально можливого виходу) необхідно використовувати вузьку ІКФ. Тому першою стадією виробництва цього коолігомеру є атмосферна перегонка. В результаті ректифікації одержується три фракції: 125-140 °С, 140-190 °С та 190-215 °С. Фракцію 125-140 °С можливо використовувати для одержання розчинників або індивідуальних ароматичних речовин. Залишок, який википає вище 190 °С (сольвент нафти) може використовуватись для виділення нафталіну або для одержання технічних олив.

Наступною стадією одержання ІКС є промивання сировини сульфатною кислотою, що дозволяє видалити піридинові основи (зменшується витрата каталізатора, покращується колір одержаної смоли, збільшується її вихід).

Як видно з проведених досліджень (див. розд. 3), для синтезу ІКС в якості каталізатора найдоцільніше використовувати тетрахлорид титану, оскільки це дозволяє одержати кінцевий продукт високої якості.

Наступною стадією виробництва є очищення колігомеризату, що здійснюється промивання водою.

Дистиляцію коолігомеризату доцільно здійснювати під вакуумом, оскільки це дозволяє запобігти термічній деструкції кополімеру. Блок схема одержання ІКС наведена на рис. 5.1.

Технологічна схема одержання ІКС за присутності кислот Люїса є відомою установкою і достатньо детально описана у [128].

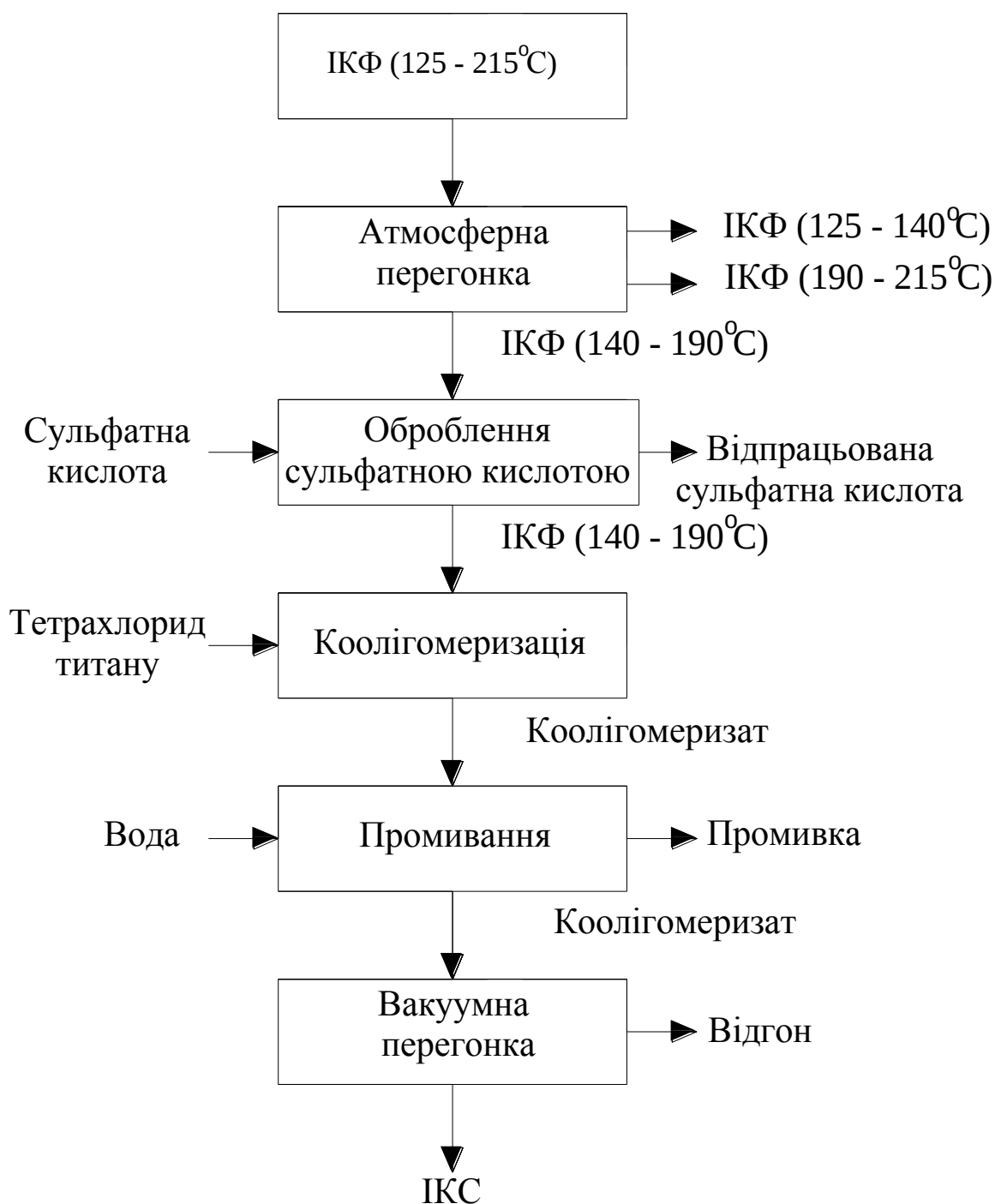


Рис. 5.1 Блок-схема одержання ІКС

5.2.2. Одержання модифікованих бітумів. Виробництво бітумів здійснюється різними способами: глибоким відгоном дистилятних нафтових фракцій, окисненням сировини за допомогою повітря, кисню, сірки і т.п., деасфальтизацією гудронів чи мазутів, змішуванням різних бітумів, отриманих з різної сировини чи різними способами.

Спосіб виробництва бітумів залежить від якості сировини, вимог до отриманого продукту, наявних засобів і матеріалів і т.п. Але, якщо у випадку виробництва бітумів вакуумною перегонкою і деасфальтизацією до сировини висуваються спеціальні вимоги (високий вміст асфальто-смолистих сполук), то шляхом окиснення більшості гудронів у спеціально обраних умовах можливо одержати практично будь-які дорожні і будівельні бітуми.

Окиснення сировини здійснюється в найбільш прогресивних апаратах колонного типу, переваги яких полягають в можливості організації безупинного процесу, збільшенні стовпа рідини, через який проходить окисник.

Недоліком цих апаратів є високий вміст кисню у газах окиснення та закоксування верху колони. Цьому можна запобігти, якщо окремо розмістити зони сепарації та реакції колони, а в першу з них (зону сепарації) для охолодження подавати сировину.

Виходячи з вищевикладеного, пропонується здійснювати процес виробництва бітумів в апараті колонного типу з окремо розміщеними зонами реакції та сепарації шляхом окиснення гудрону повітрям з наступним модифікуванням.

На установці передбачається випускати модифіковані дорожні бітуми марки БНД 60/90-52. Побічним продуктом виробництва є так званий “чорний соляр”, який можна використовувати як компонент котельних палив або сировину установки каталітичного крекінгу.

Принципова схема виробництва БМП подана на рис. 5.2.

Сировина для виробництва бітуму (гудрон) з ємності Є-1 насосом Н-1 прокачується через трубчасту піч, де нагрівається до необхідної температури, і направляється в окисну колону К-1.

Процес одержання бітуму здійснюється в окиснювальній колоні безперервним окисненням сировини киснем повітря, що подається вниз колони через маточник компресором ЦК-1.

Для посилення інтенсифікації контакту між сировиною і повітрям, окиснювальна колона комплектується двома рядами ковпачкових тарілок, що дозволяє збільшити її інтенсивність у порівнянні з порожньою у 2 рази.

Сировина подається в колону двома потоками: у секцію сепарації через пристрій, що розподіляє, і в секцію окиснення. У секції сепарації сировина перемішується з газорідиною сумішшю, що надходить із секції окиснення. Окиснення сировини ведеться при температурі 270 °С.

Окиснений продукт із секції окиснення надходить у секцію диспергування.

Бітум знизу колони К-1 забирається насосом Н-2, і подається в теплообмінник Т-1, де гарячий бітум нагріває теплоносій, що проходить у міжтрубному просторі теплообмінника. Частина охолодженого продукту направляється в якості рециркуляту для поліпшення якості бітуму, підтримки заданого температурного режиму і для зниження закоксування маточника. Надалі бітум поступає на модифікування у змішувач 1, де при температурі 110 °С відбувається модифікування його за допомогою ІКС, яка поступає з ємності Є-3, в змішувач з Є-1 також подається гудрон в якості пластифікатора. Для охолодження модифікованого бітуму до потрібної кінцевої температури (100 - 80 °С) його направляють в апарат повітряного охолодження АПО-1. Балансові залишки готової продукції направляються в ємність Е-2. З Е-2 проходить розвантаження модифікованого бітуму до споживача.

Гази окиснення, пари відгону і реакційна вода зверху колони окиснення К-1, з температурою 80 °С після охолодження в АПО-2 і Т-2 направляють у сепаратор С-1, де проходить відділення сконденсованої частини відгону і його відкачування знизу С-1 насосом Н-3.

