МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ДЕМЧУК ЮРІЙ ЯРОСЛАВОВИЧ

УДК 547.562.4:666.96-032.37(043.5)

ДИСЕРТАЦІЯ
БІТУМИ, МОДИФІКОВАНІ СМОЛАМИ, ОДЕРЖАНИМИ З ФЕНОЛЬНОЇ ФРАКЦІЇ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОЇ СМОЛИ

161 – хімічні технології та інженерія
16 – хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
_____ / Ю. Я. Демчук /
(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: Пиш'єв Сергій Вікторович, д.т.н., професор
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

ЛЬВІВ – 2020

АНОТАЦІЯ

Демчук Ю. Я. **Бітуми, модифіковані смолами, одержаними з фенольної фракції кам'яновугільної смоли. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія. Національний університет «Львівська політехніка», Міністерство освіти і науки України, Львів, 2020.

В дисертаційному дослідженні вирішено важливе науково-практичне завдання – одержання високоякісних дорожніх бітумів, що модифіковані смолами, які отримуються з фенольної фракції кам'яновугільної смоли (КВС).

Проаналізовано досвід України і світу в застосуванні у промислових масштабах та розробленні нових різноманітних модифікаторів дорожніх бітумів. На основі огляду наукової та патентної літератури запропоновано напрямок проведення досліджень.

Опрацьовано стандартні та сучасні методики досліджень бітумів, їх модифікаторів, продуктів застосування бітумів, модифікованих полімерами (БМП), – бітумних емульсій (БЕ), литих емульсійно-мінеральних сумішей (ЛЕМС), асфальтобетонних сумішей. Визначено основні характеристики та склад сировини: залишкового (дистиляційного) нафтового бітуму БД 60/90; окисненого нафтового бітуму БНД 60/90; широкої фенольної фракції (ШФФ); вузьких фракцій, вилучених з ШФФ (п.к.–185 та 185–к.к. °С). Опрацьовано та вдосконалено методики одержання фенол-крезол-формальдегідних смол з ШФФ, вузьких фракцій і вилучених з них концентратів фенолу та/чи його похідних («сирі» феноли), БМП, БЕ, ЛЕМС.

Методом поліконденсації формальдегіду з ШФФ, фр. п.к.–185 і 185–к.к. °С і «сирих» фенолів були одержані новолачні феноло-крезоло-формальдегідні смоли (ФіКС-Ф). Встановлено, що використання в процесі синтезу концентрованих фенолів («сирих» фенолів) дозволяє збільшити вихід смоли як на завантаження реактора, так і на вихідну фракцію, тому доцільно проводити синтез ФіКС-Ф з «сирих» фенолів, а не з використання ШФФ чи вузьких

фракцій. Недоцільно ділити ШФФ на дві вужчі фракції (п.к.–185 і 185–к.к. °С) та/чи використовувати у якості сировини вилучені з них «сирі» феноли.

Встановлено, що для одержання ФіКС-Ф, яка надалі буде застосовуватися у якості модифікатора бітуму, доцільніше використовувати як каталізатор HCl, оскільки бітум модифікований новолачною ФіКС-Ф, у порівнянні із резольною ФіКС-Ф, володіє більшою температурою розм'якшеності, адгезією з поверхнею скла та відповідає вимогам по однорідності.

Вивчено вплив чинників (масове співвідношення «сирі» феноли/формалін; вміст каталізатора (концентрованої хлоридної кислоти); температура; тривалість) на процес одержання ФіКС-Ф. Методом математичного моделювання визначено оптимальні умови одержання ФіКС-Ф, які дають змогу досягти максимального виходу смоли та необхідної її температури розм'якшеності. Також досліджено кінетичні закономірності процесу одержання ФіКС-Ф і показано, що при 60–100 °С та тривалості процесу 20–60 хв. середнє значення енергії активації становить 21 кДж/моль.

Було проведено порівняння ефективності ФіКС-Ф і промислових модифікаторів дорожніх бітумів. Визначено, що введення в склад бітуму як промислового полімеру типу СБС (Calprene 501M), так і ФіКС-Ф приводить до збільшення температури розм'якшеності та адгезії бітум-полімерної композиції до поверхні скла; ведення в склад бітуму як промислової адгезійної добавки (Wetfix BE), так і одержаної ФіКС-Ф дозволяє значно покращити зчеплення бітуму з поверхнями скла та щебеню.

Встановлено, що одержана смола ФіКС-Ф проявляє хороші зчеплювальні властивості з мінеральними матеріалами (щебенем/склом), суттєво покращує адгезійні властивості дорожніх бітумів, а БМП, у складі якого є 1 % мас. ФіКС-Ф, відповідає вимогам до товарного бітуму марки БНДА 60/90.

Також доведено, що введення в склад бітуму комплексу добавок (ФіКС-Ф, СБС та гудрон) дозволяє досягти значення температури розм'якшеності, пенетрації та еластичності одержаної бітум-полімерної композиції, які відповідають вимогам нормативних документів до марки БМКА 60/90-55.

З використанням вихідного та модифікованого ФіКС-Ф бітумів були виготовлені монофазні бітумні емульсії, відповідно, БЕ 1 та БЕ 2, БЕ 2а. Отримані БЕ як на основі вихідного, так і на основі модифікованого бітумів відповідають чинним нормативним документам, зокрема, БЕ 1 відноситься до марки ЕКП-60 (катіонна повільнорозпадна емульсія), а БЕ 2 та БЕ 2а до ЕКПМ-60 (катіонна модифікована повільнорозпадна емульсія).

Було вивчено можливість одержання та застосування ЛЕМС на основі вищевказаних бітумних емульсій. Встановлено доцільність застосування ЛЕМС на основі в'яжучого, модифікованого ФіКС-Ф. Ефективність таких ЛЕМС підтверджується показником втрати матеріалу при вологому абразивному зносі, який є набагато нижчим, аніж у ЛЕМС на основі вихідного (немодифікованого) бітуму БНД 60/90. Також БЕ на основі модифікованого в'яжучого дозволяє отримати ЛЕМС, які володіють відмінними адгезійними властивостями шару зносу і, відповідно, хорошою довговічністю покрить.

Вивчено можливість одержання та застосування асфальтобетонних сумішей на основі бітумів, модифікованих ФіКС-Ф. Встановлено, що введення в кількості 1 % мас. смоли до бітуму знижує показник водонасичення в два рази та збільшує коефіцієнт довготривалої водостійкості асфальтобетону після 15 та 30 діб. Асфальтобетонам з добавкою ФіКС-Ф притаманні вищі показники границі міцності при стиску за температури 20 °С та 50 °С.

Досліджено можливий потенційний вплив бітумів, модифікованих ФіКС-Ф, які будуть застосовуватися у дорожньому покритті, на поверхневі води навколишньої місцевості. Встановлено, що запропоновані смоли можуть використовуватися для виробництва дорожніх покрить як компоненти в'яжучих сполук і не спричинювати при цьому понаднормового забруднення довкілля.

На основі результатів досліджень була запропонована принципова технологічна схема одержання модифікованих ФіКС-Ф бітумів і показана доцільність застосування останніх у дорожньому виробництві.

Ключові слова: бітум, модифіковані бітуми, адгезійна добавка, фенольна фракція, феноло-крезоло-формальдегідна смола.

SUMMARY

Demchuk Yu. Ya. **Bitumen modified by resins obtained from phenolic fraction of coal tar. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.**

The dissertation for the Doctor of Philosophy (PhD) degree on specialty 161 – chemical technology and engineering. Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2020.

The dissertation research solved an important scientific and practical problem – the production of high-quality road bitumen modified with resins obtained from the phenolic fraction of coal-tar pitch (CTP).

The experience of Ukraine and the world experience in the application on an industrial scale and the development of new various modifiers of road bitumen are analyzed. Based on a review of scientific and patent literature, the direction of research has been proposed.

The standard and modern research methods for bitumen, its modifiers, bitumen based products, polymer modified bitumen (PMB), bituminous emulsions (BE), slurry surfacing mixes (SSM) and pavement have been examined. The main characteristics and composition of raw materials were determined: distilled petroleum bitumen BD 60/90; oxidized petroleum bitumen BND 60/90; wide phenolic fraction (WPhF); narrow fractions distilled from WPhF (initial boiling point–185 °C and 185 °C–final boiling point). The methods of obtaining phenol-cresol-formaldehyde resins from WPhF, narrow fractions and distilled from them concentrates of phenol and/or its derivatives ("raw" phenols), PMB, BE, SSM were examined and improved.

Novolac phenol-cresol-formaldehyde resins (PhCR-F) were obtained *via* polycondensation of formaldehyde with WPhF, initial boiling point–185 °C and 185 °C–final boiling point fractions, as well as "raw" phenols. When using concentrated phenols ("raw" phenols) in the synthesis, the resin yield relative to the reactor load and the initial fraction was found to be increased, so it is advisable to synthesize PhCR-F using "raw" phenols rather than using WPhF or narrow fractions. It is impractical to divide WPhF into two narrower fractions (initial boiling point–185 °C

and 185 °C–final boiling point) and/or to use as raw materials the "raw" phenols produced from them.

In order to obtain PhCR-F, which will be further used as a bitumen modifier, it is more appropriate to use a HCl catalyst, because the bitumen modified with novolac PhCR-F, in comparison with resol PhCR-F, has a higher softening temperature, adhesion and homogeneity.

The influence of factors ("raw" phenols/formalin weight ratio, catalyst (concentrated hydrochloric acid) content, temperature and duration) on the process of PhCR-F obtaining has been studied. The method of mathematical modelling was used to determine the optimal conditions for obtaining PhCR-F, that allow to achieve the maximum resin yield and required softening temperature. The kinetic regularities of obtaining PhCR-F were investigated and the average value of the activation energy was found to be 21 kJ/mol at 60–100 °C for 20–60 minutes.

The efficiency of PhCR-F was compared with industrial modifiers of road bitumen. It was determined that the introduction in the bitumen composition of both SBS industrial polymer (Calprene 501M) and PhCR-F leads to an increase in the softening temperature and adhesion to the glass surface; the introduction of an industrial adhesive additive (Wetfix BE) and the resulting PhCR-F can significantly improve the adhesion of bitumen to the glass surface and gravel.

It was found that PhCR-F exhibits good adhesion properties to mineral materials (gravel/glass) and significantly improves the adhesive properties of road bitumen. Moreover, PMB with 1 wt.% of PhCR-F meets the requirements for commercial bitumen BNDA 60/90.

It was also proved that the introduction of a complex additive (PhCR-F, SBS and tar) into bitumen allows to achieve the values of softening temperature, penetration and elasticity for the resulting bitumen-polymer composition, which meet the requirements of regulations to the brand BMKA 60/90-55.

Using the original and PhCR-F modified bitumen, the monophase bitumen emulsions were created: BE 1 and BE 2, BE 2a, respectively. The resulting BE comply with current regulations, in particular, BE 1 belongs to the brand EKP-60

(cationic slow-dissolving emulsion); BE 2 and BE 2a – to EKPM-60 (cationic modified slow-dissolving emulsion).

The possibility of obtaining and using SSM based on the above bitumen emulsions has been studied. The efficiency of SSM based on PhCR-F modified bitumen was studied. It was found that the material loss during wet abrasive wear is much lower than those for SSM based on the original (unmodified) bitumen BND 60/90. Moreover, SSM based on PhCR-F modified bitumen have excellent adhesive properties and, accordingly, good durability of thin-layer coatings.

The possibility of obtaining and using asphalt concrete mixtures based on PhCR-F modified bitumen has been studied. It was established that the introduction of 1 wt.% of resin to bitumen reduces the water saturation index twice and increases the coefficient of long-term water resistance after 15 and 30 days. Asphalt concrete with PhCR-F, there are typically higher indexes of compression tensile strength at 20 °C and 50 °C.

The possible effect of PhCR-F modified bitumen, which will be used for pavement, on the surface water of the surrounding area has been investigated. It was found that the proposed resins can be used for the production of pavements as the binder components which do not cause excessive pollution.

Based on the results of research, a basic technological scheme for obtaining PhCR-F modified bitumen was proposed and the feasibility of its using in road production was shown.

Keywords: bitumen, modified bitumen, adhesion promoter, phenolic fraction, phenol-cresol-formaldehyde resin.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових періодичних виданнях іноземних держав та у виданнях України, що індексовані в міжнародних наукометричних базах даних (Scopus та Web of Science)

1. The selection of raw materials for the production of road bitumen modified by phenol-cresol-formaldehyde resins / Gunka V., **Demchuk Y.,** Pyshyev S., Starovoit A., Lypko Y. // Petroleum and Coal. – 2018. – Vol. 60, № 6. – P. 1199–1206. ***(Scopus)***. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
2. Effect of phenol-cresol-formaldehyde resin on adhesive and physicomechanical properties of road bitumen / **Demchuk Y.,** Sidun I., Gunka V., Pyshyev S., Solodkyy S // Chemistry & Chemical Technology. – 2018 – Vol. 12, № 4. – P. 456–461. ***(Scopus та Web of Science)***. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
3. Development of mathematical model and Identification of optimal conditions to obtain phenol-cresol-formaldehyde resin / Pyshyev S., **Demchuk Y.,** Gunka V., Sidun Iu., Shved M., Bilushchak H., Obshta A. // Chemistry & Chemical Technology. – 2019. – Vol. 13, № 2. – P. 212–217. ***(Scopus та Web of Science)***. *Особистий внесок здобувача полягає у виконанні експериментальних досліджень, обробленні та їх математичному опрацюванні.*
4. Slurry surfacing mixes on the basis of bitumen modified with phenol-cresol-formaldehyde resin / **Demchuk Y.,** Gunka V., Pyshyev S., Sidun I., Hrynchuk Y., Kucinska-Lipka J., Bratychak M. // Chemistry & Chemical Technology. – 2020. – Vol. 14, № 2. – P. 251–256. ***(Scopus та Web of Science)***. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
5. Application of phenol-cresol-formaldehyde resin as an adhesion promoter for bitumen and asphalt concrete / Gunka V., **Demchuk Y.,** Sidun Iu., Miroshnichenko D., Nyakuma B., Pyshyev S. // Road Materials and Pavement

Design. – 2020. ***(Scopus)***. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*

Статті у наукових фахових виданнях України

6. Одержання модифікаторів дорожніх бітумів з фенольної фракції кам'яновугільної смоли / **Демчук Ю. Я.,** Гунька В. М., Пиш'єв С. В., Братичак М. М. // Углехимический журнал. – 2017. – № 5. – С. 23–28. *Особистий внесок здобувача полягає у виконанні експериментальних досліджень, обробленні та їх математичному опрацюванні.*
7. Вплив кількості каталізатора на процес одержання модифікаторів дорожніх бітумів з фенольної фракції кам'яновугільної смоли / Пиш'єв С. В., **Демчук Ю. Я.,** Гунька В. М., Банніков Л. П. // Углехимический журнал. – 2019. – № 4. – С. 27–33. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*

Тези доповідей та матеріали конференцій

8. Bitumen modified by phenol-cresol-formaldehyde resins obtained from coking by-products. / **Demchuk Y.,** Gunka V., Pyshyev S., Bratychak M., Lypko Y. // Litteris et Artibus : 7th International Youth Science Forum, 23-25 November 2017 : materials of forum. – Lviv, 2017. – P. 66–67. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
9. Бітуми, модифіковані феноло-крезоло-формальдегідними смолами, одержаними з побічних продуктів переробки вугілля / **Демчук Ю. Я.,** Гунька В. М., Пиш'єв С. В., Липко Ю. В. // І Міжнар. заочна наук.-техн. конф. з сучасних технологій переробки пальних копалин, 19-20 квітня 2018 р. : матеріали конф. – Харків, 2018 – С. 9. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*

10. Модифікування дорожніх нафтових бітумів смолами, отриманими з фенольної фракції кам'яновугільної смоли / Гунька В. М., **Демчук Ю. Я.,** Липко Ю. В., Сідун Ю. В., Пиш'єв С. В. // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості : IX Міжнар. наук.-техн. конф., 14-18 травня 2018 р. : матеріали конф. – Львів, 2018. – С. 129–132. *Особистий внесок здобувача полягаєу у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
11. Effect of phenol-cresol-formaldehyde resin on adhesive properties of road bitumen / **Demchuk Y.,** Gunka V., Sidun Iu., Pyshyev S., Lypko Y. // Litteris et Artibus : 8th International Joint Youth Science Forum, 22-24 November 2018 : materials. – Lviv, 2018. – P. 222–223. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
12. Застосування феноло-крезоло-формальдегідної смоли в якості адгезійної добавки до асфальтобетонів / **Демчук Ю. Я.,** Гунька В. М., Пиш'єв С. В., Сідун Ю. В. // Сучасні технології переробки пальних копалин : II Міжнар. наук.-техн. конф., 18-19 квітня 2019 р. : матеріали конф. – Харків, 2019. – С. 73–74. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
13. Development of mathematical model and Identification of optimal conditions to obtain phenol-cresol-formaldehyde resin / **Demchuk Y.,** Pyshyev S., Shved M., Gunka V., Bratash S., Sidun Iu., Pyryk R. // Litteris et Artibus : 9th International Youth Science Forum, 21-23 November 2019 : materials. – Lviv, 2019. – P. 201–206. *Особистий внесок здобувача полягає у виконанні експериментальних досліджень, обробленні та їх математичному опрацюванні.*
14. Застосування феноло-крезоло-формальдегідної смоли в якості адгезійної добавки до бітумів / **Демчук Ю. Я.,** Гунька В. М., Пиш'єв С. В., Сідун Ю. В. // Сучасні технології переробки пальних копалин : III Міжнар. наук.-техн. конф., 16-17 квітня 2020 р. : матеріали конф. – Харків, 2020. – С. 15–16. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

15. Бітумні емульсії для литих емульсійно-мінеральних сумішей на основі бітумів, модифікованих феноло-крезоло-формальдегідною смолою / **Демчук Ю.,** Гунька В., Пиш'єв С., Сідун Ю., Волліс О., Пирик Р., Шіц І. // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості : X Міжнар. наук.-техн. конф., 18-23 травня 2020 р. : матеріали конф. – Львів, 2020. – С. 77–79. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні результатів досліджень*.
16. Comparison of bitumen modified by phenol formaldehyde resins synthesized from different raw materials / **Demchuk Y.,** Gunka V., Sidun Iu., Solodkyy S. // EcoComfort 2020 : 2nd International Scientific Conference on EcoComfort and Current Issues of Civil Engineering, 16-18 September 2020 : material. – Lviv, 2020. – P. 95–102. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації*.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ

Скорочення

АБ – асфальтобетон

БА – бітум, модифікований адгезійними добавками

БД – бітум нафтовий дорожній в’язкий дистиляційний

БЕ – бітумна емульсія

БНД – бітум нафтовий дорожній окиснений

БМК – бітум, модифікований комплексами добавок

БМП – бітум, модифікований полімерами

ГХС – груповий хімічний склад

НПС – нафтополімерна смола

КіК – «кільце і куля»

ІП – інтервал пластичності

ІР – індекс пенетрації

ЛЕМС – литі емульсійно-мінеральні суміші

ТП – тонкошарові покриття

СБС – стирен-бутадієн-стирен

СФ – «сирі» феноли

ФіКС-Ф – феноло-крезоло-формальдегідна смола

ФФС – феноло-формальдегідна смола

ШФФ – широка фенольна фракція

Символи та позначення

Y_{ij}	спостережувані значення показників, отримані в експерименті
$Y_{ij}^{рег}$	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
$S_{рег_i}^2$	дисперсія експериментальних функцій відклику
$S_{зал_i}^2$	залишкова дисперсія функцій відклику
$E_{еф}$	ефективна енергія активації
$k_{i\ еф}$	ефективна константа швидкості реакції

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Світове споживання бітуму становить приблизно 102 млн. тонн на рік. До 85 % нафтових бітумів використовуються як в'яжуче в різних видах укладання дорожнього покриття: тротуарів, автомобільних доріг, злітно-посадкових смуг аеродромів тощо.

При застосуванні дорожніх бітумів та експлуатації покриттів на їх основі виникає низка проблем, найбільш гострими з яких є недостатньо високі теплостійкість та адгезійні властивості бітумів (навіть, якщо вони відповідають вимогам нормативних документів).

Одним з найперспективніших напрямків підвищення якості в'яжучих для одержання дорожніх покрить є їх модифікування полімерними матеріалами.

Для модифікування дорожніх бітумів найширше застосовують термоеластопласти (першочергово, блок-кополімери стирену типу СБС), що зумовлено їх здатністю не тільки підвищувати міцність покриття, але і надавати полімерно-бітумній композиції еластичності, збільшувати зчеплення бітуму з мінеральним матеріалом. Вміст таких полімерів в модифікованих бітумах може досягати 3–10 % мас.

Головним недоліком, що стримує темпи збільшення випуску бітумів, модифікованих термоеластопластами, є їх висока вартість (у 1,5–2,5 рази більша за вартість немодифікованих бітумів). Тому важливим є пошук недорогих речовин, які б покращували експлуатаційні характеристики бітумів, першочергово, адгезійні.

Друга проблема полягає в тому, що в більшості дорожніх технологій бітум застосовується в гарячому вигляді, що, своєю чергою, призводить до його окиснення та значних змін основних характеристик в'яжучого (старіння бітуму).

Найперспективнішим шляхом вирішення цього питання є впровадження емульсійних технологій (в'яжуче перемішується з агрегатом (щебенем) у вигляді водних емульсій), найефективнішими з яких є модифіковані БЕ.

Тому дослідження, які пов’язані з пошуком як недорогих, так і ефективних модифікаторів дорожніх нафтових бітумів та бітумних емульсій, є доцільними та актуальними на даний час.

Зв'язок роботи із науковими програмами, планами, темами, грантами. Дисертаційна робота відповідає науковому напряму кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка», а саме: «Розроблення основ процесів переробки горючих копалин, одержання та застосування моторних палив, мастильних матеріалів, мономерів, полімерів, смол, в’яжучих і поверхнево-активних речовин з вуглеводневої сировини» і виконувалася в межах держбюджетної науково-дослідної роботи «Дорожні бітуми та бітумні емульсії, модифіковані полімерами і смолами, одержаними з побічних продуктів переробки вугілля» (№ держ. реєстр. 0117U004451). Робота також здійснювалася за фінансової підтримки програми ПРОМ «Міжнародний стипендіальний обмін докторантами» Польської Національної агенції академічного обміну (№ реєстр. PPI/PRO/2019/1/00009/U001).

Мета і завдання дослідження.

Метою дисертаційної роботи є розроблення наукових основ технології одержання нафтових бітумів, модифікованих феноло-крезоло-формальдегідною смолою, та БЕ, ЛЕМС, асфальтобетонів на їх основі.

З метою досягнення поставленої мети, розв’язано низку завдань, а саме:

- встановлено доцільність застосування як модифікаторів дорожніх нафтових бітумів речовин (ФіКС-Ф), які виробляються методом поліконденсації рідких продуктів коксування вугілля і формальдегіду;
- здійснено вибір типу сировини та каталізатора для отримання модифікатора нафтових бітумів;
- встановлено вплив чинників (масове співвідношення «сирі» феноли/формалін; вміст каталізатора (концентрованої хлоридної кислоти); температура; тривалість) на одержання модифікатора

(ФіКС-Ф), який володіє як необхідною температурою розм’якшеності, так і високим виходом на сировину;

- на основі дослідних даних розроблено експериментально-статистичну модель процесу поліконденсації «сирих» фенолів з формальдегідом та встановлено оптимальні умови одержання ФіКС-Ф;
- визначено ефективну енергію активації процесу одержання ФіКС-Ф;
- з використанням комплексу добавок (феноло-крезоло-формальдегідної смоли, промислового полімеру типу СБС та гудрону) одержано бітум, модифікований комплексом добавок, який повністю відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-135:2014;
- із застосуванням ФіКС-Ф одержано бітум, модифікований адгезійною добавкою, який повністю відповідає вимогам СОУ 45.2-00018112-067:2011;
- одержано товарну БЕ на основі окисненого нафтового бітуму та бітуму, модифікованого феноло-крезоло-формальдегідною смолою. Доведено технологічні переваги модифікованої БЕ над немодифікованою;
- розроблено основи технології одержання бітумів, модифікованих ФіКС-Ф: розраховано матеріальні баланси, запропоновано принципову схему виробництва та розраховано основні техніко-економічні показники.

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

Предмет дослідження – одержання окиснених дорожніх нафтових бітумів, БЕ та виробів на їх основі, в складі яких є смоли, що виготовлені з рідких продуктів коксування вугілля.

Методи досліджень. Основні характеристики бітумів (температура розм’якшеності, розтяжність (дуктильність), пенетрація, зчеплюваність з поверхнями скла та щебеню, динамічна в’язкість тощо), БЕ (однорідність, вміст бітуму з емульгатором, умовна в'язкість, стійкість при зберіганні тощо), рідких

продуктів термічної переробки вугілля (фракційний склад, молекулярна маса) та характеристики вод, що можуть утворюватися при виробництві покрить з БМП, визначали за стандартними методиками. Згідно методики Маркуссона використовували екстракційно-адсорбційний метод розділення для визначення групового складу бітумів та БМП. Компонентний склад ШФФ та сирих фенолів визначали методом рідинної хроматографії із застосуванням газо-рідинного хроматографа "Crystal 2000M". Тепло- та термостійкість бітумів визначали термографічними дослідженнями на дериватографі Q-1500D системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey. ІЧ-спектральний аналіз зразків бітумів та смоли ФіКС-Ф здійснювали на ІЧ-спектрофотометрі моделі Thermo Scientific™ NICOLET™ 6700.

Наукова новизна одержаних результатів. Системними дослідженнями процесів отримання БМП і БЕ на їх основі вперше одержано низку наукових результатів:

- встановлено, що для одержання з фенольної фракції КВС ефективного модифікатора дорожніх бітумів необхідно виділяти із ШФФ «сирі» феноли та застосовувати HCl у якості каталізатора;
- досліджено вплив основних чинників на процес поліконденсації «сирих» фенолів з формальдегідом з метою одержання феноло-крезоло-формальдегідної смоли, яка володітиме необхідною температурою розм’якшеності та високим виходом на початкову сировину;
- встановлено, що в температурному діапазоні 60–100 °С та за тривалості процесу 20–60 хв. середня ефективна енергія активації реакцій поліконденсації «сирих» фенолів і формальдегіду становить 21 кДж/моль, що вказує на можливість перебігу реакцій за цих умов у дифузійній області.

Практичне значення одержаних результатів. Доведено доцільність застосування феноло-крезоло-формальдегідної смоли як ефективного та відносно недорогого модифікатора дорожніх бітумів. Використання такої

смоли дозволяє збільшити температуру розм'якшеності бітум-полімерної композиції та адгезійні властивості окиснених нафтових бітумів.

Спираючись на отриману експериментальну базу, розроблено адекватну математичну модель, на базі якої знайдено оптимальні умови процесу одержання ФіКС-Ф (співвідношення компонентів «сирі» феноли – 1,95; вміст каталізатора (концентрована хлоридна кислота) – 2,40 мас. на «сирі» феноли; температура процесу – 85 °С; тривалість поліконденсації – 42 хв.).

При застосуванні феноло-крезоло-формальдегідної смоли одержано товарні модифіковані нафтові бітуми марки БМКА 60/90-55 і БНДА 60/90, а також бітумну емульсію марки ЕКПМ-60. Показано, що вироби (тонкошарові покриття та асфальтобетон) на основі модифікованих в'яжучих мають значно кращі експлуатаційні властивості, аніж аналогічні покриття, які одержуються із застосуванням немодифікованих бітумів.

Розроблено основи технології виробництва феноло-крезоло-формальдегідної смоли та модифікування нею окиснених бітумів і бітумних емульсій.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних джерел, загальній постановці завдань та їх вирішення, плануванні та особистому виконанні експериментальних досліджень, обробці та узагальненні їх результатів; формулюванні основних висновків дисертаційної роботи. Внесок автора у вирішення завдань, які 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. Результати дисертаційного дослідження доповідалися та опубліковані в матеріалах міжнародних і вітчизняних наукових і науково-практичних конференціях, а саме: 7-ий міжнародний молодіжний науковий форум «Litteris et artibus» (23–25 листопада 2017 року, Львів, Україна), І Міжнародна заочна науково-технічна конференція з сучасних

технологій переробки пальних копалин (19–20 квітня 2018 року, Харків, Україна), IX Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (14–18 травня 2018 року, Львів, Україна), 8-ий міжнародний молодіжний науковий форум «Litteris et artibus» (22–24 листопада 2018 року, Львів, Україна), II Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології переробки пальних копалин» (18–19 квітня 2019 року, Харків, Україна), 9-ий міжнародний молодіжний науковий форум «Litteris et artibus» (21–23 листопада 2019 року, Львів, Україна), III Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології переробки пальних копалин» (16–17 квітня 2020 року, Харків, Україна), X Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (18–23 травня 2020 року, Львів, Україна), 2 Міжнародна наукова конференція з актуальних проблем будівництва «ЕкоКомфорт 2020» (16–18 вересня 2020 року, Львів, Україна).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 16 друкованих наукових праць, з яких 5 статей входять до фахових видань України (з них 3 опубліковані у виданнях, що включені до наукометричних баз Scopus та Web of Science); 2 статті належать до наукометричних баз (Scopus та Web of Science) та є опублікованими у наукових періодичних виданнях інших держав. Апробацію наукових результатів було проведено на 9 міжнародних науково-технічних конференціях.

Структура та обсяг дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел літератури та 4 додатків; містить 68 таблиці та 34 рисунки. Загальний обсяг дисертації – 213 сторінок; обсяг, який займають ілюстрації, таблиці, список джерел використаної літератури та додатки, становить 96 сторінок.

РОЗДІЛ 1
ВЛАСТИВОСТІ, ОДЕРЖАННЯ ТА ВИКОРИСТАННЯ НАФТОВИХ ДОРОЖНІХ БІТУМІВ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Класифікація, компонентний склад, основні властивості, одержання та застосування нафтових бітумів

Бітуми – це суміш рідких, напівтвердих або твердих сполук вуглецю та водню, гетероатомних речовин. Елементний склад бітумів приблизно 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 нафтових бітумів. В основному, нафтові бітуми класифікують за: походженням (способом одержання), методом застосування та галуззю (напрямом) використання.

У табл. 1.1 згідно [1] наведена класифікація нафтових бітумів за походженням чи способом одержання.

Таблиця 1.1

Класифікація нафтових бітумів за походженням

Походження	Різновиди
Залишкові (дистиляційні)*	Мазути
	Напівгудрони
	Гудрони
Крекінгові	Залишки термічного крекінгу дистилятів
	Залишки термічного крекінгу мазутів
	Залишки вісбрекінгу
	Залишки піролізу

Продовження таблиці 1.1

Виділені селективними розчинниками (осаджені)	Асфальти процесів деасфальтизації
	Екстракти селективною очищення дистилятних і залишкових олив
Окиснені	Киснем повітря
	Сіркою, селеном чи телуром
	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

* Зазвичай в науковій літературі застосовують термін «залишкові», тоді як в нормативних документах дані бітуми позначаються як «дистиляційні».

За методом застосування нафтові бітуми поділяють виходячи з того, в якому вигляді їх використовують (наносять на поверхню або перемішують з мінеральним матеріалом):

- в’язкі (застосовують у розплавленому вигляді);
- рідкі (застосовують у вигляді розчинів);
- водно-емульсійні суміші (бітумні емульсії, фактично, окремий вид продукту).

При використанні в’язких нафтових бітумів передбачається їх нагрівання до температури розплавленого стану, що забезпечує ефективну і зручну роботу з ними [2, 3].

При використанні рідких нафтових бітумів передбачається розчинення (розбавлення) в’язких бітумів рідкими нафтопродуктами [4].

Бітумні емульсії (БЕ) – це однорідні, термодинамічно нестійкі системи з двома або більше фазами, одна з яких є дисперсійним середовищем (постійно рідкою фазою) і дисперсною фазою (маленькі краплі розміром від 1 до 20 мкм) [5-11]. Використання бітумних емульсій дозволяє покращити якість, технологічність і швидкість проведення дорожньо-будівельних і ремонтних робіт.

За напрямками застосування нафтові бітуми поділяють на чотири основні групи:

- дорожні;
- будівельні;
- покрівельні;
- ізоляційні.

Також існує ряд бітумів спеціального призначення (для лакофарбових продуктів, радіотехнічної промисловості, акумуляторних мастик тощо).

1.1.2. Компонентний склад нафтових бітумів. Бітуми складаються з надзвичайно великої кількісті хімічних сполук різної природи, які, зважаючи на вказану вище різноманітність сировини та її високу молекулярну масу, ідентифікувати часто неможливо [12-18]. Тому прийнято визначати груповий хімічний склад бітуму. В залежності від розчинної здатності сполук в різних розчинниках проводять розділення бітуму на окремі групи. За методом Маркуссона до складу бітумів входять оливи, смоли, асфальтени, асфальтогенові кислоти та їх ангідриди, карбени і карбоїди. Часто використовують умовний поділ бітуму на асфальтени і мальтени (суміш олив та смол) [1]. Властивості нафтових бітумів залежать від їхнього групового складу. Кожна з вказаних груп компонентів впливає на певні властивості нафтових бітумів. Тому для одержання товарних бітумів різних марок має бути досягнуто оптимальне співвідношення асфальтенів, смол та олив з необхідним вмістом ароматичних вуглеводнів та відсутності значної кількості твердих парафінових вуглеводнів [19].

Оливи – це в’язкі рідини жовтого кольору із середньою густиною 911–923 кг/м³ і молекулярною масою 240–800. Вони надають бітуму рухливості, текучості, збільшують випаровуваність, знижують температуру розм’якшеності та твердість бітумів [1, 20].

Смоли – це речовини, які володіють різною консистенцією – від тягучої липкої маси до твердих аморфних крихких речовин темно-брунатного кольору, густиною 980–1060 кг/м³ та молекулярною масою 300–2200. Смоли є розчинниками і стабілізаторами асфальтенів. Вони є носіями твердості (частково), пластичності та розтяжності бітумів [1, 20].

Асфальтени – це тверді, неплавкі, крихкі речовини чорного або бурого кольору з густиною 1010–1240 кг/м³ та молекулярною масою 1200–200000. Асфальтени нерозчинні у насичених вуглеводнях нормальної будови, спиртах і спирто-ефірних сумішах, проте добре розчинні в бензолі та його гомологах, сірковуглеці, хлороформі та чотирихлористому вуглеці. Вміст асфальтенів визначає температурну стійкість, в’язкість і твердість (крихкість) бітумів. Асфальтени і смоли є основними структуроутворюючими компонентами бітумів [1, 20].

Карбени та карбоїди – це продукти високотемпературної переробки нафти та її залишків з максимальним вмістом вуглецю. Карбени розчинні у сірковуглеці і піридині. Карбоїди нерозчинні у жодному розчиннику. Їх вміст у товарних бітумах, як правило, не перевищує 1 % мас. Збільшення вмісту карбенів і карбоїдів підвищує в’язкість і крихкість бітумів [1, 20].

Асфальтогенові кислоти та їх ангідриди – речовини брунатно-сірого кольору густої смолистої консистенції з густиною понад 1000 кг/м³. Їхній вміст у нафтових бітумах є невеликим (до 1 % мас.) і визначає інтенсивність прилипання бітуму до мінеральних матеріалів. Асфальтогенові кислоти розчинні в спирті чи хлороформі і важкорозчинні в бензині [1, 20].

За фізичною сутністю бітуми – це колоїдні структури, властивості яких залежать від кількості в бітумі олив, смол та асфальтенів. Асфальтени утворюються в залежності від кількісного відношення зі смолами та оливами

або жорсткий каркас, або окремі міцели, що адсорбують і утримують смоли. Смоли надають затверджуючі, зв'язуючі властивості бітуму та еластичність. Оливи можна розглядати як розчинник, в якому розчиняються смоли і набухають асфальтени [21].

1.1.3. Основні властивості нафтових бітумів. Нафтові бітуми володіють наступними властивостями [22]:

- фізичними;
- фізико-хімічними;
- хімічними;
- фізико-механічними властивостями.

Фізичні властивості характеризують стан матеріалів, визначають його відношення до фізичної дії навколишнього середовища. До фізичних властивостей відносять густину, водостійкість, а також теплофізичні, магнітні, оптичні і поверхневі властивості [22].

До фізико-хімічних властивостей відносять поверхневий натяг, старіння та реологічні властивості бітумів [22].

Поверхневий натяг бітумів при температурі 20–25 °С складає 25–35 ерг/см^2. Від вмісту поверхнево-активних полярних компонентів в органічному в'яжучому залежить його змочування і зчеплення з кам'яним матеріалом (порошкоподібними наповнювачами).

Старіння – процес повільної зміни складу і властивостей бітуму, який супроводжується збільшенням крихкості і зниженням гідрофобності. Процес старіння пришвидшується під дією сонячного проміння і кисню повітря, за рахунок зменшення вмісту смол і олив [1, 22].

Реологічні властивості бітумів – дисперсність, в'язкість, модуль пружності та модуль деформації, які залежать від групового складу і структури бітумів. Вказані властивості не мають значно змінюватися при нагріванні бітуму та при укладанні асфальтобетонної суміші [1, 22].

Хімічні властивості характеризують стійкість бітумів і бітумних матеріалів до дії агресивних речовин [22]. Бітумні матеріали стійкі до дії лугів, фосфорної, сульфатної, хлоридної та оцтової кислот. Бітуми розчинні в більшості органічних розчинників, крім низькомолекулярних спиртів.

Фізико-механічні властивості бітумів характеризують зміну твердості, пружності та пластичності під дією навантажень [22].

Температура розм'якшеності визначається за допомогою приладу «кільце і куля», який знаходиться в посудині з водою, вона відповідає тій температурі води, при якій металева кулька під дією своєї маси проходить через кільце, яке заповнене бітумом.

Температура крихкості – це температура при якій матеріал руйнується під дією короткочасного навантаження. Температура крихкості характеризує поведінку бітуму в покритті: чим нижча, тим якісніший бітум.

Розтяжність (дуктильність) характеризується абсолютним видовженням (см) бітуму при температурі 25 °С.

Еластичність характеризує здатність бітумного в'яжучого повертатися в вихідне положення після деформації.

Адгезія і когезія. Це надзвичайно важливі показники бітумів як в'яжучих матеріалів. Адгезія характеризує зчеплення органічних в'яжучих з кам'яними матеріалами, тобто здатність одного матеріалу прилипати до поверхні другого за рахунок появи і розвитку молекулярних зв'язків в зоні їх контакту. Когезія – це сила, яка діє між молекулами всередині фази. Вона характеризує міцність органічного в'яжучого на розрив при зсуві чи розтягу в умовах певної швидкості деформації чи навантаження.

Також варто відзначити, що причиною недовговічності та руйнування покрить, на основі бітумів, першочергово, дорожніх, є недостатньо високі експлуатаційні властивості та вимоги нормативних документів до товарних бітумів.

Бітуми, які випускаються для дорожнього будівництва (окиснені, залишкові) не спроможні забезпечити в умовах вантажонапруженого та

інтенсивного руху необхідних фізико-механічних властивостей дорожніх покрить та їх довговічність [17]. Першочергово такі бітуми характеризуються низькою теплостійкістю та адгезійними властивостями, що призводить до незадовільної міцності дорожнього полотна. Тому актуальним є пошук недорогих речовин, які б покращували властивості як окиснених, так і залишкових дорожніх нафтових бітумів, – першочергово, адгезійні властивості [17, 20].