Знизу сепаратора С-1 виводиться також і вода, що надходить у каналізацію. Несконденсовані пари відгону, гази окиснення і пари надходять у піч догоряння газів окиснення П-2. У піч П-2 подається повітря з атмосфери. Димові гази на виході з печі П-2 мають температуру 800 - 950 °С, тепло яких можна використовувати для одержання водяної пари в котлі – утилізаторі.

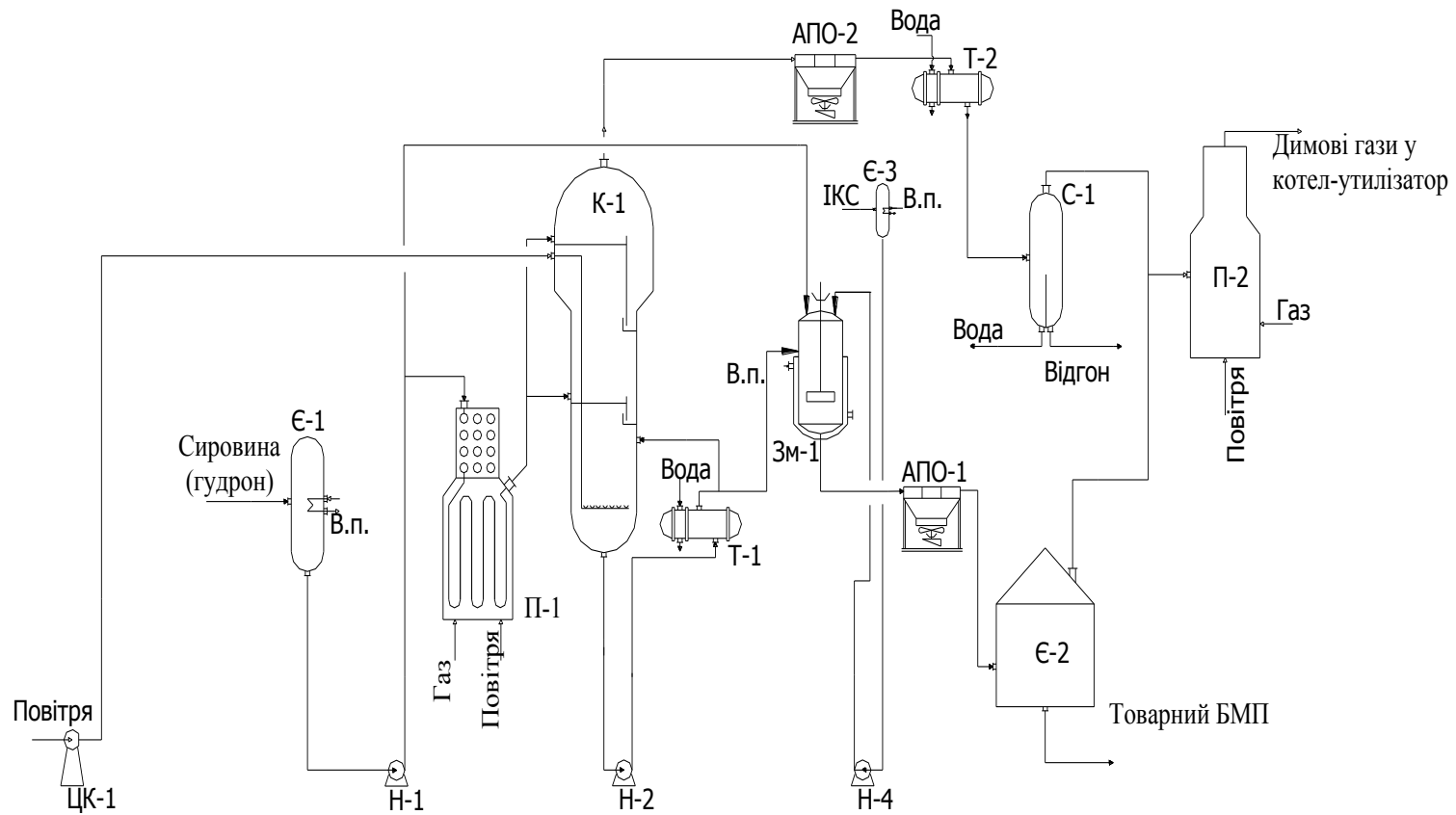


Рис. 5.2 Принципова технологічна схема установки одержання модифікованих бітумів

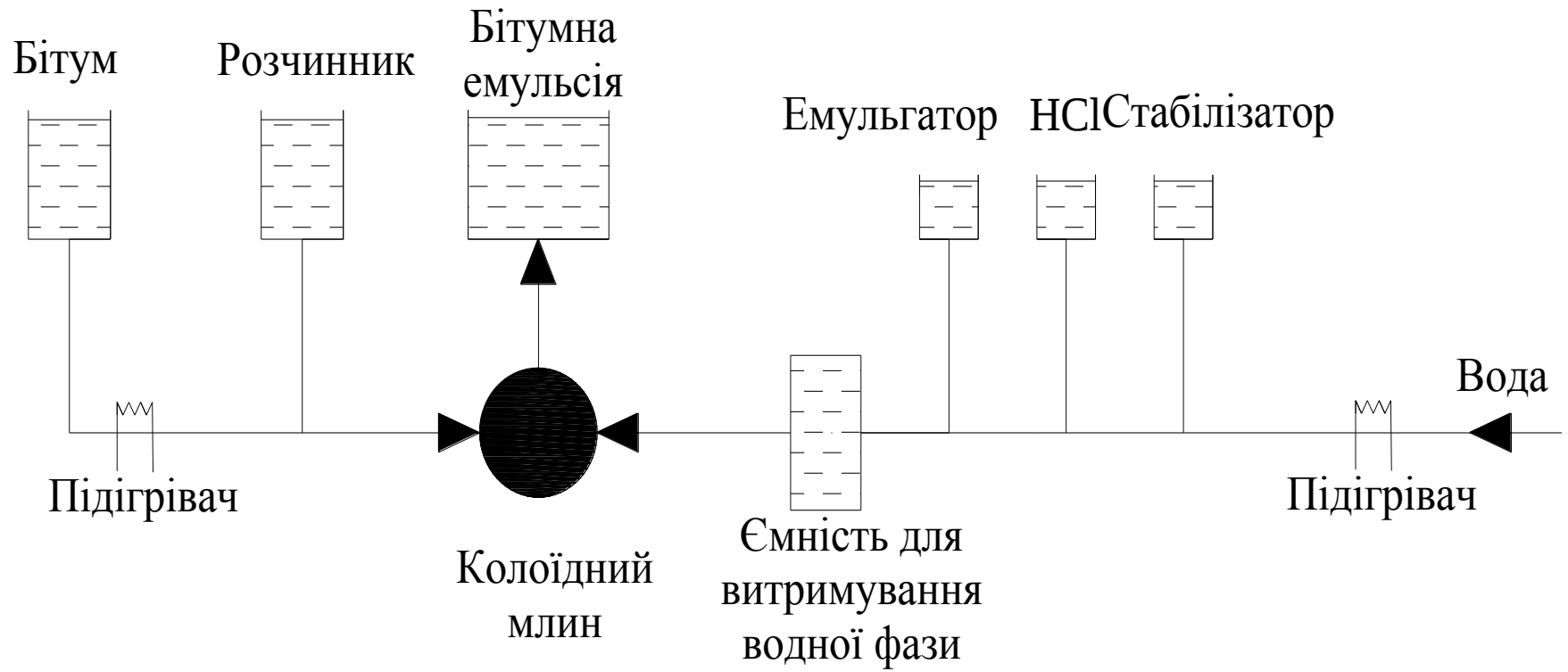
5.2.3. Одержання БЕ. Установка для виробництва БЕ може бути або безперервної, або періодичної дії. Оскільки в промисловості найбільшого поширення набули безперервні установки, запропоновано використовувати саме цей тип обладнання (див. рис. 5.3).

В процесі приготування водна фаза і бітум проходять через колоїдний млин, де відбувається їх емульгування. Бітумна і водна фази надходять у колоїдний млин безпосередньо з ємностей.

Водна фаза для приготування катіонних емульсій містить воду, емульгатор, кислоту і, якщо потрібно, стабілізатор, які ретельно перемішуються в таких пропорціях, щоб отримати однорідний розчин з необхідним значенням рН.

Бітумна фаза складається з бітуму і, якщо потрібно, розчинника.

У системах без тиску температура емульсії ніколи не повинна досягати 100 °С в процесі виробництва і повинна підтримуватися в інтервалі 85-95 °С, за таких умов зменшується інтенсивність випаровування води. Щоб уникнути місцевого перегріву температурну різницю між бітумом і водною фазою слід підтримувати настільки низькою, наскільки це можливо. Однак бітум повинен бути досить гарячим для подачі насосом. Тому оптимальними температурами подачі бітуму вважається інтервал 120-140 °С.



5.3 Принципова схема безперервної бітумно-емульсійної установки

При використанні установки безперервної дії бітумна і водна фази надходять у колоїдний млин безпосередньо з ємностей. Водна фаза готується автоматично і у відповідності з обраним складом шляхом уприскування емульгатора, кислоти та стабілізатора у водопровідну лінію, де відбувається реакція між емульгатором і кислотою перш, ніж вода надійде в колоїдний млин.

Вода нагрівається до відповідної температури за допомогою нагрівача безперервної дії. Для установок безперервної дії потрібні емульгатори, які легко диспергуються у воді, для того, щоб забезпечити швидку реакцію з кислотою. Датчик рН, прикріплений до водопровідної лінії безпосередньо перед млином, контролює дозування кислоти.

Бітум і, якщо потрібно, розчинник також безперервно подаються в млин. У резервуарі з бітумом підтримується належна температура.

5.3 Техніко-економічна оцінка ефективності процесу модифікування бітумів.

Для визначення економічної доцільності проведення процесу одержання модифікованих бітумів на основі гудрону, бітуму та ІКС проведено розрахунок вартості компонентів БМП.

Під час розрахунків на основі [157,158] ціну бітуму приймали 8100 грн/т, гудрону – 7000 грн/т, ІКС – 14000 грн/т. Ціни наведено станом на вересень 2015 р. Розраховували також вартість аналогічного модифікованого бітуму, що виготовляється з використанням Kraton D 1192 . При цьому ціну Kraton D 1192 приймали рівною близько 80000 грн/т. [159].

Розрахунок вартості сировинних компонентів модифікованих бітумів здійснюємо на 1 тону і зводимо до таблиці 5.5.

Таблиця 5.5.

Розрахунок вартості БМП

Компонент	Вміст, % мас	Кількість, т	Вартість за одиницю, т	Сумарна вартість
БМП III (на основі ІКС)				
Бітум	85	0,85	8100	6885
Гудрон	8	0,08	7000	560
ІКС	7	0,07	14000	980
Разом	100,0	1,00	-	8425
БМП II (на основі Kraton D 1192)				
Бітум	91,5	0,915	8100	7493
Гудрон	7	0,07	7000	490
Kraton D 1192	1,5	0,015	80000	1200
Разом	100,0	1,00	-	9183

Спираючись на дані табл. 5.5 можна стверджувати, що ціна вихідних компонентів БМП з використанням ІКС буде становити близько 8425 грн/т, що на 9 % менше, аніж вартість модифікованих бітумів із застосуванням Kraton D 1192 (9183 грн/т).

Таким чином, доведено, що використання ІКС в якості модифікатора нафтових бітумів є виправданим, оскільки одержані зразки відповідають вимогам нормативних документів, мають відмінні адгезійні властивості та будуть дешевшими від промислових аналогів.

5.4 Висновки до розділу 5

В результаті проведення робіт, описаних в даному розділі розраховано матеріальні баланси одержання ІКС, модифікованих бітумів та БЕ.

Розроблено принципову технологічну схему установки одержання модифікованих бітумів з використанням ІКС в якості модифікатора.

Проведено наближений розрахунок собівартості сировинних компонентів і показано економічну доцільність виробництва модифікованих дорожніх бітумів із застосуванням ІКС.

Результати проведених досліджень використано для створення технічних умов на виготовлення дослідної партії бітумів, модифікованих ІКС, та впроваджено в навчальний процес на кафедрі хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету “Львівська політехніка”, а їх ефективність підтверджено актом випробування БМП.

Матеріали досліджень, описані у даному розділі, опубліковані у роботах [152] та доповідалися на конференціях [160].

ВИСНОВКИ

1. Вирішено важливу науково-технічну проблему, що характеризується науковою новизною та має практичне значення, а саме: розроблено основи технології одержання модифікованих інден-кумароновою смолою бітумів і бітумних емульсій, яка дає змогу створювати якісні в'язучі матеріали для ремонту і влаштування конструкційних шарів дорожнього одягу.

2. Розроблено методику визначення адгезійних властивостей нафтових бітумів, в тому числі модифікованих, при дії низьких температур, що дозволяє моделювати поведінку в'язучого в дорожньому полотні за від'ємних температур та при різних їх змінах.

3. В результаті проведених досліджень встановлено, що найбільш ефективним модифікатором нафтових бітумів є інден-кумаронова смола з температурою розм'якшення не менше 130 °С, оскільки модифіковані нею бітуми володіють найкращими адгезійними властивостями (в тому числі за низьких температур) і не поступаються іншими експлуатаційними характеристиками.

4. Для одержання ІКС належної якості доцільно використовувати вузьку (140-190 °С), попередньо підготовлену інден-кумаронову фракцію, а в якості каталізатора – титану тетраклорид.

5. На основі проведених досліджень стосовно впливу чинників на перебіг коолігомеризації інден-кумаронової фракції 140-190 °С розроблено адекватну експериментально-статистичну модель і знайдено оптимальні умови проведення цього процесу (температура – 37 °С, тривалість – 40 хв., концентрація каталізатора – 3,3 % мас.), що дає змогу одержати ІКС з високим виходом і температурою розм'якшення 135 °С.

6. За трьох різних температур досліджено вплив тривалості на закономірності одержання ІКС, на основі чого встановлено, що ефективна енергія активації цього процесу становить 24,73 кДж/моль. Використання

знайденої ефективної енергії активації дає змогу моделювати вихід ІКС залежно від температури та тривалості процесу.

7. Досліджено залежності властивостей БМП від вмісту та типу ІКС і пластифікатора. Внаслідок змішування дорожнього бітуму марки БНД 60/90, ІКС і гудрону західноукраїнських нафт у кількостях 85, 7 та 8 % мас., відповідно, одержано товарний модифікований бітум марки БМП 60/90-52 та на його основі – бітумну емульсію марки ЕКПМ-60, які повністю відповідають вимогам нормативних документів.

8. Показано, що можливим способом застосування модифікованої ІКС емульсії ЕКПМ-60 є одержання литих емульсійно-мінеральних сумішей з подальшим використанням їх для створення тонкошарових дорожніх покриттів.

9. Розроблено основи технології одержання ІКС, модифікованих нею бітумів і бітумних емульсій; доведено економічну доцільність реалізації цих технологій у промисловості. Ефективність розроблених процесів підтверджено технічними умовами, актами випробування БМП і впровадження в навчальний процес у Національному університеті “Львівська політехніка”.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Гун Р.Б. Нефтяные битумы / Р.Б. Гун. – М.: Химия, 1973. – 428 с.
2. Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Технічні умови: ДСТУ 4044 – 2001. – [Замінює ГОСТ 2224 – 90; Чинний від 27 липня 2001, № 369.]. – К. : Держстандарт України, 2001. – 15 с.
3. Бітуми нафтові будівельні. Технічні умови: ДСТУ 4148 – 2003. – [Замінює ГОСТ 6617-76; Чинний від 1 січня 2004, № 32.]. – К. : Держспоживстандарт України, 2003. – 11 с.
4. Бітуми нафтові покрівельні. Технічні умови: ДСТУ 4818 – 2007. – [Замінює ГОСТ 9548-74; Чинний від 30 липня 2007, № 167.] – К. : Держспоживстандарт України, 2008. – 11 с.
5. Битумы нефтяные изоляционные. Технические условия: ГОСТ 9812-74. – [Срок действия с 01.01.76.] – М.: ИПК Издательство стандартов, 1976. – 7 с.
6. Котлярский Э.В. Расточно-экспериментальная оценка битумоемкости минеральных материалов для приготовления асфальтобетонных смесей / Э.В. Котлярский, А.М. Гридчин // Строительные материалы. – 2011. – № 2. – С. 40-43.
7. Рынок нефтяных битумов: состояние и тенденции // Дорожня держава. – 2011. – № 35. – С. 58-59.
8. Горелов Ю.А. Новые кровельные материалы отечественного производства / Ю.А. Горелов // Строительные материалы. – 2001. – № 3. – С. 15.
9. Горелов Ю.А. Новые рулонные кровельные и гидроизоляционные материалы завода «Технофлекс» / Ю.А. Горелов // Строительные материалы. – 2001. – № 3. – С. 26-27.
10. Костриц А.И., Новый метод восстановления водонепроницаемости рулонных кровель / А.И. Костриц, А.Л. Жолобов, В.Я. Ротань //

- Реконструкция Санкт-Петербург 2005: Материалы 3-го междунар. симпозиума. – С-ПБ. – Санкт-Петербург. – 1994. – С. 104-110.
11. Кемалов Р.А. Модифицированные кровельные гидроизоляционные материалы / Р.А. Кемалов, А.Ф. Кемалов, С.В. Борисов, С.М. Петров. // В материалах Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка и нефтехимия– 2007». –Уфа. – 2007. – С.169-170.
 12. Кемалов, Р.А. Взаимосвязь структурно-группового состава и физико-химических свойств кровельных грунтовок, применяемых в гражданском строительстве / Р.А. Кемалов, С.В. Борисов, А.Ф. Кемалов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. – №3. – С. 22-28.
 13. Печеный Б.Г. Битумы и битумные композиции / Б.Г. Печеный – М.: Химия, 1990. – 256 с.
 14. Смирных А.А. Битумно-полимерные гидроизоляционные и герметизирующие клеящие композиции для строительных материалов и конструкций / А.А. Смирных, Ю.В. Красовский // Строительные материалы. – 2011. – №12. – С. 66-67.
 15. Пат. 2291172 Российская Федерация, МПК С 08 L 95/00. Гидроизоляционная мастика / Роташнюк В. И., Векслер В. Ю., Гершман Г. И.; заявитель и патентообладатель Гершман Г.И. – №2005110149/04; заявл. 07.04.2005; опубл. 10.01.2007.
 16. Яковлев С.П. Новый реактор для получения окисленных битумов / С.П. Яковлев, В.А. Болдинов, В.А. Морозов // Химия и технология топлив масел. – 2013. – №2. – С 26-29.
 17. Вайнбендер В.Р. Требования к гудронам для производства дорожных битумов / В.Р. Вайнбендер, В.Т. Ливенцев // Химия и технология топлив масел. – 2003. – №4. – С. 45-47.
 18. Гринишин О.Б. Методи одержання нафтових бітумів на основі залишків перероблення парафіністичних нафт / О.Б. Гринишин, І.В. Фридер // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – №3. – С. 109-111.