1.1.4. Одержання нафтових бітумів. Як заначалося вище, в залежності від технології одержання товарні нафтові бітуми поділяють, в основному, на залишкові, окиснені та компаундовані [23]. Інші бітуми стосовно одержання, які наведені у табл. 1.1, використовуються доволі рідко.

Залишкові бітуми, до яких часто відносять осаджені, одержують вакуумною перегонкою нафтових залишків з високим вмістом асфальтенів. Сировиною для атмосферної чи вакуумної перегонки для виробництва залишкових бітумів слугують мазути і гудрони з різних нафт, важкі асфальтосмолисті нафти, асфальти деасфальтизації, екстракти селективного очищення залишкових олив та крекінг-залишків [23, 24].

Залишкові бітуми переважно є найбільш термостабільними, що важливо з практичної точки зору. Також варто відзначити, що залишкові бітуми володіють хорошими адгезійними властивостями до мінеральних частин [25]. Проте їх застосування є обмеженим у зв’язку з дуже малою кількістю сировини, з якої їх можна отримувати.

Окиснені нафтові бітуми отримують, продуванням кисню повітря чи іншими окисниками (процес окиснення) через гудрони та інші нафтові залишки. Під час продування сировини повітрям збільшується вміст у ній твердих смол і асфальтенів внаслідок чого зменшується вміст олив. При концентрації асфальтенів в окиснених бітумах 35–40 % мас., спостерігається утворення карбенів і карбоїдів [1]. Зі збільшенням вмісту ароматики в сировині також збільшується кількість хімічно зв’язаного кисню в окисненому бітумі.

Для інтенсифікації процесу окиснення використовують комбіновану сировину – суміші нафтових залишків прямої перегонки з затемненим продуктом [26], асфальтом пропанової деасфальтизації [27] тощо. Недоліком окиснених бітумів у порівнянні з залишковими є нижчі адгезійні властивості до мінеральних частин та нижча пластичність.

Компаундовані бітуми отримують при змішуванні бітумів з різними властивостями і природою. При цьому відбуваються зміни їхніх основних фізико-хімічних характеристик. Під час змішування бітумів спостерігається адитивність тільки по температурі розм'якшеності. Змішування компонентів ведуть за допомогою розчинників, сплавляння, емульгування тощо [28]. Згідно [29] найперспективнішим методом одержання компаундованих бітумів є змішування окисненого бітуму з неокисненим [29]. Як неокиснену сировину найчастіше використовують гудрон [30]. Одержані при цьому окиснено-залишкові бітуми характеризуються підвищеною пластичністю та пониженою температурою крихкості. Другим компонентом в процесі одержання компаундованих бітумів використовують асфальти деасфальтизації і екстракти селективного очищення оливних фракцій [31, 32].

Всі описані вище основні методи промислового виробництва нафтових бітумів не завжди дають можливість отримувати бітуми з потрібними властивостями. Традиційні бітумні матеріали, які виробляють сьогодні, часто не задовільняють сучасні вимоги до зв'язуючих речовин, що застосовуються у дорожньому будівництві. Варто зазначити, що не будь-яка сировина придатна для одержування бітумів. Одним з напрямків в підвищенні якості бітумів для одержання дорожніх покрить з хорошими експлуатаційними характеристиками є покращення структури та властивостей бітумів введенням в їх склад різноманітних полімерних матеріалів.

1.1.5. Застосування нафтових бітумів. Найчастіше бітум використовують як в'яжуче для дорожнього покриття. Переважна більшість дорожніх покрить

складається з бітуму та мінеральних наповнювачів, що виконують функцію міцного водонепроникного в’яжучого [33-36].

Перевагою дорожніх покрить в яких застосовуються бітуми є достатня міцність та безпечність, а також у 2–2,5 рази нижча ціна у порівнянні з бетонним дорожнім покриттям [16, 23].

Також бітуми використовуються як гідроізоляційний матеріал.

Бітуми використовують для виробництва рулонних покрівельних матеріалів і водоізоляційних картонів [37-39]. Основними перевагами м’якої покрівлі на бітумній основі над іншими типами покрівельних матеріалів є невисока вартість, міцність та простота нанесення на поверхню. Саме тому її дуже часто застосовують на дахах цивільних будинків і промислових споруд для захисту від атмосферних опадів [40-42].

При будівництві промислових і цивільних будівель і споруд; одержанні заливочних акумуляторних мастик, електроізоляційних стрічок; покрить для виробів радіопромисловості; використання як пластифікаторів коксу, мастил для прокатних станків, спеціальних покрить і виробів, колоїдних розчинів, що використовуються при бурінні нафтових і газових свердловин; для захисту від радіоактивних випромінювань і від дії мікроорганізмів тощо [43].

У дорожньому будівництві існують так звані рідкі бітуми та «гарячі» (неемульсійні) технології приготування бітум-мінеральних сумішей. Рідкі бітуми, на даний час, практично не виробляються у зв’язку з рядом проблем, першочергово, екологічного характеру.

Недоліком застосування традиційних «гарячих» (неемульсійних) технологій приготування бітум-мінеральних сумішей полягає в тому, що бітумні матеріали зазнають додаткового окиснення, що призводить до різких змін у характеристиках в’яжучого під час експлуатації дорожнього покриття.

1.2. Одержання та застосування бітумних емульсій

Як зазначалося вище, одним зі способів застосування бітумів є попереднє приготування з нього емульсій.

Бітумні емульсії (БЕ) – це однорідні, термодинамічно нестійкі системи з двома або більше фазами, одна з яких є дисперсійним середовищем (постійно рідкою фазою) і дисперсною фазою (маленькі краплі розміром від 1 до 20 мкм).

1.2.1. Методи одержання бітумних емульсій. Для приготування БЕ також відомі наступні методи: ультразвуковий (здійснюється за допомогою генератора ультразвуку з частотою 15–20 кГц) [44, 45], механічний спосіб (за допомогою мішалок) [46] та гідравлічний [47-49]. Згідно [9, 10] використання колоїдного млина є найефективнішим методом одержання БЕ. У колоїдному млині енергія надається системі за рахунок пропускання суміші гарячого бітуму і води через диск, конус, маховик із статором, які обертаються з великою швидкістю. Для створення турбулентного потоку ротор або статор можуть мати пази або зубчики.

Бітумні емульсії отримують на періодичних або безперервних діючих установках. Періодичний процес одержання бітумних емульсій включає два етапи виробництва – приготування водної фази і фактичне виготовлення емульсій. Водна фаза готується у витратній ємності, в яку дозують нагріту воду, емульгатор та інші речовини. Далі приготована вода подається дозовано разом з бітумом на перемішування [50].

Під час безперервного процесу здійснюється постійне нагрівання води і дозування всіх матеріалів за допомогою окремих дозуючих насосів для кожного матеріалу.

Варто відзначити, що в промисловості, в основному, модифіковані емульсії отримують за тією ж схемою, що і немодифіковані, за вийнятком операції по введенню модифікатора. Модифіковані емульсії за технологією виготовлення ділять на монофазні та двофазні.

Модифіковані монофазні бітумні емульсії виготовляють на основі модифікованого бітуму. За рахунок високої в’язкості модифікованих бітумів, диспергування останніх проводять при вищих температурах, ніж при використанні немодифікованих емульсій. Як наслідок, температура емульсії на виході із колоїдного млина, як правило, становить вище 100 °С (до 150 °С і більше). Це змушує змінювати традиційне обладнання, щоб зробити його працездатним при тиску 1,5–2,0 бар і використовувати систему охолодження на виході із змішувача.

При одержанні модифікованих двофазних емульсій, модифікатор додається у вигляді емульсійної системи (латексу). Введення латексу здійснюють різними способами: диспергуванням у водній фазі; вприскуванням безпосередньо в дисперговану (бітумну) фазу; прямою ін’єкцією в колоїдний млин чи додаванням в готову бітумну емульсію.

Тому в промисловості найбільш доцільно отримувати монофазні модифіковані бітумні емульсії.

1.2.2. Застосування бітумних емульсій. Бітумні емульсії, зазвичай катіонні, використовують у наступних видах дорожніх робіт: приготування холодних емульсійно-мінеральних сумішей для покрить на автомобільних дорогах III–IV категорій; ґрунтовка при будівництві конструктивних шарів дорожніх одягів з асфальтобетонних сумішей; холодного ресайклінгу; покриття (основи) способом просочення; влаштування поверхневої обробки та тонкошарових покрить.

Холодний ресайклінг – технологія зміцнення (стабілізації) ґрунтів, кам'яних матеріалів і асфальтового грануляту різними в'яжучими, у тому числі бітумною емульсією, внаслідок попереднього фрезерування (зрізування) і безпосереднього змішування на дорожньому покритті. Технологія холодного ресайклінгу ефективна під час ремонту та реконструкції існуючих доріг, коли старе дорожнє покриття фрезерується частково або на всю глибину за допомогою ресайклера, і отриманий матеріал повторно використовується в

якості основи дороги після змішування з бітумними емульсіями. Така технологія на 20 % дешевша традиційної технології ремонту, на 40–50 % скорочує витрати часу, а виробництво стає практично безвідходним [51, 52]. Для стабілізації за способом холодного ресайклінгу використовуються середньо- або повільнорозпадні емульсії з вмістом бітуму 60–65 % мас. [53, 54].

При влаштуванні шарів дорожнього покриття за способом просочення використовують середньорозпадні емульсії. Влаштування конструктивних шарів дорожнього покриття за способом просочення варто проводити за температури повітря не нижче 5 °С. При цьому за температури повітря нижче 10 °С емульсію необхідно підігрівати до температури 40–50 °С [55].

При поверхневій обробці автомобільних доріг II–IV категорій використовують швидкорозпадні емульсії з концентрацією бітуму 67–69 % мас. Роль БЕ у поверхневій обробці зводиться до приклеювання щебеню до покриття і, відповідно, надання водонепроникності дорожньому покриттю [55].

Влаштування тонкошарових покрить (ТП) з литих емульсійно-мінеральних сумішей (ЛЕМС) є однією з найбільш прогресивних емульсійно-мінеральних технологій, яка дозволяє вирішити проблеми захисту верхніх шарів конструкцій дорожніх покрить і відновлення їх транспортно-експлуатаційних властивостей. Основною метою влаштування ТП з ЛЕМС є продовження терміну служби існуючого покриття за рахунок герметизації волосяних тріщин і невеликих вибоїн, суттєвого підвищення шорсткості та зчіпних властивостей, покращення рівності дорожнього покриття, попередження тріщиноутворення, захисту від водонасичення, а також відновлення зношеного верхнього шару [56-58].

ТП з ЛЕМС складаються з одного або двох шарів та влаштовуються на існуючих асфальтобетонних і цементобетонних покриттях, або щебеневих основах. До якості емульсій, які використовуються для приготування ЛЕМС, виносяться найбільш жорсткі вимоги. Найчастіше з БЕ, які відповідають вимогам нормативних документів до їх якості, не вдається отримати якісні

ЛЕМС і ТП на їх основі (зазвичай це стосується емульсій на основі окиснених бітумів) [59, 60].

1.3. Модифікування нафтових бітумів

Для задоволення потреб дорожньої інфраструктури в умовах зростаючих транспортних потоків і з урахуванням кліматичних особливостей недостатнім є використання окиснених дорожніх бітумів [60-62].

Такі дорожні бітуми, як правило, характеризуються поганими адгезійними, низькотемпературними та пластичними властивостями, що, в свою чергу, призводить до незадовільної міцності дорожнього полотна. Одним із засобів вирішення цієї проблеми є введеня в склад товарних дорожніх бітумів різноманітних модифікаторів. Модифіковані бітуми характерихуються кращою адгезією, еластичністю, довшим терміном служби, а також більш низькою температурою крихкості і більш високою температурою розм’якшеності [63-66].

У різних країнах світу використання модифікованих бітумів у дорожній галузі щороку зростає. У країнах Європи вона розподілена нерівномірно, але, як правило, ця частка становить понад 10 %. Лідерами є: Румунія – 75 %; Словаччина – 29,1%, Бельгія – 26,5%; Угорщина – 25%; Чехія – 21,5% [67].

1.3.1. Класифікація модифікованих нафтових бітумів.

В залежності від типу добавки (добавок), яка введена в дорожній бітум, модифіковані дорожні бітуми можна поділити на:

- бітуми дорожні, модифіковані полімерами (БМП);
- бітуми дорожні, модифіковані адгезійними добавками (БА);
- бітуми дорожні, модифіковані добавками на основі восків (БМВ);
- бітуми дорожні, модифіковані комплексами добавок (БМК).

Бітуми дорожні, модифіковані полімерами (БМП) – це бітуми з покращеними властивостями, отримані внаслідок суміщення нафтових дорожніх бітумів з полімерами: термоеластопластами, латексами, термопластами та композиційними полімерами. За потреби при приготуванні БМП можуть використовуватися пластифікатори.

В залежності від призначення, глибини проникності голки (пенетрації) за температури 25 °С та температури розм’якшеності за кільцем і кулею БМП поділяють на марки [68]:

- БМПА 40/60-57, БМПА 60/90-53, БМПА 90/130-50, БМПА 130/200-48 – для приготування гарячих асфальтобетонних сумішей;
- БМПЗ 60/90-56, БМПЗ 90/130-53 – для влаштування шарів зносу та захисних шарів;
- БМПП 60/90-64 – для будівництва та ремонту дорожнього одягу на дорогах (ділянках доріг) з інтенсивністю руху хоча б на одній із смуг понад 7 тис. транспортних одиниць/добу;
- БМПМ 130/150-65 – для влаштування мембранних шарів.

Бітуми дорожні, модифіковані адгезійними добавками (БА) – це бітуми нафтові дорожні різних марок, до складу яких входять адгезійні добавки. БА характеризуються міцною зчеплюваністю з поверхнею мінеральних матеріалів, яка забезпечує високу водостійкість асфальтобетонів і підвищення опору дорожнього покриття лущенню, утворенню вибоїн та викрушувань.

В залежності від глибини проникності голки (пенетрації) за температури 25 °С, нижньої межі температури розм’якшеності (для бітуму дорожнього, модифікованого полімером) та виду вихідного бітуму БА поділяють на марки [69]:

- БДА 40/60, БДА 60/90, БДА 90/130, БДА 130/200 – бітуми нафтові дорожні в'язкі дистиляційні, модифіковані адгезійними добавками;
- БНДА 40/60, БНДА 60/90, БНДА 90/130, БНДА 130/200 – бітуми нафтові дорожні, модифіковані адгезійними добавками.

Бітуми дорожні, модифіковані добавками на основі восків (БМВ) – це бітуми окиснені та дистиляційні, що вміщують добавки на основі восків. Добавки на основі восків – це речовини, що складаються з насичених вуглеводнів, продуктів їх окиснення та взаємодії зі спиртами. Можуть бути природними або синтетичними.

В залежності від глибини проникності голки (пенетрації) за температури 25 °С БМВ поділяють на марки [70]:

- БМВ-П 40/60, БМВ-П 60/90, БМВ-П 90/130, БМВ-П 130/200 – бітуми нафтові дорожні, модифіковані добавкою на основі природного воску;
- БМВ-С 40/60, БМВ-С 60/90, БМВ-С 90/130, БМВ-С 130/200 – бітуми нафтові дорожні, модифіковані добавкою на основі синтетичного воску.

Бітуми дорожні, модифіковані комплексами добавок (БМК) – це бітуми з покращеними властивостями, отримані внаслідок суміщення бітумів нафтових дорожніх в’язких з комплексами добавок. Комплекс добавок – це сукупність добавок (різних видів полімерів з іншими типами добавок (адгезійними, синтетичними восками, природними бітумами тощо), інші комбінації добавок), що доповнюють одна одну в напрямку підсилення та розширення спектру дії, а також/або зниження вартості модифікованих бітумів.

В залежності від призначення, глибини проникності голки (пенетрації) за температури 25 °С та температури розм’якшеності за кільцем і кулею БМК поділяють на марки [71]:

- БМКА 40/60-59, БМКА 60/90-55, БМКА 90/130-52, БМПА 130/200-50 – для приготування різних типів асфальтобетонних сумішей;
- БМКП 40/60-68, БМКП 60/90-65, БМКП 90/130-62, БМКП 130/200-59 – для приготування різних типів асфальтобетонних сумішей та модифікованих бітумних емульсій для влаштування шарів зносу та мембранниих шарів.

1.3.2. Класифікація модифікаторів нафтових бітумів та бітумних емульсій. За способом дії модифікатори розділюють на адгезійні, еластифікуючі та комплексні.

Для покращення зчеплення бітумів з кам’яними матеріалами, підвищення їхньої водостійкості, та запобігання утворенню на покриттях різноманітних пошкоджень, бітуми модифікують адгезійними добавками. Варто відзначити, що адгезійні добавки також сповільнюють процеси старіння бітумів [72, 73].

Еластифікуючі добавки надають модифікованим бітумам необхідну консистенції та еластичності, завдяки якій бітуми більш витривалі до деформаційних навантажень і температурних перепадів [74].

Широкого застосування набули комплексні добавки, які здатні значно покращувати реологічні властивості модифікованих бітумів і їх зчеплення з поверхнею мінеральних матеріалів [74-77].

Для покращення експлуатаційних характеристик асфальтобетону, добавки вводять в бітум та БЕ або безпосередньо в асфальтобетонну суміш.

Добавки, які вводять безпосередньо в бітум, розділюють на: полімерні сполуки, адгезійні та специфічні. Добавки, які вводять у бітумні емульсії розділяють на: водорозчинні латекси та адгезійні добавки. Нижче розглянуто модифікатори, які вводять у бітуми, на основі яких вже виготовляють модифіковані БЕ або асфальтові суміші.

1.3.2.1. Полімерні модифікатори. Найперспективнішим напрямком у підвищенні якості в’яжучих, з метою одержання дорожнього покриття з високими експлуатаційними характеристиками є їх модифікування різноманітними полімерами.

В залежності від природи модифікаторів, з якої випливає спосіб впливу на властивості бітумів та методу їх введення у бітум, полімерні сполуки відносять до однієї із чотирьох груп [65, 78-80]:

1) еластомери – натуральні і синтетичні каучуки, гумова крихта;
2) термоеластопласти – блоккополімери бутадієну і стирену типу SBS;

3) реактопласти (термореактивні пластмаси) – різноманітні кополімери і коолігомери (надалі – смоли), як правило, з великою кількістю функціональних груп: епоксидні, фурфуроло- та феноло-формальдегідні, карбамідні, кремнійорганічні тощо;

4) термопласти – полівінілацетат, полістирен, поліізобутилен, поліетилен, поліпропілен, атактичний поліпропілен, полівінілхлорид, термопласти Elvaloy-4170 (кополімер етилену з бутилакрилатом і гліцидилметакрилатом), латекси серії Butonal NS, Viskoplast-S, етиленвінілацетат (EVA), етиленметилакрилат, нафтополімерні смоли.

За об’ємами використання полімерних модифікаторів, їх можна розмістити в наступному порядку: термоеластопласти типу SBS > термопласти типу етилен вінілацетату (EVA), поліізобутилен, поліпропілен > різноманітні блоккополімери > полімерні латекси > терполімери типу етиленгліцидилакрилатів [66, 77, 80-82].

*Еластомери***.** До цього типу модифікаторів відносять натуральні синтетичні каучуки та каучукоподібні полімери [66, 77, 83-90]. Введення у склад бітуму каучуків значно покращує його розтяжність та еластичність за низьких температур, підвищує теплостійкість, водостійкість та стійкість до старіння.

Найбільш придатними для модифікування бітумів є синтетичні каучуки загального призначення (ізопреновий, етиленпропіленовий, дивініловий, дивінілстиреновий).

Основним недоліком, який обмежує широке використання еластомерів як модифікаторів дорожніх бітумів є те, що вони погано диспергуються в бітумі, тому необхідно вживати додаткових засобів для отримання однорідних бітумів. (сплавлення, використання спеціальних розчинників тощо). Окрім цього, під час зберігання, можливе виникнення розділу фаз між полімером і бітумом у вигляді рідкої фази. Для уникнення цього, необхідні пристрої, які зможуть підтримувати високі температури і безперервне перемішування БМП до застосування.

Варто відзначити, що досить перспективним є застосування для модифікування бітумів гумової крихти [88-91]. Основними перевагами використання такого модифікатора є їх низька вартість, вирішення проблеми з утилізацією автомобільних шин та інших гумових виробів. Проте, не дивлячись на переваги використання гумової крихти в дорожньому будівництві воно обмежується внаслідок технологічних труднощів, які виникають під час змішування з бітумами.

Термоеластопласти. До цього виду полімерів відносять блоккополімери стирену, які поділяють на три види: стирен-бутадієн-стирен (SBS), стирен-ізопрен-стирен (SIS), стирен-етилен / стирен-бутилен (SEBS). Термоеластопласти поєднюють властивості як термопластів, тобто володіють хорошою міцністю, так і еластомерів, тобто володіють хорошою еластичністю. Вміст таких модифікаторів у полімерно-бітумній композиції може досягати 3–10 % мас. [80-82, 84, 85, 92, 93].

Термоеластопласти випускаються у вигляді різних товарних марок: Kraton D1101, Kraton D1184, Kraton D1186 (компанія Kraton Polimers, США); Finaprene 411 (компанія Total, Франція); Europrene Sol T 161B (компанія Eni, Італія); Calprene 501M (компанія Dynasol, Іспанія); ДСТ 30-01 і ДСТ 30Р-01 (Воронезький завод СК, Росія).

Проте використання термоеластопластів обмежується високою вартістю, що робить їх використання в 1,5–2,5 рази дорожчими, ніж немодифіковані бітуми [62].

*Реактопласти***.** Термореактивними (реактопластами) називають полімери, які під час нагрівання або введення затверджувача переходять у твердий стан. Молекули реактопластів до затвердіння мають лінійну будову, так як і молекули термопластів, але розмір молекул реактопластів значно менший, ніж у термопластів. Вміст в молекулах реактопластів подвійних (ненасичених) зв’язків, або хімічно активних груп, спричиняє, за певних умов (при нагріванні, опроміненні або додаванні речовин-затверджувачів), утворення суцільної просторової сітки. До реактопластів відносяться епоксидні, феноло-

формальдегідні, карбамідні, поліефірні, кремнійорганічні й інші смоли [66, 77, 94-98].

Основним недоліком, який обмежує використання реактопластів як модифікаторів дорожніх бітумів, є те, що вони, як правило, вимагають застосування спеціальних затверджувачів. Також ефективність реактопластів, в основному, проявляється при значних кількостях у полімерно-бітумній композиції – більше 10 % мас., але це здорожчує їхнє застосування [21].

Термопласти. Додавання термопластів у полімерно-бітумній композиції приводить до покращення міцності та деформаціних властивостей бітумів і асфальтобетонів. До цього виду полімерів відносять полівінілацетат, полістирен, поліізобутилен, поліетилен, поліпропілен, атактичний поліпропілен, поліпропілен, полівінілхлорид, Viskoplast-S, EVA, етиленметилакрилат [66, 77, 80, 83, 85, 99-103]. Проте використання таких полімерів має недоліки, а саме: отримання жорстких та крихких бітум-полімерних систем. Це призводить до того, що одержані покриття можуть бути схильні до підвищеного тріщиноутворення за низьких температур.

Широкого застосування знайшли синтетичні латекси серії Butonal NS (компанії BASF, Німеччина) [104-106] і термополімери серії Elvaloy (компанії DuPont, США) [20, 99].

Також з полімерних модифікаторів варто відзначити нафтополімерні смоли (НПС) з функціональними групами [107-110]. Такі сполуки проявляють властивості як термопластів, так і ректопластів. Присутність у структурі НПС функціональних груп сприяє значному підвищенню адгезійних властивостей бітумів. Проте використання НПС обмежується їх значною вартістю. Крім того, під дією високих температур, нафтополімерні смоли можуть зшиватися у тривимірні структури з нафтовим бітумом, що призводить до зменшення його пластичності, внаслідок чого може відбуватись розтріскування асфальтобетонного покриття.

Для кращого розчинення полімеру в бітумі застосовують пластифікатори, проте їх використання призводить до зниження адгезійних властивостей в'яжучого у порівнянні з вихідним бітумом [66].

1.3.2.2. Адгезійні модифікатори. Для покращення зчеплення між в'яжучим і мінеральною частиною, в склад бітумів вводять адгезійні модифікатори.

При використанні поверхнево-активних речовин розрізняють два види адгезії: активну і пасивну [111-112].

Активна адгезія – обволікання матеріалу, формування та утримання міцного хімічного зв'язку між кам'яним матеріалом та бітумом в присутності води та з ефектом витіснення води. Для досягнення активної адгезії в склад бітуму вводять адгезійну добавку у кількості 0,5–1,2 % від маси бітуму [111-112]. Активна адгезія досягається за рахунок дії поверхнево-активної адгезійної добавки, яка зменшує контактний кут на поверхні розділу бітум-кам'яний матеріал і дозволяє бітуму заміщати воду, тим самим обгортати поверхню кам'яного матеріалу.

Пасивна адгезія – процес формування та утримання міцного хімічного зв'язку між бітумом та поверхнею сухого кам'яного матеріалу.

Для надання асфальтобетону високої водонепроникності, як правило, адгезійна добавка вводиться у полімерно-бітумну композицію у кількості 0,2–0,5 % від маси бітуму [111-112].

У дорожній галузі для збільшення адгезії в'яжучих з мінеральною частиною застосовують різні поверхнево-активні речовини – катіонні, аніонні та неіоногенні.

Найефективнішими адгезійними добавками є катіоноактивні поверхнево-активні речовини на основі азотовмісних хімічних сполук – амінів, диамінів, імідазолінів, амідоамінів [113].

1.3.2.3. Специфічні модифікатори. Окремо варто відмітити неполімерні типи модифікаторів бітумів. Найперспективнішими серед них вважавють сірку. Технічна сірка є недорогою, як правило, малотоннажним побічним продуктом в промисловості. Під час виробництва сіркобетону проводять заміну відносно дорогого бітуму дешевшою сіркою (до 50 % мас.). Сіркоасфальти володіють наступними унікальними властивостями: висока адгезія, хімічна стійкість, міцність на стиск та вигин і низьке водонасичення. Основним недоліком, який обмежує використання бетонів є їх низька термостійкість. Крім цього, при затвердінні сірки спостерігається значна зміна об’єму, яка пояснюється фазовим переходом сірки з рідкого стану в твердий [114-117].

1.4. Модифікатори, одержані з рідких продуктів переробки вугілля

Варто відзначити, що актуальним напрямком в одержанні ефективних і відносно недорогих модифікаторів дорожніх бітумів є смоли з побічних продуктів переробки вугілля [118-123]. Одними з таких сполук є феноло-формальдегідні смоли (ФФС), які можуть застосовуватися як полімерні модифікатори або адгезійні добавки до дорожніх нафтових бітумів [124-126]. Тому варто більш детально провести огляд даного напрямку отримання модифікаторів та подальшого модифікування бітумів.

1.4.1. Одержання та використання феноло-формальдегідних смол для модифікування бітумів

1.4.2.1. Загальні відомості про феноло-формальдегідні смоли. Феноло-формальдегідні смоли (ФФС) – це продукти поліконденсації фенолів з формальдегідом [127, 128]. В залежності від будови і мольного співвідношення вихідних речовин, а також умов проведення процесу, в результаті реакції фенолів з формальдегідом отримують два види феноло-формальдегідних смол:

- новолачні смоли;

- резольні смоли.

При надлишку фенолу і кислому каталізаторі утворюється лінійний полімер – *новолак,* ланцюг якого містить приблизно 10 фенольних залишків, з'єднаних між собою метиленовими містками (див. рис. 1.1).

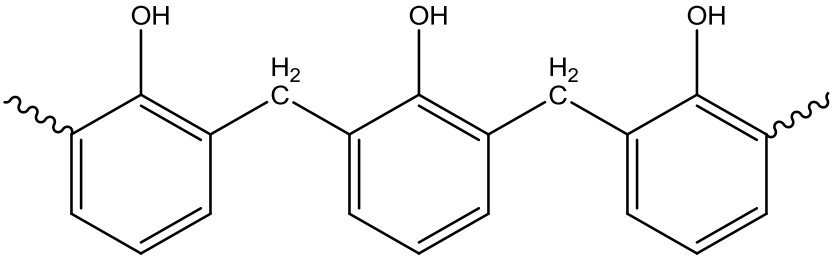


Рис. 1.1. Структура новолачної смоли

Новолаки – це термопластичні полімери, які самі по собі не переходять в неплавкий і нерозчинний стан. При нагріванні з додатковою кількістю формальдегіду та в лужному середовищі можуть переходити в тривимірний полімер. Новолачні смоли також після додавання таких речовин, як параформальдегід або уротропін, утворюють подібно до резолу термореактивну пластмасу і можуть переходити в стан резіту [127, 128].

Температура плавлення смоли залежить, першочергово, від її молекулярної маси. Чим вища температура плавлення, тим довшим є час конденсації і теплової обробки, і вища температура процесу. Велике значення також має мольне співвідношення фенолу до формальдегіду.

В’язкість смоли залежить від молекулярної маси, і тому на неї впливають всі наведені вище параметри.

При використанні лужних каталізаторів і надлишку альдегіду в початковій стадії поліконденсації виходять лінійні ланцюги (резол), які при додатковому нагріванні «зшиваються» між собою за рахунок груп CH_2OH, що знаходяться в *пара*-положенні фенольного кільця, з утворенням тривимірного полімеру – резиту [127, 128] (див. рис. 1.2).

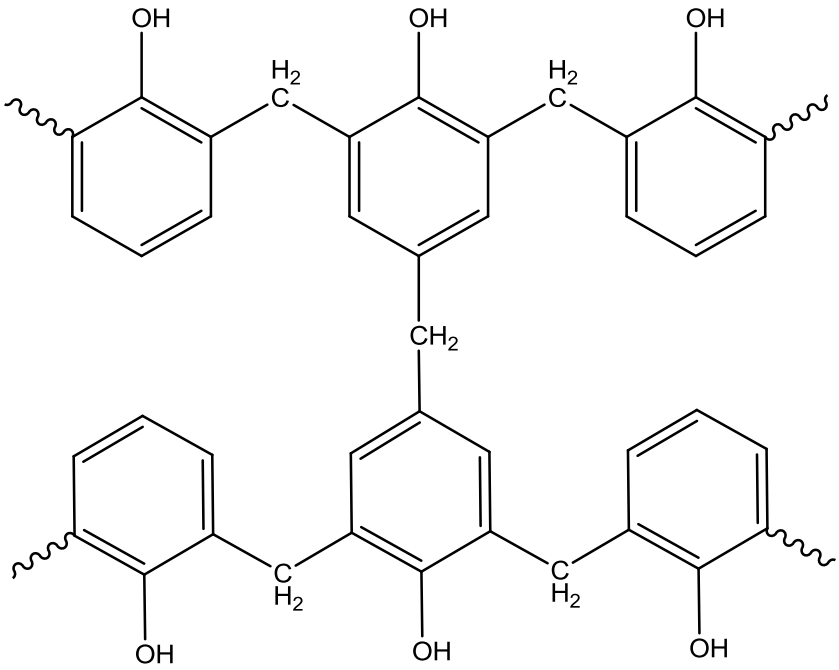


Рис. 1.2. Структура резольної смоли

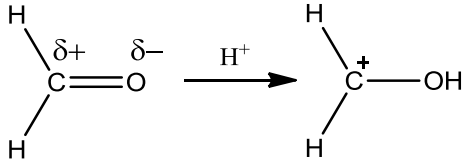
Варто звернути увагу [127] на значно меншу швидкість, порівняно з новолаком, переходу смоли в зшитий стан.

Частково зшиті резольні смоли називають резітол. Резітол, на відміну від резолу, є нерозчинний і не плавиться, але здатний набухати в розчинниках і при нагріванні стає м’яким [128].

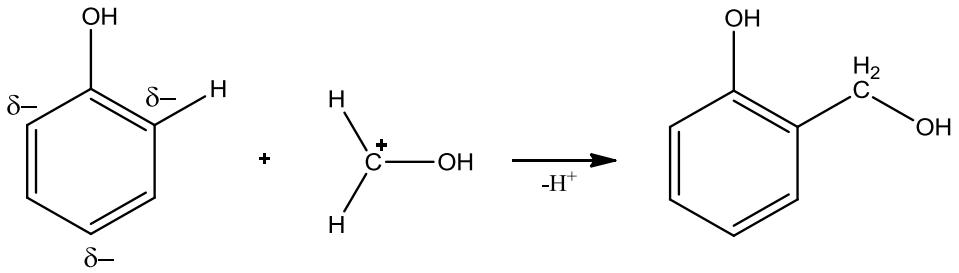
1.4.2.2. Одержання феноло-формальдегідних смол. Як вказано вище новолачні феноло-формальдегідні смоли мають вищу температуру плавлення, ніж феноло-формальдегідні смоли резольного типу. Тому запропоновано в якості сировини для одержання ефективного модифікатора дорожніх бітумів використовувати феноло-формальдегідну смолу новолачного типу.

Механізм конденсації фенолу з формальдегідом із використанням кислотного каталізатора наступний:

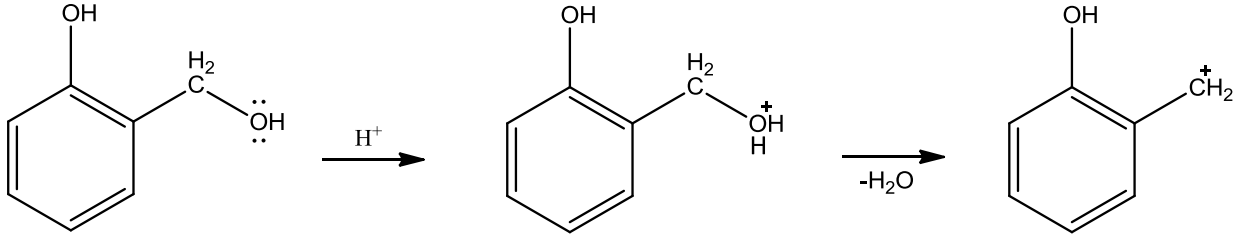
- протонування формальдегіду з утворенням сильнішого електрофілу:



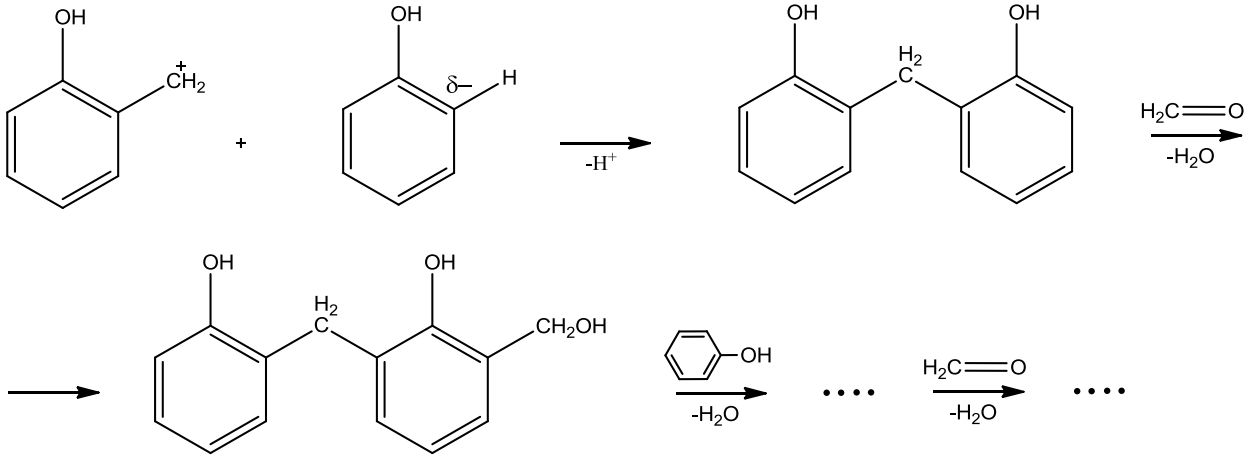
- електрофільне заміщення в фенолі:



- протонування утвореного саліцилового спирту:



- електрофільне заміщення в фенолі:



Традиційною сировиною для отримання новолачних смол зазвичай слугують фенол, крезол, ксиленоли та їх суміші, а також формалін. В якості каталізатора застосовують хлоридну кислоту.

Основними операціями при виробництві новолачних смол є: підготовка сировини і каталізатора, приготування реакційної суміші, конденсація, сушіння смоли, злив, охолодження і подрібнення смоли.

Підготовка сировини полягає в плавленні фенолу, а підготовка каталізатора полягає в отриманні 10 %-ого водного розчину HCl. Реакційну суміш для отримання новолачних смол готують в алюмінієвих змішувачах або безпосередньо в реакторі.

Конденсацію і сушіння здійснюють в одному реакторі, який являє собою циліндричний апарат з еліптичною кришкою і днищем, який обладнаний гріючою сорочкою анкерного типу, що дозволяє застосовувати гріючий пар підвищеного тиску. Підвищення тиску і, відповідно, температури пару пришвидшує процес сушіння. Реактор обладнаний якірно-рамною мішалкою з частотою 0,7–1,0 об/с.

1.4.2.3. Застосування феноло-формальдегідних смол. Феноло-формальдегідні смоли застосовуються для отримання пластичних мас (затверділі смоли називають – резитами, затверділі в присутності нафтових сульфокислот – карболітами, молочної кислоти – неолейкоритами), синтетичних клеїв, лаків, герметиків, вимикачів, гальмівних накладок, підшипників, також широко використовується у виготовленні куль для більярду [129].

Використовуються для отримання в якості сполучного компоненту у виробництві наповнених прес-композицій з різними наповнювачами (целюлоза, скловолокно, деревне борошно), деревно-волокнистих і деревно-стружкових плит, клеїв, просочувальних і заливальних композицій (для фанери, тканих і наповнених волокном матеріалів).

З цілої низки властивостей пластмас на основі феноло-формальдегідних смол, вони і зараз залишаються неперевершеним матеріалом.

У роботі [124] описано ряд досліджень, присвячених одержанню та використанню феноло-формальдегідних смол (ФФС) як модифікатора нафтових дорожніх бітумів. Встановлено, що введення в бітум 2 % мас. феноло-формальдегідної смоли приводить до збільшення температури розм’якшеності бітуму (КіК) з 49,2 до 51 °С, тобто збільшує його теплостійкість, дещо зменшується пенетрація бітуму за температури 25 °С з 62 до 60 м·10^{-4}. Індекс пенетрації вихідного бітуму становить –0,902, а модифікованого –0,523. Це можна пояснити тим, що введення феноло-формальдегідної смоли у склад бітуму знижує чутливість бітуму до нагрівання.

Також додавання смоли збільшує кінематичну в'язкость при 135 °С з 0,35 до 0,44 Па·с. У дослідженнях, описаних у роботі [125], встановлено, що оптимальним вмістом бакеліту (феноло-формальдегідної смоли резольного типу) в БМП є 1,75 % мас. При додаванні такої кількості бакеліту спостерігається збільшення стабільності за Маршалом з 20 до 24,2 Кн, збільшенням температури розм'якшеності з 52 до 61 °С, також спостерігається зменшення пенетрації бітуму за температури 25 °С з 49 до 39 м·10^{-4}. У роботі [126] встановлено, що введення в бітум 2 % мас. бакеліту приводить до збільшення температури розм'якшеності бітуму (КіК) з 58 до 66 °С, тобто збільшує його теплостійкість, зменшується пенетрація бітуму за температури 25 °С з 62 до 20 м·10^{-4}, а також збільшення кінематичної в'язкості при 135 °С з 0,4 до 0,98 Па·с, що дозволить експлуатувати автодороги в умовах жаркого клімату.