19. Пат. 2217469 Российская Федерация, С1 МПК 7 С10С3/04 Способ и устройство для получения окисленных битумов / Французов В.К., Лихтерова Н.М., Торховский В.Н., Лунин В.В., Яценко Б.П., Юдин А.М., Саенко В.Б., Коськин И.Ю., Филянова Н.В.; заявитель и патентообладатель: Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова. – №2002116745/04; заявл. 25.06.2002; Опубл. 27.11.2003.
20. Пат. 2369433 Российская Федерация, МПК С10/00 С 3/04. Газожидкостной реактор для получения окисленных нефтяных битумов / Загидублин С.Х., Жуков В.Ю., Якунин В.И., Крылов В.А.; заявитель и патентообладатель: Общество с ограниченной ответственностью «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез». – №. –201100215/04; заявл. 12.01.2011; опубл. 30.08.2011. Бюл. 28.
21. Рябов В.Г. Компаудирование окисленных и неокисленных продуктов переработки нефти – перспективный способ улучшения характеристик дорожных битумов / В.Г. Рябов, А.С. Ширкунов // Химия и технология топлив масел. – 2011. – №3. – С. 11-14.
22. Цороев И.М. Закономерности производства коумпандированных дорожных битумов улучшенного качества / И.М. Цороев, М.В. Юрин, А.А. Гуреев // Глубокая переработка нефтяных дисперсных систем: Материалы 6 Международной научно-технической конференции. – Москва. – 2011. – С. 144-146.
23. Евдокимова Н.Г. Получение дорожных битумов компаундированием переокисленных битумов с гудроном / Н.Г. Евдокимова, К.В. Кортянович, Б.С. Жирнов [и др.] // Нефтегазовое дело. – 2004. – С. 1-6.
24. Сайфуллина А.А. Исследование процесса компаундирования при получении дорожных битумов на битумной установке / А.А. Сайфуллина, М.Ю. Козлова, А.В. Ефремов [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. – № 4 – 5. – С. 70-73.

25. Евдокимова Н.Г. Оптимизация режима компаундирования дорожных битумов на битумной установке ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» / Н.Г. Евдокимова, А.А. Сайфуллина, А.В Шарипов // 3 Всероссийская научно-производственная конференция по проблемам производства и применения битумных материалов: 3 Всероссийская науч.-производ. конф., 23-24 октября 2007 г., Пермь: сборник докладов. – Пермь. – 2008. – С. 287-288.
26. Котлярский Э.В. Долговечность дорожных асфальтобетонных покрытий и факторы, способствующие разрушению структуры асфальтобетона в процессе эксплуатации / Э.В. Котлярский, О.А. Воейко – М.: Техполиграфцентр, 2007. – 136 с.
27. Котлярский Э.В. Факторы, способствующие разрушению структуры асфальтобетона в процессе эксплуатации дорожных асфальтобетонных покрытий. / Э.В. Котлярский, А.М. Гридчин, Р.В. Лесовик – Белгород: БГТУ им. Шухова, 2012. – 187 с.
28. Котлярский Э.В. Работоспособность асфальтобетона при тепловом старении и попеременном замораживании и оттаивания / Э.В. Котлярский, Э.М. Ваулин // Транспортное строительство. – 2008. – № 9. – С.13-18.
29. Жданюк В.К. До питання про застосування емульсій бітумних дорожніх при будівництві та ремонті автомобільних доріг / В.К. Жданюк, В.Я. Терлецька, О.М. Кривохижа // Автошляховик України. – 2005. – № 6. – С. 33 – 35.
30. Louw K. The use of bitumen emulsions as a cost effective solution for constructing seals during winter / K. Louw, K. Spence, P. Kuun // 8 conference on asphalt pavements for Southern Africa. – Sun Sity. – 2004.
31. Мурафа А.В. Новые анионактивные битумные эмульсии для дорожных кровельных и гидроизоляционных покрытий / А.В. Мурафа // Строительные материалы. – 2005. – № 11. – С.106.

32. Будник В.А. Битумные эмульсии. Особенности состава и применения: Тематический обзор / В.А. Будник, Н.Г. Евдокимова, Б.С. Жирнов // Нефтегазовое дело. – 2006. – № 2. – С. 124 –132.
33. Битумно-эмульсионные установки (БЭУ) – ООО Давиал. Технологическое оборудование. – Режим доступа: <http://www.davial.ru/>.
34. Карпеко Ф.В. Битумные эмульсии. Основы физико–химической технологии производства и применения / Ф.В. Карпеко, А.А. Гуреев. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1998. – 192 с.
35. Пат. 2243245 Российская Федерация, МПК C08L95/00, C08L9/08 БИТУМНАЯ ЭМУЛЬСИЯ / Черкасова Е.В., Кошкарров Е.В., Гольцев В.Ф., Дмитриев В.Н., Плишкин В.В. заявитель и патентообладатель Свердловское областное государственное учреждение "Управление автомобильных дорог". – № 2003124110/04; заявл. 31.07.2003 Оpubл. 27.12.2004.
36. Будник В.А. Исследование способов получения, состава и свойств нефтяных битумных эмульсий / В.А. Будник, Н.Г. Евдокимова, Б.С. Жирнов // Наука. Технология. Производство – 2005: материалы межвузовской научно-технической конференции. – Уфа. – 2005. – С. 8.
37. Будник В.А., Получение нефтяных битумных эмульсий / В.А. Будник, Н.Г. Евдокимова, Б.С. Жирнов // Нефтегазовые и химические технологии – 2005: материалы III Всероссийской научно-практической конференции, 25-26 октября 2005 г. – Самара: Сам УГТУ. – 2005. – С. 18.
38. Емulsioni битумнi дорожнi. Технiчнi умови: ДСТУ Б В.2.7-129:2013 – 2014. – [Замiнює ДСТУ Б В.2.7-129:2006; Чинний вiд 1 квітня 2014, № 331.]. – Київ : Мiнрeгiон України, 2014. – 21 с.
39. Битумные эмульсии. Технический бюллетень № 2 Акзо Нобел. – 1998. – 29 с. Режим доступа: <http://www.gosthelp.ru/text/Metodicheskie rekomendacii 116.html>.

40. Соколов Ю.В. Битумные эмульсии в дорожном строительстве: Учебно-справочное пособие / Ю.В. Соколов, В.Н. Шестаков – Омск: ГУИПП «Омский дом печати», 2000. – 256 с.
41. Немчинов М.В. Производство битумных дорожных эмульсий. Учебное пособие / М.В. Немчинов, В.В. Силкин, В.В. Рудакова, А.П. Лупанов, И.В. Пашкина – МАДИ (ТЦ) – ИРДУЦ. – 2000. – 72 с.
42. Будник В.А. Ультразвуковой способ получения битумных эмульсий / В.А. Будник, Н.Г. Евдокимова, Б.С. Жирнов // Материалы Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка и нефтехимия – 2005» – Уфа: Изд-во ИНХП. – 2005. – С. 37 – 44.
43. Синьшинов Д.А. Способ получения нефтяных битумных эмульсий под воздействием ультразвука / Д.А. Синьшинов, П.А. Синьшинов, Е.В. Подоплелов // Материалы XVII Международного научного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр». – Секция современные технологии подготовки освоения и переработки минерального и углеводородного сырья. – Томск. – 2013. – С. 74 – 76.
44. Будник В.А. Механический способ эмульгирования битума в воде. Установка. Методика. Результаты апробирования / В.А. Будник, Н.Г. Евдокимова, Б.С. Жирнов // Нефтегазовое дело. – 2006. С № 1. – С. 41 – 47.
45. Коц І.В. Експериментальні дослідження нової кавітаційної технології приготування бітумних емульсій / І.В. Коц, К.В. Бауман // Вісник Кременчуцького національного університету ім. Михайла Остроградського. – Кременчук. – 2012. – № 3 (74). – С. 76-79.
46. Пат. 37338 Україна, МПК 8 E01C 19/00 Установка для приготування бітумних емульсій / Борисенко А.А., Бауман К.В., Коц І.В. – № u200807653; заявл. 04.06.08; опубл. 25.11.08, Бюл. № 22.