Проте широке застосування феноло-формальдегідних смол, одержаних з синтетичного фенолу є обмеженим, першочергово, через їх високу вартість.

1.5. Висновки до огляду літератури

На основі проведеного аналізу літературних даних встановлено, що основна сфера застосування нафтових бітумів, як в'яжучого, є дорожнє будівництво, а окиснені бітуми є найбільш розповсюдженими.

Недоліками окиснених бітумів є чутливість до змін температури (асфальтобетонне покриття на їх основі є нестійким до деформації при високих температурах і розтріскується при низьких температурах) та схильність до швидкого старіння. Причинами цих проблем є неналежна якість бітумів (навіть, коли бітуми повністю задовільняють вимоги нормативних документів до їх якості) та їх використання за так званими «гарячими» технологіями.

Основним конкурентом «гарячих» технологій при будівництві та ремонті дорожніх шляхів є використання бітумних емульсій. Застосування бітумних емульсій дозволяє значно зменшити енергозатрати, продовжити терміни

ремонту і будівництва дорожніх одягів, при цьому не поступаючись у якості і довговічності. Проте при використанні бітумних емульсій обмежено через нетехнологічність та відсутність дешевих і доступних емульгаторів.

Одним з найпоширеніших напрямків в підвищенні експлуатаційних властивостей нафтових бітумів (першочергово, окиснених) та БЕ на їх основі є їх модифікування полімерними матеріалами.

В Україні споживання модифікованих бітумів у дорожньому будівництві складає лише 1–5 %. Однак використання модифікаторів обмежується внаслідок значної їх вартості. Тому важливим є пошук ефективних і недорогих модифікаторів дорожніх бітумів.

Ефективними модифікаторами дорожніх бітумів можуть бути феноло-формальдегідні смоли (ФФС). Але ці смоли, які одержують з чистого фенолу, не знайшли широкого застосування для модифікування дорожніх бітумів, що пов'язано, в першу чергу, з їх високою вартістю.

Перспективним є напрямок виробництва модифікаторів з рідких (побічних) продуктів термічної переробки горючих копалин. Серед таких рідких продуктів можна виділити фенольну фракцію кам'яновугільної смоли, яка отримується на коксохімічних підприємствах, і може застосовуватися для одержання феноло-формальдегідних смол. Тому необхідно провести детальне вивчення процесу модифікування бітумів цими речовинами.

Виходячи з вищенаведеного, для досягнення поставленої цілі необхідно вирішити наступні завдання:

- порівняти ефективність найбільш розповсюджених модифікаторів, феноло-формальдегідних смол, які одержані з чистого фенолу та феноло-формальдегідних смол, одержаних з рідких продуктів термічної переробки горючих копалин як добавок для покращення властивостей дорожніх нафтових бітумів;
- вивчити вплив чинників на процес одержання модифікатора з заданими властивостями компаундуванням його з бітумним в'яжучим і знаходження оптимальних меж цих чинників;

- одержати товарний (товарні) БМП, який відповідає вимогам нормативних документів;
- на основі БМП приготувати товарну БЕ та встановити можливість її застосування у найжорсткіших умовах дорожнього будівництва (наприклад, одержання ЛЕМС);
- розробити основи технології одержання модифікованих бітумів та БЕ.

РОЗДІЛ 2
ОБ’ЄКТИ ТА МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ І АНАЛІЗІВ

2.1. Характеристика вихідних речовин

Для вивчення процесу модифікування бітумів смолами одержаними з побічних продуктів коксування вугілля використовували дистиляційний (залишковий) нафтовий дорожній бітум марки БД 60/90 і окиснений нафтовий дорожній бітум марки БНД 60/90 (БНД 70/100).

Дистиляційний (залишковий) нафтовий дорожній бітум марки БД 60/90 був відібраний на Франківському шляхо-ремонтному управлінні (Україна, м. Львів), його характеристика наведена у табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Основні характеристики залишкового дорожнього нафтового бітуму

Показник	БД 60/90	Вимоги до БД 60/90 відповідно до [3]	Методика
1 Глибина проникнення голки (пенетрація) за температури 25 °С, м·10^{-4} (0,1 мм)	80	61–90	[130]
2 Температура розм’якшеності за кільцем і кулею, °С	43	44–52	[131]
3 Розтяжність (дуктильність), см: 3.1 За температури 0 °С 3.2 За температури 25 °С	 1,2 > 100	 ≥ 1,0 ≥ 100	[132]
4 Температура крихкості, °С	–11	≤ –10	[133]

Продовження таблиці 2.1

5 Зміна властивостей після прогріття: 5.1 Зміна маси, % 5.2 Залишкова пенетрація за температури 25 °С, % 5.3 Зміна температури розм'якшеності, °С	 0,4 64 2	 ≤ 0,5 ≥ 60 ≤ 5	[134]
6 Температура спалахнення у відкритому тиглі, °С	236	≥ 230	[135]
7 Зчеплюваність із поверхнею скла, %	60	≥ 20	[136]
8 Розчинність в органічному розчиннику	99,0	≥ 99,0	[137]
9 Індекс пенетрації	–2,0	Від –1,9 до +0,8	[138]

Окиснений нафтовий дорожній бітум марки БНД 60/90 був відібраний на ПАТ «Транснаціональна фінансово-промислова нафтова компанія Укртатнафта» (Україна, м. Кременчук). Характеристика БНД 60/90 наведена у табл. 2.2 та 2.3.

Таблиця 2.2

Основні характеристики окисненого дорожнього нафтового бітуму

Показник	БНД 60/90	Вимоги до БНД 60/90 відповідно до [2]	Методика
1 Глибина проникнення голки (пенетрація) за температури 25 °С, м·10^{-4} (0,1 мм)	70	61–90	[130]

Продовження таблиці 2.2

2 Температура розм’якшеності за кільцем і кулею, °С	46	43–49	[131]
3 Розтяжність (дуктильність) за температури 25 °С, см	63	≥ 55	[132]
4 Температура крихкості, °С	–18	≤ –12	[133]
5 Зміна властивостей після прогріття: 5.1 Зміна маси, % 5.2 Залишкова пенетрація за температури 25 °С, % 5.3 Зміна температури розм’якшеності, °С 5.4 Зчеплення зі склом, % 5.5 Зчеплення з щебенем, бал	 0,5 93 2 43 3	 ≤ 1,0 ≥ 60 ≤ 6 Не нормується Не нормується	[134]
6 Температура спалахнення у відкритому тиглі, °С	239	≥ 230	[135]
7 Зчеплюваність із поверхнею скла, %	33	Не нормується	[136]
8 Зчеплення з поверхнею щебеню, бал	3	Не нормується	[137]
9 Розчинність в органічному розчиннику	99,0	≥ 99,0	[138]
10 Індекс пенетрації	–1,5	Від –2,0 до +1,0	[134]
11 Інтервал пластичності, °С	64	Не нормується	
12 Динамічна в’язкість за температури 135 °С, Па·с	1,3	Не нормується	[138]

Згідно даних неведених в табл. 2.1 та 2.2 можна зробити висновок, що вихідні бітуми відповідають вимогам нормативних документів [2, 3].

Таблиця 2.3

Структурно-груповий аналіз окисненого дорожнього нафтового бітуму БНД 60/90

Груповий хімічний склад, % мас.			Відношення		Структурний тип за ГХС
Асфальтени (А)	Смоли (С)	Оливи (О)	$\frac{А}{А+С}$	$\frac{А}{С+О}$	
21,4	31,1	47,5	0,40	0,27	«золь-гель»

Згідно [1, 140] визначали тип структури бітуму марки БНД 60/90 (див. табл. 2.4).

Таблиця 2.4

Визначення типу структури бітумів

Структурний тип	Груповий хімічний склад, % мас.			Відношення	
	Асфальтени (А)	Смоли (С)	Оливи (М)	А/(А+С)	А/(О+С)
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

Також для кожного з бітумів був визначений структурний тип за допомогою певних розрахункових критеріїв. Найпростішим з них є інтервал пластичності бітуму (ІП). Такий критерій є алгебраїчною різницею температур розм’якшеності та крихкості бітуму (ІП = $Т_{роз}$ – $Т_{кр}$). У відповідності з цим показником бітуми з інтервалом пластичності ІП ≥ 75 °С можуть бути віднесені до типу «гель», бітуми з інтервалом пластичності ІП ≤ 55 °С – до типу «золь». Проміжний структурний тип «золь-гель» має інтервал пластичності ІП = 55–75°С.

У західноєвропейських країнах для розподілення в'язких бітумів на структурні типи широко використовують запропонований Ж.Ф. Прейфером та П.М. Дормалем індекс пенетрації (ІР), який базується на врахуванні температурної залежності пенетрації, яка дуже чутлива до групового складу бітуму.

Відповідно до стандартів країн Європейського Союзу індекс пенетрації визначають за формулою:

$$IP = \frac{20 \times T_p + 500 \times LgП_{25} - 1952}{T_p - 50 \times LgП_{25} + 120} \quad (2.1)$$

де $T_{роз}$ – температура розм'якшеності, °С;

$П_{25}$ – пенетрація при 25 °С в 0,1 мм.

Бітуми з ІР меншим мінус 1,0, умовно можуть бути віднесені до типу «золь», з ІР більшим плюс 1,0 – до типу «гель», а бітуми з ІР від мінус 1,0 до плюс 1,0 – до типу «золь-гель».

Своєю чергою, з метою спрощення дослідів, необхідних для визначення структурного типу бітуму В. А. Золотарьовим був запропонований коефіцієнт, який розраховується за формулою, що враховує стандартні показники властивостей бітуму: температуру розм'якшеності ($T_р$), температуру крихкості ($T_{кр}$) та дуктильність (Д) при 25 °С [141]:

$$K_{СТД} = \frac{(T_p - T_{кр}) \times L}{25 \times Д} \quad (2.2)$$

де L – довжина (3 см) шийки форми зразка «вісімки» для визначення дуктильності бітуму;

25 – температура, при якій відбувається визначення дуктильності,°С.

За класифікацією Золотарьова В.О. бітуми з $К_{СТД} > 0,13$ відносять до типу «гель», бітуми з $К_{СТД} < 0,08$ є системами з структурою типу «золь», а бітуми з проміжними значеннями цього показника є системами типу «золь-гель». Розрахункові показники визначення структурного типу бітуму зведені в табл. 2.5.

Таблиця 2.5

Розрахункові показники визначення структурного типу бітуму

Структурний тип бітуму	Значення розрахункових критеріїв визначення структурного типу бітуму		
	Інтервал пластичності (ІП), °С	Індекс пенетрації (ІР)	Показник В.А.Золотарьова ($К_{стд}$)
I – «гель»	≥ 75 °С	більший +1,0	> 0,13
II – «золь»	≤ 55 °С	менший –1,0	< 0,08
III – «золь-гель»	55–75 °С	від –1,0 до +1,0	0,08–0,13

Для порівняння експлуатаційних властивостей модифікованих бітумів використовували такі промислові добавки:

- промислова полімерна добавка марки Calprene 501 M виробництва компанії "Dynasol Elastomeros S.A.U." (Іспанія) – лінійний блок-кополімер стирену та бутадієну (СБС);
- промислова адгезійна добавка марки Wetfix BE виробництва компанії "Nouryon Surface Chemistry AB" (Швеція) – поверхнево-активна речовина;
- промислова феноло-формальдегідна смола, яка одержана з «чистого» синтетичного фенолу (ідітол).

Характеристики модифікаторів наведені у табл. 2.6–2.8.

Таблиця 2.6

Фізичні властивості полімерної добавки Calprene 501 M

Назва показника	Характеристика
Фізична форма	Порошок білого кольору
В’язкість в толуені 5,23 %, сСт	13
В’язкість в толуені 25 %, Па·с, по Брукфільду	5

Продовження таблиці 2.6

Колір по Хантерлабу	2
Сумарний вміст стирену (в полімері), %	31
Стиреновий блок (в полімері), %	29
Твердість по Шору А°	76

Таблиця 2.7

Фізичні властивості адгезійної добавки Wetfix BE

Назва показника	Характеристика
Фізична форма	В’язка рідина коричневого кольору
Загальне амінне число, мг HCl/г	160–185
Кислотне число, мг KOH/г	< 10
pH	11 (5 % в воді)
Густина при 20 °C, кг/м^3	980
В’язкість при 20 °C, мПа·с	800
Розчинність в етанолі	Розчинний
Розчинність у воді	Емульгується
Точка спалаху, °C	> 218
Точка плавлення, °C	< –20

Таблиця 2.8

Фізичні властивості промислової феноло-формальдегідної смоли (ідітол)

Назва показника	Характеристика
Фізична форма	Порошок жовтого кольору
Масова частка нерозчинних домішок, %	0,2
Масова частка вільного фенолу, %	3

Продовження таблиці 2.8

Температура розм’якшеності за кільцем і кулею, °С	92
Розчинність в етанолі	Розчинний

Для виробництва бітумних емульсій використовували промисловий емульгатор марки Redicote E-11 виробництва компанії "Nouryon Surface Chemistry AB" (Швеція) – поверхнево-активна речовина катіонного типу, яка являє собою N, N, N′, N′, N′-пентаметил-N-нітрил-1,3-пропендиамоніумдихлорид. Фізичні властивості даного емульгатора наведені у таблиці 2.9.

Таблиця 2.9

Фізичні властивості емульгатора Redicote E-11

Назва показника	Характеристика
Фізична форма	Рідина жовтого кольору
Густина при 20 °С, кг/м^3	890
Активність (сухої речовини), %	48–53
Межа текучості, °С	–20
Точка спалаху, °С	18
Температура помутніння, °С	–10
Розчинність у воді	Розчинний
pH	6–9 (5 % в 50/50 2-пропанол/вода)
В’язкість при 20 °С, сР (сантипуаз)	52
В’язкість при 10 °С, сР	113

Для одержання феноло-формальдегідних смол використовували широку фенольну фракцію (ШФФ) відібрану на ПрАТ «Запоріжкокс» (Україна, м. Запоріжжя). Характеристика фракції наведена у табл. 2.10. Для концентрування фенолу та крезолів проводили розділення ШФФ на дві фракції: п.к. (початок кипіння – ~92 °С)–185 °С і 185–к.к. (кінець кипіння ~211 °С) °С (температура

кипіння фенолу – 182 °С, крезолів – 191–202 °С). Характеристику сировини та одержаних фракцій наведено у табл. 2.10. Матеріальний баланс перегонки наведений у табл. 2.11.

Таблиця 2.10

Характеристики сировини для одержання ФіКС-Ф

Показник якості	Фракція			Методика
	Широка фенольна	п.к.–185 °С (фенольна)	185–к.к. °С (крезольна)	
Фракційний склад, °С:				
Температура початку перегонки	105	92	172	[142]
10 % відганяється за температури	164	147	177	
20 % відганяється за температури	172	156	179	
30 % відганяється за температури	174	161	181	
40 % відганяється за температури	177	166	183	
50 % відганяється за температури	179	169	184	
60 % відганяється за температури	182	172	187	
70 % відганяється за температури	185	174	190	

Продовження таблиці 2.10

80 % відганяється за температури	197	181	200	
90 % відганяється за температури	202	184	206	
95 % відганяється за температури	208	189	211	
Молекулярна маса	136,00	108,00	167,28	–

Таблиця 2.11

Матеріальний баланс перегонки широкої фенольної фракції

Стаття	Вихід за масою, %
Фр. п.к.–185 °С (концентрат фенолу)	50,60
Фр. 185–к.к. °С (концентрат крезолів)	46,77
Залишок	2,63
Всього	100,00

Для встановлення компонентного складу широкої фенольної фракції і вилучених з неї «сирих» фенолів проведений хроматографічний аналіз, результати якого наведені в табл. 2.12.

Таблиця 2.12

Компонентний склад ШФФ і «сирих» фенолів

Компонент	Вміст в ШФФ, % мас.	Вміст в «сирих» фенолах, % мас.
фенол	23,954	33,551
орто-крезол	4,840	14,913
мета- та *пара*-крезоли	12,935	37,914

Продовження таблиці 2.12

індан	2,423	0,120
інден	13,343	0,353
бензен	3,212	6,719
толуен	1,894	0,701
нафтален	24,866	2,323
неідентифіковані	12,533	3,406
Разом	100,000	100,000

Для синтезу феноло-крезоло-формальдегідних смол використовували:

- формалін стабілізований: масова частка формальдегіду 37 %, вміст кислот в перерахунку на мурашину 0,1 %;
- концентрована хлоридна кислота: вміст HCl – 37 % та d_4^{20} 1,19 (використовували, як каталізатор процесу поліконденсації фенолів з формальдегідом);
- гідроксид натрію: гранульований (використовували, як каталізатор процесу поліконденсації фенолів з формальдегідом).

2.2. Методики проведення експериментів

Під час проведення експериментальних досліджень, для модифікування нафтових бітумів одержували феноло-крезоло-формальдегідні смоли.

2.2.1. Синтез феноло-крезоло-формальдегідних смол. З ШФФ та відігнаних з неї фракцій п.к.–185 і 185–к.к. °С за допомогою 20 %-ого розчину NaOH вилучали феноли та його похідні, надалі – «сирі» (технічні) феноли – СФ1, СФ2 та СФ3. Вилучення фенолів базується на тому, що феноли та його похідні при взаємодії з розчином NaOH утворюють водорозчинні феноляти, які переводили у феноли концентрованою хлоридною кислотою. Вихід «сирих»

фенолів з ШФФ, фр. п.к.–185 і фр. 185–к.к. °С становить 32,3; 32,0 і 35,1 % мас., відповідно.

Методом поліконденсації вихідних фракцій та одержаних з них «сирих» фенолів з формальдегідом одержували феноло-крезоло-формальдегідні смоли (ФіКС-Ф). Поліконденсацію «сирих» фенолів з формальдегідом проводили за методикою, поданою у [143]. Лабораторна установка синтезу феноло-крезоло-формальдегідних смол зображена на рис. 2.1. У тригорловий реактор вміщували «сирі» феноли та при перемішуванні нагрівали до 100 °С у термостаті, після чого додавали необхідну кількість формаліну (масовий вміст формальдегіду у формаліні становив 37 % мас.) і каталізатор (концентровану хлоридну кислоту або гранульований гідроксид натрію), далі фіксували початок процесу, який здійснювали протягом 60 хв. Після закінчення процесу поліконденсації відганяли воду та непрореаговані компоненти під вакуумом. Одержану смолу сушили протягом 3 год при 100 °С у вакуумній шафі. Вихід одержаних смол визначали за результатами зважування сировини та одержаних феноло-крезоло-формальдегідних смол (ФіКС-Ф).

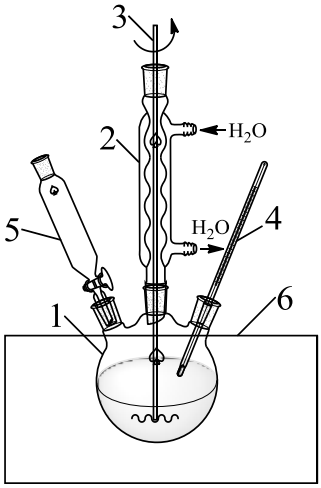


Рис. 2.1. Лабораторна установка синтезу феноло-крезоло-формальдегідних смол: *1 – тригорловий реактор; 2 – холодильник; 3 – мішалка; 4 – термометр; 5 – ділильна лійка; 6 – термостат*

Одержання феноло-крезоло-формальдегідних смол проводили за схемою, яка зображена на рис. 2.2.

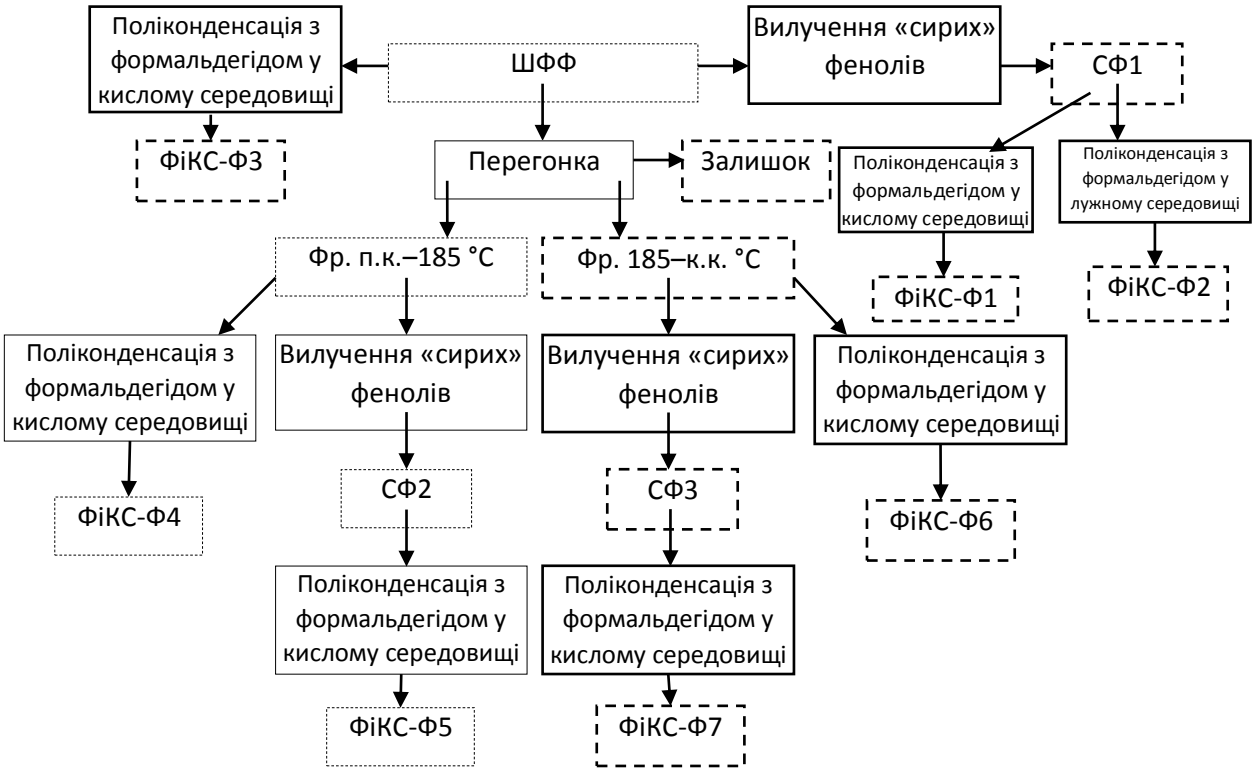


Рис. 2.2. Схема проведення досліджень: *ФіКС-Ф – фенольна і крезольна смола-фомальдегідна; СФ – «сирі» феноли*

2.2.2. Одержання модифікованих бітумів. Необхідну кількість бітуму при перемішуванні нагрівали до температури модифікування, далі додавали потрібну кількість модифікатора та витримували впродовж певного часу. Лабораторна установка для одержання модифікованих бітумів зображена на рис. 2.3.

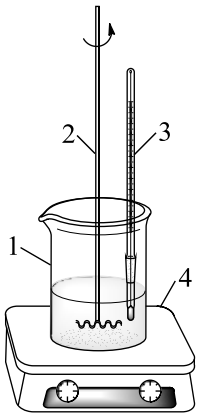


Рис. 2.3. Лабораторна установка для одержання модифікованих бітумів: *1 – циліндрична ємність; 2 – перемішувальний пристрій; 3 – термометр; 5 – електронагрівач*

2.2.3. Одержання БЕ за допомогою колоїдного млина. БЕ готували у наступній послідовності:

- приготування «водної фази»;
- приготування «бітумної фази»;
- змішування двох фаз за допомогою лабораторної бітумно-емульсійної установки (колоїдний млин) SEP-0,3R виробництва компанії "DenimoTECH A/S" (Данія).

Одержання БЕ проводили за принциповою схемою зображеною на рис. 2.4.

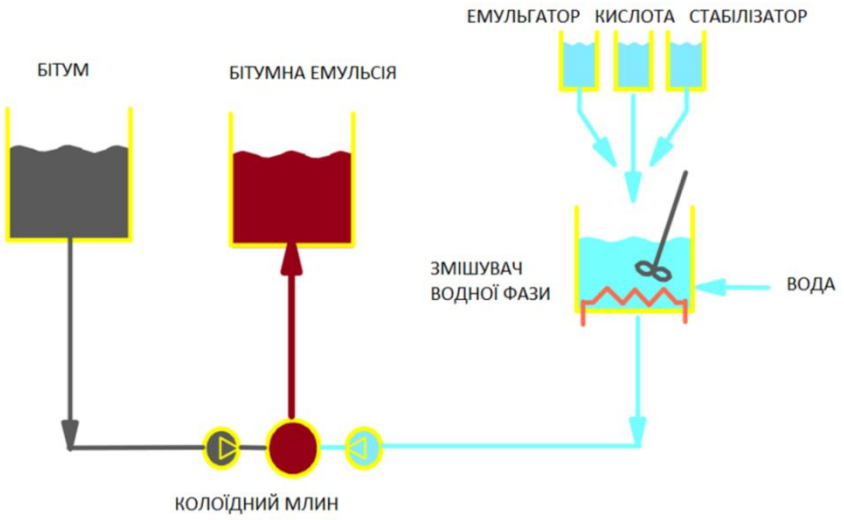


Рис. 2.4. Принципова схема лабораторної бітумно-емульсійної установки для одержання БЕ

В спеціальні ємності в бітумно-емульсійній установці поміщали водну та бітумну фази 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. Розрахунок кількості компонентів в бітумній емульсії, відповідно до її рецепту, проводився за допомогою комп’ютерної програми, яка додається до лабораторної бітумно-емульсійної установки.

2.2.4. Одержання ЛЕМС з бітумів та бітумних емульсій, які модифіковані ФіКС-Ф. Приготування та випробування ЛЕМС проводили згідно з вимогами технічних бюлетенів ISSA [144, 145] та європейського стандарту EN [146] 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 та 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 120 с.

2.2.5. Одержання асфальтобетонних сумішей. Приготування та випробування АБ проводили згідно [147].

Для виготовлення асфальтобетонних сумішей використали щебінь фракцій 5–10, 10–20, 20–40 мм (Україна, Мокрянський гранітний кар'єр), щебеневий відсів 0–5 мм (Україна, Мокрянський гранітний кар'єр) та мінеральний порошок відібраний на ТОВ «Пригородна нерухомість» (Україна, м. Харків).

Зерновий склад асфальтобетону наведений в табл. 2.13.

Таблиця 2.13

Склад асфальтобетону

Фракція, мм	Вміст матеріалу в асфальтобетоні, %
0,63/1,25	0,02
0,315/0,63	1,20
0,14/0,315	9,71
0,071/0,14	15,03

Продовження таблиці 2.13

< 0,071	74,04
Разом	100,00

2.3. Аналіз вихідних речовин і продуктів

2.3.1. Визначення фізико-технологічних показників. Згідно стандартних методик здійснювали аналіз фізико-технологічних показників вихідних та модифікованих бітумів:

- пенетрацію (глибину проникнення голки) – відповідно до [130];
- температуру розм'якшеності бітумів – методом «кільця і кулі» відповідно до [131];
- дуктильність (розтяжність) бітумів визначали – відповідно до [132];
- температуру крихкості бітумів за методом Фрааса – згідно [133];
- зміну властивостей бітумів після прогріття – згідно пункту 9.7 [134];
- температуру спалахнення у відкритому тиглі – відповідно до [135];
- показник «зчеплення зі склом» – відповідно до [136];
- показник розчинності – відповідно до [137];
- динамічну в'язкість бітумного в'яжучого визначали віскозиметром Thermo Scientific™ Viscometers HAAKE™ 1/2 plus – згідно [138];
- показник «зчеплення зі щебенем» – відповідно до [139];
- показник зчеплюваності між мінеральним матеріалом і бітумом протягом тривалого періоду часу (англійське скорочення RBT від rolling bottle test) – згідно [148];
- індекс пенетрації бітумів – за стандартними таблицями в залежності від їхньої температури розм'якшеності та глибини проникнення голки (пенетрації) відповідно до [149];
- інтервал пластичності бітумів визначали за формулою:

$$ІП = T_P – T_{KP} \quad (2.3)$$

де T_P – температура розм'якшеності, ºС, T_{KP} – температура крихкості, ºС;

- структурно-груповий хімічний склад бітумів визначали екстракційно-адсорбційним методом Маркуссона [1, 150].
- однорідність – згідно пункту 9.2 [68];
- еластичність – згідно пункту 9.3 [68].

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

- однорідність (залишок на ситі № 014) – згідно пункту 9.4 [11];
- умовну в'язкість – згідно пункту 9.6 [11];
- стійкість при зберіганні (залишок на ситі № 014) – згідно пункту 9.7 [11];
- показник концентрації водневих іонів (pH) – згідно пункту 9.3 [11];
- зчеплювання залишкового в’яжучого з поверхнею щебеню – згідно пункту 8.8 [11];
- визначення змішуваності емульсії з мінеральним матеріалом – згідно пункту 8.9 [11];
- індекс розпаду БЕ – згідно пункту 8.10 [11].

Визначення фізико-технологічних показників асфальтобетонних сумішей (АБ) здійснювали згідно стандартизованих методик.

Середню густину зразка АБ розраховували за формулою:

$$\rho_m = \frac{m \cdot \rho_w}{m_2 - m_1} \tag{2.4}$$

де m – маса зразка на повітрі до зволоження, г;

ρ_w – істинна густина води, 1 г/см^3;

m_2 – маса зразка, витриманого 30 хв. у воді та зваженого на повітрі, г;

m_1 – маса зразка, витриманого 30 хв. у воді та зваженого у воді, г.

Водонасичення зразка розраховували за формулою:

$$W = \frac{m_3 - m}{m_2 - m_1} \cdot 100 \tag{2.5}$$

де m_3 – маса насиченого водою зразка, зваженого на повітрі, г;

m – маса сухого зразка, зваженого на повітрі, г;

m_2 – маса зразка, витриманого 30 хв. у воді та зваженого на повітрі, г;

m_1 – маса зразка, витриманого 30 хв. у воді та зваженого у воді, г.

Масову концентрацію фенолу та його похідних у водних екстрактах з ФіКС-Ф та модифікованого ним бітуму визначали фотометричним методом згідно [151].

2.3.2. Спектральні дослідження. ІЧ-спектроскопічні дослідження проводили методом повного порушеного внутрішнього відбиття (ППВВ, англійське скорочення ATR від attenuated total reflectance). Метод ППВВ – це оптичний метод вивчення приповерхневих шарів речовини в умовах повного внутрішнього відбиття завдяки еванесцентній хвилі, яка проникає в речовину на певну глибину. Зокрема метод широко використовується в інфрачервоній спектроскопії для вивчення рідин та твердих тіл [152].

Для отримання ІЧ-спектрів зразків бітумів та смоли ФіКС-Ф в діапазоні 4000–400см$^{-1}$ використовували ІЧ-спектрофотометр з швидким Фур`є перетворенням інтерферограми в спектр моделі Thermo Scientific™ NICOLET™ 6700 FT-IR (США) з комп’ютерним програмним забезпеченням OMNIC™ Professional 7. ІЧ-спектрофотометр був обладнаний блоком Smart Orbit для однопроменевого відбивання за методом ППВВ, до складу якого входить робочий кристал, виготовлений з алмазу та поворотна башта для розтискання проби до стану тонкої плівки. Дискретність спектрів за хвильовим числом складала 0,48 см$^{-1}$.

2.3.3. Хроматографічний аналіз. Дослідження проводили за допомогою газо-рідинного хроматографа "Crystal 2000M". Довжина колонки 3 м, наповнена Хроматон + 20% поліфеніловий етер 5ф4е. Загальний принцип роботи наступний: витримка при 145 °С – 27 хв, далі нагрів зі швидкістю 10 °С/хв до 210 °С. Температура випарника – 250 °С, температура детектора – 250 °С. Витрата газу (гелію) – 30 мл/хв, водню – 30 мл/хв, повітря – 300 мл/хв.

2.3.4. Термогравіметричний аналіз. Диференційно-термічний аналіз (ДТА) проводили на дериватографі Q-1500 D системи "F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey", з'єднаного з персональним комп'ютером в інтервалі температур 20–1000 °С в атмосфері повітря. Швидкість підвищення температури 5 °С за хвилину. Маса зразків становила 100 мг, еталонною речовиною слугував оксид алюмінію.

2.4. Методика проведення розрахунків

2.4.1. Розрахунок відтворюваності експериментів та показників адекватності експериментально-статистичної моделі. Для оцінювання адекватності отриманих рівнянь регресії, підставляли у них вибрані значення чинників експерименту (X_1 – X_4), знаходили очікувані значення фунуцій відклику ($Y_{ij}^{рег}$), згідно яких розраховували залишки:

$$\Delta Y_{ij} = Y_{ij}^{рег} - Y_{ij}, \qquad (2.6)$$

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

$Y_{ij}^{рег}$ – значення функцій відклику, розраховані за рівняннями регресій;

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

j – номер досліду.

Оцінку адекватності моделей проводили за наступними параметрами: середніми відносними похибками апроксимації (ε_i); коефіцієнтом детермінації (R_i^2) та критеріями Фішера (F_i) і статистики (F_{r_i}).

Показник середньої відносної похибки апроксимації розраховували за формулою:

$$\varepsilon_i = \frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n}\left|\frac{Y_{ij} - Y_{ij}^{рег}}{Y_{ij}}\right|, \qquad (2.7)$$

де n – обсяг вибірки (кількість експериментів), Y_{ij} – спостережувані значення показників, отримані в експерименті, $Y_{ij}^{рег}$ – значення функцій відклику, розраховані за рівняннями регресій, i – номер функції відклику, j – номер досліду.

Для перевірки адекватності багатофакторної регресійної моделі використовували F_i − критерій Фішера, який розраховували за формулою:

$$F = \frac{S^2_{рег_i}}{S^2_{зал_i}}, \qquad (2.8)$$

де $S^2_{рег_i}$ – дисперсія експериментальних функцій відклику відносно їх середнього значення; $S^2_{зал_i}$ – залишкова дисперсія функцій відклику.

$$S^2_{рег_i} = \frac{1}{n\text{-}1}\sum_{j=1}^{n}(Y_{ij} - \overline{Y}_i)^2, \qquad (2.9)$$

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

$$S^2_{зал_i} = \frac{1}{n\text{-}m_i}\sum_{j=1}^{n}(Y^{рег}_{ij} - Y_{ij})^2, \qquad (2.10)$$

де m_i – число коефіцієнтів у рівнянні регресії.

За такою схемою розрахунку критерій Фішера має бути більшим табличного при рівні значимості α та числах ступенів свободи (n–1) і (n–m_i).
В такому випадку він показує у скільки разів змінюється розсіювання результатів відносно лінії отриманого рівняння регресії у порівнянні з розсіюванням відносно середнього значення [153].

Коефіцієнт детермінації (R^2), який характеризує значимість залежності функцій відклику від чинників процесу і набуває значень від 0 до 1, визначали за методиками [154].

Критерій статистики (F_{r_i}), який є мірою статистичної значимості R^2_i, розраховували за формулою:

$$F_{r_i} = \frac{n - k_i - 1}{k_i} \cdot \frac{R^2_i}{1 - R^2_i}, \qquad 2.11)$$

де k_i – кількість коефіцієнтів рівняння регресії без вільного члена.

Критерій статистики 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). При $F_{r_i} \le F_{rkr_i}$ – приймається нульова гіпотеза, тобто статистично незначуще рівняння регресії. При $F_{r_i} > F_{rkr_i}$ – відхиляється нульова гіпотеза, 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 процесу, які б забезпечували максимальні вихід ФіКС-Ф та температуру розм'якшеності отриманої смоли.

2.4.2. Розрахунок кінетичних параметрів процесу одержання ФіКС-Ф. Ефективну енергію активації розраховували аналогічно методики запропонованої у [155-157]. За міру швидкості реакції приймалася безрозмірна величина, що дорівнювала частці неперетворених сполук вихідної сировини і яку розраховували за формулою:

$$C=1-\frac{Y_2}{100}, \qquad (2.12)$$

де Y_2 – вихід ФіКС-Ф на реагуючі компоненти, %.

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

$$k_{еф}=\frac{1/C-1/C_0}{\tau-\tau_0} \qquad (2.13)$$

де C_0 – початкове значення частки неперетворених сполук у вихідній сировині при початковій тривалості реакцій (τ_0), τ – тривалість реакції, с.

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

$$k_0=e^{\frac{\ln k_i \cdot T_i - T_{i+1} \cdot \ln k_{i+1}}{T_i - T_{i+1}}} \qquad (2.14)$$

де $k_{i\ еф}$, $k_{i+1\ еф}$ – 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:

$$E_{еф}=-R\cdot tg\alpha, \qquad (2.15)$$

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

На основі рівняння Арреніуса і визначених $k_{0еф}$, $E_{еф}$, виходячи з формули (2.12), можна запропонувати загальний вигляд залежності виходу ФіКС-Ф від температури та тривалості процесу.

$$Y_2 = 100 - \frac{100}{1/C_0 + k_0 \cdot (\tau - \tau_0) \cdot e^{\frac{-E}{RT}}} \qquad (2.16)$$

РОЗДІЛ 3. ОДЕРЖАННЯ МОДИФІКАТОРА ДЛЯ МОДИФІКУВАННЯ НАФТОВИХ БІТУМІВ

В науковій, технічній та патентній літературах, смоли, одержані в результаті реакцій фенолу та формальдегіду, мають назву «феноло-формальдегідні смоли», «ідітол» або «бакеліт». Проте, на основі характеристик вихідної сировини (див. розд. 2, табл. 2.12), можна спрогнозувати, що смоли, одержані з фенольної фракції кам'яновугільної смоли, міститимуть значні кількості фрагментів похідних фенолу, першочергово, крезолів. Тому надалі, на рівні з терміном «феноло-формальдегідні смоли», вживатиметься термін «феноло-крезоло-формальдегідні смоли» (ФіКС-Ф).

Виходячи з проведеного огляду наукової та патентної літератури видно, що застосування таких смол (ФіКС-Ф) як модифікатора бітумів не зустрічалося. Окрім того, у літературі наводяться протиречиві дані стосовно новолачних та резольних смол як модифікаторів бітумів, не вказується з якої сировини (концентрованих фенолів чи прямогонної фракції) їх краще готувати. Тому необхідно було: вибрати каталізатор, тип сировини, вивчити вплив чинників на процес отримання ФіКС-Ф, яка надалі буде застосовуватися як модифікатор нафтових бітумів.

3.1. Вибір умов одержання ФіКС-Ф

3.1.1. Вибір каталізатора для процесу одержання ФіКС-Ф. Як зазначалося вище, можна отримувати два принципово різних типи феноло-формальдегідних смол, застосовуючи при цьому лужні або кислотні каталізатори. Тому метою нижчеописаних досліджень було встановлення можливості отримання феноло-крезоло-формальдегідних смол як новолачного, так і резольного типів з «сирих» фенолів (концентрату фенолу та його похідних), вилучених з фенольної фракції кам'яновугільної смоли.