47. Бауман К. В. Кавітаційна установка для приготування бітумних емульсій / К.В. Бауман // Вісник національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Збірник наукових праць. Тематичний випуск «Хімія, хімічна технологія та екологія». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2008. – № 38 – С. 77 – 81.
48. Будник В.А. Исследование способов получения, состава и свойств нефтяных битумных эмульсий / В.А. Будник, Н.Г. Евдокимова, Б.С. Жирнов // Наука. Технология. Производство – 2005: материалы межвузовской научно-технической конференции. – Уфа. – 2005. – С. 8.
49. Будник В.А. Получение нефтяных битумных эмульсий / В.А. Будник, Н.Г. Евдокимова, Б.С. Жирнов // Нефтегазовые и химические технологии – 2005: материалы III Всероссийской научно-практической конференции, 25-26 октября 2005 г. – Самара: Сам УГТУ. – 2005. – С. 18.
50. Петухов И.Н. Дорожные эмульсии. В 3 т. Т.1 / И.Н. Петухов. – Минск.: ЕАДЭ, 1997. – 230 с.
51. Ганиева Т.Ф. Современные дорожно-строительные материалы: Учебное пособие / Т.Ф. Ганиева, А.И. Абдуллин, М.Р. Идрисов. – СП: Проспект Науки, 2014. – 144 с.
52. Юнусов Н.В., Вальт А.Б., Головнев С.Г. Современные технологии строительства дорог: Учебное пособие / Н.В. Юнусов, А.Б. Вальт, С.Г. Головнев. – Челябинск: ЧПИ, 2006. - 282 с.
53. Ільченко В.В. Відновлення дорожніх одягів із застосуванням технології холодного фрезування / В.В. Ільченко // Збірник наукових праць (галузеве машинобудування, будівництво). – Полтава: ПолтНТУ. – 2006. – Вип. 18. – С. 135 – 138.
54. Сасько М.Ф. Холодный ресайклінг, його переваги і перспективи розвитку / М.Ф. Сасько // Автошляховик України. – 2004. – №2. – С. 37–40.
55. Ливитина В.В. Холодный ресайклинг – эффективная технология восстановления асфальтобетонных покрытий аэродромов и автодорог /

- В.В. Ливитина, Б.П. Мамонтов, А.В. Митрошин // [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.norm-load.ru/SNiP/Data1/52/52088/index.htm>
56. Аленіч М.Д. Холодний ресайклінг із застосуванням повільнотвердіючих мінеральних в'язучих і розрідженого бітуму / М.Д. Аленіч // [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://publications.ntu.edu.ua/avtodorogi_i_stroitelstvo/avtodorogi_i_stroitelstvo_86/075-077.pdf
 57. Юрчук В.В. Новітні технології у будівництві та ремонті автомобільних доріг / В.В. Юрчук // [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://sciargy.com/journal-scientific-polit-article-101575>
 58. Вирожемський В.К. Моніторинг ділянок тонкошарових покриттів з емульсійно-мінеральних сумішей одягу / В.К. Вирожемський, М.Л. Міщенко, О.В. Кушнір, В.М. Катукова // Автошляховик України. – 2009. – № 1. – С. 41-43.
 59. Методические рекомендации по устройству защитного слоя износа из литых эмульсионно-минеральных смесей типа «Сларри Сил». – Введ. 4.10.01. – М: Информавтодор, 2001. – 33 с.
 60. Влаштування тонкошарових покриттів з литих емульсійно-мінеральних та холодних асфальтобетонних сумішей: ВБН В.2.3-218-175-2002. – К. : Укравтодор, 2002. – 18 с.
 61. Солодкий С.Й. Кінетика набору когезійної міцності холодних литих емульсійно-мінеральних сумішей на бітумах різного походження / С.Й. Солодкий, Ю.В. Сідун, О.Є. Волліс // Автошляховик України. – 2013. – № 3. – С. 36 – 40.
 62. Солодкий С.Й. Когезійна міцність литих емульсійно-мінеральних сумішей на окислених бітумах / С.Й. Солодкий, Ю.В. Сідун, О.Є. Волліс // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні технології будівництва й експлуатації автомобільних доріг». –Харків: ХНАДУ. – 2013. – С. 282 – 286.
 63. Будівельні матеріали. Бітуми дорожні, модифіковані полімерами. Технічні умови: ДСТУ Б В.2.7-135:2007. – [Замінює ТУ У В.2.7-24.1-

- 03450778-198-2002; Чинний від 3 липня 2007, № 133.]. – К. : Міністерство регіонального розвитку та будівництва України, 2007. – 23 с.
64. European asphalt pavement association [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.eapa.org>.
65. Коробкова Л.Н. Модификация битумов полиуретанами / Л. Н. Коробкова, И. Н. Титова, С. А. Митюшина [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. – №5 (21). – С. 83 – 87.
66. Кемалов А.Ф. Получение модифицированных битумов введением каучука с целью повышения срока службы дорожного покрытия / А.Ф Кемалов, А.Р. Кемалов, Р.Н. Костромин [и др.] // Исседовано в России. – 2009. – № 20. – С. 196 – 203.
67. Самсонов М.В. Возможности модифицирования свойств дорожных битумов полиэтиленом и пластификаторами / М.В. Самсонов, А.А. Гуреев // Химия и технология топлив масел. – 2013. – № 5. – С. 34 –37.
68. Урчева Ю.А. Выбор полимера для приготовления полимерно-битумного вяжущего с улучшенными показателями качества / Ю.А. Урчева, А.М. Сыроежко, Н.В. Майданова, В.В. Васильев // Известия СПбГТИ (ТУ). – 2013. – № 19 (45). – С. 61 – 63.
69. Аюпов Д.А. Исследование особенностей взаимодействия битумов с полимерами / Д.А. Аюпов, Л.И. Потапова, А.В. Мурафа [и др.] // Строительные материалы. – 2011. – № 1 (15). – С. 140 – 146.
70. Галдина В.Д. Модифицированные битумы / В.Д. Галдина // – Омск: СибАДИ, 2009. – 228 с.
71. Frota C.A. Estudo de misturas asfálticas com ligante modificado pelo polímero EVA para pavimentos urbanos de manaus – AM / C.A. Frota, D.M.G. D'Antona //A. Polim.: cienc. E tecnol. – 2011. – № 1. – P. 13 – 18.
72. Абдулин А.И. Изучение влияния полимерных добавок на свойства битума / А.И. Абдулин, Е.А. Емельянычева, В.Ю. Марков, [и др.] // Вестник Казанского Технологического университета. –2012. – №9. – С. 199 – 201.

73. Абдулин А.И. Улучшеное битумно-полимерное вяжущее / А.И. Абдулин, Е.А. Емельянычева, А.М. Прокопий // Вестник Казанского Технологического университета. – 2012. – №12. – С. 182 – 184.
74. Isacsson U. Characterization of bitumens modified with SEBS, EVA and EBA polymers / U. Isacsson, X. Lu // Journal of Materials Science. – 1999. – № 34. – P. 3737 – 3745.
75. Maninder Singh Evaluating Physical, Rheological and Chemical Properties of Modified Bitumen / Singh Maninder // Bonfring International Journal of Industrial Engineering and Management Science. – 2012. – Vol. 2. – № 4. – P. 168 -173.
76. Макарьчев О.О. Щебенно-мастиковий асфальтобетон на основі бітуму, модифікованого водним катіонним латексом «Butonal NS 198» / О.О. Макарьчев, К.В. Жданюк, В.К. Жданюк [и др.] // Автошляхових України. – 2010. – №2(214). – С. 32-35.
77. Al-Ameri Mohammad Modification of Residual Bitumen from orhovytska Oil by Butonal Polymeric Latexes / Mohammad Al-Ameri, Oleh Grynysyn and Yuriy Khlibyshyn // Chemistry & Chemical Technology. – 2013. – Vol. 7, № 3. –P. 323-326.
78. Гринишин О.Б. Використання полімерів для модифікування нафтових бітумів, одержаних з парафіністичних залишків / О.Б. Гринишин, І.В. Фридер // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2013. – № 2/6 (62). – С. 29-32.
79. ЖДАНЮК В.К. Властивості асфальтобетонів з волокнистою полімерною добавкою / В.К. ЖДАНЮК, О.О. Воловик, Д.Ю. Костін К.В. Жданюк, О.О. Макарьчев [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://eprints.kname.edu.ua/15964/1/214-217_Жданюк_ВК.pdf
80. Муллахметов Н.Р. Модификация дорожных битумов каучуком / Н.Р. Муллахметов, А.Ф. Кемалов, Р.А. Кемалов [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №7. – С. 467-468.

81. Львов И.О. Получение и свойства модифицированных битумов / И.О. Львов // Всероссийский журнал научных публикаций. – 2011. – № 1. – С. 6 – 8.
82. Колышева Е.О. Получение полимерных модификаторов для дорожных битумов / Е.О. Колышева, Н.Г. Евдокимова, Н.М. Басырова // Интеграция науки и производства: Тезисы докладов Отраслевой научно-производственной конференции, посвященной Международному Году Химии, Салават, 30 ноябр. – Уфа. – 2011. – С. 25 – 26.
83. Гохман Л.М. Эффективность полимера / Л.М. Гохман // Автомобильные дороги. – 2012. – №1. – С. 38 – 44.
84. Золоторьев В.О. Вплив полімеру типу СБС і ПАР на властивості окиснених бітумів / В.О. Золоторьев, Я.І. Пиріг, А.В. Галкін, [та ін.] // Автомобільні дороги. – 2011. – № 2 (220). – С. 26 – 34.
85. Золотарьев В.О. Вплив вмісту полімеру типу СБС на реологічні показники асфальтополімербетонів / В.О. Золотарьев, А.С. Лапченко // Автошляховик України. – 2008. – № 5. – С. 29 – 35.
86. Kök B.V. Neural network modeling of SBS modified bitumen produced with different methods / B.V. Kök, M. Yilmaz, M. Çakiroğlu [et al.] // Fuel. – 2013. – № 106. – P. 265 – 270.
87. Lu Xiaohu Chemical and rheological evaluation of ageing properties of SBS polymer modified bitumens / Xiaohu Lu, Ulf Isacson // Fuel. – 1998. – Volume 77, Issues 9–10. – P. 961 – 972.
88. Люсова Л.Р. Модификация битума бутадиен-стирольными ТЭП и их смесями / Л.Р. Люсова, В.А. Евтушенко, Т.Н. Дорохова [и др.] // Мир нефтепродуктов. – 2012. – №4. – С. 11 – 14.
89. Воронцов С.А. Выбор полимерно-битумных вяжущих для литых асфальтобетонных смесей / С.А. Воронцов, Н.В. Майданова, А.М. Сыроежко [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85, № 2. – С. 323 – 330.

90. Славгородская О.И. Исследование покрытий на основе нефтяных битумов, модифицированных нефтеполимерными смолами / Славгородская О.И., Шакирова Э.Г. // Материалы 12 Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск. – Т.2. – Томск: ТПУ. – 2011. – С. 201 – 202.
91. Поздняева Л.В. Нефтеполимерная смола в качестве модификатора нефтяных дорожных битумов / Л.В. Поздняева // Сб. науч. тр. ГП Росдорнии. – 1996. – № 8. – С. 42 – 55.
92. Гринишин О.Б. Бітумно-полімерні композиції з використанням функціональних нафтополімерних смол / О.Б. Гринишин, В.В. Криницький, М.М. Братичак // Проблеми хімотології: 2 міжнар. наук. – техн. конф., 2 – 6 червня 2008 р.: тези доп. – Київ. – 2008. – С.135 – 136.
93. Криницький В.В. Модифікація бітумів нафтополімерними смолами / В.В. Криницький, О.Б. Гринишин, М.М. Братичак // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: IV наук. – техн. конф., 11 - 14 вересня 2007р.: тези доп. – Львів. – 2007. – С. 223 – 224.
94. Grynysyn O. Petroleum resins for bitumens modification / Oleg Grynysyn, Michael Bratychak, Volodymyr Krynyskiy, Volodymyr Donchak. // Chemistry&Chemical Technology. –2008. – Vol.2.– №1.– P. 47 – 53.
95. Криницький В.В. Одержання нафтополімерних смол з карбоксильними групами та їх використання для модифікації нафтових бітумів / В.В. Криницький, О.Б. Гринишин, М.М. Братичак // “Вісник Національного університету “Львівська політехніка”, “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2007. – №590. – С. 402- 408.
96. Пушкарьов Ю.Н. Изучение свойств битумно-эластомерных композиций и покрытий на их основе / Ю.Н. Пушкарьов, Б.В. Куншенко // Труды одесского политехнического университета. – 2005. – № 1(23). – С. 152.

97. Никонова О.Н. Исследование свойств битума при его совместном модифицировании резиновой крошкой и серой / О.Н. Никонова // Дороги и мосты. – 2011. – №5. – С. 18 – 23.
98. Алексеенко В.В. Асфальтобетоны на основе битумно-резиновых композиционных вяжущих для дорожного строительства / В.В. Алексеенко, В.Б. Балабанов // Вести. ИрГТУ. – 2011. – № 2. – С. 112 – 115.
99. Семенова Е.В. Разработка рецептуры и технологии производства резиносодержащих дорожных битумных материалов / Е.В. Семенова, А.В. Лакомых, М.В. Самсонов [и др.] // Глубокая переработка нефтяных дисперсных систем: Материалы 6 Международной научно-технической конференции. – Москва. – 2011. – С. 136 – 138.
100. González V. A study into the processing of bitumen modified with tire crumb rubber and polymeric additives / V. González, F.J. Martínez-Boza, C. Gallegos [et al.] // Fuel Processing Technology. – 2012. – № 95. – P. 137 – 143.
101. Navarro F.J. Thermo-rheological behaviour and storage stability of ground tire rubber-modified bitumens / F.J. Navarro, P. Partal, F.J. Martínez-Boza [et al.] // Fuel. – 2004. – Volume 83, Issues 14 – 15. – P. 2041 – 2049.
102. Davide Lo Presti Recycled Tyre Rubber Modified Bitumens for road asphalt mixtures: A literature review / Lo Davide // Construction and Building Materials. – 2013. – Volume 49. – P. 863 – 881.
103. Peralta Joana Rheological changes in the bitumen caused by heating and interaction with rubber during asphalt–rubber production /Joana Peralta, Loic Hilliou, Hugo M. R. D. Silva [et al.] // Rheologica Acta. – 2014. – Vol. 53. – Issue 2. – P. 143 – 157.
104. Rodríguez-Alloza Ana María Study of the effect of four warm mix asphalt additives on bitumen modified with 15% crumb rubber / Ana María Rodríguez-Alloza, Juan Gallego, Ignacio Pérez // Construction and Building Materials. – 2013. – Vol. 43. – P. 300 – 308.

105. Горбик Г.О. Модифицированный сероасфальтобетон / Г.О. Горбик, В.Н. Рубцова // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 2004. – №7. – С. 43 – 47.
106. Поздняева Л.В. Применение модифицированной серы для приготовления асфальтобетонных смесей / Л.В. Поздняева // Сера и серная кислота – 2010: Сборник материалов Международной научно-практической конференции, Москва, 21 окт. – Москва. – 2010. – М.: ГИНЦВЕТМЕТ. – С. 62 – 70.
107. Ефремова А.А. Модификация битумов дорожного назначения / А.А. Ефремова, Р.М. Гарипов, М.Н. Гимазутдинов // 19 Менделеевский съезд по общей химии, Волгоград, 25-30 сент., 2011: Тезисы докладов. Т.4. Химические аспекты современной энергетики и альтернативные энергоносители. Химия ископаемого и возобновляемого углеродного сырья. – Волгоград. – Волгоград: ВолГТУ. – 2011. – С. 200.
108. Ефремова А.А. Получение серобитумной композиции / А.А. Ефремова, Р.М. Гарипов, М.Н. Гимазутдинов // Актуальные проблемы науки о полимерах: Сборник материалов Научной школы с международным участием, Казань, 6 – 11 июня. – Казань. – Казань: КГТУ. – 2011– С. 53 – 54.
109. Проблеми якості бітумів та шляхи поліпшення їх властивостей [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www.solum.com.ua/articles/Problemi_yakosti_bitumiv_ta_shlyahi_polipshennya_ih_vlastivostey.
110. Будівельні матеріали. Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Метод визначення показника зчеплення з поверхнею скла та кам'яних матеріалів: ДСТУ Б В.2.7-81-98. – [Чинний від 12 грудня 1998, № 279]. – К. : Держстандарт України, 1998. – 7 с.
111. ISSA Technical Bulletin A105 (Revised) May 2003, Recommended Performance Guidelines for Emulsified Asphalt Slurry Seal, International Slurry Surfacing Association, Annapolis, MD.

112. ISSA Technical Bulletin 139. Test Method to Classify Emulsified Asphalt/Aggregate Mixture Systems by Modified Cohesion Tester Measurement of Set and Cure Characteristics, International Slurry, Surfacing Association, Washington, DC, 1990.
113. Slurry surfacing - Test methods - Part 4: Determination of cohesion of the mix: EN 12274-4. – 2003. – 18 p.
114. Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару: ГОСТ 11506-73: 2008 – ГОСТ 11506-65: 2008. – [Чинний від 1974-07-01]. – М.: Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, 2008. – 7 с.
115. Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникания иглы: ГОСТ 11501-78: 2008 – ГОСТ 11501-73: 2008. – [Чинний від 1980-01-01]. – М.: Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, 2008. – 7 с.
116. Битумы нефтяные. Метод определения растяжимости: ГОСТ 11505-75: 2008 – ГОСТ 11505-65: 2008. – [Чинний від 1977-01-01]. – М.: Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, 2008. – 4 с.
117. Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле: ГОСТ 4333-87: 2008 – ГОСТ 4333-48: 2008. – [Чинний від 1988-07-01]. – М.: Изд-во стандартов, 2008 – 8 с.
118. Битумы нефтяные. Метод определения температуры хрупкости по Фраасу: ГОСТ 11507-78 [Чинний від 1980-01-01]. – М.: Стандартиформ, 2008 – 8 с.
119. Битумы нефтяные. Метод определения содержания парафина: ГОСТ 17789-72 [Чинний від 1974-01-01]. – М.: Стандартиформ, 2008 – 7 с.
120. Битумы нефтяные. Метод определения растворимости: ГОСТ 20739-75 [Чинний від 1976-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 2008 – 6 с.
121. Исагулянц В.И. Химия нефти / В.И. Исагулянц, Г.М. Егорова. – М.: Химия, 1965. – 517 с.