З ШФФ за допомогою 20 %-ого розчину NaOH вилучали феноли та його

похідні, надалі «сирі» (технічні) феноли. Вилучення фенолів базується на тому, що феноли та його похідні при взаємодії з розчином NaOH утворюють водорозчинні феноляти, які переводили у феноли концентрованою хлоридною кислотою. Вихід «сирих» фенолів з ШФФ становить 32,3 % мас.

Умови синтезу смол вибрано на основі [143] та наведено у табл. 3.1. Згідно рекомендацій [143], для отримання новолачних феноло-формальдегідних смол необхідно підтримувати мольне співвідношення феноли / формальдегід – 1,12–1,42 (каталізатор – кислота); для отримання резольних феноло-формальдегідних смол необхідно підтримувати мольне співвідношення феноли / формальдегід – 1,16–1,25 (каталізатор – луг). Для розрахунку завантаження реактора приймали, що молекулярна маса одержаних «сирих» фенолів становить 94,1, що дорівнює молекулярній масі чистого фенолу.

Таблиця 3.1

Умови синтезу ФіКС-Ф

Параметр	Значення для	
	новолачних смол	резольних смол
Мольне співвідношення «сирі» феноли / формальдегід	1,42	1,20
Масове співвідношення «сирі» феноли / формалін (вміст формальдегіду в формаліні 37 % мас.)	1,78	0,90
Масовий вміст каталізатора, % на «сирі» феноли	1,0 (конц. HCl)	1,0 (NaOH)
Температура процесу, °С	100	100
Тривалість процесу, хв.	60	60

Матеріальні баланси одержання феноло-крезоло-формальдегідних смол наведено у табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Матеріальні баланси синтезів одержання ФіКС-Ф

Стаття	ФіКС-Ф1*	ФіКС-Ф2*
Завантажено		
1. Сировина г % мас. на завантаження % мас. на ШФФ	СФ 1 32,30 63,64 32,30	СФ 1 32,30 51,02 32,30
2. Формалін г % мас. на завантаження % мас. на ШФФ	18,13 35,72 18,13	30,68 48,47 30,68
3. Каталізатор г % мас. на завантаження % мас. на ШФФ	0,32 0,64 0,32	0,32 0,51 0,32
Всього, г	50,75	63,30
Всього, % на завантаження	100,00	100,00
Одержано		
1. Смола г % мас. на завантаження % мас. на ШФФ	29,65 58,42 29,65	26,62 42,05 26,62
2. Вода і непрореаговані компоненти г % мас. на завантаження % мас. на ШФФ	21,10 41,58 21,10	36,68 57,95 36,68

Продовження таблиці 3.2

Всього, г	50,75	63,30
Всього, % на завантаження	100,00	100,00

[*] Нумерацію смол прийнято відповідно до рис. 2.2.

При використанні в процесі синтезу в якості каталізатора концентрованої HCl, спостерігається більший вихід смоли ФіКС-Ф1, як на завантаження реактора: (58,4 % мас. проти 42,0 % мас.), так і на вихідну фракцію (29,6 % мас. проти 26,2 % мас.). Тому з метою одержання модифікатора дорожніх бітумів з найбільшим виходом, як на завантаження так і на вихідну фракцію доцільніше проводити синтез з використанням в якості каталізатора концентрованої HCl.

Надалі для вивчення можливості застосування одержаних новолачної ФіКС-Ф1 і резольної ФіКС-Ф2 смол в якості модифікатора дорожніх бітумів проводили модифікування залишкового бітуму – БД 60/90. Можна стверджувати, що введення в бітум синтезованих ФіКС-Ф1 і ФіКС-Ф2 (за виключенням випадку 110 °С для ФіКС-Ф2), приводить до збільшення як температури розм’якшеності одержаних композицій, так і адгезії з поверхнею скла. Модифікування новолачною смолою ФіКС-Ф1 можна проводити як за 110 °С, так і за 190 °С. ФіКС-Ф2 – лише за 190 °С, оскільки за 110 °С одержується модифікований бітум, який не відповідає вимогам по однорідності. Варто відзначити, що додавання новолачної смоли ФіКС-Ф1 приводить до більшого зростання температури розм’якшеності та адгезії порівняно із резольною смолою ФіКС-Ф2, водночас зменшуючи пенетрацію залишкового нафтового бітуму БД 60/90.

Характеристики одержаних бітум-полімерних сумішей наведені у табл. 3.3.

Таблиця 3.3

Умови приготування та основні характеристики одержаних БМП

Показник	БД 60/90	Температура модифікування, °С (масовий вміст модифікатора у БМП – 2,4 %)			
		ФіКС-Ф1		ФіКС-Ф2	
		110	190	110	190
Пенетрація при 25 °С, м·10^{-4}	80,0	78	75	–	79
Зменшення пенетрації, %	–	2,5	6,3	–	2,5
Температура розм’якшеності, °С	43,0	44	46	–	44
Збільшення температури розм'якшеності, %	–	2,3	7,0	–	2,3
Розтяжність при 25 °С, см	> 100	> 100	> 100	–	> 100
Зчеплення з поверхнею скла, %	60	83	82	–	70
Збільшення зчеплення до скла, %	–	38,3	36,7	–	16,7
Однорідність	Не нормується	Однорідний	Однорідний	Неоднорідний	Однорідний
Зміна властивостей після прогріття:					
Зміна маси, %	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4

Продовження таблиці 3.3

Залишкова при 25 °С, %	64	64	64	64	64
Зміна температури розм'якшеності, °С	2	2	2	2	2

Спираючись на отримані результати, можна стверджувати, що для одержання ФіКС-Ф, яка надалі буде застосовуватися у якості модифікатора бітуму, доцільно застосовувати як каталізатор HCl. Дане твердження відрізняється від більшості літературних даних [95, 125, 126], які рекомендують для модифікування бітумів використовувати феноло-формальдегідні смоли резольного типу.

Варто відзначити, що бітум модифікований новолачною феноло-крезоло-формальдегідною смолою (ФіКС-Ф1) у порівнянні із резольною феноло-крезоло-формальдегідною смолою (ФіКС-Ф2) володіє більшою температурою розм'якшеності, адгезією з поверхнею скла, так і відповідає вимогам по однорідності. Також згідно даних, які наведені в табл. 3.3 можна зробити висновок, що прогрівання одержаних бітум-полімерних композицій однаково впливає на показники як немодифікованого бітуму, так і бітуму у складі якого є ФіКС-Ф. Це свідчить про те, що покращення показників бітумів не є за рахунок прогрівання бітумів, а за рахунок введення у їх склад ФіКС-Ф, що свідчить про можливу фізико-хімічну взаємодію компонентів бітуму та ФіКС-Ф.

Щоб підтвердити доцільність використання ФіКС-Ф як модифікатора бітумів, порівнювали основні характеристики вихідного окисненого бітуму марки БНД 60/90 та бітуму з вмістом ФіКС-Ф – 1,0 % та 2,4 % мас. Характеристики одержаних бітум-полімерних композицій порівнювали з вимогами [69], а саме з маркою БНДА 60/90. Варто відзначити, що було також проведено порівняння бітумів модифікованих ФіКС-Ф одержаною з сировини продуктів коксування вугілля та феноло-формальдегідною смолою отриманою з «чистого» синтетичного фенолу (ідітол).

Одержання бітум-полімерних композицій проводили в умовах, наведених у табл. 3.4.

Таблиця 3.4

Умови модифікування бітумів

Параметр	Значення
Температура модифікування, °С	190
Тривалість модифікування, хв.	60
Кількість модифікатора, % мас.	1,0 та 2,4

Основні характеристики вихідного бітуму та бітумів модифікованих ФіКС-Ф та ідітолом наведені в табл. 3.5.

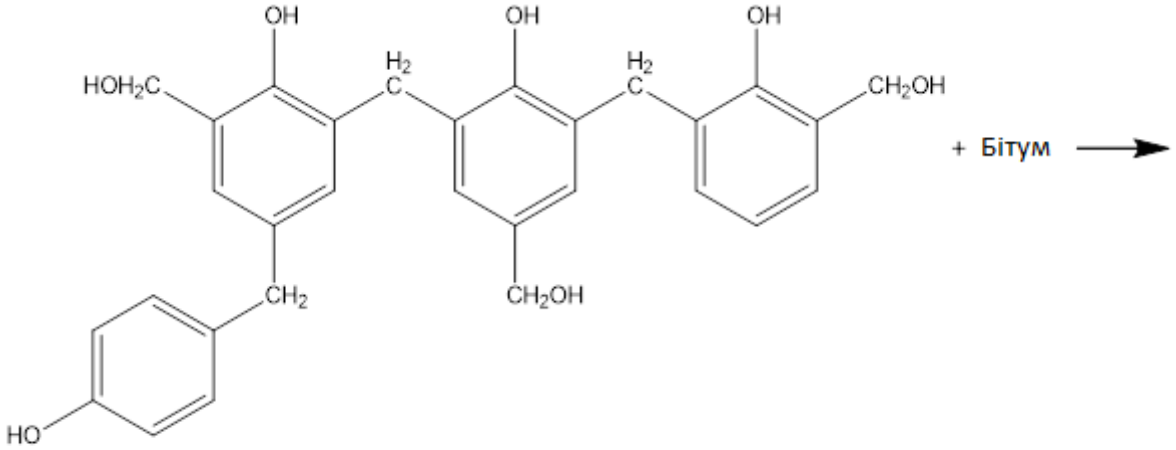
Таблиця 3.5

Умови модифікування бітумів

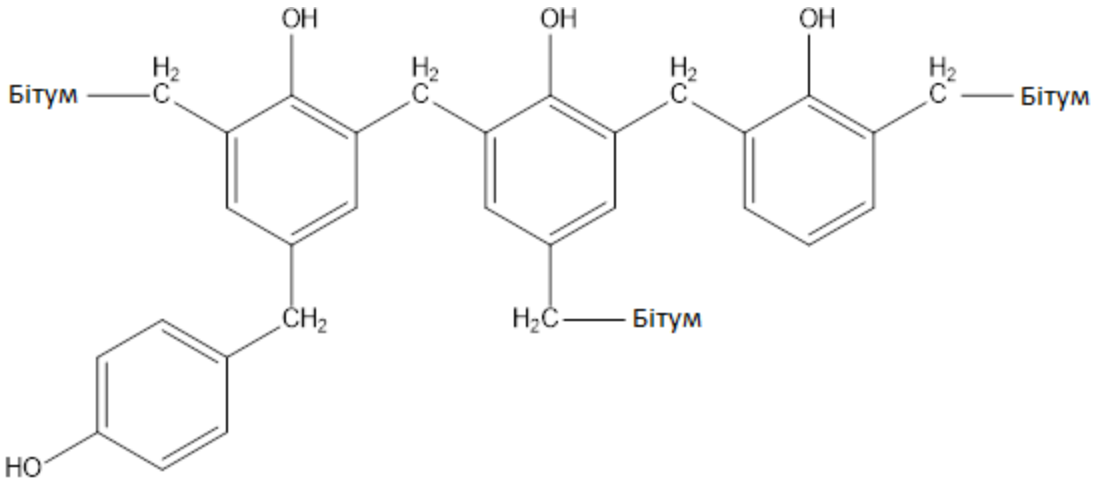
Показник	БНД 60/90	Вимоги до БНДА 60/90 відповідно до [69]	БНД 60/90 + ФіКС-Ф		БНД 60/90 + ідітол	
			1,0 %	2,4 %	1,0 %	2,4 %
Температура розм’якшеності за кільцем і кулею, °С	46	47–53	48	49	55	54
Розтяжність за температури 25 °С, м·10^{-2} (см)	63	≥ 55	58	25	52	45
Глибина проникнення голки (пенетрація) за температури 25 °С, м·10^{-4} (0,1 мм)	70	61–90	68	60	50	54
Температура крихкості за Фраасом, °С	–18	≤ –12	–18	–18	–18	–18
Зчеплення з поверхнею скла, %	33	≥ 75	87	94	90	87
Зчеплення з поверхнею щебеню, бал	3	5	5	5	5	5
Однорідність	–	не нормується	однорідний	однорідний	однорідний	однорідний

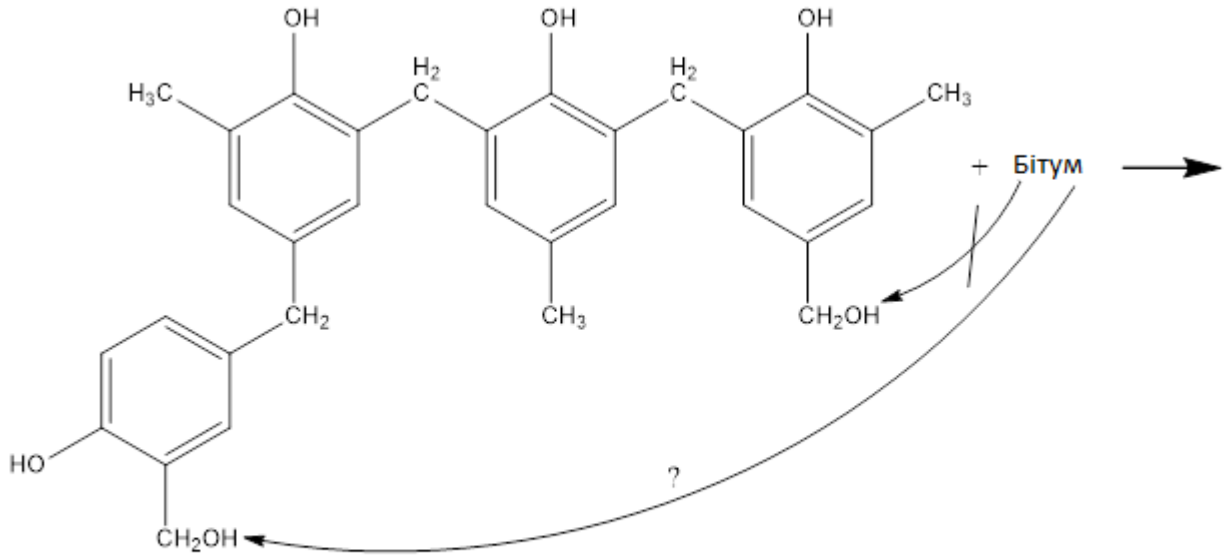
З табл. 3.5 видно, що введення у склад бітуму ФіКС-Ф, одержаної з фенольної фракції кам'яновугільної смоли у кількості 1 % мас. приводить до збільшення температури розм'якшеності з 46 до 48 °С, у кількості 2,4 % мас. з 46 до 49 °С, пенетрація зменшується з 70 до 68 м·10^{-4} при вмісті ФіКС-Ф 1 % мас. та з 70 до 60 м·10^{-4} при вмісті ФіКС-Ф 2,4 % мас. Модифікування бітуму промисловою феноло-формальдегідною смолою (ідітол), яка одержана з чистого фенолу, у кількості 1 % мас. приводить до збільшення температури розм'якшеності з 46 до 55 °С, у кількості 2,4 % мас. з 46 до 54 °С, пенетрація зменшується з 70 до 50 м·10^{-4} при вмісті ідітолу 1 % мас. та з 70 до 54 м·10^{-4} у кількості 2,4 % мас. Отже, при використанні ідітолу спостерігається більш інтенсивніше збільшення теплостійкості та зменшення пластичності одержаної бітумної композиції порівняно з ФіКС-Ф.

Ідітол погано змішується з бітумом при 110 °С та різко збільшує температуру розм'якшеності при змішуванні при 190 °С. Варто зазначити, що температура розм'якшеності суміші бітум-ідітол суттєво відрізняється від цього показника, розрахованого за правилом адитивності. Все це вказує на те, що при додаванні ідітолу (реактопласт) проходить хімічне модифікування окисненого бітуму, а при ФіКС-Ф, очевидно, – фізичне. Наявність крезолів, особливо *орто*- та *мета*-, та інших компонентів фенольної фракції у ФіКС-Ф зменшує реакційну здатність цієї смоли. Це зумовлено тим, що потенційно реакційно активні положення у ФіКС-Ф заблоковані метильними замісниками.

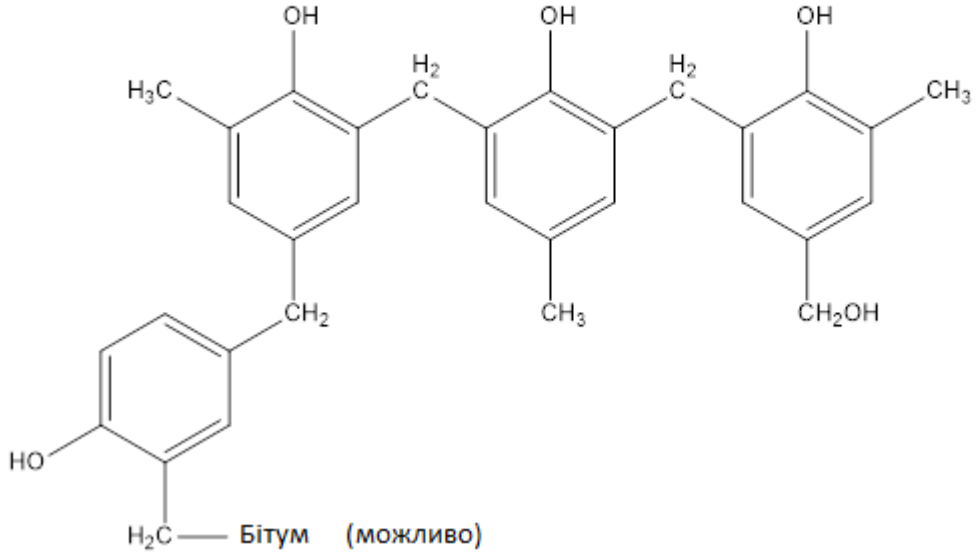


Фрагмент ідітолу





Фрагмент
феноло-крезоло-формальдегідної смоли (ФіКС-Ф)



З іншого боку, введення у склад бітуму ФіКС-Ф та ідітолу приводить до збільшення адгезійних властивостей бітуму. Зростає зчеплення з поверхнею скла (для ФіКС-Ф з 33 до 87 %; для ідітолу з 33 до 90 %; табл. 3.5) та зчеплення з поверхнею щебеню (для ФіКС-Ф з 3 до 5 балів; для ідітолу з 3 до 5 балів; табл. 3.5). Це свідчить про те, що ФіКС-Ф та ідітол можна використовувати також, як адгезійні добавки для дорожніх нафтових бітумів.

Отже, враховуючи вищесказане можна зробити висновок, що для покращення теплостійкості бітумів (для збільшення температури розм’якшеності) варто використовувати феноло-формальдегідні смоли новолачного типу синтезовані тільки з чистого фенолу, наприклад ідітол. При цьому додатково необхідно застосовувати пластифікатор. Якщо використовувати феноло-крезоло-формальдегідні смоли, як адгезійні добавки до бітумів, то наявність крезолу у структурі смоли не впливає негативно на зчеплення бітуму з мінеральними матеріалами.

Зі всього вищесказаного випливає, що ФіКС-Ф доцільно використовувати, як адгезійні добавки до бітумів. Не можна виключати можливості використання у більших кількостях як модифікатора для отримання БМП.

З метою встановлення природи як самої смоли, так і процесу модифікування нею бітуму виконано ІЧ-спектроскопічні дослідження, які проводили за методикою, описаною в підрозд. 2.3.2. ІЧ-спектри смоли зображені на рис. Б.1 (дод. Б), окремі піки описано у табл. 3.6. Також отримано ІЧ-спектри вихідного та модифікованих різною кількістю смол бітумів (рис. Б.2 (дод. Б), табл. 3.7).

Ідентифікацію смуг поглинання ІЧ-випромінювання проводили згідно робіт [158-160].

Таблиця 3.6

Підсумок ідентифікації основних смуг поглинання наведених на FT-IR спектрі смоли ФіКС-Ф

Хвильове число, $см^{-1}$	А, о.о.г.***	Структурний фрагмент молекули	Група атомів та тип коливань
3296	0,197	Ar–OH	ν* (O–H)
2934	0,110	$–CH_2–$	ν (C–H) асиметричні
2862	0,082	$–CH_2–$	ν (C–H) симетричні
1636	0,213	Ar	ν (C=C) в бензольному кільці
1540	0,160	Ar	ν (C=C) в бензольному кільці
1510	0,193	Ar	ν (C=C) в бензольному кільці
1455	0,179	Ar	ν (C=C) в бензольному кільці
1370	0,138	Ar–OH	δ** (O–H) фенольні в площині ароматичного кільця
1200	0,250	Ar–O–	ν (C−O) фенольні асиметричні в площині ароматичного кільця
1170	0,228	Ar (–CH=CH–)	δ (C−H) в площині ароматичного кільця
1100	0,206	$–CH_2–O–CH_2–$	ν (C–O–C) в диметилен-етерних групах
812	0,237	Ar (–CH=CH–)	δ (C–H) поза площиною ароматичного кільця (найбільш характерні за присутності алкільних замісників)
754	0,284	Ar (–CH=CH–)	δ (C–H) поза площиною ароматичного кільця (найбільш характерні за присутності алкільних замісників)
679	0,330	Ar (–CH=CH–)	δ (C–H) поза площиною ароматичного кільця (найбільш характерні за присутності алкільних замісників)

* ν − валентні коливання; ** δ − деформаційні коливання; *** А – абсорбція (поглинання ІЧ-випромінювання), о.о.г. − одиниці оптичної густини (виміряно відносно спільної базової лінії Ao = 0,018 при 4000 $см^{-1}$).

Таблиця 3.7

Підсумок ідентифікації основних смуг поглинання наведених на FT-IR спектрі бітумів та бітумів модифікованих різною кількістю ФіКС-Ф

Досліджуваний зразок								Структурний фрагмент молекули	Група атомів та тип коливань
БНД 60/90		БНД 60/90+1 % ФіКС-Ф		БНД 60/90+2,4 % ФіКС-Ф		БНД 60/90+5% ФіКС-Ф			
Хвильове число, $см^{-1}$	А, о.о.г. (***)	Хвильове число, $см^{-1}$	А, о.о.г. (***)	Хвильове число, $см^{-1}$	А, о.о.г. (***)	Хвильове число, $см^{-1}$	А, о.о.г. (***)		
2951	0,106	2951	0,116	2951	0,113	2951	0,116	CH_3	ν* (C–H) асиметричні
2918	0,273	2919	0,293	2919	0,287	2918	0,287	$–CH_2–$	ν (C–H) асиметричні
2850	0,199	2850	0,211	2850	0,209	2850	0,210	CH_3 та CH_2	ν (C–H) симетричні
1690	0,010	1690	0,010	1690	0,013	1690	0,012	C=O	ν (C=O)
1602	0,027	1601	0,028	1602	0,031	1602	0,035	Ar	ν (C=C) ароматичного циклу
1507	0,014	1508	0,019	1508	0,022	1508	0,041	Ar	ν (C=C) ароматичного циклу
1456	0,123	1456	0,134	1456	0,136	1456	0,149	CH_3 та CH_2	δ** (CH_3) (асиметричні) δ (CH_2) (симетричні)
1375	0,076	1376	0,086	1376	0,089	1376	0,094	CH_3	δ (CH_3) (симетричні)
1018−1100	0,024	1018−1100	0,033	1018−1100	0,037	1018−1100	0,044	S=O та $–CH_2–O–CH_2–$	ν (сульфоксидна група S=O); ν (C–O–C) в диметилен-етерних групах
880	0,035	880	0,039	880	0,042	880	0,049	Ar	δ (C–H) в ароматичному циклі
865	0,040	865	0,042	865	0,046	865	0,051	Ar (–CH=CH–)	δ (C–H) поза площиною ароматичного кільця (найбільш характерні за присутності алкільних замісників)
813	0,048	812	0,051	813	0,056	814	0,075	Ar (–CH=CH–)	δ (C–H) поза площиною ароматичного кільця (найбільш характерні за присутності алкільних замісників)
745	0,056	745	0,059	745	0,063	749	0,076	Ar (–CH=CH–)	δ (C–H) поза площиною ароматичного кільця (найбільш характерні за присутності алкільних замісників)
720	0,066	720	0,070	720	0,074	720	0,084	Ar (–CH=CH–)	δ (C–H) поза площиною ароматичного кільця (найбільш характерні за присутності алкільних замісників)

* ν − валентні коливання; ** δ − деформаційні коливання; *** А – абсорбція (поглинання ІЧ-випромінювання), о.о.г. − одиниці оптичної густини (виміряно відносно спільної базової лінії при 4000 $см^{-1}$ для кожного спектру).

Як видно з табл. 3.6, у отриманій смолі присутні всі групи, характерні для феноло-формальдегідних смол: Ar–OH, $–CH_2–$, Ar–O–, C–H і C=C у ароматичному кільці. Присутність груп C–O–C вказує на те, що частина смол «зшивається», утворюючи етери. При додаванні смоли у бітуми зростає пік при 1018 $см^{-1}$, який був віднесений нами до сульфоксидів, що, зазвичай, присутні у бітумах. Очевидно, що це відбувається за рахунок зростання вмісту C–O–C (пік C–O–C перекривається з піком сульфоксидів).

Також у смолі присутні ароматичні структури, характерні для моно- та ди- алкіл-заміщених ароматичних кілець.

Згідно даних табл. 3.6 та 3.7 видно, що смуга поглинання з максимумом близько 1510 $см^{-1}$, яка виразно присутня у смолі та модифікованих бітумах (особливо при вмісті ФіКС-Ф 5 % мас.) і була віднесена до валентних коливань зв'язків C=C в ароматичній системі ФіКС-Ф, практично відсутня в ІЧ-спектрі початкового бітуму, що пояснюється зсувом поглинання C=C зв'язків в різних ароматичних системах – бензольне кільце для ФіКС-Ф і поліароматичні системи для бітуму.

З рис. 3.1, де зображено порівняння абсорбції в максимумах смуг поглинання, та табл. 3.7 видно, що ці величини поглинання є достатньо близькими для вихідного та модифікованих бітумів.

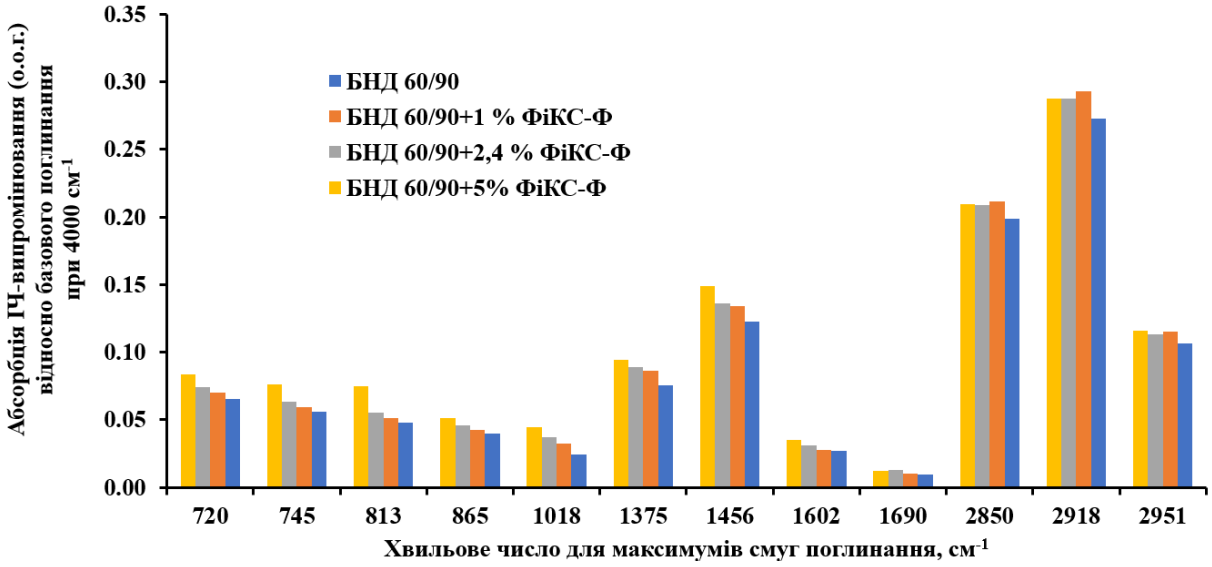


Рис. 3.1. Абсорбція в максимумах смуг поглинання, які присутні в ІЧ-спекрах всіх досліджених зразків

При додаванні 1 % мас. ФіКС-Ф збільшується вміст структур, характерних для алканів (піки при 2951–2850 $см^{-1}$). Це може відбуватися як за рахунок внесення частини алканових структур зі смолами (піки у чистій смолі при 2934–2862 $см^{-1}$ рис. Б.1 (дод. Б), так і внаслідок незначної зміни колоїдної структури бітуму при додаванні до нього перших порцій смоли. На користь останнього твердження говорить той факт, що при додаванні до бітуму лише 1 % мас. ФіКС-Ф на 2–2,5 % змінюється співвідношення між смолами та оливами (вміст смол та олив у вихідному бітумі складає 31,1 % мас. та 47,5 % мас., відповідно, а у модифікованому зразку вміст смол складає 28,6 % мас., а олив 49,7 % мас.). При подальшому збільшенні кількості ФіКС-Ф у бітумі відбувається майже непомітне зменшення інтенсивності піків при 2951–2850 $см^{-1}$. Можна припустити, що при вмісті понад 1 % мас. ФіКС-Ф частково починають утворювати власну колоїдну структуру, зв’язуючи при цьому оливні компоненти.

Разом з тим спостерігається певне систематичне зростання інтенсивності для смуг з максимумами при 1690, 1602, 1456, 1375, 1018, 865, 745 та 720 $см^{-1}$ при збільшенні вмісту ФіКС-Ф в бітумі, що можна пояснити суттєвим зростанням фонового поглинання в ділянці 400–1800 $см^{-1}$, особливо бітуму в складі якого є 5 % мас. ФіКС-Ф. Іншими словами, відбувається чітке збільшення кількості груп, характерних для ФіКС-Ф, яке може спостерігатися тільки у випадку, коли одна речовина (ФіКС-Ф) розчиняється/змішується з іншими (бітум).

Для кількісної оцінки вмісту ФіКС-Ф розраховували площі піків, характерних для функційних груп ФіКС-Ф (там, де спостерігається суттєва різниця в ІЧ-спектрах між початковим та модифікованим бітумом).

Для кількісної оцінки вмісту ФіКС-Ф розглянуто дві ділянки спектрів бітумів, які відносяться до валентних коливань С–О та О–Н зв’язків, відповідіно, 1245–1280 $см^{-1}$ (рис. 3.2) та 3100–3600 $см^{-1}$ (рис. 3.3). Окрім того, на рис. 3.2 та рис. 3.3 зображено проведення базових ліній і меж інтегрування для смуг поглинання в межах 1245–1280 $см^{-1}$ та 3100–3600 $см^{-1}$. Площі під

смугами поглинання ІЧ-випромінювання, які обмежені відповідною базовою лінією та контуром смуги поглинання, визначали інтегруванням за методом трапецій.

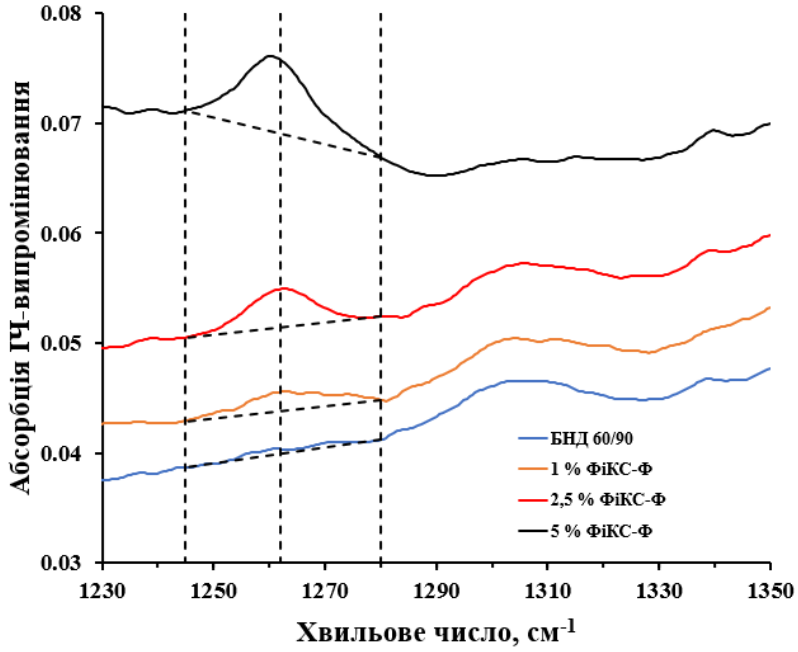


Рис. 3.2. Смуга поглинання ІЧ-випромінювання в межах 1245–1280 см$^{-1}$ з максимумом при 1260 см$^{-1}$

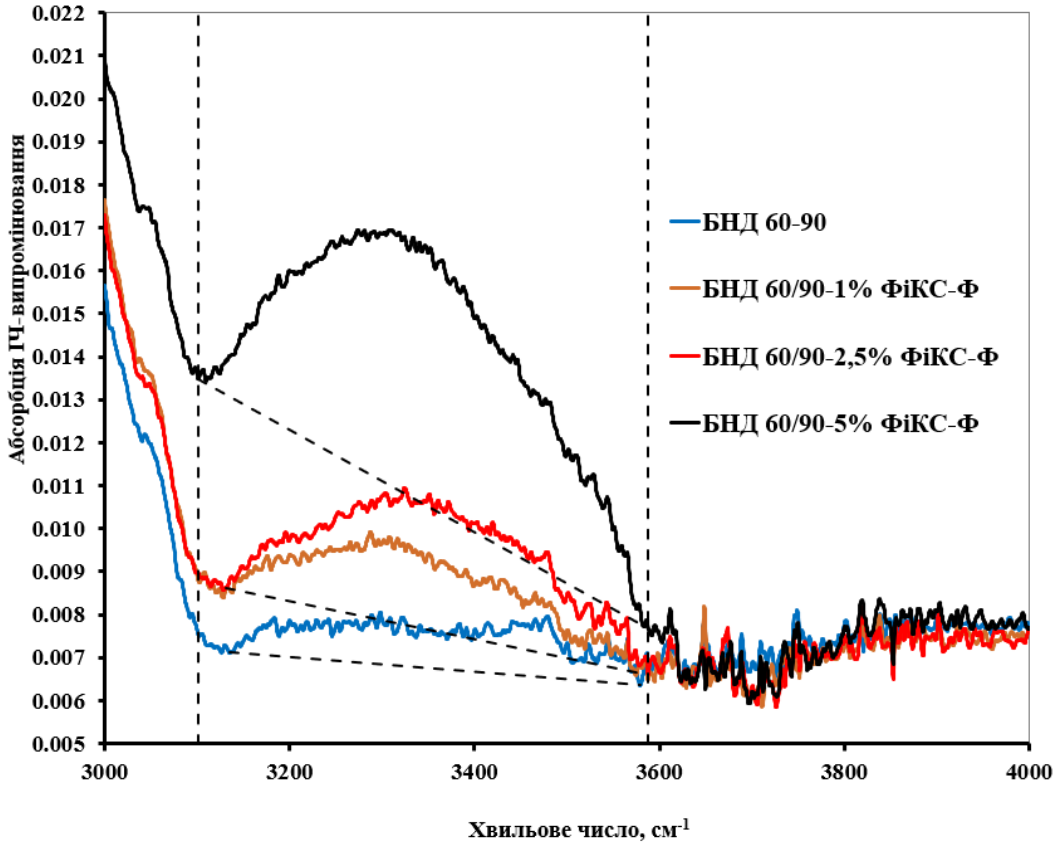


Рис. 3.3. Ділянка ІЧ-спектру 3000–4000 см$^{-1}$

Результати розрахунку площ вказаних вище смуг поглинання ІЧ-випромінювання подано у табл. 3.8. Згідно отриманих даних можна стверджувати, що спостерігається зростання величини цих площ пропорційно збільшенню вмісту ФіКС-Ф у складі бітуму. Отже, ІЧ-спектри можна використовувати для кількісної оцінки вмісту ФіКС-Ф у модифікованому бітумі. Окрім того, отримані дані підтверджують гіпотезу про те, що смола не взаємодіє хімічно з основною частиною бітуму, а розчиняється у ньому і, можливо, лише частково, утворює свої власні колоїдні структури.

Таблиця 3.8

Площі під смугами поглинання ІЧ-випромінювання в залежності від вмісту ФіКС-Ф у складі бітуму

Межі смуги поглинання, $см^{-1}$	Площа смуги при вмісті ФіКС-Ф у бітумі, % мас.			
	0	1,0	2,5	5,0
3100–3600	0,102	0,498	0,866	1,804
1245–1280	0,008	0,032	0,049	0,109

3.1.2. Вибір сировини для процесу одержання ФіКС-Ф. Для вибору сировини процесу вихідну сировину (широку фенольну фракцію) розганяли на дві фракції: п.к.–185 і 185–к.к. °С (див. табл. 2.10), першу з яких можна вважати концентратом фенолів, другу – похідних фенолу, першочергово, крезолів.

Метою нижчеописаних досліджень було встановлення можливості одержання феноло-крезоло-формальдегідних смол з широкої фенольної фракції (ШФФ), фр. п.к.–185 і 185–к.к. °С і технічних («сирих») фенолів, вилучених з цих фракцій. Окрім того, важливим було встановлення доцільності модифікування залишкових і окиснених дорожніх нафтових бітумів одержаними феноло-крезоло-формальдегідними смолами. Методом поліконденсації з формальдегідом з ШФФ, фр. п.к.–185 і 185–к.к. °С і вилучених з них «сирих» фенолів були одержані новолачні феноло-крезоло-формальдегідні смоли згідно схеми, що подана на рис. 2.2. Умови синтезу смол також вибирали згідно [143] та наведені у табл. 3.9.

Таблиця 3.9

Умови синтезу ФіКС-Ф

Параметр	Значення
Мольне співвідношення «сирі» феноли / формальдегід	1,42
Масове співвідношення «сирі» феноли / формалін (вміст формальдегіду в формаліні 37 % мас.)	1,78
Масовий вміст каталізатора (конц. HCl), % на «сирі» феноли	1,0
Температура процесу, °С	100
Тривалість процесу, хв.	60

Матеріальні баланси одержання феноло-крезоло-формальдегідних смол наведені у табл. 3.10.