122. Нефтепродукты. Метод определения фракционного состава: ГОСТ 2177-82. – Взамен ГОСТ 2177-66. – [Введ. 01-01-83]. – М.: Изд-во стандартов, 1987. – 25 с.
123. Одабашян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии органического и нефтехимического синтеза / Г.В. Одабашян, В.Ф. Швец. – М.: Химия, 1992. – 240 с.
124. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии / В.В. Кафаров. – М.: Химия, 1971. – 495 с.
125. Дрейпер М. Прикладной регрессионный анализ / М. Дрейпер, Г. Смит. – М.: Финансы и статистика, 1986. – 365 с.
126. Єріна А.М. Статистичне моделювання та прогнозування / А.М. Єріна. – К.: КНЕУ, 2001. – 170 с.
127. Васильев В.Т. Технология серной кислоты / В.Т. Васильев, М.И. Отвагина. – М.: Химия, 1985. – 384 с.
128. Соколов В.З. Инден-кумароновые смолы / В.З. Соколов. – М.: Металлургия, 1978. – 216 с.
129. Коляндр Л.Я. Об организации производства инден-кумароновых смол методом радикальной полимеризации / Л.Я. Коляндр, В.С. Андреева, Н.И. Ковалева [и др.] // Кокс и химия. – 1984. – № 6. – С. 29 – 34.
130. Коляндр Л.Я. Исследование процесса получения термопластичных смол из коксохимического сырья методом радикальной полимеризации / Л.Я. Коляндр, В.С. Андреева, Н.И. Ковалева // Химическая технология. – 1982. – № 3. – С. 14 – 17.
131. Коляндр Л.Я. Совершенствование процесса получения инден-кумароновых смол / Л.Я. Коляндр, В.С. Андреева, Н.И. Ковалева // Кокс и химия. – 1980. – № 9. – С. 31 – 33.
132. А.с. 806691 /СССР/. Способ получения полимерной смолы/ Коляндр Л.Я., Шустиков В.И., Андреева В.С., Ковалева Н.И. Оpubл. БИ, № 7, 1981.
133. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: Учеб. для вузов / Ю.Д. Семчиков. – М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 368 с.

134. Цегелик Г. Г. Основи економетрії / Г.Г. Цегелик. – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2011. – 134 с.
135. Большев Л. Н. Таблицы математической статистики / Л. Н. Большев, Н. В. Смирнов. – М.: Наука, 1983. – 415 с.
136. Ионова Е.И. Закономерности олигомеризации винилтолуола под действием катализаторов на основе тетрахлорида титана / Е.И. Ионова, А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т.319. – № 3. – С. 147 – 152.
137. Е.И. Ионова Полимеризация стирола под действием комплексного катализатора на основе $TiCl_4$ / Е.И. Ионова, А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов // Ползуновский Вестник. – 2010. – № 3. – С.156 – 160.
138. Bratychak Michael Chemical Modification of Polyglycidyl Phenol-Formaldehyde Oligomers by Methacrylic Acid / Michael Bratychak, Galyna Strap, Olena Shyshchak and Olena Astakhova // Chemistry & Chemical Technology. – 2014. – Vol. 8. – №. 2. – P. 157 – 163.
139. Bashta Bogdana Epoxy Resins chemical Modification by Dibasic Acids / Bogdana Bashta, OlenaAstakhova, Olena Shyshchak and Michael Bratychak // Chemistry & Chemical Technology. –2014. – Vol. 8. – №.– P. 309 – 316.
140. Межуев Я.О. Кинетика окислительной полимеризации пиррола в водном растворе поли (N-винилпирролидона)/ Я. О. Межуев, Ю. В. Коршак, М. И. Штильман// Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2013. – № 1. – С. 24 – 30.
141. Бойко В.П. Определение порядков реакции полимеризации изопрена, инициированной пероксидом водорода, в растворе изопропилового спирта / В.П. Бойко // Доповіді Національної академії наук України. – 2008. – № 2. – С. 140 – 144.
142. Грекова А.В. Влияние N,N-диэтилдитиокарбаматов 3d-металлов на инициирование полимеризации виниловых мономеров третичными гидропероксидами / А.В. Грекова, П.А. Иванченко, И.Й. Сейфуллина // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 1. С. – 42 – 46.

143. Пиш'єв С.В. Вплив природи полімеру на властивості модифікованих бітумів / С.В. Пиш'єв, Ю.Б. Гриценко, Ю.Я. Хлібишин [та ін.] // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2014. – № 2 (64). – С.4 – 8.
144. Пиш'єв С.В. Одержання інден-кумаронових смол для модифікації нафтових дорожніх бітумів / С.В. Пиш'єв, Ю.Б. Гриценко, І.Є. Никулишин, З.Я. Гнатів // УглеХимический журнал. – 2014. – № 5. – С. 41 – 48.
145. Serhiy Pyshyev Production of Indene-coumarone Resins as Bitumen Modifiers / Serhiy Pyshyev, Yuriy Grytsenko, Bilushchak Halyna, Pyshyeva Roksolana, Nazar Danyliv // Petroleum and Coal. – 2015. – Vol 57, Issue 4. – P. 303 – 314.
146. Пиш'єв С.В. Використання інден-кумаронової смоли для модифікування нафтових бітумів/ С.В. Пиш'єв, Ю.Б. Гриценко, Т.М. Коваль // Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості: VII міжн. наук.-техн. конф., 19-24 тра. 2014 р., Львів: збірник тез доп. – Львів: В-во НУ «Львівська політехніка», 2014. – С. 96.
147. Пиш'єв С.В. Інден-кумаронова смола як модифікатор нафтових бітумів / С.В. Пиш'єв, Ю.Б. Гриценко, Т.М. Коваль, Ю.В. Сідун // Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості: Матеріали VII міжн. наук.-техн. конф., 19-24 тра. 2014 р., Львів: – Львів: В-во НУ «Львівська політехніка», 2014. – С. 142 – 143.
148. Пиш'єв С.В. Покращення адгезійних властивостей нафтових бітумів / С.В. Пиш'єв, Ю.Б. Гриценко, Т.М. Коваль // Проблеми хімотології: V міжнар. наук.-техн. конф., 6-10 жовт. 2014 р., Київ: матер. конф. – К.: Книжкове в-во НАУ, 2014. – С. 171 – 172.
149. Саутин Н.И. Планирование эксперимента в химии и химической технологии / Н.И. Саутин. – Л.: Химия, 1975. – 48 с.
150. Пиш'єв С.В. Одержання бітумних емульсій на основі поверхнево-активних речовин виробництва ЗАТ «ЗТОС «Барва» / С.В. Пиш'єв, Ю.Б.

- Гриценко, П.І. Топільницький // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2013. – № 4/6 (64). – С. 32 – 36.
151. Пиш'єв С.В. Використання інден-кумаронової смоли для одержання модифікованих бітумів, емульсій та тонкошарових емульсійно-мінеральних дорожніх покриттів / С.В. Пиш'єв, Ю.Б. Гриценко, С.Й. Солодкий, Ю.В. Сідун // УглеХимический журнал. – 2015. – № 1. – С. 36 – 43.
 152. Serhiy Pyshyev Using Bitumen Emulsions based on oxidated, distillation and modified oxidated Bitumens for Slurry Seal Production / Serhiy Pyshyev, Yuriy Grytsenko, Serhiy Solodkyu, Iurii Sidun and Oleksiy Vollis // Chemistry & Chemical Technology. – 2015. - Vol 9. – № 3. – P. 359 – 366.
 153. Пиш'єв С.В. Одержання бітумних емульсій на основі вітчизняних емульгаторів / С.В. Пиш'єв, Ю.Б. Гриценко // “Розвиток накових досліджень’ 2012”: Матеріали восьмої міжнародної науково-практичної конференції, м. Полтава, 19-21 листопада 2012 р. – Полтава: Вид-во «ІнтерГрафіка». – 2012. – Т. 9. – С. 61 – 63.
 154. Pyshyev Serhiy Bitumen emulsions based on Ukrainian surface-active substances / Serhiy Pyshyev, Yuriy Grytsenko, Tetyana Koval // “Chemistry & Chemical Technology 2013” (CCT-2013), 21-23 November 2013. – Lviv. – 2013. – P. 170 – 171.
 155. Гриценко Ю.Б. Бітумні емульсії для литих холодних емульсійно-мінеральних сумішей/ Ю.Б. Гриценко, Ю.В. Сідун // Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості: VII міжн. наук.-техн. конф., 19-24 тра. 2014 р., Львів: збірник тез доп. – Львів: В-во НУ «Львівська політехніка». – 2014. – С. 111.
 156. Сідун Ю.В. Розпад та початок набору когезійної міцності литої емульсійно-мінеральної суміші / Ю.В. Сідун, Ю.Б. Гриценко, В.В. Хоміц, Р.О. Бурбела // Всеукраїнська наукова конференція "Наукова Україна", 25 тра. 2015 р. – Дніпропетровськ. – 2015. – С. 394 – 395.

157. Вартість дорожнього бітуму [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://ooo-cs472412.uaprom.net/p4273803-bitum-6090.html>
158. Вартість інден-кумаронової смоли [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.alibaba.com/showroom/coumarone-indene-resin.html>
159. Вартість промислових модифікаторів нафтових бітумів [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://telko-kazakhstan.satu.kz/p4696355-polimer-kraton-1192.html>
160. Пиш'єв С.В. Вплив інден-кумаронової смоли та Kraton D 1192 на властивості модифікованих ними бітумів / С.В. Пиш'єв, Ю.Б. Гриценко, Н.В. Данилів, Ю.В. Сідун // Всеукраїнська наукова конференція "Наукова Україна", 25 тра. 2015 р. – Дніпропетровськ. – 2015. – С. 289 – 291.

ДОДАТОК А

ПРОГРАМА ОПТИМІЗАЦІЇ

```

uses crt;

var
x1,x2,x3,x,y,y1,y11,y12,y13,y2,y21,y22,y23,y3,y2max,h1,h2,h3,
xx1,xx2,xx3,yy1,yy2:real;
p:integer;

begin
clrscr;

p:=0;

write(' h1= ');
read(h1);

write(' h2= ');
read(h2);

write(' h3= ');
read(h3);

x1:=0;

while x1<=5 do
begin
    x1:=x1+h1;
    x2:=5;
    while x2<=80 do
    begin
        x2:=x2+h2;
        x3:=5;
        while x3<=120 do
        begin
            x3:=x3+h3;

y21:=-8.0209*x1*x1-0.0050*x2*x2-0.00001*x3*x3;

```

$y_{22} := 0.1164 * x_1 * x_2 + 0.0480 * x_1 * x_3 - 0.00001 * x_2 * x_3;$

$y_{23} := 35.8373 * x_1 + 0.4396 * x_2 - 0.0763 * x_3 - 23.6817;$

$y_2 := y_{21} + y_{22} + y_{23};$

$y_{11} := 3,20788 * x_1 * x_1 - 0,00851 * x_2 * x_2 - 0,00042 * x_3 * x_3;$

$y_{12} := -0,34622 * x_1 * x_2 + 0,01167 * x_1 * x_3 - 0,00011 * x_2 * x_3;$

$y_{13} := 11,14530 * x_1 + 1,02535 * x_2 + 0,10877 * x_3 + 69,56467;$

$y_1 := y_{11} + y_{12} + y_{13};$

if p=0 then

begin

if($y_2 \leq 50$) {and ($y_2 \geq 0$)} then begin

if($y_1 \geq 0$)and ($y_1 < 200$) then

begin

$y_{2max} := y_2; p := 1;$

$xx_1 := x_1;$

$xx_2 := x_2;$

$xx_3 := x_3;$

$yy_1 := y_1;$

writeln(' y max ');

end; end;

end;

if p=1 then

begin

if($y_2 \leq 50$)and ($y_2 \geq 0$) then begin

if $y_{2max} < y_2$ then

begin

write(' q_');

$y_{2max} := y_2;$

```
xx1:=x1;
xx2:=x2;
xx3:=x3;
yy1:=y1;

end; end;

end;

end;

end;

writeln;
writeln(' X1 = ',xx1:5:5);
writeln(' X2 = ',xx2:5:5);
writeln(' X3 = ',xx3:5:5);
writeln(' Y1max = ',yy1:5:5);
writeln(' Y2max = ',y2max:5:5);
write (' End');
readkey;
end.
```

ДОДАТОК Б

ТЕХНІЧНІ УМОВИ

Національний університет «Львівська політехніка»

ДКПП 19.20.42 – 00.00

УКНД 93.080.20

ЗАТВЕРДЖЕНО

Проректор з наукової роботи
Національного університету
«Львівська політехніка»
проф. Чухрай Н.І.
«__» _____ 2015 р.



Бітум дорожний, модифікований інден-кумароновою смолою

ТЕХНІЧНІ УМОВИ

ТУ У 19.2–02071010–166:2015

(Уведено вперше)

Дата надання чинності: 2015. __. __
Чинні на дослідну партію об'ємом
10 тонн

ПОГОДЖЕНО

Директор ТзОВ «Пролог ТД»
Лист № _____ від _____ 2015



РОЗРОБЛЕНО

Професор кафедри ХТНГ
НУ «Львівська політехніка», д. т. н.
О.В. Пиш'єв
«__» _____ 2015 р.

Аспірант кафедри ХТНГ
Ю.Б. Гриценко
«14» _____ 09 2015 р.

Підпис і дата	
Інв.№ дубл.	
Зам. інв.№	
Підпис і дата	05.10.15
166	

О.В. Пиш'єв

ДОДАТОК В

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор



Національного
політехніки

університету «Львівська
доц. Давидчак О.Р.

» _____ 2015 р.

АКТ

**про впровадження в навчальний процес результатів дисертаційної роботи
Гриценка Юрія Борисовича на тему “Одержання бітумів і бітумних емульсій,
модифікованих інден-кумароновими смолами”**

Комісія у складі: голови науково-методичної ради Інституту хімії та хімічних технологій д.т.н., проф. Атаманюка В.М., завідувача кафедрою хімічної технології переробки нафти і газу д.х.н., проф. Братичака М.М., д.т.н., проф. кафедри хімічної технології переробки нафти і газу Гринишина О.Б. склала акт про те, що результати дисертаційної роботи Гриценка Юрія Борисовича на тему “Одержання бітумів і бітумних емульсій, модифікованих інден-кумароновими смолами”, що подана на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів, а саме – можливість застосування побічного продукту коксохімічного виробництва (інден-кумаронової фракції) для одержання модифікатора нафтових бітумів, використовуються і впроваджені в навчальний процес кафедри хімічної технології переробки нафти і газу для студентів спеціальності 8.05130105 – хімічні технології палива і вуглецевих матеріалів – в теоретичних заняттях з дисципліни «Сучасні технології переробки горючих копалин» (відповідно до робочої програми: тема №15 «Вловлювання, розділення та переробка летких продуктів коксування»). Загальний обсяг аудиторних годин вищевказаної дисципліни – 96, у т.ч. лекційні заняття – 48 год.

Використання результатів наукових досліджень Гриценка Ю.Б. сприяє вдосконаленню підготовки фахівців.

Голова науково-методичної ради ІХХТ

Атаманюк В.М.

Члени комісії

Братичак М.М.

Гринишин О.Б.

ДОДАТОК Г

АКТ ВИПРОБУВАННЯ



випробування бітуму, модифікованого інден-кумароновою смолою

На нашому підприємстві відповідно до ТУ У 19.2-02071010-166:2015 було одержано дослідну партію бітуму, модифікованого інден-кумароновою смолою (ІКС). Процес проводили з використанням бітуму марки БНД 60/90, гудрону та інден-кумаронової смоли згідно методик, які були надані авторським колективом кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету “Львівська політехніка” (проф. Пиш'єв С.В., аспірант Гриценко Ю.Б.). Склад і умови приготування подано в табл. 1; характеристик отриманого модифікованого бітуму – в табл. 2.

Таблиця 1

Склад і умови приготування БМП

Температура, °С	Тривалість, хв.	Кількість бітуму, % мас.	Кількість ІКС, % мас.	Кількість гудрону, % мас.
110	60	85	7	8

Таблиця 2

Характеристики модифікованого бітуму

Назва показника	Норми згідно ДСТУ Б В.2.7-135:2007 для марки БМП 60/90-52	Норми згідно ТУ У 19.2-02071010-166:2015	Фактичне значення
1 Однорідність	однорідний	однорідний	однорідний
2 Глибина проникності голки (пенетрація) за температури 25 °С, 0,1 мм	61-90	61-90	63
3 Температура розм'якшеності за кільцем і кулею, °С	≥ 52	≥ 52	52
4 Розтяжність (дуктильність), см за температури 25 °С за температури 0 °С	≥ 25 ≥ 5	≥ 25 ≥ 5	27 7

Продовження таблиці 2

5 Зчеплюваність із поверхнею скла, %	≥ 75	≥ 75	93
6 Адгезія низькотемпературна, %	-	≥ 75	82

Випущена дослідна партія модифікованого бітуму відповідає вимогам ТУ У 19.2-02071010-166:2015 а також ДСТУ Б В.2.7-135:2007, тому може використовуватись у дорожньому будівництві.

Підпис виконавця

Монга
Монгаківський М.Ч.