Таблиця 3.10

Матеріальні баланси синтезів одержання ФіКС-Ф

Стаття	ФіКС-Ф3*	ФіКС-Ф1	ФіКС-Ф4	ФіКС-Ф5	ФіКС-Ф6	ФіКС-Ф7
Завантажено						
1. Сировина	**ШФФ**	**СФ1**	**фр. п.к.–185 °С**	**СФ2**	**фр. 185–к.к. °С**	**СФ3**
г	100,00	32,30	50,60	16,19	46,80	16,43
% мас. на завантаження	84,42	63,64	84,54	63,64	83,30	63,64
% мас. на прямогонну фракцію	100,00	32,30	100,00	32,00	100,00	35,10
% мас. на ШФФ	100,00	32,30	50,60	16,19	46,80	16,43
2. Формалін						
г	18,13	18,13	9,09	9,09	9,22	9,22
% мас. на завантаження	15,31	35,72	15,19	35,72	16,41	35,72
% мас. на прямогонну фракцію	18,13	18,13	17,96	17,96	19,70	19,70
% мас. на ШФФ	18,13	18,13	9,09	9,09	9,22	9,22
3. HCl конц.						
г	0,32	0,32	0,16	0,16	0,16	0,16
% мас. на завантаження	0,27	0,64	0,27	0,64	0,29	0,64
% мас. на прямогонну фракцію	0,32	0,32	0,32	0,32	0,35	0,35
% мас. на ШФФ	0,32	0,32	0,16	0,16	0,16	0,16
Всього, г	118,45	50,75	59,85	25,44	56,18	25,81

Продовження таблиці 3.10

Одержано						
1. Смола						
г	18,20	29,65	8,20	13,20	9,03	14,39
% мас. на завантаження	15,36	58,42	13,70	51,87	16,08	55,75
% мас. на прямогонну фракцію	18,20	29,65	16,20	26,08	19,30	30,75
% мас. на ШФФ	18,20	29,65	8,20	13,20	9,03	14,39
2. Вода та непрореаговані компоненти						
г	100,25	21,10	51,65	12,25	47,15	11,42
% мас. на завантаження	84,64	41,58	86,30	48,13	83,92	44,25
% мас. на прямогонну фракцію	100,25	21,10	102,08	24,20[2]	100,75	24,40
% мас. на ШФФ	100,25	21,10	51,65	12,25	47,15	11,42
Всього, г	118,45	50,75	59,85	25,44	56,18	25,81

* Нумерацію смол прийнято відповідно до рис. 2.2.

На основі даних, наведених в табл. 3.10, видно, що використання в процесі синтезу концентрованих фенолів («сирих» фенолів), дозволяє збільшити вихід, як на завантаження реактора (майже у 4 рази: 51,9–58,4 % мас. проти 13,7–16,1 % мас.), так і на вихідну фракцію (майже удвічі: 26,1–30,8 % мас. проти 16,2–18,2 % мас.). Тому доцільніше для одержання ефективних модифікаторів нафтових бітумів проводити синтез з вилучених з фенольної фракції кам'яновугільної смоли «сирих» фенолів, а не з широкої фенольної фракції кам'яновугільної смоли. Також варто зазначити, що згідно результатів хроматографічного аналізу сировини (ШФФ і «сирих» фенолів), які наведені у табл. 2.12 видно, що у ШФФ містяться 41,73 % мас. фенолу та його похідних (*орто-, мета- та пара*-крезоли), а у «сирих» фенолах, які вилучені з ШФФ містяться 86,38 % мас. фенолу та його похідних (*орто-, мета-, та пара*-крезоли). Тобто смола ФіКС-Ф одержана з «сирих» фенолів складається приблизно з 1/3 фенолу та 2/3 крезолів.

Також варто зауважити, що недоцільно ділити ШФФ на дві вужчі фракції. Це пояснюється тим, що вихід смоли (у розрахунку на ШФФ) при використанні у якості сировини двох «сирих» фенолів СФ2 і СФ3 є меншим: 13,20 + 14,39 = 27,59 % мас., ніж при використанні у якості сировини СФ1: 29,65 % мас.

В подальшому для вибору температури модифікування бітумів смолами ФіКС-Ф4 і ФіКС-Ф5, одержаних безпосередньо з п.к.–185 °С і «сирих» фенолів СФ2, відповідно, проводили модифікування за 110 і 190 °С залишкового нафтового бітуму – БД 60/90, характеристики одержаних бітум-полімерних сумішей наведені у табл. 3.11.

На основі даних, наведених в табл. 3.8 можна стверджувати, що за 110 °С відбувається механічне перемішування компонентів бітуму, а за 190 °С можливим є їх фізико-хімічна взаємодія, оскільки ряд показників бітуму міняється більш суттєво. Введення в бітум синтезованих ФіКС-Ф4 і ФіКС-Ф5 (за виключенням випадку 110 °С та ФіКС-Ф5), приводить до збільшення температури розм'якшеності і, особливо, адгезії залишкового нафтового бітуму з поверхнею скла. Варто відзначити, що введення одержаних смол у склад

бітуму призводить до незначного зменшення пенетрації. Модифікування ФіКС-Ф4 нафтового бітуму можливо проводити як за 110 °С, так і за 190 °С. ФіКС-Ф5 – за 190 °С, оскільки за 110 °С одержується модифікований бітум, який не відповідає вимогам по однорідності. Модифікування за 190 °С дозволяє у більшій мірі збільшувати температуру розм’якшеності. Виходячи з вищенаведеного вирішено, що в подальшому варто проводити модифікування нафтових бітумів феноло-крезоло-формальдегідними смолами, які одержані з фенольної фракції кам’яновугільної смоли, за 190 °С. Можна вважати, що за такої температури модифікування відбувається фізико-хімічне модифікування нафтових бітумів, тобто змінюється хімічний склад бітум-полімерної композиції (ФіКС-Ф виступає у ролі реактопласта).

Таблиця 3.11

Умови приготування та основні характеристики одержаних БМП

Показник	БД 60/90	Температура модифікування, °С (масовий вміст модифікатора у БМП 2,4 %)			
		ФіКС-Ф4		ФіКС-Ф5	
		110	190	110	190
Пенетрація при 25 °С, м·10^{-4}	80	78	75	–	62
Зменшення пенетрації, %	–	2,5	6,3	–	22,5
Температура розм’якшеності, °С	43	44	46	–	47
Збільшення температури розм'якшеності, %	–	2,3	7,0	–	9,3
Розтяжність при 25 °С, см	> 100	> 100	> 100	–	> 100

Продовження таблиці 3.11

Зчеплення з поверхнею скла, %	60	83	82	–	88
Збільшення зчеплення до скла, %	–	38,3	36,7	–	46,7
Однорідність	Не нормується	Однорідний	Однорідний	Неоднорідний	Однорідний

У табл. 3.12 наведено порівняння основних характеристик одержаних бітум-полімерних сумішей.

Таблиця 3.12

Умови приготування та основні характеристики одержаних БМП

Показник	БД 60/90	Бітум модифікований за 190 °С (вміст модифікатора у БМП 2,4 % мас.)					
		ФіКС-Ф3	ФіКС-Ф1	ФіКС-Ф4	ФіКС-Ф5	ФіКС-Ф6	ФіКС-Ф7
Пенетрація при 25 °С, м·10^{-4}	80	75	65	75	62	74	70
Зменшення пенетрації, %	–	6,3	18,8	6,3	22,5	7,5	12,5
Температура розм’якшеності, °С	43	44	46	46	47	45	46
Збільшення температури розм'якшеності, %	–	2,3	7,0	7,0	9,3	4,7	7,0
Розтяжність при 25 °С, см	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100
Зчеплення з поверхнею скла, %	60	87	94	82	88	95	96
Збільшення зчеплення з поверхнею скла, %	–	45,0	56,7	36,7	46,7	58,3	60,0
Однорідність	Не нормується	Однорідний	Однорідний	Однорідний	Однорідний	Однорідний	Однорідний

На основі даних, наведених в табл. 3.12 видно, що введення в склад бітуму всіх одержаних смол значно покращуються адгезійні властивості бітуму. Введення в залишковий бітум смол, синтезованих з «сирих» фенолів (ФіКС-Ф1, ФіКС-Ф5 і ФіКС-Ф7), дозволяє у більшій мірі збільшувати температуру розм'якшеності та зчеплення з поверхнею скла порівняно зі смолами, синтезованими з ШФФ, фр. п.к.–185, 185–к.к. °С (ФіКС-Ф3, ФіКС-Ф4 і ФіКС-Ф6), водночас дещо зменшуючи пенетрацію залишкового нафтового бітуму БД 60/90.

Також варто відзначити, що зі збільшенням вмісту крезолів у сировині (ФіКС-Ф6 і ФіКС-Ф7) порівняно з ФіКС-Ф4 і ФіКС-Ф5, одержаний модифікований бітум володіє кращими зчеплювальними властивостями (95–96 % порівняно з 82–88 %; див. табл. 3.12). Водночас використання «сирих» фенолів, вилучених з ШФФ, дозволяє отримувати модифікований бітум з практично такими ж самими зчеплювальними властивостями та підвищувати температуру розм'якшеності, як і у випадку застосування ФіКС-Ф6 і ФіКС-Ф7.

Опираючись на вищезгадане можна зробити наступні висновки:

- синтез модифікатора з «сирих» фенолів дозволяє збільшити вихід смоли;
- дещо кращі показники бітумів, модифікованих смолами, у складі яких є більша кількість крезолів (ФіКС-Ф1, ФіКС-Ф6 та ФіКС-Ф7);
- недоцільність розділення ШФФ на дві вузькі фракції;
- модифікування залишкових дорожніх бітумів найбільш доцільно проводити ФіКС-Ф1.

З метою підтвердження можливості модифікування отриманими смолами також і окиснених бітумів, проведено їх модифікування. У табл. 3.13 наведено порівняння основних характеристик залишкового і окисненого бітумів, модифікованих ФіКС-Ф1.

Таблиця 3.13

Порівняння основних характеристик залишкового і окисненого бітумів, модифікованих ФіКС-Ф1

Показник	БД 60/90	БД 60/90 + ФіКС-Ф1 (2,4 % мас.)	БНД 60/90	БНД 60/90 + ФіКС-Ф1 (2,4 % мас.)
Пенетрація при 25 °С, м·10^{-4}	80	65	70	60
Зменшення пенетрації, %	–	18,8	–	14,3
Температура розм’якшеності, °С	43	46	46	49
Збільшення температури розм'якшеності, %	–	7,0	–	6,5
Розтяжність при 25 °С, см	> 100	> 100	63	25
Зчеплення з поверхнею скла, %	60	94	33	97
Збільшення зчеплення до скла, %	–	56,7	–	193,9
Однорідність	Не нормується	Однорідний	Не нормується	Однорідний

На основі даних табл. 3.13 можна стверджувати, що введення в бітум смоли ФіКС-Ф1 збільшує температуру розм’якшеності на 3 °С, як залишкового, так і окисненого дорожніх нафтових бітумів. Також збільшується зчеплення одержаних БМП для залишкового бітуму на 56,7 % (від 60 до 94 %), для окисненого – на 193,9 % (від 33 до 97 %). Варто відзначити, що введення одержаних смол у склад бітуму призводить до незначного зменшення пенетрації. Це свідчить про те, що одержану смолу доцільно, першочергово, використовувати як адгезійну добавку, особливо до окиснених бітумів.

3.2. Вплив чинників на одержання феноло-крезоло-формальдегідних смол з побічних продуктів переробки вугілля

Виходячи з результатів, описаних у підрозд. 3.1.1, прийнято рішення отримувати новолачну смолу (каталізатор – HCl) з концентрату фенолів і їх похідних, одержаних з фенольної фракції кам'яновугільної смоли. Дану смолу буде використано як модифікатор оксиненого бітуму, що володіє посередніми адгезійними властивостями.

На процес одержання ФіКС-Ф можуть впливати наступні чинники: склад сировини (співвідношення «сирі» феноли / формалін), кількість каталізатора, температура та тривалість поліконденсації. Вплив одного чинника вивчали при фіксованих значеннях трьох інших.

3.2.1. Вплив масового співвідношення «сирі» феноли/формалін.

Вивчення впливу масового співвідношення «сирі» феноли/формалін проводили в умовах, наведених у табл. 3.14 що були прийняті на основі [143].

Таблиця 3.14

Умови синтезу ФіКС-Ф

Параметр	Значення
Вміст каталізатора, % мас. на «сирі» феноли	3
Температура процесу, °С	100
Тривалість процесу, хв.	60

Результати, одержані при зміні масового співвідношення «сирі» феноли/формалін, зображені на рис. 3.4–3.5.

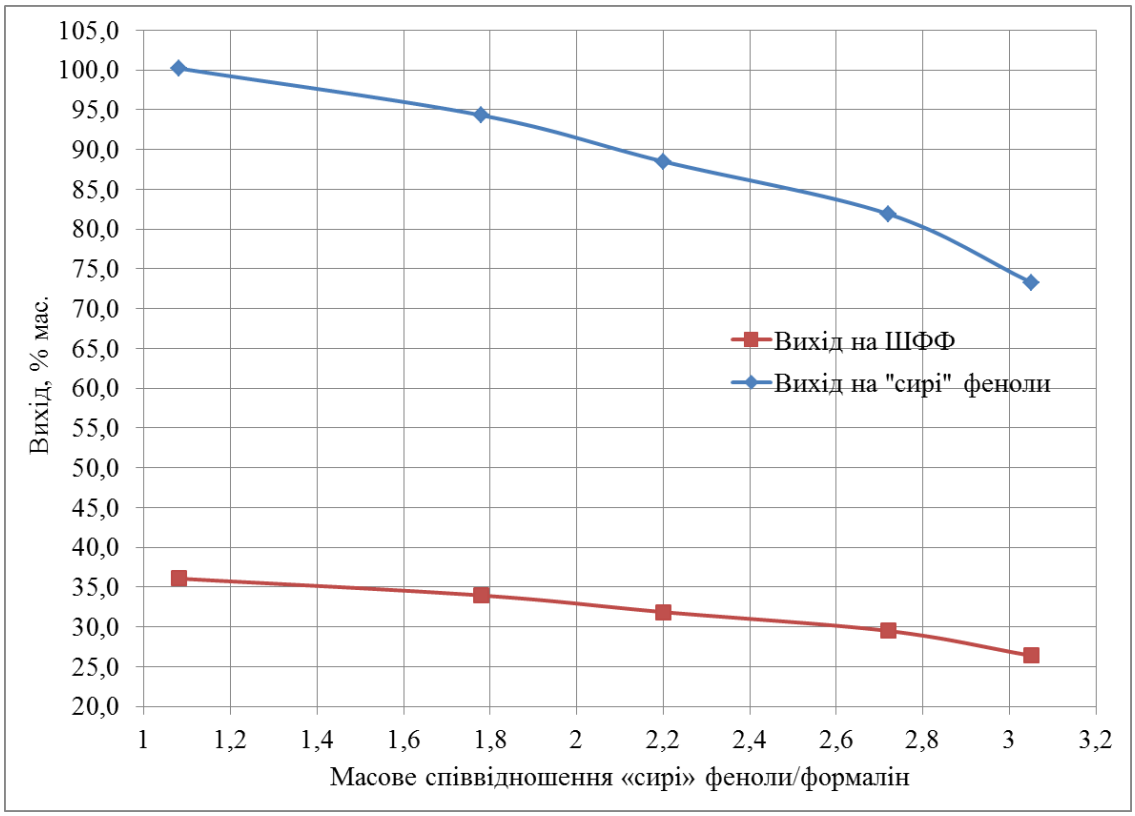


Рис. 3.4. Вплив масового співвідношення «сирі» феноли/формалін на вихід ФіКС-Ф на сировину

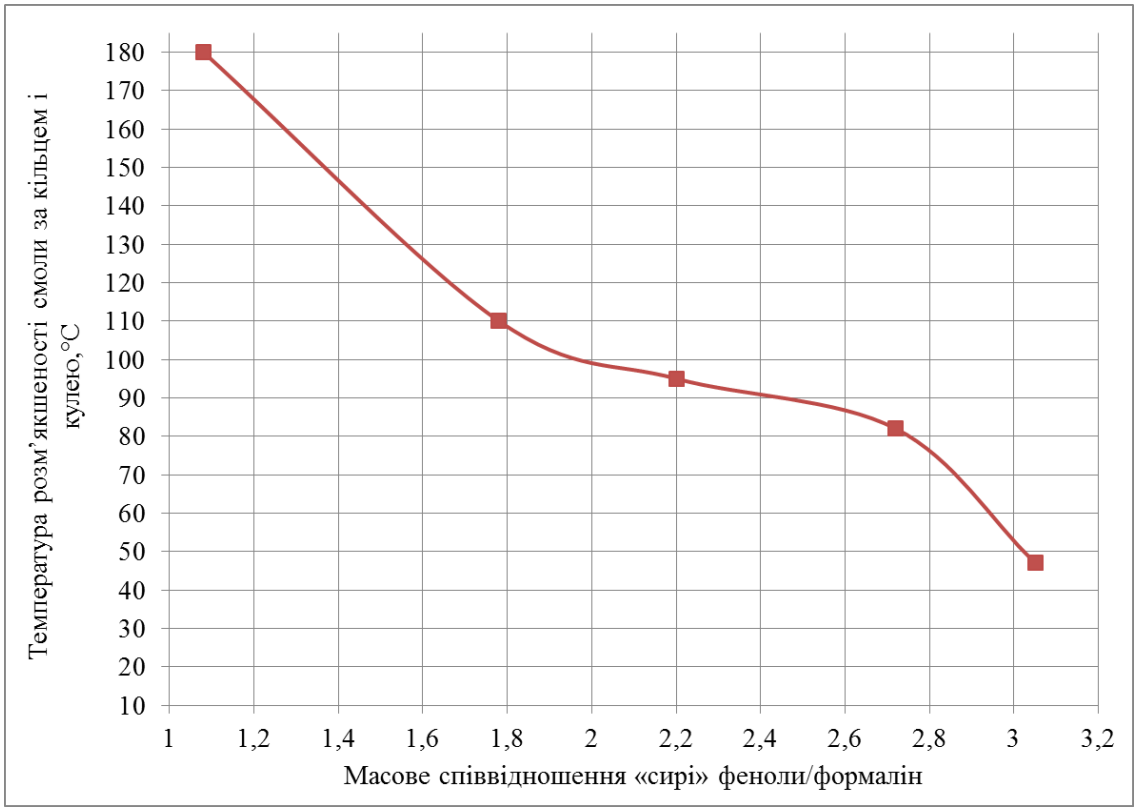


Рис. 3.5. Вплив масового співвідношення «сирі» феноли/формалін на температуру розм'якшеності ФіКС-Ф

З рис. 3.4–3.5 видно, що зі збільшенням масового співвідношення зменшуються вихід смоли та її температура розм’якшеності. З іншого боку, при великому надлишку формальдегіду (співвідношення 1,08) отримуються зшиті високомолекулярні структури, температура розм’якшеності яких становить більше 180 °С. Така смола, яка одержана при масовому співвідношенні 1,08, погано розчиняється у бітумі, тобто модифікований цією смолою бітум не відповідає вимогам по однорідності (табл. 3.15). Коли частина смоли не розчиняється/не утворює структур з/в бітумі, то температура такої суміші міняється незначно порівняно з вихідним бітумом. Водночас, при збільшенні масового співвідношення понад 2,20 різко зменшується вихід смоли і погіршуються експлуатаційні характеристики одержаних бітум-полімерних композицій. Тому оптимальними межами масового співвідношення «сирі» феноли / формалін вважаємо 1,78–2,20.

Модифікування окисненого нафтового бітуму феноло-крезоло-формальдегідними смолами проводили при 190 °С і вмісті модифікатора 2,4 % мас. В табл. 3.15 наведені основні характеристики одержаних бітум-полімерних композицій.

Таблиця 3.15

Характеристики модифікованих бітумів

(температура – 190 °С; вміст модифікатора (ФіКС-Ф) – 2,4 % мас.)

Масове співвідношення «сирі» феноли/формалін	Температура розм'якшеності за кільцем і кулею, °С	Глибина проникнення голки (пенетрація) за температури 25 °С, м·10^{-4} (0,1 мм)	Зчеплення з поверхнею скла, %	Однорідність	Зчеплення з поверхнею щебеню, бал
–*	46	70	33	однорідний	3
1,08	48	57	93	**неоднорідний**	5
1,78	51	57	96	однорідний	5
2,20	51	57	92	однорідний	5
2,72	50	56	87	однорідний	5
3,05	49	62	60	однорідний	5

* Характеристики вихідного (немодифікованого) бітуму марки БНД 60/90.

3.2.2. Вплив кількості каталізатора на процес одержання ФіКС-Ф. За оптимального складу сировини та в інших умовах, прийнятих на основі [143] і наведених в табл. 3.16, вивчали вплив кількості каталізатора.

Таблиця 3.16

Умови синтезу ФіКС-Ф

Параметр	Значення
Масове співвідношення «сирі» феноли/ формалін (вміст формальдегіду в формаліні 37 % мас.)	1,78
Температура процесу, °С	100
Тривалість процесу, хв.	60

Результати, одержані при зміні вмісту каталізатора, зображені на рис. 3.6–3.7.

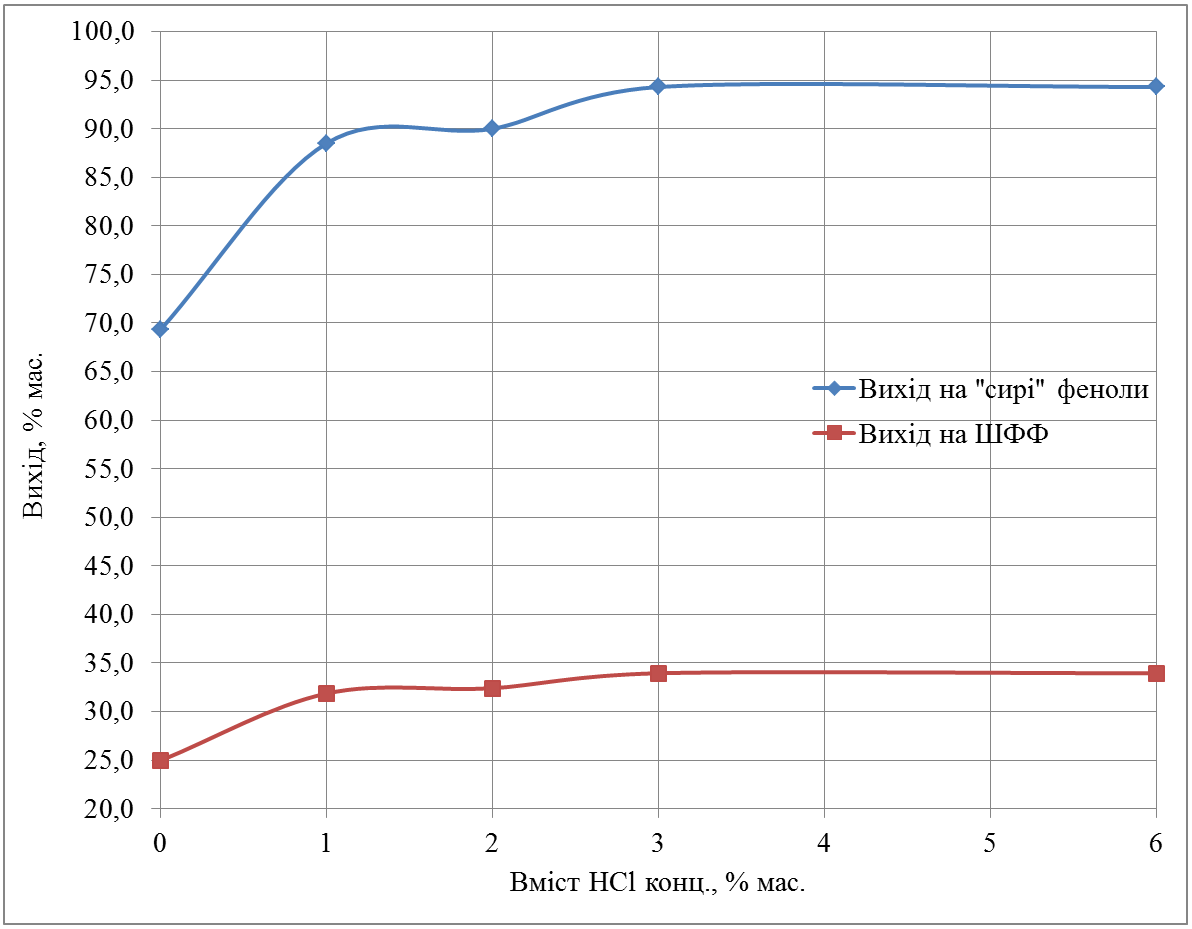


Рис. 3.6. Вплив вмісту каталізатора на вихід ФіКС-Ф на сировину

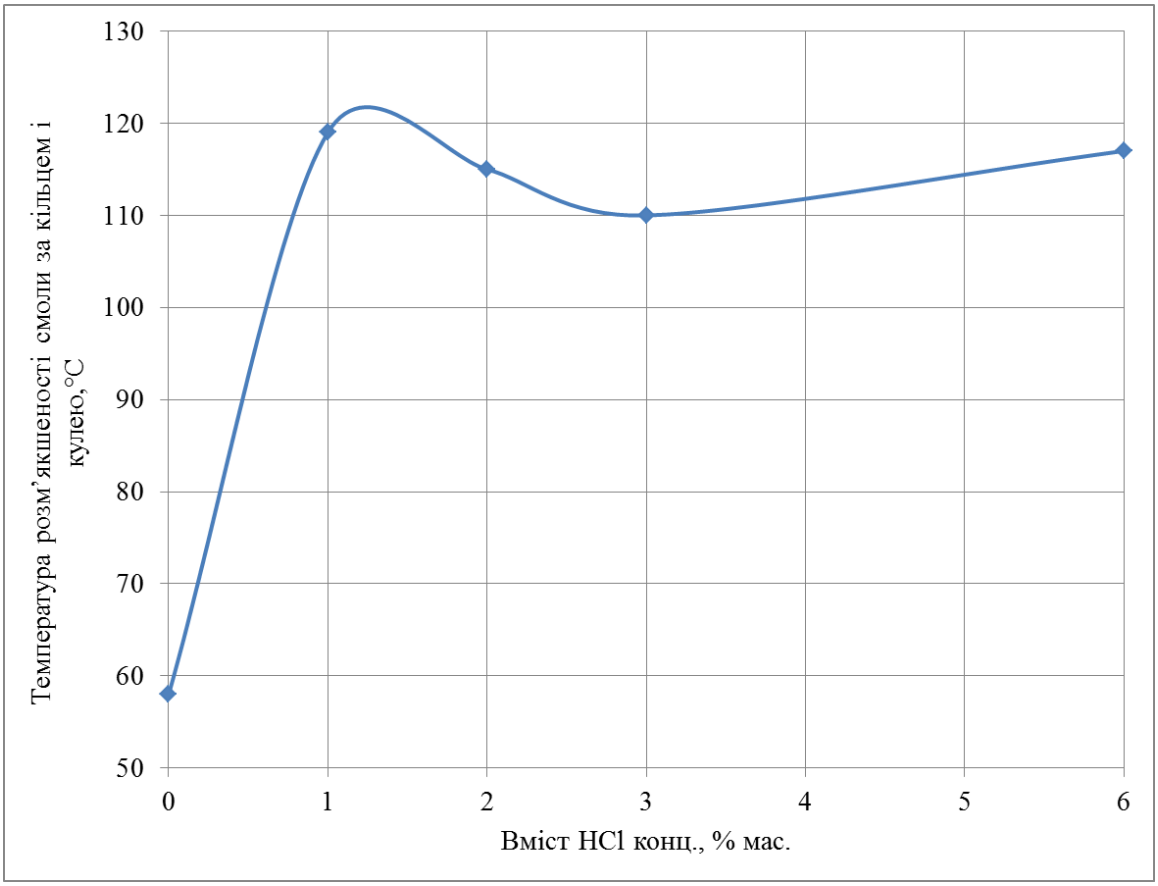


Рис. 3.7. Вплив вмісту каталізатора на температуру розм'якшеності ФіКС-Ф

Як свідчать зображені на рис. 3.6–3.7 дані, навіть без каталізатора формальдегід та феноли здатні вступати в реакції поліконденсації. При збільшенні концентрації каталізатора від 1 до 6 % мас. на «сирі» феноли практично не змінюється температура розм'якшеності ФіКС-Ф (110–119 °С; рис. 3.7), а максимальний вихід смоли досягається при вмісті каталізатора – 3 % мас. на «сирі» феноли (рис. 3.6). Тобто кількість каталізатора не впливає на ступінь поліконденсації (молекулярну масу) смол, а лише дає змогу залучити більші кількості сировини у реакції при зростанні вмісту каталізатора від 1 до 3 % мас.

Тому близьким до оптимального вмісту каталізатора варто вважати 3 % мас., оскільки при такому значенні спостерігається високі температура розм'якшеності та вихід смоли. Подальше збільшення вмісту каталізатора практично не впливає на ці показники.

Модифікування окисненого нафтового бітуму феноло-крезоло-

формальдегідними смолами проводили при 190 °С і вмісті модифікатора 2,4 % мас. В табл. 3.17 наведені основні характеристики одержаних бітум-полімерних композицій.

На основі даних табл. 3.17 можна стверджувати, що смола, яка отримується без каталізатора та має низьку температуру розм’якшеності, не може застосовуватися як модифікатор бітуму. Збільшення вмісту каталізатора від 1 до 6 % мас. на «сирі» феноли, практично не впливає на характеристики одержаних бітум-полімерних композицій, що є цілком логічним з огляду на те, що ці смоли мають приблизно однакові температури розм’якшеності. При застосуванні таких смол одержується бітум-полімерна композиція з температурою розм’якшеності 50–51 °С і високими адгезійними властивостями (зчеплення з поверхнею скла – 95–96 %, зчеплення з поверхнею щебеню – 5 балів). Варто відзначити, що введення одержаних смол у склад бітуму призводить до незначного зменшення пенетрації. Тому близьким до оптимального вмісту каталізатора варто вважати 3 % мас. на «сирі» феноли.

Таблиця 3.17

Характеристики модифікованих бітумів

(температура – 190 °С; вміст модифікатора (ФіКС-Ф) – 2,4 % мас.)

Вміст каталізатора, % мас. на «сирі» феноли	Температура розм'якшеності бітуму за кільцем і кулею, °С	Глибина проникнення голки (пенетрація) за температури 25 °С, $м \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	Однорідність	Зчеплення з поверхнею скла, %	Зчеплення з поверхнею щебеню, бал
–*	46	70	однорідний	33	3
0	46	67	однорідний	84	5
1	51	54	однорідний	96	5
2	50	58	однорідний	96	5
3	51	57	однорідний	96	5
6	50	56	однорідний	95	5

* Характеристики вихідного (немодифікованого) бітуму марки БНД 60/90.

3.2.3. Вплив температури на процес одержання ФіКС-Ф. За оптимального складу сировини та кількості каталізатор і тривалості процесу, рекомендованої у [143], вивчали вплив температури. Значення фіксованих чинників наведено у табл. 3.18.

Таблиця 3.18

Умови синтезу ФіКС-Ф

Параметр	Значення
Вміст каталізатора, % мас. на «сирі» феноли	3
Масове співвідношення «сирі» феноли / формалін (вміст формальдегіду в формаліні 37 % мас.)	1,78
Тривалість процесу, хв.	60

Результати, одержані при зміні температури, зображені на рис. 3.8–3.9.

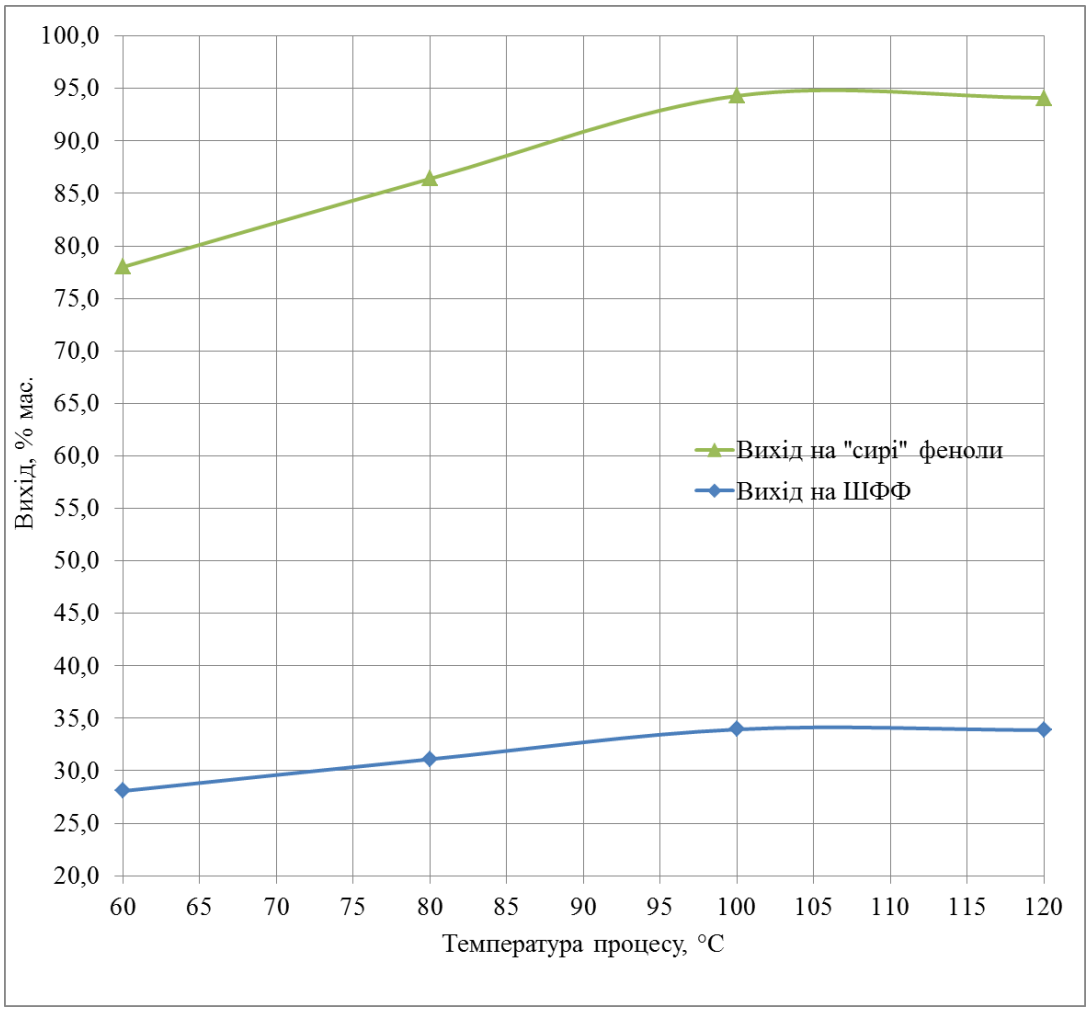


Рис. 3.8. Вплив температури процесу на вихід ФіКС-Ф на сировину

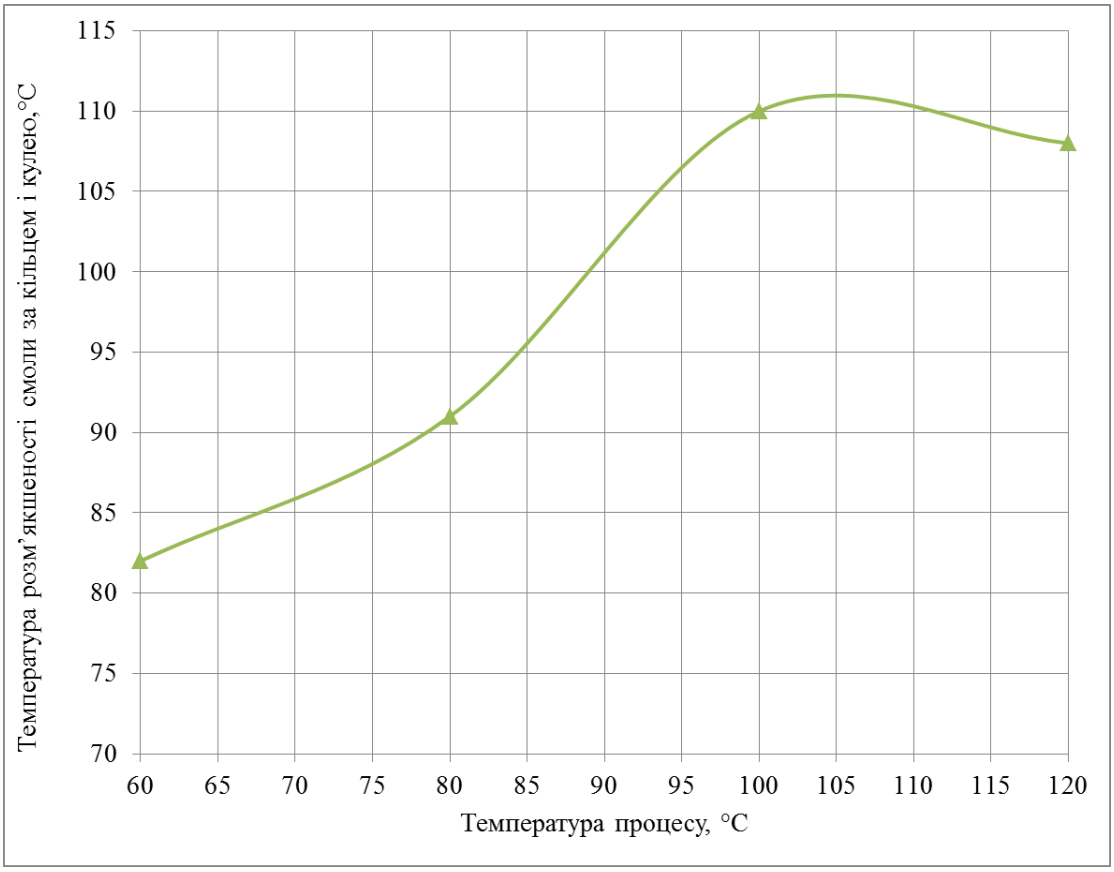


Рис. 3.9. Вплив температури процесу на температуру розм'якшеності ФіКС-Ф

Як свідчать зображені на рисунках 3.8–3.9 дані видно, що при збільшенні температури вихід смоли та її температура розм'якшеності зростають до 100 °С. Подальше зростання температури процесу практично не впливає на процес, тому близькою до оптимального температуру процесу варто вважати 100 °С.

Модифікування окисненого нафтового бітуму феноло-крезоло-формальдегідними смолами проводили при 190 °С і вмісті модифікатора 2,4 % мас. В табл. 3.19 наведені основні характеристики одержаних бітум-полімерних композицій.

На основі даних табл. 3.19 можна стверджувати, що збільшення температури процесу понад 80 °С практично не впливає на характеристики одержаних бітум-полімерних композицій. Одержується бітум-полімерна композиція з температурою розм'якшеності 50–51 °С і високими адгезійними властивостями (зчеплення з поверхнею скла – 95–98 %, зчеплення поверхнею

щебеню – 5 балів). Водночас введення одержаних смол у склад бітуму призводить до незначного зменшення пенетрації одержаної бітум-полімерної композиції. Тому близькими до оптимальних меж температури процесу одержання ФіКС-Ф вважаємо 80–100 °С.

Таблиця 3.19

Характеристики модифікованих бітумів

(температура – 190 °С; вміст модифікатора (ФіКС-Ф) – 2,4 % мас.)

Температура процесу, °С	Температура розм'якшеності смоли за кільцем і кулею, °С	Глибина проникнення голки (пенетрація) за температури 25 °С, м·10^{-4} (0,1 мм)	Зчеплення з поверхнею скла, %	Однорідність	Зчеплення з поверхнею щебеню, бал
–*	46	70	33	однорідний	3
60	49	54	76	однорідний	5
80	50	58	98	однорідний	5
100	51	57	96	однорідний	5
120	50	60	95	однорідний	5

* Характеристики вихідного (немодифікованого) бітуму марки БНД 60/90.

3.2.4. Вплив тривалості на процес одержання ФіКС-Ф. В умовах, встановленими попередніми дослідженнями та наведеними в табл. 3.20, вивчали вплив тривалості на процес одержання ФіКС-Ф.

Таблиця 3.20

Умови синтезу ФіКС-Ф

Параметр	Значення
Вміст каталізатора, % мас. на «сирі» феноли	3
Масове співвідношення «сирі» феноли / формалін (вміст формальдегіду в формаліні 37 % мас.)	1,78
Температура процесу, °С	100

Результати, одержані при зміні тривалості, зображені на рис. 3.10–3.11.

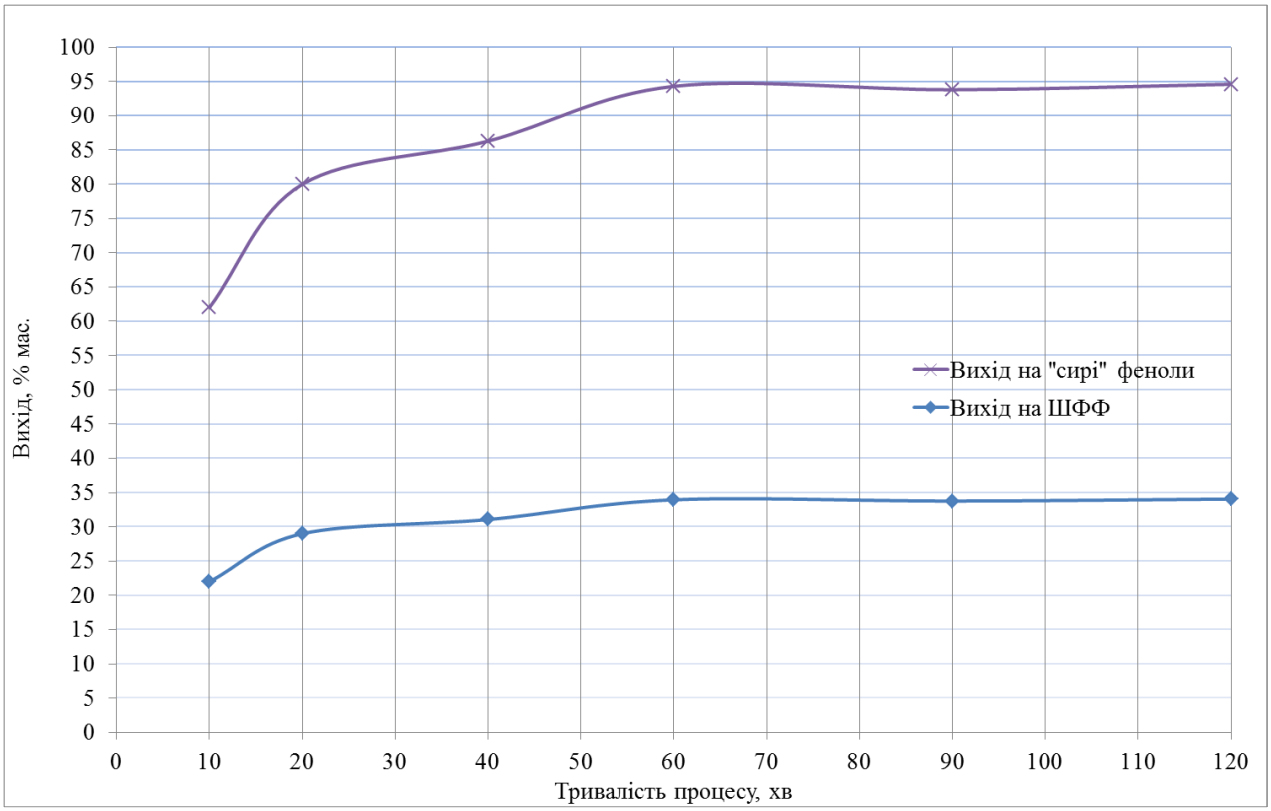


Рис. 3.10. Вплив тривалості процесу на вихід ФіКС-Ф на сировину

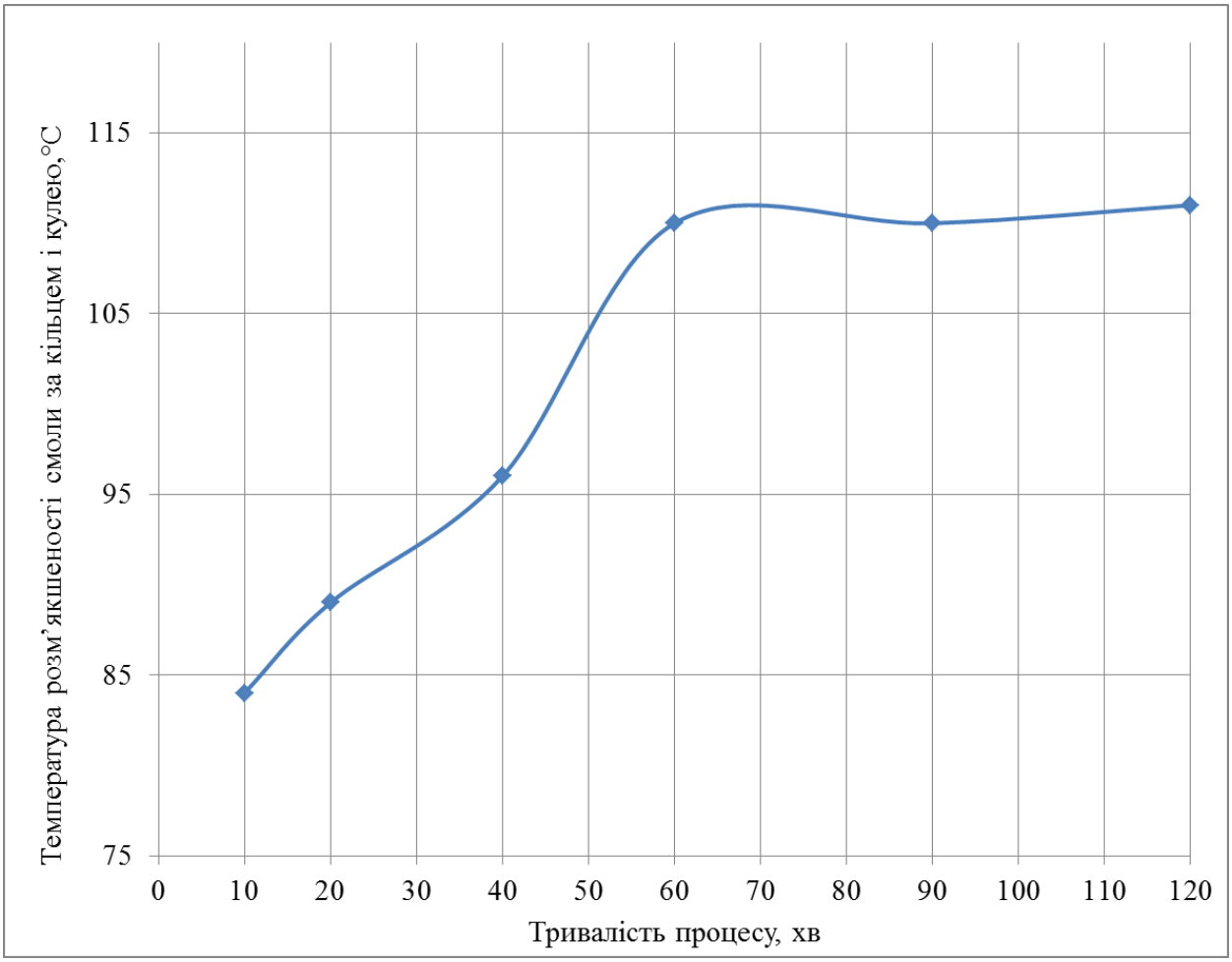


Рис. 3.11. Вплив тривалості процесу на температуру розм'якшеності ФіКС-Ф

Як свідчать зображені на рисунках 3.10–3.11 дані, можна стверджувати, що основні перетворення відбуваються протягом перших 20 хв.: вихід на «сирі» феноли є вищим 80 % мас. Подальше збільшення тривалості процесу до 60 хв. дозволяє збільшити вихід смоли до 94,3 % мас. на «сирі» феноли (див. рис. 3.9).

Температура розм'якшеності за кільцем і кулею досягає максимуму (110 °С; див. рис. 3.10) при тривалості – 60 хв. Подальше збільшення тривалості практично не впливає на процес (як на характеристику смоли, так і на її вихід).

Модифікування окисненого нафтового бітуму феноло-крезоло-формальдегідними смолами проводили при 190 °С і вмісті модифікатора 2,4 % мас. В табл. 3.18 наведені основні характеристики одержаних бітум-полімерних композицій.

На основі даних табл. 3.21 можна стверджувати, що збільшення тривалості процесу одержання ФіКС-Ф понад 20 хв. незначно впливає, а понад 60 хв. практично не впливає на характеристики одержаних бітум-полімерних композицій: отримується бітум-полімерна композиція з температурою розм’якшеності 49–51 °С, дещо нижчою пенетрацією і високими адгезійними властивостями (зчеплення з поверхнею скла – 97–99 %, зчеплення з поверхнею щебеню – 5 балів). Тому оптимальними межами тривалості процесу одержання ФіКС-Ф варто вважати 20–60 хв.

Таблиця 3.21

Характеристики модифікованих бітумів

(температура – 190 °С; вміст модифікатора (ФіКС-Ф) – 2,4 % мас.)

Тривалість процесу, хв	Температура розм'якшеності за кільцем і кулею, °С	Глибина проникнення голки (пенетрація) за температури 25 °С, м·10^{-4} (0,1 мм)	Зчеплення з поверхнею скла, %	Однорідність	Зчеплення з поверхнею щебеню, бал
–*	46	70	33	однорідний	3
10	48	63	93	однорідний	5
20	49	60	97	однорідний	5
40	49	60	98	однорідний	5
60	51	57	96	однорідний	5
90	50	59	99	однорідний	5
120	49	63	97	однорідний	5

* Характеристики вихідного (немодифікованого) бітуму марки БНД 60/90.

3.3. Визначення оптимальних умов одержання ФіКС-Ф

Внаслідок проведених і описаних у розд. 3.2 дослідів, встановлено межі оптимальних чинників процесу поліконденсації «сирих» фенолів з формальдегідом для одержання ефективного модифікатора нафтових бітумів: масове співвідношення «сирі» феноли/формалін – 1,78–2,20; вміст каталізатора (концентрованої хлоридної кислоти) – 3 % мас. на «сирі» феноли; температура – 80–100 °С; тривалість – 20–60 хв.

Вищеописані дослідження виконувалися зміною одного чинника процесу при фіксованих інших і дозволяють встановити лише тенденцію впливу чинників на процес одержання ФіКС-Ф, проте не показують точних оптимальних умов, при яких варто проводити процес.

Тому для встановлення оптимальних умов одержання ФіКС-Ф, вирішено розробити екпериментально-статистичну модель (ЕСМ), яка описує залежності основних функцій відклику від чинників процесів. На базі такої моделі можна прогнозувати оптимальні умови.

Згідно з методиками, поданими у підрозд. 2.4.1, проводили розроблення ЕСМ процесу одержання ФіКС-Ф, а також перевірку її адекватності та пошук оптимальних умов. Внаслідок аналізу експериментальних даних було вибрано наступні інтервали зміни основних чинників процесу для розроблення ЕСМ: концентрація каталізатора 0–6 % мас.; масове співвідношення компонентів – 1,78–3,80; температура – 45–100 ºС; тривалість – 5–120 хв.

Під час опису ЕСМ процесу одержання ФіКС-Ф використовували наступні позначення функцій відклику та основних чинників керування процесом:

- Y_1 – вихід смоли на «сирі» феноли, % мас.;
- Y_2 – температура розм’якшеності смоли за методом кільця і кульки (КіК), ºС;
- X_1 – вміст каталізатора, % мас.;

- X_2 – масове співвідношення компонентів («сирі» феноли/формалін);
- X_3 – температура проведення процесу поліконденсації, ºС;
- X_4 – тривалість проведення процесу поліконденсації, хв.

З метою побудови рівнянь заданих функцій (рівн. 3.1; 3.2) використано пакет прикладних програм STATISTICA та практичні дані, подані у табл. 3.18.

$$Y_1 = -41{,}7817 - 1{,}19464 \cdot X_1^2 - 8{,}63368 \cdot X_2^2 + 0{,}001537 \cdot X_3^2 - 0{,}001700 \cdot X_4^2 - 211{,}626 \cdot X_1 \cdot X_2 - 1{,}90101 \cdot X_1 \cdot X_3 + 11{,}65319 \cdot X_1 \cdot X_4 + 4{,}327906 \cdot X_2 \cdot X_3 + 5{,}019971 \cdot X_2 \cdot X_4 - 0{,}293050 \cdot X_3 \cdot X_4 - 121{,}787 \cdot X_1 - 72{,}6620 \cdot X_2 + 15{,}872311 \cdot X_3 - 14{,}2770 \cdot X_4 \quad (3.1)$$

$$Y_2 = -30{,}3736 - 2{,}19792 \cdot X_1^2 - 3{,}70991 \cdot X_2^2 + 0{,}007490 \cdot X_3^2 - 0{,}005547 \cdot X_4^2 - 154{,}004 \cdot X_1 \cdot X_2 - 1{,}40209 \cdot X_1 \cdot X_3 + 8{,}707432 \cdot X_1 \cdot X_4 + 2{,}707432 \cdot X_2 \cdot X_3 + 3{,}537820 \cdot X_2 \cdot X_4 - 0{,}2113198 \cdot X_3 \cdot X_4 - 88{,}5967 \cdot X_1 - 52{,}8532 \cdot X_2 + 11{,}80819 \cdot X_3 - 10{,}0859 \cdot X_4 \quad (3.2)$$

Використовуючи вищенаведені рівняння та підставляючи у них значення X_1–X_4, для кожного досліду знаходили прогнозовані значення функцій відклику ($Y_{ij}^{рег}$) та відносні похибки ЕСМ (ε_1 для Y_1 та ε_2 для Y_2), які також наведено у табл. 3.23. Згідно з методиками, наведеними у підрозд. 2.4.1 проводили перевірку адекватності моделей використовуючи регресійні функції відклику.

Таблиця 3.23

Експериментальні дані, розрахункові значення функцій відклику та відносні похибки

№	X_1, % мас.	X_2	X_3, °C	X_4, хв.	Y_1, % мас.	$Y_1^{регр}$, % мас.	Y_2, °C	$Y_2^{регр}$, °C	Відносні похибки	
									ε_1	ε_2
1	0	1,78	100	60	69,3	72,89	58	75,00	0,0518	0,2931
2	1	1,78	100	60	88,5	82,30	119	92,31	0,0700	0,2243

Продовження таблиці 3.23

3	2	1,78	100	60	90	89,33	115	105,23	0,0074	0,0849
4	3	1,78	100	60	94,3	93,96	110	113,75	0,0035	0,0341
5	6	1,78	100	60	94,3	93,53	117	112,95	0,0081	0,0346
6	3	1,78	100	60	94,3	93,96	110	113,75	0,0035	0,0341
7	3	2,20	100	60	88,5	90,22	95	94,18	0,0195	0,0086
8	3	2,72	100	60	81,9	81,36	82	68,14	0,0065	0,1691
9	3	2,86	100	60	79,4	78,18	60	60,78	0,0153	0,0131
10	3	3,05	100	60	73,3	73,32	47	50,57	0,0003	0,0759
11	3	3,30	100	60	65,2	65,98	23	36,72	0,0120	0,5966
12	3	3,80	100	60	48,12	48,05	14	7,63	0,0013	0,4547
13	3	1,78	45	60	75,5	74,94	74	74,39	0,0074	0,0053
14	3	1,78	60	60	78	79,21	82	80,63	0,0155	0,0166
15	3	1,78	80	60	86,4	85,97	91	94,20	0,0050	0,0352
16	3	1,78	90	60	90,4	89,81	106	103,23	0,0065	0,0262
17	3	1,78	95	60	92,5	91,85	109	108,30	0,0070	0,0064
18	3	1,78	100	60	94,3	93,96	110	113,75	0,0035	0,0341
19	3	1,78	100	5	82,5	82,82	79	77,82	0,0039	0,0150
20	3	1,78	100	10	86,5	84,26	84	82,47	0,0259	0,0182
21	3	1,78	100	20	85,8	86,88	89	90,95	0,0126	0,0219
22	3	1,78	100	40	86,3	91,10	96	104,57	0,0557	0,0893
23	3	1,78	100	60	94,3	93,96	110	113,75	0,0035	0,0341
24	3	1,78	100	90	93,8	95,71	113	119,21	0,0204	0,0550
25	3	1,78	100	120	94,6	94,39	116	114,68	0,0022	0,0113
Середні відносні похибки апроксимації (ε)									0,0147	0,0957

При перевірці адекватності рівнянь (рівн. 3.1; 3.2) встановлено наступні закономірності.

Основна частка залишків $\Delta Y_{ij} = Y_{ij}^{рег} - Y_{ij}$, зображених на гістограмах і пробіт-графіках (рис. 3.12–3.15), зосереджена навколо нуля, що вказує на першу обов’язкову ознаку адекватності одержаних рівнянь.

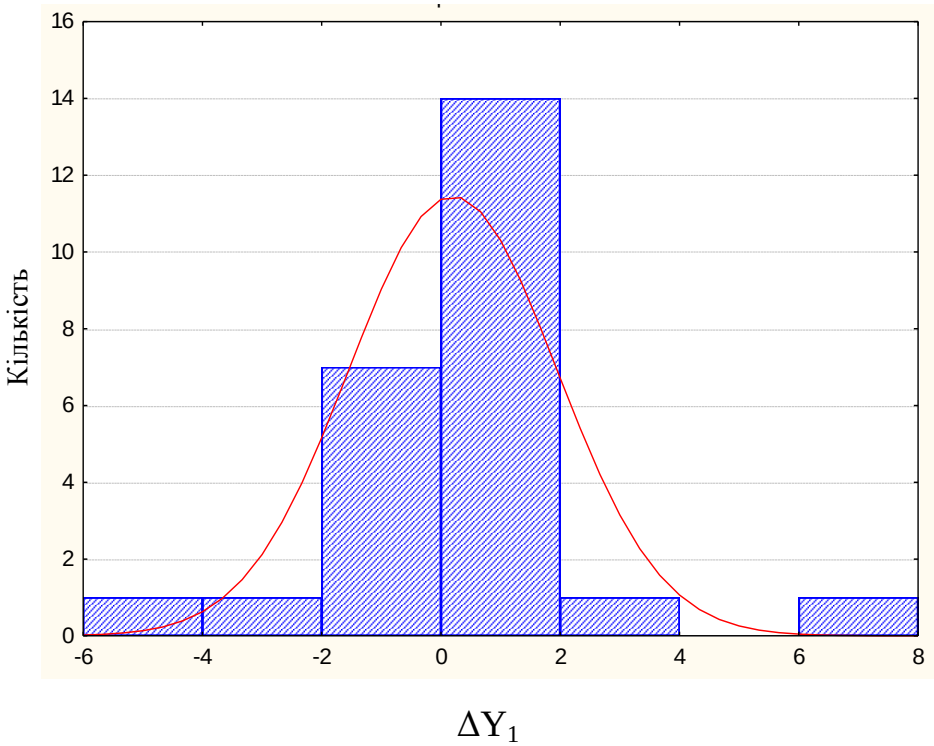


Рис. 3.12. Гістограма залишків ΔY_1

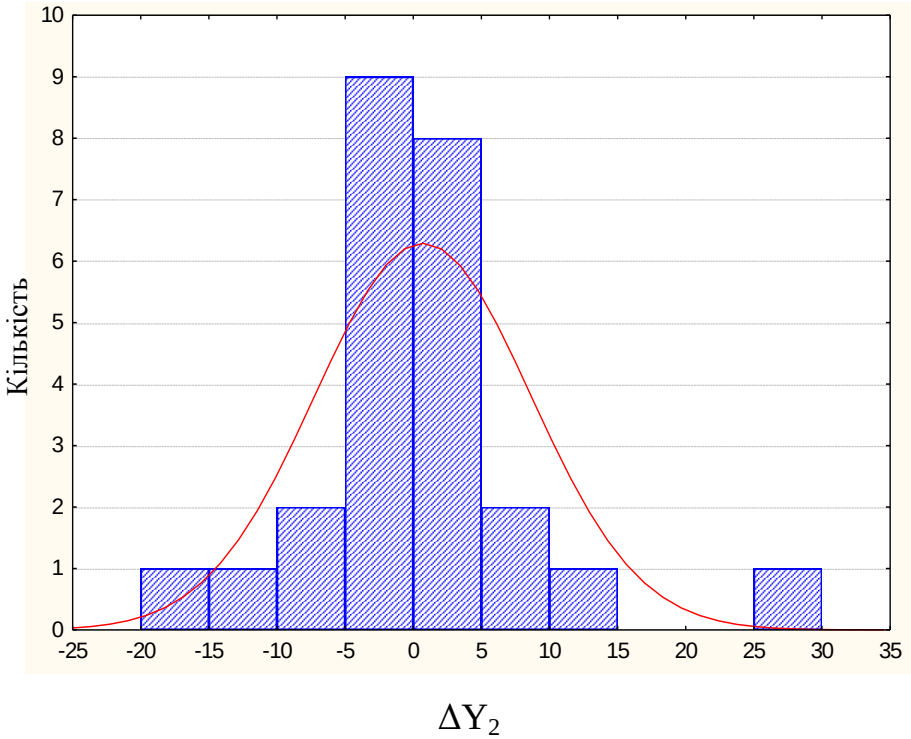


Рис. 3.13. Гістограма залишків ΔY_2

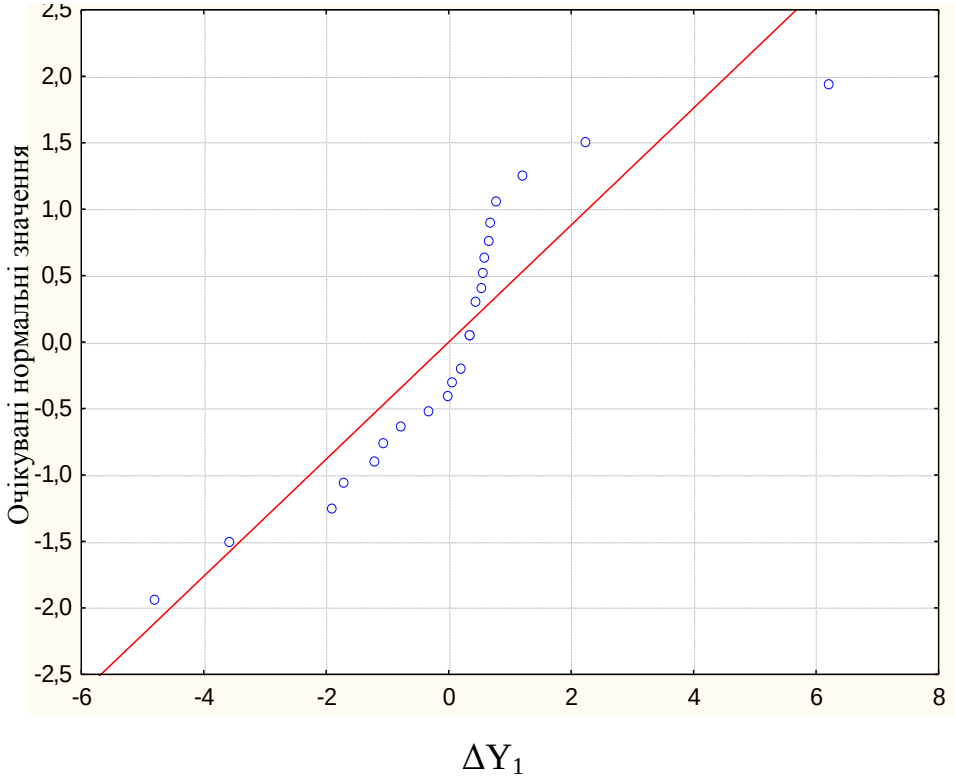


Рис. 3.14. Пробіт-графік залишків ΔY_1

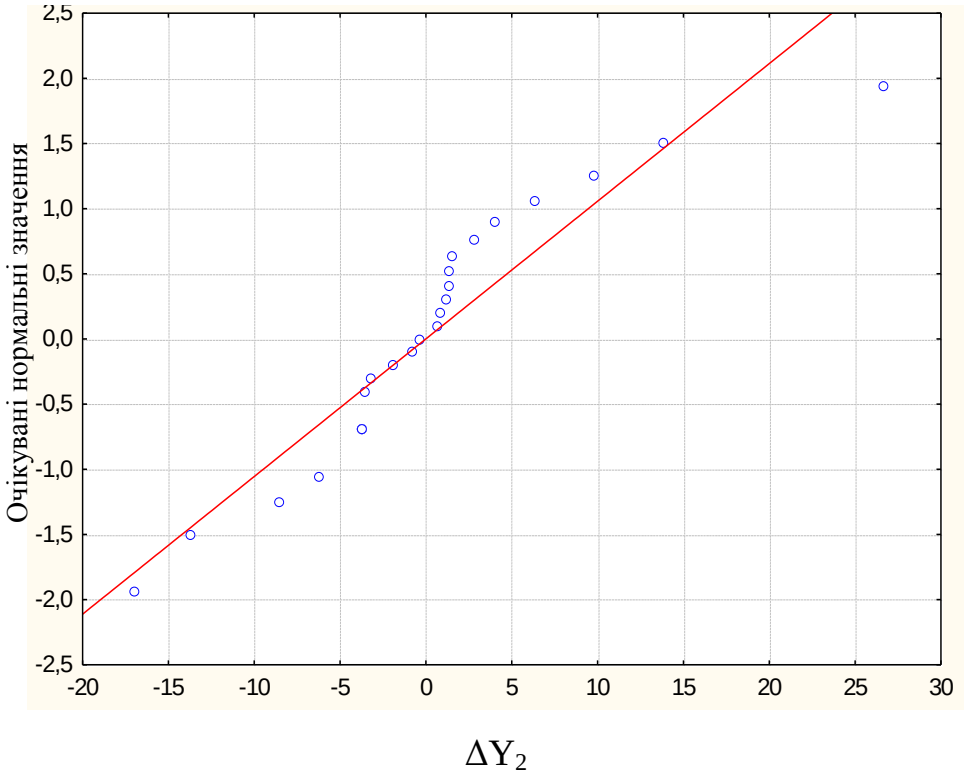


Рис. 3.15. Пробіт-графік залишків ΔY_2

Середні відносні похибки апроксимації становлять: ε_1 = 0,0147 (1,47 %), ε_2 = 0,9566 (9,56 %). Згідно з рекомендаціями [162] при ε = 0–10 % – точність прогнозу є висока, при ε = 10–20 % є доброю, а при ε = 20–50 % є задовільною. Виходячи з цього можна стверджувати, що побудовані моделі мають високу відповідність експериментальним даним.

Розрахункові значення критерію Фішера дорівнюють: F_1 = 22,53; F_2 =7,54. Згідно з таблицею значень критерію Фішера [163] при рівні значимості α = 0,05 критичні значення становлять: F_{1kr} = F_{2kr} = F (0,05; 24; 10) = 2,74, тобто є меншими від розрахункових, що, в свою чергу, підтверджує адекватність моделі.

Значення коефіцієнтів детермінації дорівнюють: R_1^2 = 0,9693; R_2^2 = 0,9135. Тобто 96,93 % і 91,35 % зміни функцій відклику (Y_1 та Y_2, відповідно) визначаються вибраними чинниками керування процесом (X_1 – X_4).

Розрахункові значення критерію статистики становлять: F_{r_1} = 22,53; F_{r_2} = 7,54. Згідно з таблицею значень критерію Фішера при рівні значимості α = 0,05 критичні значення дорівнюють: $F_{rkr\ 1}$ = F_{2kr} = F (0,05; 14; 10) = 2,86. Це вказує на статистичну значимість коефіцієнтів детермінації R_i^2 ($F_{rkr\ i} < F_{r_i}$).

Отримані дані свідчать про адекватність ЕСМ процесу одержання смоли ФіКС-Ф, статистичну значимість результатів та наявність сильного зв’язку між функціями відклику і вибраними чинниками керування процесом.

На основі рівнянь регресії (рівн. 3.1; 3.2) методом рівномірного пошуку значень функцій відклику знаходили оптимальні умови процесу, які можуть забезпечити максимальні вихід ФіКС-Ф та температуру розм’якшеності отриманої смоли.

Розрахункові оптимальні значення чинників процесу (X_1 = 1,85 % мас.; X_2 = 2,15; X_3 = 104,5 ºС; X_4 = 69 хв.) та розрахункові (прогнозовані, $Y_i^{регр}$) значення функцій відклику наведено у табл. 3.24.

Таблиця 3.24

Оптимальні умови синтезу ФіКС-Ф

Параметри процесу				Значення функції відклику			
X_1, % мас.	X_2	X_3, °С	X_4, хв.	Y_1, % мас.	$Y_1^{регр}$, % мас.	Y_2, °С	$Y_2^{регр}$, °С
Розрахункові значення							
2,40	1,95	84	42	–	99,0	–	94
Експериментальні значення							
2,40	1,95	85	42	95,0	–	92	–

Здійснення синтезу ФіКС-Ф в умовах, максимально можливо близьких до оптимальних (X_1 = 2,40 % мас.; X_2 = 2,95; X_3 = 85 ºС; X_4 = 42 хв.), дозволило отримати доволі високий вихід основного продукту (смоли) – 95,0 % мас. та високу температуру розм’якшеності цієї смоли – 93 °С. Відносна різниця між експериментальними та прогнозованими значеннями складає: 4,04 % (для Y_1) і 2,13 % (для Y_2).

3.4 Кінетичні закономірності процесу одержання ФіКС-Ф

З метою встановлення основних кінетичних залежностей перебігу реакцій одержання ФіКС-Ф досліджували вплив тривалості на вихід ФіКС-Ф та її температуру розм’якшеності при значеннях температури процесу 60, 80 та 100 °С. Одержані результати зображені на рис. 3.16 та 3.17.

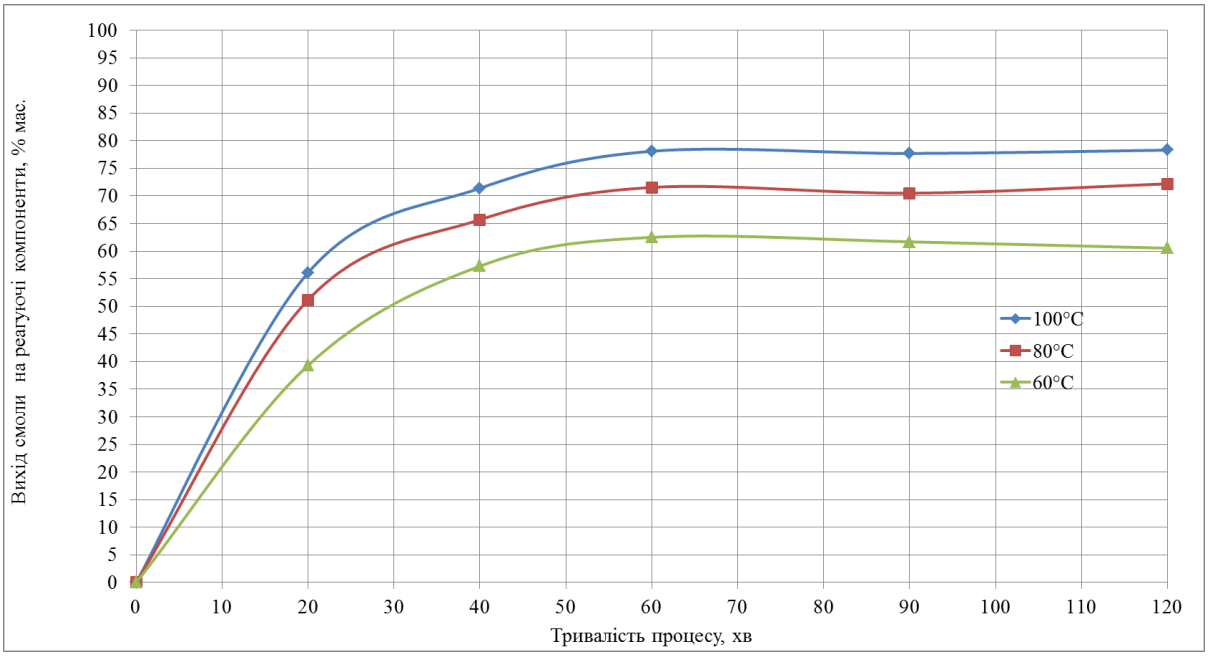


Рис. 3.16. Вплив тривалості процесу на вихід ФіКС-Ф на реагуючі компоненти

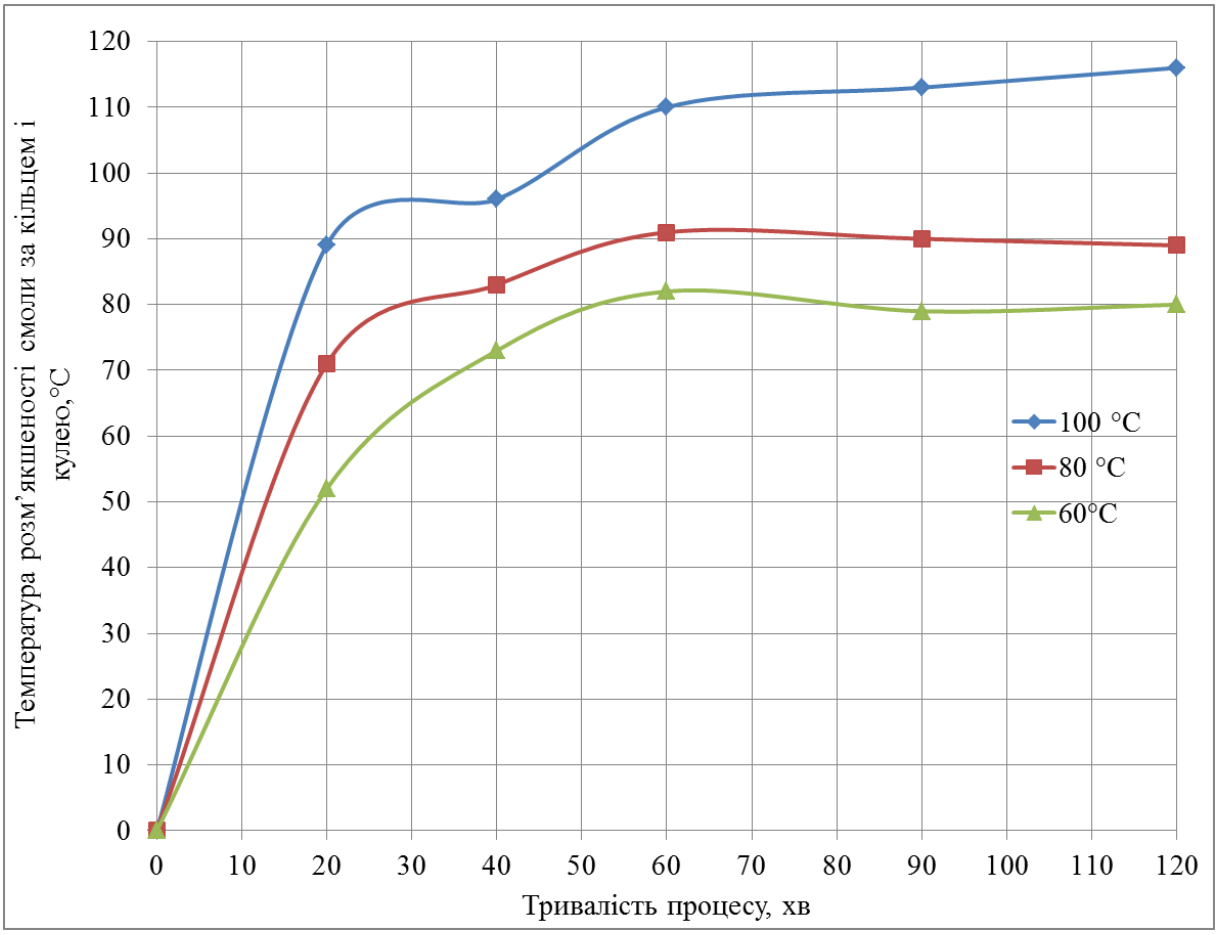


Рис. 3.17. Вплив тривалості процесу на температуру розм’якшеності ФіКС-Ф на реагуючі компоненти

Згідно даних, які зображені на рис. 3.16 та 3.17 можна стверджувати, що процес одержання ФіКС-Ф проходить у трьох стадіях:

1. початок поліконденсації та утворення основної кількості смоли (до 20 хв.);
2. продовження росту полімерного ланцюга (20–60 хв);
3. завершення процесу (при тривалості поліконденсації понад 60 хв. реакції практично не відбуваються, оскільки вихід та температура розм'якшеності ФіКС-Ф залишаються майже незмінними).

Варто відзначити, що ФіКС-Ф з високою температурою розм'якшеності можна отримати при тривалостях близько 60 хв, то обробку одержаних результатів здійснювали на основі залежностей другого етапу процесу, в діапазоні 20–60 хв.

Реакції поліконденсації індивідуальних речовин та сумішей описуються рівняннями першого, другого та дробового порядків [156-157]. За показник, який характеризує швидкість реакції (ступінь перетворення сировини), приймаються конверсія, відношення початкової і поточної концентрації полімеру, епоксидне число, логарифм величини, оберненої до поточної концентрації вихідного мономеру [157]. Нами за міру швидкості реакції приймалася безрозмірна величина, яка дорівнювнює частці неперетворених сполук вихідної сировини, яку розраховували за формулою, яка наведена у підрозд. 2.4.2.

З метою встановлення порядку реакцій поліконденсації «сирих» фенолів з формальдегідом на основі даних, які зображені на рис. 3.16, побудовано кінетичні залежності, відповідно, для першого (рис. 3.18) та другого порядків (рис.3.19).

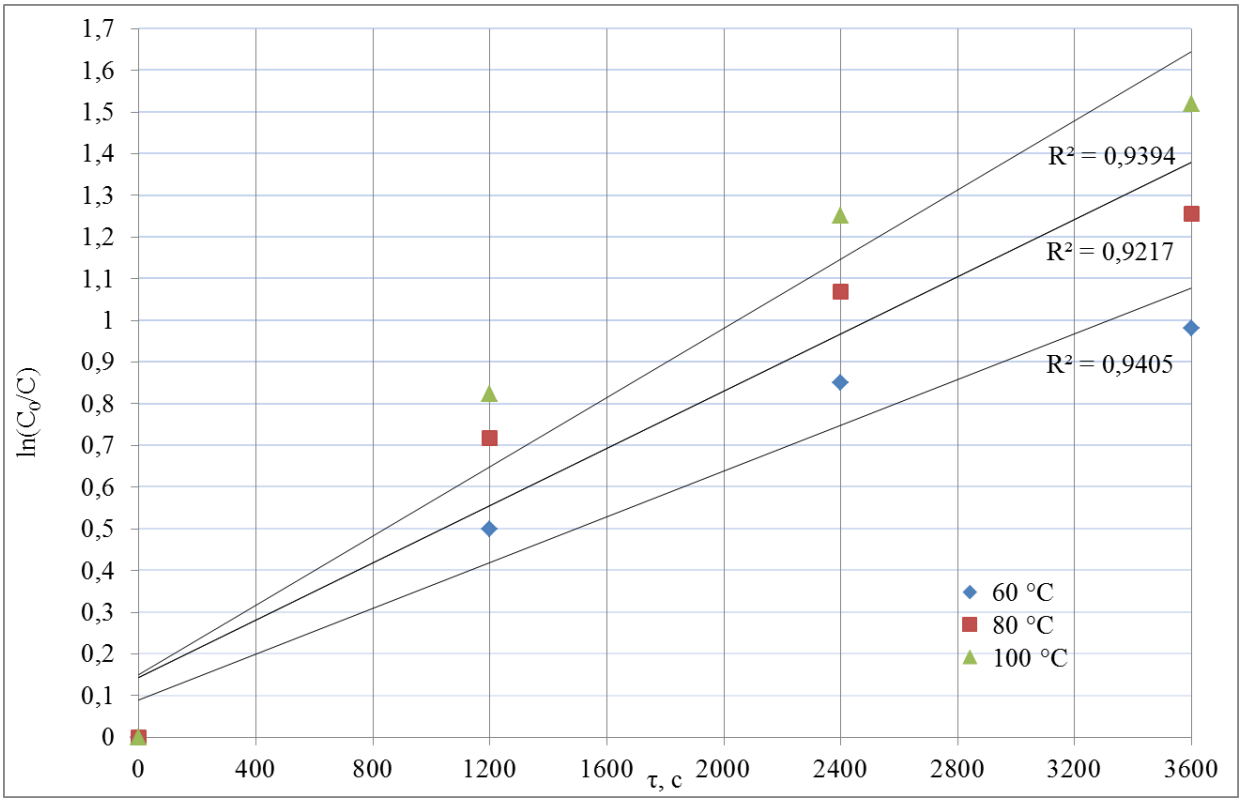


Рис. 3.18. Залежність частки неперетворених речовин (C) від тривалості (τ) у координатах $\ln(C_0/C) = f(\tau)$ для реакцій першого порядку

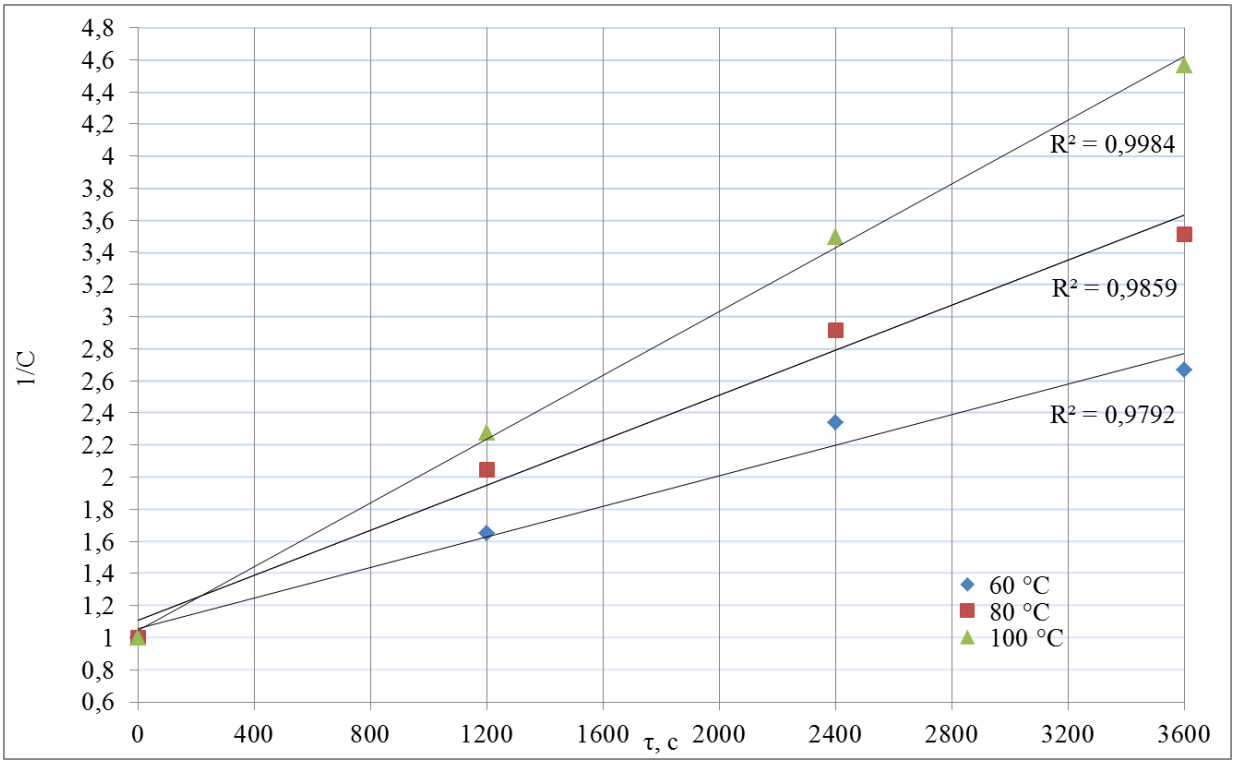


Рис. 3.19. Залежність частки неперетворених речовин (C) від тривалості (τ) у координатах $1/C = f(\tau)$ для реакцій другого порядку

Аналізуючи одержані дані видно, що кінетичні залежності на рис. 3.19 мають більш прямолінійний характер (середній коефіцієнт детермінації прямих для реакцій другого порядку становить 0,9873, а середній коефіцієнт детермінації прямих для реакцій першого порядку – 0,9338), тому можна стверджувати, що більшість реакцій досліджуваного процесу поліконденсації відбуваються за другим порядком.

На основі даних рис. 3.19 за різних температур в часовому інтервалі 1200–3600 с на основі рівняння 2.14 розрахували $k_{еф}$. Результати розрахунків наведені у табл. 3.25.

Таблиця 3.25

Розрахунок кінетичних параметрів за рівнянням Арреніуса

Температурний інтервал, °С	0–60	60–80	80–100
$k_{еф}$, $с^{-1}$	$4{,}24 \cdot 10^{-4}$	$6{,}11 \cdot 10^{-4}$	$9{,}53 \cdot 10^{-4}$

Ефективну енергію активації визначали за допомогою графічного методу (див. рис. 3.20).

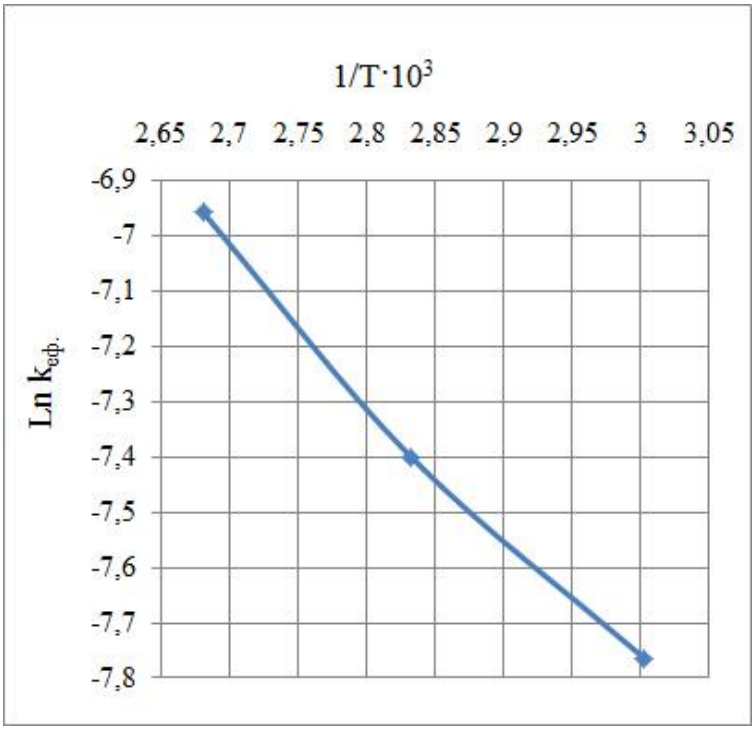


Рис. 3.20. Залежність ln k = f(1/T)

Ефективна енергія активації згідно 2.13 становить:

$E_{еф.} = -8{,}314 \cdot (-2532{,}05) = 21051$ Дж/моль.

У температурних інтервалах 80–100 °С для реакцій поліконденсації «сирих» фенолів з формальдегідом при відомих значеннях $E_{еф}$, $k_{0еф}$, C_0 і τ_0 рівняння (2.16) залежності виходу ФіКС-Ф від температури та тривалості процесу набуде виразів:

$$Y_2^{60\text{-}100} = 100 - \frac{100}{2{,}05 + 1{,}04 \cdot (\tau - 1200) \cdot e^{\frac{-2532}{T}}} \qquad (3.3)$$

3.5 Висновки до розділу 3

В даному розділі описані дослідження процесу одержання ефективного модифікатора дорожніх бітумів, а саме ФіКС-Ф. Введення в склад бітумів даного модифікатора дозволяє покращити експлуатаційні показники нафтових бітумів, першочергово адгезійні, що забезпечує повний, незворотний зв’язок між бітумним в’яжучим та кам’яним матеріалом.

З широкої фенольної фракції кам’яновугільної смоли, фр. п.к.–185 і 185–к.к. °С та «сирих» фенолів, вилучених з цих фракцій, можна отримувати феноло-крезоло-формальдегідні смоли. Встановлено, що найбільш доцільним є використання в якості сировини «сирих» фенолів (концентрат фенолу та його похідних), які вилучені з фенольної фракції кам’яновугільної смоли.

Також встановлено, що при використанні в якості сировини «сирих» фенолів, які вилучені з фенольної фракції кам’яновугільної смоли, спостерігається більший вихід ФіКС-Ф новолачного типу, аніж аналогічної смоли резольного типу. Також бітум, модифікований новолачною ФіКС-Ф (у порівнянні з модифікованим резольною ФіКС), володіє більшою температурою розм’якшеності та адгезією з поверхнею скла.

Оптимальними межами чинників синтезу ФіКС-Ф є: вміст каталізатора (концентрованої хлоридної кислоти) – 3 % мас. на «сирі» феноли; масове співвідношення «сирі» феноли / формалін – 1,78–2,20; температура процесу –

80–100 °С; тривалість процесу – 20–60 хв.

Використовуючи практичні дані, розроблено адекватну експериментально-статистичну математичну модель (ЕСМ) та на її основі встановлено оптимальні значення чинників процесу одержання ФіКС-Ф, а саме: вміст каталізатора 2,40 % мас.; масове співвідношення компонентів 1,95; температура 84 ºС; тривалість 42 хв.) та отримано смолу з температурою розм’якшеності 92 °С. Вихід смоли становив 95,0 % мас. на сировину.

Встановлено, що в температурному діапазоні 60–100 °С та за тривалості процесу 20–60 хв. середня ефективна енергія активації реакцій поліконденсації «сирих» фенолів і формальдегіду становить 21 кДж/моль, що вказує на можливість перебігу реакцій за цих умов у дифузійній області.

Матеріали, які описані в даному розділі опубліковані в виданнях, які входять до міжнародних наукометричних баз [164-167], наукових фахових виданнях України [168-169] та апробовані на наукових конференціях [170-177].

РОЗДІЛ 4. ЗАСТОСУВАННЯ ФЕНОЛО-КРЕЗОЛО-ФОРМАЛЬДЕГІДНИХ СМОЛ ЯК МОДИФІКАТОРІВ БІТУМІВ ТА БІТУМНИХ ЕМУЛЬСІЙ

З метою ефективного застосування ФіКС-Ф у якості модифікаторів нафтових бітумів та бітумних емульсій (БЕ) необхідно:

- одержати бітуми, модифіковані ФіКС-Ф, які б відповідали вимогам до бітумів, модифікованих полімерами (БМП) – використання ФіКС-Ф як полімерного модифікатора бітумів;
- одержати бітуми, модифіковані ФіКС-Ф, які б відповідали вимогам до дорожніх в'язких бітумів, модифікованих адгезійними добавками (БНДА) – використання ФіКС-Ф як адгезійного модифікатора бітумів;
- порівняти ефективність ФіКС-Ф з промисловими модифікаторами та добавками;
- з використанням бітумів, модифікованих ФіКС-Ф, приготувати БЕ, характеристики якої б відповідали нормативним документам;
- встановити можливість застосування модифікованих бітумів та емульсій для одержання сучасного дорожнього покриття.

4.1. Одержання бітумів, модифікованих ФіКС-Ф

На основі даних, описаних в розд. 3, видно, що введення синтезованих ФіКС-Ф значно покращує деякі експлуатаційні властивості модифікованих бітумів.

З іншого боку варто зазначити, що при введенні ФіКС-Ф у склад бітуму поряд із зростанням температури розм'якшеності та адгезії відбувається погіршення пластичності бітумів (зменшення дуктильності та пенетрації), а також еластичності.

Для встановлення оптимальних умов модифікування бітумів з метою одержання БМП, які би відповідали вимогам нормативних документів,

вивчався вплив кількості модифікатора (ФіКС-Ф), тривалості та температури на їх експлуатаційні властивості. Також у склад БМП вводилися речовини, які можуть покращувати їх пластичні властивості.

4.1.1. Вивчення впливу температури модифікування. В основному при модифікуванні вихідного бітуму полімерами одержують марки БМПА 60/90-53 [68] або БМКА 60/90-55 [71]. Тому з вимогою до цього товарного продукту і порівнювали основні експлуатаційні характеристики одержаних модифікованих бітумів.

Вивчення впливу температури модифікування бітумів ФіКС-Ф проводили в умовах, наведених у табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Умови модифікування бітумів

Параметр	Значення
Кількість ФіКС-Ф, % мас.	2,4
Тривалість модифікування, хв.	60

Результати досліджень наведені в табл. 4.2.

Таблиця 4.2

Вплив температури на властивості БМП

Показник	Температура, °С						Вимоги до БМПА 60/90-53 відповідно до [68]
	–	110	150	190	220	250	
Температура розм’якшеності за кільцем і кулею, °С	46	47	47	49	50	50	≥ 53
Розтяжність за температури 25 °С, м·10^{-2} (см)	63	55	40	25	30	30	≥ 15
Глибина проникнення голки (пенетрація) за температури 25 °С, м·10^{-4} (0,1 мм)	70	65	63	60	54	54	61–90
Еластичність при 25 °С, %	–*	–*	–*	–*	–*	–*	≥ 55
Зчеплення з поверхнею скла, %	33	50	64	94	96	96	≥ 20
Зчеплення з поверхнею щебеню, балів	3	3	3	5	5	5	≥ 3
Однорідність	–	неоднорідний	неоднорідний	однорідний	однорідний	однорідний	У БМП не повинно спостерігатися згустків та частинок полімеру

* Бітум (бітум-полімерна композиція) не володіє еластичністю.

На основі даних табл. 4.2 можна стверджувати, що введення в бітум синтезованих ФіКС-Ф (за виключенням випадку 110 та 150 °С), приводить до значного збільшення температури розм'якшеності і, особливо, адгезії нафтового бітуму з поверхнею скла та щебеню. Можна стверджувати, що за 110 та 150 °С відбувається фізичне перемішування (модифікування) компонентів бітуму та модифікатора та одержується модифікований бітум, який не відповідає вимогам по однорідності. При модифікуванні бітумів ФіКС-Ф за температур 190 та 250 °С можна спостерігати значне підвищення температури розм'якшеності (з 46 до 50 °С) і особливо, адгезії нафтового бітуму з поверхнею скла та щебеню. Також така бітум-полімерна композиція відповідає вимогам по однорідності, що свідчить про можливу хімічну композицію компонентів бітуму та смоли ФіКС-Ф.

Водночас модифікування при 190 °С дозволяє отримувати модифікований бітум з практично такими ж самими адгезійними властивостями та підвищувати температуру розм'якшеності, як і у випадку модифікування за 250 °С.

Виходячи з вищенаведеного, модифікування нафтових бітумів ФіКС-Ф, які одержанні з фенольної фракції кам'яновугільної смоли, найбільш доцільно проводити за температури 190 °С.

4.1.2. Вивчення впливу тривалості модифікування. Вивчення впливу температури модифікування бітумів ФіКС-Ф проводили в умовах, наведених у табл. 4.3.

Таблиця 4.3

Умови модифікування бітумів

Параметр	Значення
Кількість ФіКС-Ф, % мас.	2,4
Температура модифікування, °С	190

Результати досліджень наведені в табл. 4.4.

Таблиця 4.4

Вплив тривалості на властивості БМП

Показник	Тривалість, хв					Вимоги до БМПА 60/90-53 відповідно до [68]
	–	30	60	120	240	
Температура розм’якшеності за кільцем і кулею, °С	46	47	49	52	52	≥ 53
Розтяжність, за температури 25 °С, м·10^{-2} (см)	63	55	25	30	28	≥ 15
Глибина проникнення голки (пенетрація) за температури 25 °С, м·10^{-4} (0,1 мм)	70	65	60	54	53	61–90
Еластичність при 25 °С, %	–*	–*	–*	–*	–*	≥ 55
Зчеплення з поверхнею скла, %	33	50	94	96	95	≥ 20
Зчеплення з поверхнею щебеню, балів	3	3	5	5	5	≥ 3
Однорідність	–	однорідний	однорідний	однорідний	однорідний	У БМП не повинно спостерігатися згустків та частинок полімеру

* Бітум (бітум-полімерна композиція) не володіє еластичністю.

На основі даних табл. 4.4 можна стверджувати, що за тривалості 30 хв. відбувається погане перемішування компонентів бітуму та модифікатора, що, в свою чергу, призводить до незначного збільшення температури розм'якшеності та адгезії з поверхнями скла та щебеню. При збільшенні тривалості модифікування бітумів ФіКС-Ф можна спостерігати значне підвищення температури розм'якшеності (за 60 хв. з 46 до 49 °С, більше 60 хв. з 46 до 52 °С) і особливо, адгезії нафтового бітуму з поверхнею скла та щебеню.

Водночас модифікування бітумів більше 60 хв. призводить до значного зниження пенетрації одержаної бітумно-полімерної композиції (за 120 хв. з 70 до 54 $м \cdot 10^{-4}$, за 240 хв. з 70 до 53 $м \cdot 10^{-4}$).

Виходячи з вищенаведеного, модифікування нафтових бітумів ФіКС-Ф, які одержанні з фенольної фракції кам'яновугільної смоли, найбільш доцільно проводити при тривалості 60 хв.

4.1.3. Вивчення впливу кількості модифікатора ФіКС-Ф. Вивчення впливу кількості модифікатора ФіКС-Ф проводили в умовах, наведених у табл. 4.5.

Таблиця 4.5

Умови модифікування бітумів

Параметр	Значення
Температура модифікування, °С	190
Тривалість модифікування, хв.	60

Результати досліджень наведені в табл. 4.6.

Таблиця 4.6

Вплив кількості ФіКС-Ф на властивості БМП

Показник	Кількість ФіКС-Ф, % мас.					Вимоги до БМПА 60/90-53 відповідно до [68]
	0	0,5	1,0	2,4	5,0	
Температура розм'якшеності за кільцем і кулею, °С	46	46	48	49	53	≥ 53
Розтяжність, за температури 25 °С, м·10^{-2} (см)	63	55	46	25	17	≥ 15
Глибина проникнення голки (пенетрація) за температури 25 °С, м·10^{-4} (0,1 мм)	70	69	68	60	49	61–90
Еластичність при 25 °С, %	–*	–*	–*	–*	–*	≥ 55
Зчеплення з поверхнею скла, %	33	67	87	94	97	≥ 20
Зчеплення з поверхнею щебеню, балів	3	4	5	5	5	≥ 3
Однорідність	–	однорідний	однорідний	однорідний	однорідний	У БМП не повинно спостерігатися згустків та частинок полімеру

* Бітум (бітум-полімерна композиція) не володіє еластичністю.

На основі даних, наведених в табл. 4.6 видно, що збільшення вмісту ФіКС-Ф в БМП дозволяє значно підвищити температуру розм'якшеності (з 46 до 53 °С) і особливо, адгезії нафтового бітуму з поверхнею скла та щебеню. Водночас, варто зауважити, що введення в склад бітуму 5,0 % мас. ФіКС-Ф призводить до зменшення пенетрації, також така бітум-полімерна композиція не володіє еластичністю. Тобто отримати модифікований бітум, який не відповідає вимогам нормативних документів [68], тому подальші дослідження присвячено вивченню закономірностей по застосуванню термоеластопласта та пластифікатора.

4.1.4. Вивчення впливу термоеластопласта та пластифікатора. З метою доповнення ФіКС-Ф в напрямку підсилення та розширення спектру дії, у склад бітуму модифікованого ФіКС-Ф, вводили термоеластопласт марки Calprene 501M – лінійний блок-кополімер стирену та бутадієну (СБС), а в якості пластифікатора – гудрон. Кількість термоеластопласта та пластифікатора вибирали експериментальним шляхом.

При модифікуванні бітумів комплексами добавок одержують марку БМКА 60/90-55 [71]. Тому з вимогою до цього товарного продукту і порівнювали основні експлуатаційні характеристики одержаних модифікованих бітумів.

Вивчення впливу термоеластопласта та пластифікатора проводили в умовах, наведених у табл. 4.7.

Таблиця 4.7

Умови модифікування бітумів

Параметр	Значення
Температура модифікування, °С	190
Тривалість модифікування, хв.	60

Результати досліджень наведені в табл. 4.8.

Таблиця 4.8

Вплив термоеластопласта та пластифікатора на властивості БМП

Склад бітум-полімерної композиції, % мас.				Пенетрація при 25 °С, м·10^{-4}	Температура розм'якшеності, ºС	Розтяжність при 25 °С, см	Еластичність при 25 °С, %	Зчеплення з поверхнею скла, %
БНД 60/90	ФіКС-Ф	Calprene 501M (СБС)	Гудрон					
100,0	–	–	–	70	46	63	–*	33
95,0	5,0	–	–	49	53	17	–*	97
98,0	–	2,0	–	64	50	37	76	80
93,0	5,0	2,0	–	43	57	14	60	100
89,5	5,0	1,5	4,0	62	55	12	57	93
Вимоги до БМКА 60/90 відповідно до [71]				61–90	≥ 55	≥ 12	≥ 50	≥ 75

* Бітум (бітум-полімерна композиція) не володіє еластичністю.

На основі даних, наведених в табл. 4.8, видно, що введення термоеластопласта в склад бітуму модифікованого ФіКС-Ф приводить до збільшення температури розм'якшеності, адгезії з поверхнею скла. Варто відзначити, що бітум у складі якого є термоеластопласт володіє високою еластичністю. Однак, введення в склад бітуму комплексу добавок призводить до значного зменшення пенетрації модифікованого бітуму, такий бітум не відповідає вимогам нормативних документів [71]. Тому в склад бітуму модифікованого комплексними добавками вводили пластифікатор – гудрон. Введення гудрону призводить до незначного зменшення температури розм'якшеності, розтяжності та незначного зменшення адгезії з поверхнею скла. Варто відзначити, що бітум у складі якого є гудрон володіє кращою пенетрацією.

Введення в склад бітуму комплексу добавок та гудрону дозволяє досягти значення температури розм'якшеності, пенетрації та еластичності одержаної бітум-полімерної композиції, які відповідають вимогам нормативних документів до марки БМКА 60/90-55 [71].

Враховуючи вищенаведене можна стверджувати, що одержану смолу ФіКС-Ф неможливо самостійно використовувати як модифікатор дорожніх нафтових бітумів, оскільки вони не відповідають вимогам нормативних документів для бітумів модифікованих полімерами [68]. Однак, смолу ФіКС-Ф можна використовувати для часткової заміни більш дорогого промислового полімерного модифікатора типу СБС.

4.2. Використання ФіКС-Ф як адгезійної добавки до бітумів

Щоб підтвердити позитивний ефект ФіКС-Ф як адгезійної добавки, порівнювали основні характеристики вихідного окисненого бітуму марки БНД 60/90 та бітуму з вмістом ФіКС-Ф – 1,0 % мас. Враховуючи, що з вихідного бітуму при введенні адгезійної добавки, як правило, одержують марку БНДА 60/90 згідно [69], саме з вимогами до цього товарного продукту і порівнювали

основні характеристики отриманих зразків.

Одержання бітум-полімерної композиції проводили в умовах, наведених у табл. 4.9.

Таблиця 4.9

Умови модифікування бітумів

Параметр	Значення
Температура модифікування, °С	190
Тривалість модифікування, хв.	60
Кількість модифікатора, % мас.	1,0

Основні характеристики вихідного бітуму та бітумів модифікованого ФіКС-Ф наведені в табл. 4.10.

Таблиця 4.10

Основні характеристики вихідного бітуму та бітуму модифікованого ФіКС-Ф

Показник	БНД 60/90	БНД 60/90 + 1,0 % ФіКС-Ф	Вимоги до БНДА 60/90 відповідно [69]
Температура розм’якшеності за кільцем і кулею, °С	46	48	47–53
Розтяжність, за температури 25 °С, м·10^{-2} (см)	63	58	≥ 55
Глибина проникнення голки (пенетрація) за температури 25 °С, м·10^{-4} (0,1 мм)	70	68	61–90
Температура крихкості за Фраасом, °С	–18	–18	≤ –12
Зчеплення з поверхнею скла, %	33	87	75
Зчеплення з поверхнею щебеню, бал	3	5	5
Однорідність	однорідний	однорідний	не нормується

З табл. 4.10 видно, що при додаванні 1 % мас. на вихідний бітум ФіКС-Ф, одержаної з фенольної фракції кам'яновугільної смоли, температура розм'якшеності зростає на 2 °С (з 46 до 48 °С), пенетрація зменшується на 2 пункти (з 70 до 68 м·10^{-4}). Проте, варто відзначити, що додавання у бітум 1 % мас. ФіКС-Ф дозволяє значно підвищити адгезію нафтового бітуму з поверхнею скла та щебеню. Тобто, ФіКС-Ф доцільно використовувати, як адгезійні добавки до бітумів.

Бітум в більшості дорожніх технологій застосовується в гарячому вигляді, тому потрібно дослідити ефективність модифікування ФіКС-Ф після прогріття бітуму. Прогріття бітуму проводили згідно методики [134]. Результати цих досліджень наведені в табл. 4.11.

Таблиця 4.11

Фізико-механічні показники бітумів після прогріття

Бітум	Показники				
	Зміна маси після прогріття, %	Залишкова пенетрація після прогріття, %	Зміна температури розм'якшеності після прогріття, °С	Зчеплення з поверхнею	
				щебеню, бал	скла, %
БНД 60/90	0,5	93	+2	3	43
БНД 60/90 + ФіКС-Ф (1,0 % мас.)	0,5	93	+2	5	95
Вимоги до БНДА 60/90 відповідно до [69]	не нормується	не нормується	не нормується	≥ 4	≥ 65

Зчеплення бітуму з поверхнею гранітного щебеню не змінилось (табл. 4.11), а з поверхнею скла збільшилося, як у випадку немодифікованого та

модифікованого бітумів у порівнянні з немодифікованим та модифікованим бітумами до прогріття (табл. 4.10). Це можна пояснити зниженням пенетрації бітумів (збільшення їх в'язкості) та можливо кращою взаємодією ФіКС-Ф з бітумом внаслідок прогріття протягом достатньо тривалого періоду часу.

Для підтвердження адгезійних властивостей одержаної смоли ФіКС-Ф, додатково було визначено схильність бітумів до відшарування від заповнювача (щебеню) протягом тривалого періоду часу (англійське скорочення RBT від rolling bottle test). Випробування проводили згідно методики [148]. Результати випробування зображені на рис. 4.1.

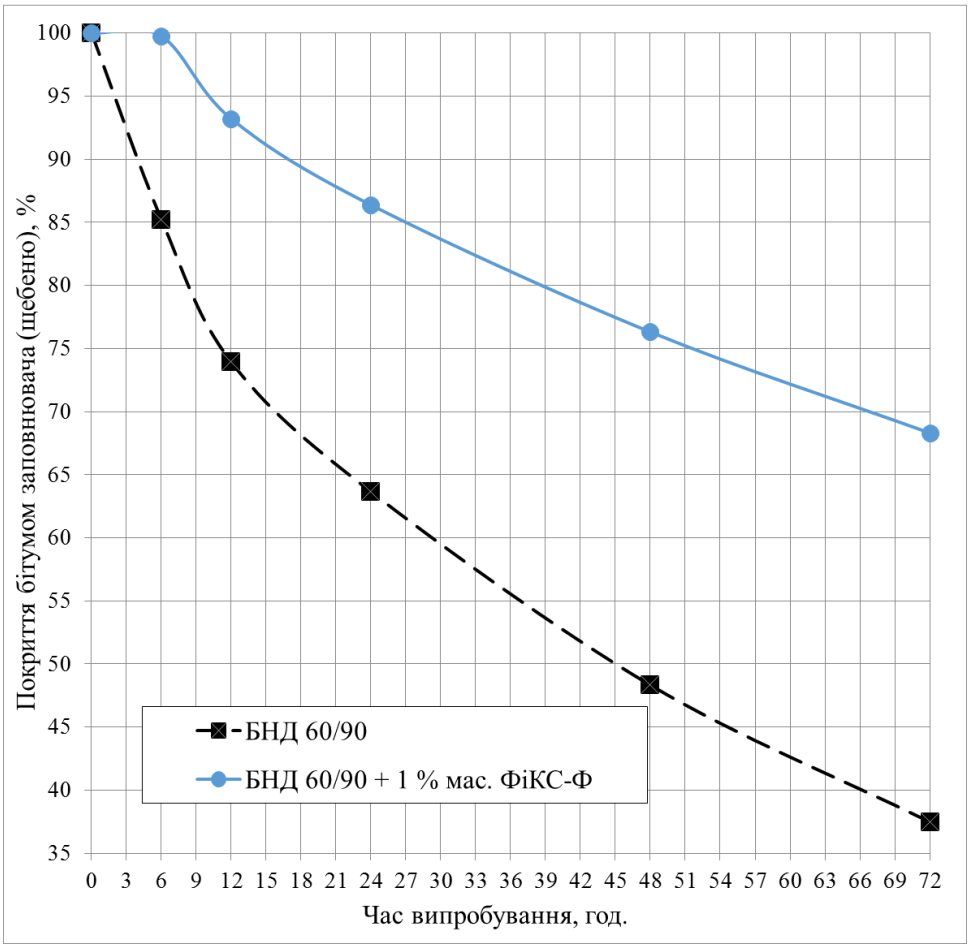


Рис. 4.1. Результати зчеплюваності між щебенем та бітумом на схильність в'яжучого до відшарування протягом тривалого періоду часу

Згідно даних, які наведені на рис. 4.1 видно, що ступінь покриття бітумом у складі якого є 1 % мас. ФіКС-Ф щебеню протягом 6 год становить 99 %, а

бітуму БНД 60/90 покриття в'яжучого становить 85 %, в свою чергу ступінь покриття бітуму модифікованого ФіКС-Ф протягом 72 год становить 68 %, а бітуму БНД 60/90 покриття в'яжучого становить 37 %. Це свідчить про те, що бітум-полімерна композиція у складі якої є одержана смола ФіКС-Ф є менш схильною до відшарування, тобто володіє більшою міцністю зчеплюваності в'яжучого з заповнювачем (щебенем) у порівнянні з вихідним бітумом БНД 60/90.

Вищенаведені результати показують, що одержана смола ФіКС-Ф проявляє хороші зчеплювальні властивості з мінеральними матеріалами (щебенем/склом), і бітум у складі якого є 1 % мас. ФіКС-Ф відповідає марці БНДА 60/90 згідно [69].

Згідно методик, описаних в розд. 2.1, були встановлені структурні типи бітумів за розрахунковими критеріями (табл. 4.12).

Таблиця 4.12

Структурні типи бітумів за розрахунковими критеріями

Марка бітуму	Визначення структурного типу за критеріями					
	Інтервал пластичності (ІП)		Індекс пенетрації (ІР)		Показник В.А. Золотарьова ($К_{стд}$)	
	ІП, ºС	Структурний тип	ІР	Структурний тип	$К_{стд}$	С-ний тип
БНД 60/90	64	III	–1,2	III	0,124	III
БНД 60/90 + ФіКС-Ф (1,0 % мас.)	66	III	–0,9	III	0,172	III

Модифікування окисненого бітуму марки БНД 60/90 з додаванням ФіКС-Ф у кількості 1,0 % мас. не змінює структурний тип бітумів за запропонованими трьома розрахунковими критеріями. При чому обидва досліджені бітуми за цими критеріями відносяться до структурного типу III – «золь-гель».

В свою чергу, були проведені дослідження структурного типу бітумів за критерієм ГХС (табл. 4.13), що підтвердили результати досліджень з визначення структурних типи бітумів за розрахунковими критеріями. Це дає змогу стверджувати, що структурні типи визначенні за розрахунковими критеріями, що базуються на фізико-механічних характеристиках, мають певну кореляцію із фактичним визначення структурного типу бітуму за допомогою критерію ГХС для окиснених бітумів.

Таблиця 4.13

Структурний тип бітумів за критерієм ГХС

Марка бітуму	Груповий хімічний склад, % мас.			Відношення, *100%		Структурний тип за ГХС
	Асфальтени (А)	Смоли (С)	Оливи (О)	А / А+С	А / С+О	
БНД 60/90	21,4	31,1	47,5	40,8	27,2	III
БНД 60/90 + ФіКС-Ф (1,0 % мас.)	21,7	28,6	49,7	43,1	27,7	III

Як свідчать вищенаведені дані модифікування ФіКС-Ф у кількості 1,0 % мас. дорожнього бітуму марки БНД 60/90 особливо не змінює ГХС вихідного бітуму і відповідно його структурний тип. Загалом дослідженні бітуми відносяться до III типу – «золь-гель».

Для вихідного бітуму БНД 60/90 та бітуму модифікованого ФіКС-Ф вивчали вплив температури на їх динамічну в’язкість. Результати випробування зображені на рис. 4.2.

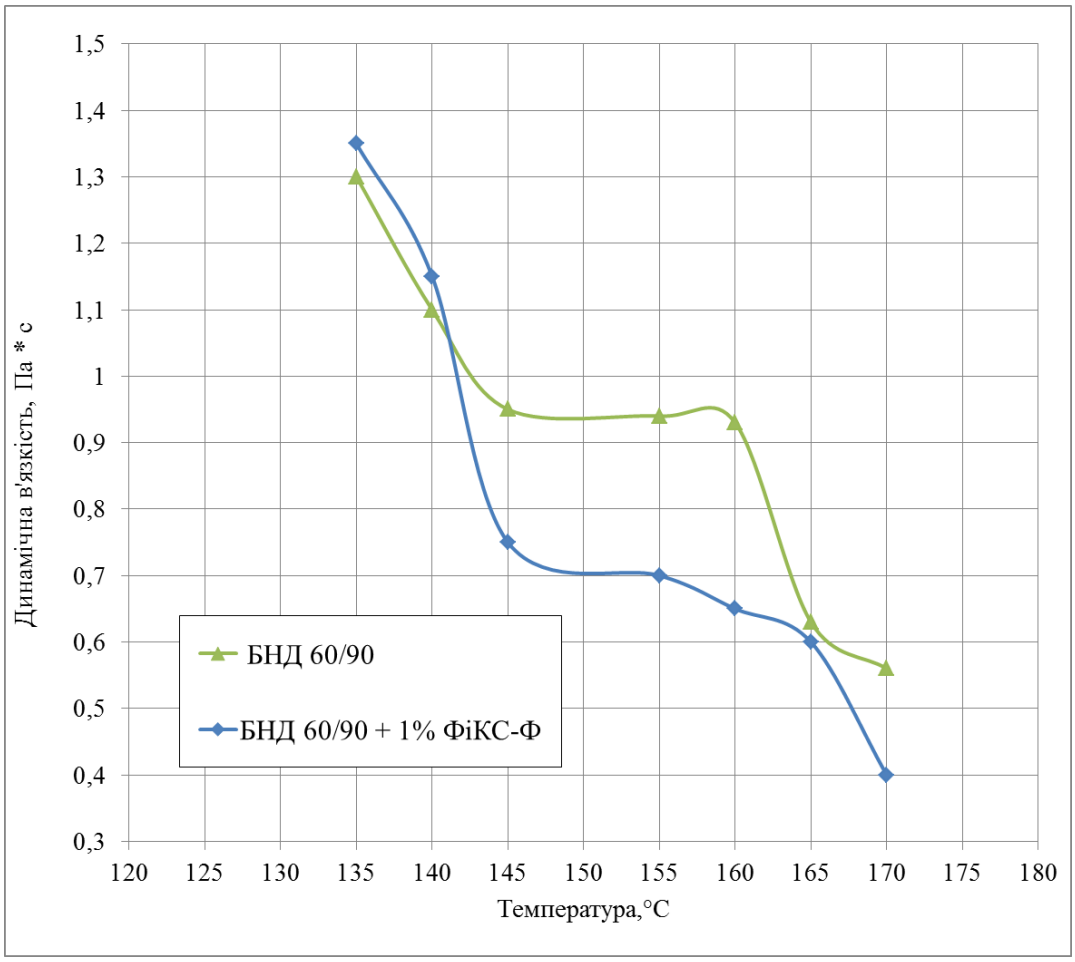


Рис. 4.2. Вплив температури на динамічну в’язкість бітумів

З даних, зображених на рис. 4.2, видно, що зі збільшенням температури понад 142 °С, динамічна в’язкість бітуму в складі якого є ФіКС-Ф є меншою, ніж у вихідному бітумі (140–160 °С є технологічними температурами нагріву бітуму для виготовлення асфальтобетону [147]). Це, додатково, приводить до збільшення адгезії модифікованого зразку, оскільки нижча в’язкість модифікованого бітуму сприяє кращому обгортанню частинок агрегату (щебеню) в’яжучим матеріалом.

Для вихідного бітуму БНД 60/90 та бітуму модифікованого ФіКС-Ф проводили комплексний термогравіметричний та диференційно-термічний аналізи. Результати досліджень наведені в табл. 4.14 та рис. 4.3–4.4. Для більш зручного порівняння характеристик вихідного та модифікованого бітумів на рис. 4.5 і 4.6 зображено термограми обох бітумів у інтервалі температур до 400°С.

Таблиця 4.14

Результати комплексного термогравіметричного та диференційно-термічного аналізів зразків

Зразок	Стадія	Температурний інтервал, °С	Втрата маси, %	Ефект
(зразок 1) вихідний бітум БНД 60/90	1	20–229	–	ендотермічний ефект
	2	229–390	11,13	екзотермічний ефект
	3	390–482	55,71	екзотермічний ефект, t_{max} = 412 °С
	4	482–700	33,16	екзотермічний ефект, t_{max} = 565 °С
(зразок 2) БНД 60/90 + 1,0 % мас. ФіКС-Ф	1	20–240	–	ендотермічний ефект
	2	240–394	10,11	екзотермічний ефект, t_{max} = 388 °С
	3	394–496	58,82	екзотермічний ефект, t_{max} = 412 °С
	4	496–700	31,07	екзотермічний ефект, t_{max} = 554 °С

На першій стадії термолізу в температурному інтервалі 20–240 °С відбувається процес розм’якшення і плавлення зразків 1 і 2. Він протікає без втрати маси та супроводжується появою ендотермічного ефекту на кривих

DTA. Варто відзначити, що для зразка 2 ендотермічний ефект є більш глибоким (див. рис. 4.5), що свідчить про більшу щільність модифікованого зразку за рахунок можливої появи слабких хімічних або фізичних зв'язків між модифікатором та компонентами бітуму.

На другій стадії термолізу в температурному інтервалі 229–394 °C відбувається термоокисна деструкція компонентів зразку. Вона супроводжується втратою маси зразків, зміною кривої DTG та відхилення каналу DTA в область екзотермічних ефектів. На кривій DTA зразка 2 спостерігається поява екзоефекту з максимумом за температури 388 °C. варто відзначити, що початок термоокисних процесів модифікованого зразку (240 °C) у порівнянні зі зразком 1 (229 °C) зміщений в область вищих температур на 11 °C, що свідчить про вищу термічну стійкість зразка. Термоокисні процеси у модифікованому зразку в порівнянні із вихідним протікають менш інтенсивно, про що свідчить характер кривих втрати маси в цьому температурному інтервалі (див. рис. 4.6).

На третій стадії термолізу в температурному інтервалі 390–496 °C протікають процеси більш глибокої термоокисної деструкції компонентів зразка та згоряння залишків деструкції. Цей процес супроводжується стрімкою втратою маси зразків, появою двох глибоких екстремумів на кривій DTG та чіткого екзоефекту на кривій DTA з максимумом за температури 412 °C. Варто відзначити, що глибокі термоокисні процеси в модифікованому зразку протікають менш інтенсивно. Про це свідчить менш стрімкий екзоефект на кривій DTA цього зразка.

На четвертій стадії термолізу в температурному інтервалі 482–700 °C відбувається згоряння карбонізованого залишку зразків. Цьому процесу відповідає високий екзоефект на кривих DTA.

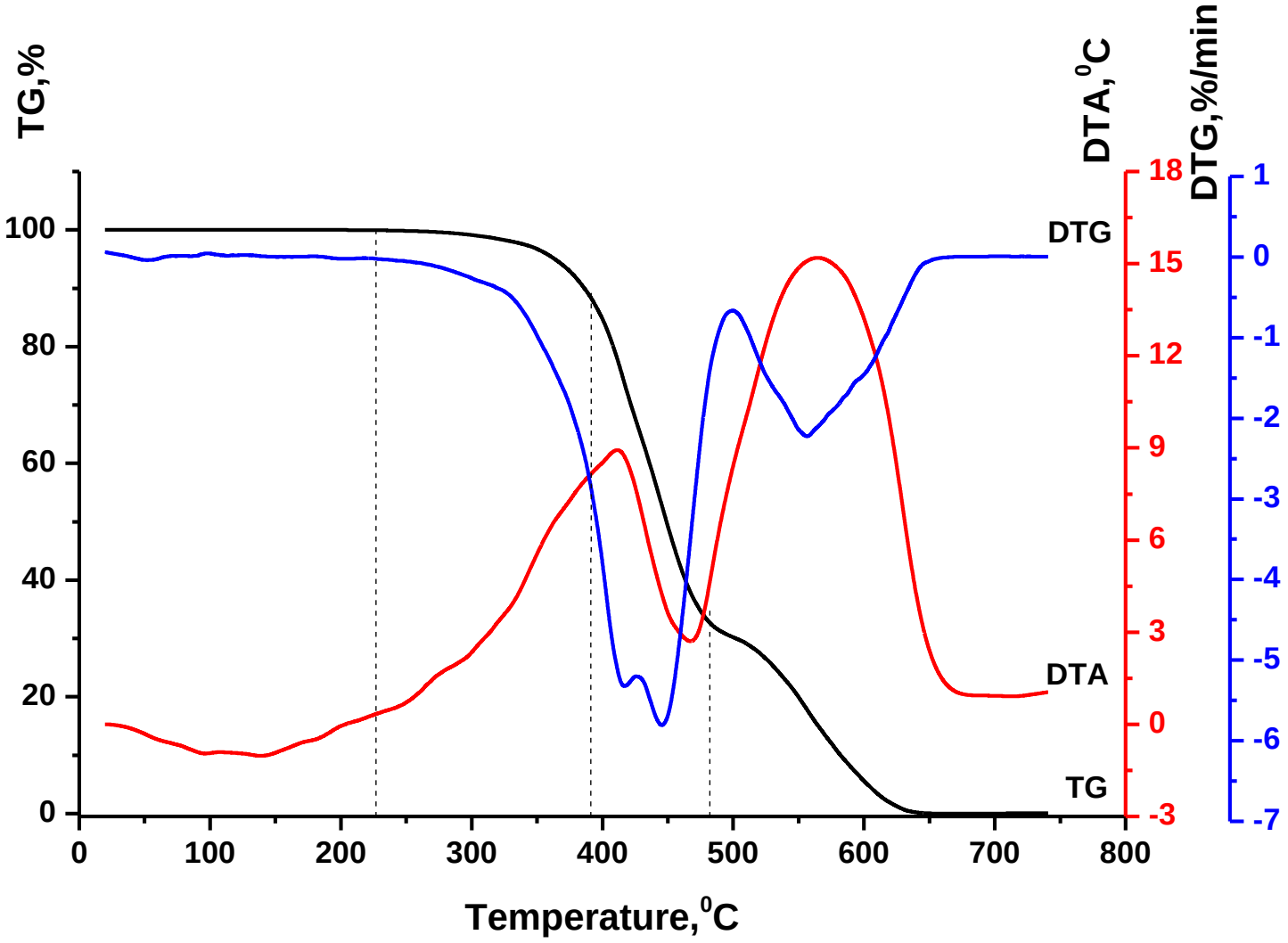


Рис. 4.3. Термограми БНД 60/90

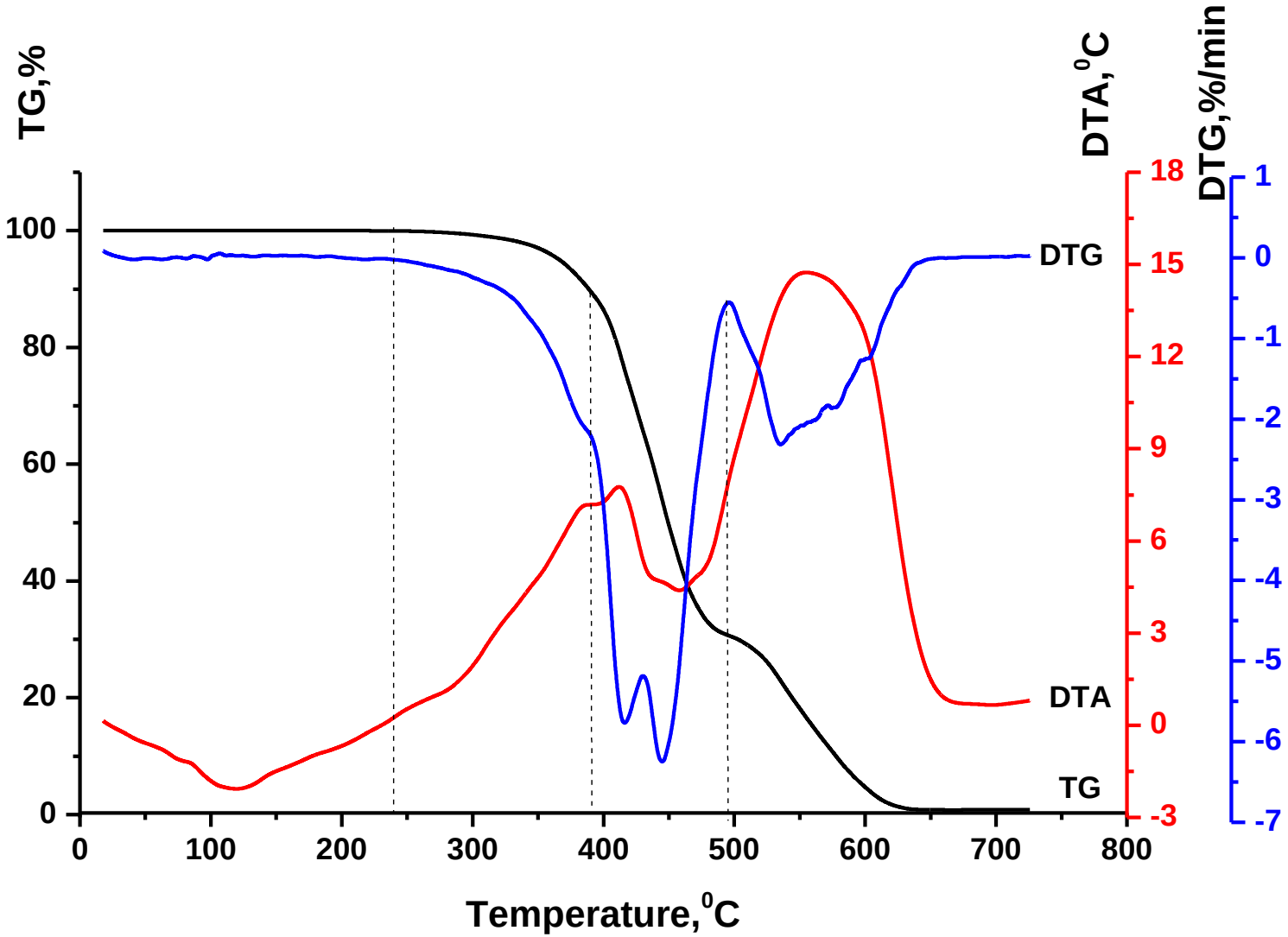


Рис. 4.4. Термограми БНД 60/90 + 1,0 % мас. ФіКС-Ф

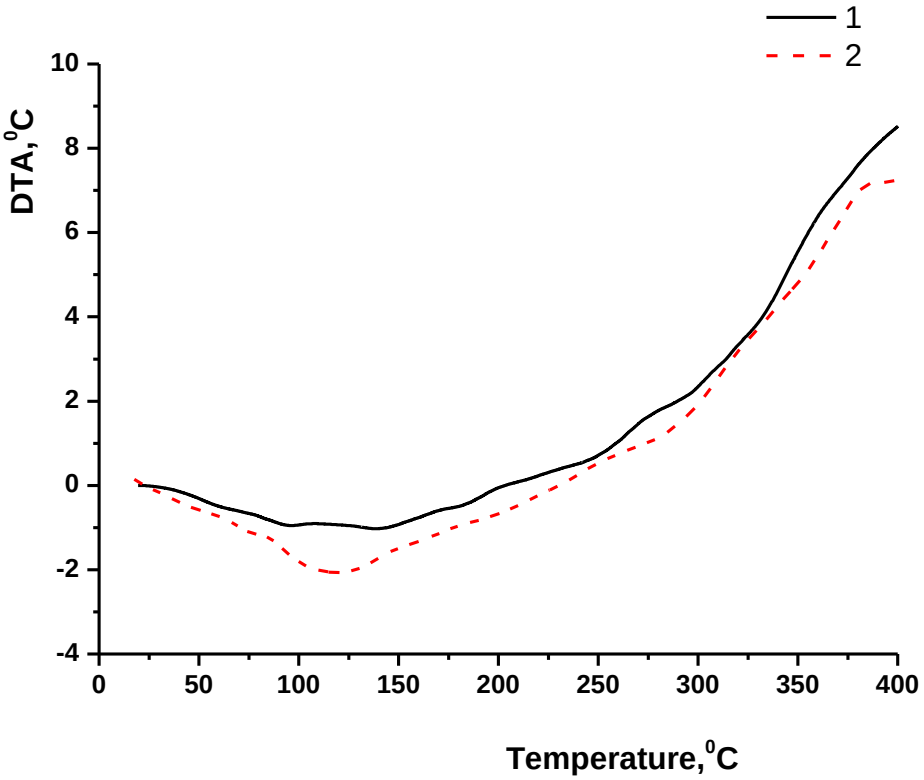


Рис. 4.5. Диференційно-термічний аналіз у потоці повітря

(1 – вихідний бітум, 2 – модифікований бітум)

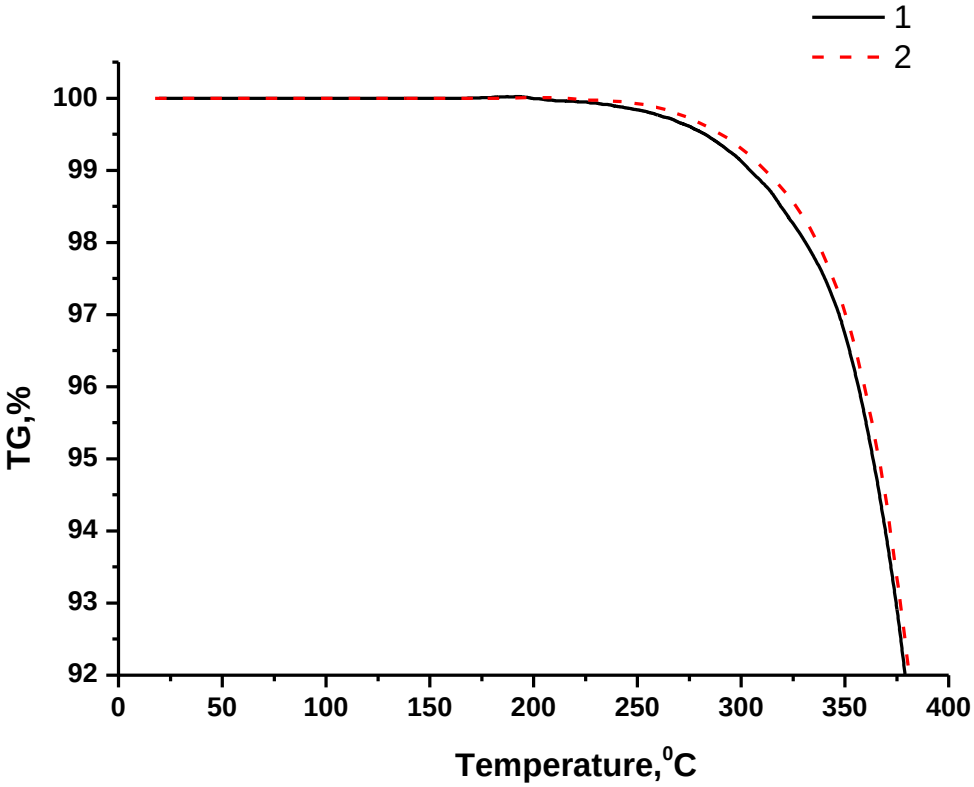


Рис. 4.6. Залежність втрати маси від температури

(1 – вихідний бітум, 2 – модифікований бітум)

Отже, результати комплексного термогравіметричного та диференційно-термічного аналізів вихідного бітуму та бітуму в складі якого є смола ФіКС-Ф доводять вищу термічну та термокиснювальну стійкість модифікованого бітуму, а отже можна стверджувати, що модифікований бітум буде мати кращу міцність при високих температурах довкілля та є менш схильним до старіння.

4.3. Порівняння ефективності ФіКС-Ф з промисловими модифікаторами та добавками

Наступним етапом досліджень було одержання та порівняння експлуатаційних властивостей БМП у складі яких є отримані ФіКС-Ф, промисловий полімер марки Calprene 501M (термоеластопласт типу СБС) та промислова адгезійна добавка марки Wetfix BE (поверхнево-активна речовина). Варто відзначити, що умови модифікування бітумів вищенаведеними промисловими модифікаторами є близькими до оптимальних умов модифікування бітумів одержаною смолою ФіКС-Ф [93, 178, 179]. Тому одержані бітум-полімерні композиції з метою порівняння були одержані в однакових умовах.

Бітум-полімерні композиції отримували в умовах, наведених у табл. 4.15.

Таблиця 4.15

Умови модифікування бітум-полімерних композицій

Параметр	Значення
Температура модифікування, °С	190
Тривалість модифікування, хв.	60

Результати досліджень наведені в табл. 4.16 та 4.17.

Таблиця 4.16

Порівняння основних експлуатаційних характеристик бітумів модифікованих ФіКС-Ф та промисловою добавкою марки Calprene 501M

Склад бітум-полімерної композиції, % мас.			Пенетрація при 25 °С, м·10^{-4}	Температура розм'якшеності, ºС	Розтяжність при 25 °С, см	Еластичність при 25 °С, %	Зчеплення з поверхнею скла, %
БНД 60/90	Calprene 501M (СБС)	ФіКС-Ф					
100,0	–	–	70	46	63	–*	33
98,0	2,0	–	64	50	37	76	80
99,0	–	1,0	68	48	58	–*	87
97,5	–	2,5	60	49	25	–*	94
97,0	2,0	1,0	57	54	28	69	98
95,5	2,0	2,5	55	56	22	59	97
Вимоги до БМКА 60/90 відповідно до [71]	–	–	61–90	≥ 55	≥ 12	≥ 50	≥ 75

Продовження таблиці 4.16

Вимоги до БМПА 60/90-53 відповідно до [68]	–	–	61–90	≥ 53	≥ 20	≥ 55	≥ 20

* Бітум (бітум-полімерна композиція) не володіє еластичністю.

На основі даних табл. 4.16 можна зробити висновок, що введення в склад бітуму як промислового полімеру марки Calprene 501M (термоеластопласт типу СБС), так і одержаної ФіКС-Ф приводить до збільшення температури розм’якшеності, а також зчеплення бітум-полімерної композиції з поверхнею скла.

Тому, з метою надання БМП необхідної теплостійкості та еластичності вводили у їх склад, як одержану смолу ФіКС-Ф, так і термоеластопласт СБС. Додавання в бітум комплексу добавок (СБС та ФіКС-Ф) приводить до значного збільшення як теплостійкості так і еластичності одержаної бітум-полімерної композиції. Можна стверджувати, що введення у бітум 2,0 % мас. СБС та 1,0 % мас. ФіКС-Ф приводить до збільшення температури розм’якшеності (з 46 до 54 °С), бітумна композиція володіє еластичністю (69 %), а також значно зростає зчеплення з поверхнею скла (з 33 до 98 %). Водночас бітум-полімерна композиція в складі якої є ФіКС-Ф не відповідає показникам еластичності. Досягти необхідної температури розм’якшеності вдається лише при кількості модифікатора 3–4,5 % мас. При цьому не вдається задовольнити вимоги стосовно пенетрації. Тому для отримання бітум-полімерної композиції, яка би відповідала вимогам нормативних документів [71] необхідно в її склад вводити пластифікатор. Такі дослідження описані в підрозд. 4.1.4.

Таблиця 4.17

Порівняння основних експлуатаційних характеристик бітумів модифікованих ФіКС-Ф та промисловою адгезійною добавкою марки Wetfix BE

Склад бітум-полімерної композиції %, мас.			Пенетрація при 25 °С, м·10^{-4}	Температура розм'якшеності, ºС	Розтяжність при 25 °С, см	Зчеплення з поверхнею скла, %	Зчеплення з поверхнею щебеню, %
БНД 60/90	Wetfix BE	ФіКС-Ф					
100,0	–	–	70	46	63	33	3
99,5	0,5	–	87	46	> 100	92	5
99,0	–	1,0	68	48	58	87	5
97,5	–	2,5	60	49	25	94	5
Вимоги до БНДА 60/90 відповідно до [69]	–	–	61–90	47–53	≥ 55	≥ 75	5

На основі даних табл. 4.17 можна зробити висновок, що введення в склад бітуму як промислової адгезійної добавки (Wetfix BE) так і одержаної ФіКС-Ф значно покращує зчеплення бітуму як з поверхнею скла так із поверхнею щебеню. Варто відзначити, що введення як промислової адгезійної добавки (Wetfix BE) так і одержаної смоли ФіКС-Ф (у кількості 1 % мас.) дозволяє отримати бітум-полімерні композиції, які відповідають вимогам нормативних документів [69].

4.4. Одержання бітумних емульсій, модифікованих ФіКС-Ф

Відомо, що фізико-технічні показники БЕ залежать як від співвідношення компонентів, так і дисперсності емульсії, яка, в свою чергу, залежить від технології приготування. Найбільш ефективним пристроєм для емульгування бітумів є колоїдний млин [9, 10]. Варто відзначити, що застосування колоїдних млинів сприяє змащуванню емульгатором обертових деталей цього апарата, тобто емульгатор виконує функцію мастильного матеріалу. Для приготування БЕ використовували промисловий емульгатор марки Redicote E-11 виробництва шведської компанії "Nouryon Surface Chemistry AB". На основі рекомендацій офіційного дистриб’ютора "Nouryon Surface Chemistry AB" в Україні ТзОВ «Пролог ТД» приймали рецептуру та склад БЕ.

Схема періодичної установки з використанням колоїдного млина, а також методика одержання БЕ наведені у підрозд. 2.2.3.

На основі вихідного та модифікованого бітуму ФіКС-Ф були виготовлені монофазні бітумні емульсії БЕ 1, БЕ 2, БЕ 2а (див. табл 4.18). Емульсія БЕ 2а виготовлялася за зменшеної рекомендованої кількості емульгатора Redicote E-11 для повільноразпадних бітумних емульсій. Серед швидкорозпадних, середньорозпадних та повільнорозпадних емульсій обрали останні оскільки саме такий різновид емульсії рекомендують для виготовлення литих емульсійно-мінеральних сумішей.

Таблиця 4.18

Склади бітумних емульсій

Бітумна емульсія*	Вміст компонентів у емульсії, % мас.			
	водна фаза (pH=2,5)			бітум
	HCl конц.	Redicote E-11	вода	
БЕ 1	0,11	1,10	36,79	62,00
БЕ 2				
БЕ 2а	0,09	0,90	37,01	

* Бітумна емульсія БЕ 1 виготовлена з вихідного бітуму марки БНД 60/90, БЕ 2 та БЕ 2а на основі бітуму в складі якого є 1 % мас. ФіКС-Ф.

Таблиця 4.19

Фізико-технічні показники бітумних емульсії

Назва показника	Вимоги відповідно до [11]		Бітумні емульсії		
	ЕКП-60	ЕКПМ-60	БЕ 1	БЕ 2	БЕ 2а
Зовнішній вигляд	Однорідна темно-коричнева рідина		Відповідає вимогам		
Показник концентрації водневих іонів, pH	1,5–6,5		3,12	3,9	4,0
Однорідність (залишок на ситі № 014), %	≤ 0,25	≤ 0,3	0,06	0,08	0,1
Вміст залишкового в’яжучого, %	58–62		61,08	61,2	61,25
Умовна в'язкість, за температури 20 ºС на апараті з діаметром отвору 4 мм, с	5–25		10,0	11,2	11,8

Продовження таблиці 4.19

Стійкість при зберіганні: залишок на ситі № 014, %: – після 7 діб – після 30 діб		≤ 0,3 ≤ 0,4	≤ 0,4 ≤ 0,5	0,12 0,21	0,38 0,42	0,40 0,50
Зчеплювання залишкового в’яжучого з поверхнею щебеню, балів		≥ 5,0		5,0	5,0	5,0
Змішуваність із сумішами зернових складів	пористого	Так		Так	Так	Так
	щільного	Так		Так	Так	Так
Індекс розпаду, %		170–230		210,25	200	173

Базуючись на даних табл. 4.19, можна стверджувати, що виготовлені бітумні емульсії як на основі вихідного бітуму, так і на основі модифікованого бітуму, відповідають чинним нормативним документам, зокрема, БЕ 1 відносяться до марки ЕКП-60 (катіонна повільнорозпадна емульсія), а БЕ 2 та БЕ 2а до ЕКПМ-60 (катіонна модифікована повільнорозпадна емульсія).

Технологічною перевагою бітумів модифікованих на основі ФіКС-Ф є те, що вони дозволяють виготовляти монофазні бітумні емульсії за стандартних температур приготування немодифікованих емульсій (100 °С). Адже ці добавки не надають бітуму еластичності і помірно підвищують його в’язкість.

4.5. Застосування бітумів та бітумних емульсій, які модифіковані ФіКС-Ф

Бітумні емульсії можна застосовувати для виготовлення ЛЕМС. Технологія ЛЕМС успішно застосовується для утримання й ремонту автомагістралей, основних і другорядних територіальних доріг та міських вулиць. Технологія ЛЕМС має ряд переваг: низька енергоємність процесу, висока адгезія і зчіплювальні властивості по відношенню до існуючої поверхні, екологічність, безшумність, можливість проведення робіт за досить низької

температури повітря (≥ + 5 °С) та висока водонепроникність. Варто відзначити, що застосування ЛЕМС збільшує довговічність покриття завдяки нейтралізації тріщин і незначних вибоїн, збільшенню шорсткості та коефіцієнта зчеплення.

В праці [180] стверджують, що оптимальним в'яжучим для виготовлення ЛЕМС є дороговартісні дистиляційні бітуми, виготовлені з важкої нафти, але не приводяться альтернативні варіанти ЛЕМС без використання цього в'яжучого. Використання окисненого бітуму з покращеними властивостями для ЛЕМС могло б скласти конкуренцію дистиляційному бітуму на ринку. Тому необхідно було вивчити можливість одержання та застосування ЛЕМС на основі бітумної емульсії, яка одержана з окисненого бітуму в складі якого є одержана смола ФіКС-Ф.

Запроектовані оптимальні склади литих емульсійно-мінеральних сумішей за критерієм розпаду суміші (розпад повинен настати не раніше 120 с) наведені в табл. 4.20. Склади є однаковими за виключенням вмісту регулятора розпаду. Функцією якого є регулювання часу перемішування компонентів, тобто даний компонент дає можливість суміші залишатися рухливою певний період часу. Склад БЕ 2а вимагає дещо більшої кількості регулятора вірогідно через кращі адгезійні властивості використаної бітумної емульсії, а склад БЕ 2а потребує в 2 рази більше регулятора в порівняні зі складом 1, адже в рецепті бітумної емульсії кількість емульгатора становить 0,9 % мас. проти 1,1 % мас.

Таблиця 4.20

Оптимальні склади ЛЕМС за критерієм розпаду

БЕ	Вміст складників, г					Час розпаду, с
	Гранітний відсів	Портландцемент	Вода	Регулююча добавка	Бітумна емульсія	
БЕ 1	100	1,0	10	1,0	14	127
БЕ 2	100	1,0	10	1,2	14	125
БЕ 2а	100	1,0	10	2,0	14	124

Згідно з [181] було визначено показник втрати матеріалу при вологому абразивному зносі, оскільки саме цей показник вказує на довговічність литих емульсійно-мінеральних сумішей, яка безпосередньо залежить від адгезійних властивостей суміші.

В табл. 4.21 наведені результати випробувань по визначенню показника втрати матеріалу при вологому абразивному зносі литих емульсійно-мінеральних сумішей.

Таблиця 4.21

Показника втрати матеріалу при вологому абразивному зносі ЛЕМС

БЕ	ВТА, г/м^2	Вимоги відповідно до [181]
БЕ 1	542	≤ 538 г/м^2 (після годинного замочування)
БЕ 2	59	
БЕ 2а	75	

Базуючись на даних наведених в табл. 4.21, спостерігаємо ефективність складів ЛЕМС на основі в’яжучого модифікованого ФіКС-Ф, адже показник втрати матеріалу при вологому абразивному зносі є набагато нижчим, ніж у ЛЕМС на основі немодифікованого в’яжучого БНД 60/90. Порівнюючи ЛЕМС на основі БЕ 2 та БЕ 2а показник ВТА є меншим у складі, що вміщує більше емульгатора в рецепті бітумної емульсії, що пояснюється кращою адгезією залишкового бітумного в’яжучого, що утворилося після розпаду емульсії, оскільки залишкове бітумне в’яжуче ЛЕМС на основі БЕ 2 вміщує більшу кількість емульгатора, який впливає на його адгезійні властивості.

На основі вищенаведених результатів можна зробити висновок, що застосування БЕ на основі в’яжучого модифікованого ФіКС-Ф дозволяє отримати ЛЕМС, які володіють відмінними адгезійними властивостями шару зносу, а відповідно, і хорошою довговічністю тонкошарових покрить.

Наступним етапом досліджень було одержання та випробування асфальтобетонних сумішей і відповідно кінцевого покриття – асфальтобетону.

За допомогою гранулометричних кривих щільних неперервчастих сумішей було підібрано зерновий скелет асфальтобетонної суміші. Асфальтобетонну суміш проектували виходячи з наступних характеристик: асфальтобетон гарячий дрібнозернистий щільний із залишковою пористістю від 2 % до 5 %, з кількістю зерен більше ніж 5 мм – 45–55 % та максимальним розміром зерен до 20 мм (див. табл 4.22).

Таблиця 4.22

Склад асфальтобетону

Назва матеріалу	Вміст матеріалу в асфальтобетоні, %
Гравій 20/15 мм	5,0
Гравій 15/10 мм	15,0
Гравій 10/5 мм	20,0
Щебеневий відсів фр. 5–0,63 мм	32,0
Щебеневий відсів фр. 0,63–0,071 мм	18,0
Мінеральний наповнювач	10,0
Сумарна кількість, %	100,0
БНД 60/90 чи БНД 60/90 + 1 % мас. ФіКС-Ф	6,5

Фізико-механічні властивості виготовлених асфальтобетонів з використання БНД 60/90 та БНД 60/90 + ФіКС-Ф наведені в таблиці 4.23.

Таблиця 4.23

Фізико-механічні властивості підібраного складу асфальтобетонів з використання БНД 60/90 та БНД 60/90 + ФіКС-Ф

Назва показника	Фактичні показники зразків асфальтобетонів на бітумах	
	БНД 60/90	БНД 60/90 + 1 % мас. ФіКС-Ф
Середня густина, г/см^3	2,36	2,35
Водонасичення, % за об'ємом	1,0	0,5
Границя міцності при стиску, МПа, за температури: 20 °С 50 °С	 3,8 1,5	 4,8 1,6
Коефіцієнт довготривалої водостійкості після 15 діб	0,95	0,97
Коефіцієнт довготривалої водостійкості після 30 діб	0,97	0,98

Аналізуючи табл. 4.23, спостерігаємо, що введення ФіКС-Ф в кількості 1 % мас. до бітуму знижує показник водонасичення в два рази та збільшує коефіцієнт довготривалої водостійкості асфальтобетону після 15 та 30 діб. Такий вплив на асфальтобетон характерний для адгезійних добавок. Окрім цього, асфальтобетону з добавкою ФіКС-Ф притаманні вищі показники границі міцності при стиску за температури 20 °С та 50 °С (порівняно з асфальтобетоном на основі немодифікованого бітуму). Це можна пояснити тим, що адгезійна здатність бітуму до мінерального матеріалу є вищою, а водопроникність знижується. Внаслідок цього когезійна міцність суміші

зростає. Завдяки вищій температурі розм'якшеності бітуму з ФіКС-Ф покращується теплостійкість асфальтобетону (границя міцності при стиску за 50 °С).

Під час тривалої експлуатації дорожнього покриття, в'яжучим якого є бітуми, модифіковані ФіКС-Ф, можливою є екстракція водою фенолів, які входять у склад одержаної смоли. Це може відбуватися як за рахунок того, що у смолі містяться несконденсовані феноли, так і внаслідок можливого розкладу смоли під час модифікування бітумів. Враховуючи, що феноли є надзвичайно шкідливими речовинами, необхідно дослідити чи буде відбуватися суттєве забруднення довкілля при застосуванні бітумів, модифікованих ФіКС-Ф. Допустимий вміст фенолу у стічних та інших водах нормується та встановлюється різними нормативними документами та може суттєво відрізнятися. Наприклад, згідно [182] допустимий вміст фенолу у стічних водах має не перевищувати 0,1 мг/дм^3.

Тому наступним етапом досліджень було вивчення впливу води на екстракцію фенолів з одержаної ФіКС-Ф та бітуму модифікованого, цією смолою. Згідно методик [151] було визначена концентрація фенолу та його похідних у водних екстрактах з ФіКС-Ф і модифікованого нею бітуму.

Результати цих досліджень наведені в табл. 4.24.

Таблиця 4.24

Результати аналізу проб водних екстрактів з ФіКС-Ф та бітуму модифікованого ФіКС-Ф

Проба	Масова концентрація, мг/дм^3	
	Фенол	Похідні фенолу
Водний екстракт з вихідного бітуму	0,085	0,19
Водний екстракт зі смоли (перше промивання)	319	462
Водний екстракт зі смоли (друге промивання)	82,5	57,8

Продовження таблиці 4.24

Водний екстракт зі смоли (третє промивання)	7,8	4,6
Водний екстракт з модифікованого бітуму (2,4 % мас.)	0,09	0,51

Як видно з отриманих даних, вільні феноли, які здатні розчинятися у воді є в самому товарному бітумі, що застосовується для виробництва доріг.

Вміст вільних фенолів у смолі, що застосовується для модифікування, значно перевищує їх вміст у самому бітумі. Варто відзначити, що за допомогою трикратного промивання можна зменшити вміст фенолів у бітумах у 40–100 разів. Тобто на виробництві смолу перед застосуванням (за потреби) можна промивати водою, яку потім необхідно піддавати очищенню від фенолів відомими методами.

Кількість фенолу у бітумі, модифікованому непромитою ФіКС-Ф, є майже такою самою як і у вихідному бітумі; кількості гомологів фенолу збільшується лише у 2,5 рази. Таким чином, при змішуванні смоли та бітуму кількість фенолу та його похідних майже не міняється і не співпадає з кількостями, розрахованими за правилом адитивності для суміші бітум/ФіКС-Ф. Пояснюється це тим, що вільний фенол та його похідні при модифікуванні бітумів зв’язуються останнім у вигляді водонерозчинних сполук.

Вміст фенолу при трикратному промиванні модифікованих бітумів водою становить 0,09 мг/дм^3 і не перевищує його допустиму концентрацію у водах, що можуть застосовуватися для зрошування та удобрювання [182]. Іншими словами, застосування бітумів, які модифіковані ФіКС-Ф не буде призводити до помітного погіршення екологічної ситуації.

4.6. Висновки до розділу 4

Одержано товарні модифіковані бітуми у складі яких є одержана смола ФіКС-Ф, які повністю відповідають вимогам нормативних документів [69, 71].

Встановлено, що ФіКС-Ф проявляє хороші зчеплювальні властивості з мінеральними матеріалами (щебенем/склом), суттєво покращує адгезійні властивості дорожніх бітумів, а БМП, у складі якого є 1 % мас. ФіКС-Ф, не поступається БМП, отриманого з використанням промислової адгезійної добавки марки Wetfix BE. Також бітум у складі якого є 1 % мас. ФіКС-Ф відповідає вимогам до товарного бітуму марки БНДА 60/90 згідно [69].

Доведено, що введення в склад бітуму комплексу добавок (ФіКС-Ф, СБС та гудрону) дозволяє досягти значення температури розм'якшеності, пенетрації та еластичності одержаної бітум-полімерної композиції, які відповідають вимогам нормативних документів до марки БМКА 60/90-55 згідно [71]. Тобто при отриманні бітумів, модифікованих комплексними добавками, ФіКС-Ф може заміняти достатньо великі кількості дорогих стирен-бутадієн-стиренових смол.

З використанням вихідного та бітуму, модифікованого ФіКС-Ф, були виготовлені монофазні бітумні емульсії, відповідно, БЕ 1 та БЕ 2, БЕ 2а. Отримані БЕ як на основі вихідного, так і на основі модифікованого бітумів відповідають чинним нормативним документам, зокрема, БЕ 1 відноситься до марки ЕКП-60 (катіонна повільнорозпадна емульсія), а БЕ 2 та БЕ 2а до ЕКПМ-60 (катіонна модифікована повільнорозпадна емульсія) [11].

Вивчено можливість одержання та застосування ЛЕМС на основі бітумної емульсії, яка одержана з окисненого бітуму в складі якого є одержана смола ФіКС-Ф. З одержаних результатів видно ефективність складів ЛЕМС на основі в'яжучого модифікованого ФіКС-Ф, а саме показник втрати матеріалу при вологому абразивному зносі є набагато нижчим, ніж у ЛЕМС на основі немодифікованого в'яжучого БНД 60/90. Застосування БЕ на основі в'яжучого модифікованого ФіКС-Ф дозволяє отримати ЛЕМС, які володіють відмінними

адгезійними властивостями шару зносу, а відповідно, і хорошою довговічністю тонкошарових покрить.

Було одержано та випробувано асфальтобетонні суміші та відповідно кінцеве покриття – асфальтобетон. Встановлено, що введення ФіКС-Ф в кількості 1 % мас. до бітуму знижує показник водонасичення в два рази та збільшує коефіцієнт довготривалої водостійкості асфальтобетону. Окрім цього, асфальтобетону з добавкою ФіКС-Ф притаманні вищі показники границі міцності при стиску за температури 20 °С та 50 °С.

Встановлено, що застосування бітуму, модифікованого ФіКС-Ф, не буде призводити до помітного збільшення забруднення довкілля.

Матеріали, які описані в даному розділі, опубліковані в виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз [165, 167, 183] та апробовані на наукових конференціях [173, 174, 184].

РОЗДІЛ 5. ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ МОДИФІКОВАНИХ БІТУМІВ ТА БІТУМНИХ ЕМУЛЬСІЙ

5.1. Матеріальні баланси

На основі результатів, описаних в розд. 3, розраховано матеріальні баланси процесів виробництва ФіКС-Ф та модифікування бітумів. Згідно офіційних даних Української науково-промислової асоціації «УКРКОКС» на коксохімічних підприємствах України у 2018 р. одержано 9973,1 тис. тонн коксу, 425,7 тис. тонн кам’яновугільної смоли, 100,0 тис. тонн «сирого» бензолу. Ресурси фенольної фракції при переробці 100 % кам’яновугільної смоли становлять близько 10,0 тис. тонн., з якої можна одержати 3,2 тис. тонн «сирих» фенолів (див. підрозд. 3.1.1).

Згідно даних [185] використання окиснених дорожніх бітумів в Україні становить близько 350 тис. тонн на рік.

Згідно описаних у розд. 3 та 4 досліджень найбільш ефективно застосовувати ФіКС-Ф як адгезійну добавку, яку, як правило, додають у бітуми в кількості від 0,2 до 1,2 % мас. [186]. Згідно проведених досліджень (див. розд. 4.2) як адгезійну добавку рекомендується застосовувати ФіКС-Ф у кількості 1 % мас.

Виходячи з вищенаведених обсягів виробництва фенольної фракції, вмісті у ній фенолу та її похідних, потенційному виходу феноло-крезоло-формальдегідних смол у кількості 3,0 тис. тонн на рік, можна стверджувати, що за допомогою ФіКС-Ф можна отримати до 300 тис. тонн на рік дорожніх бітумів, що практично забезпечить потреби України у в’яжучому матеріалі з хорошими адгезійними властивостями. Для отримання такої кількості бітуму, модифікованого ФіКС-Ф, необхідно переробляти 9,7 тис. тонн на рік вихідної сировини (широкої фенольної фракції).

Розрахунки матеріальних балансів процесів одержання «сирих» фенолів, ФіКС-Ф та БМП за вибраної продуктивності наведені в табл. 5.1–5.3.

Таблиця 5.1

Матеріальний баланс вилучення «сирих» фенолів з ШФФ

Стаття	Кількість	
	% мас.	тис. тонн/рік
Поступило:		
Широка фенольна фракція (ШФФ)	100,0	9,72
Отримано:		
«Сирі» феноли	32,3	3,14
Вуглеводнева частина	67,7	6,58
Разом	100,0	9,72

Таблиця 5.2

Матеріальний баланс одержання ФіКС-Ф

Стаття	Кількість	
	% мас.	тис. тонн/рік
Поступило:		
«Сирі» феноли	100,0	3,14
Формалін	51,3	1,61
HCI	2,4	0,08
Разом	153,7	4,82
Отримано:		
Смола ФіКС-Ф	95,6	3,00
Вода та непрореаговані компоненти	58,1	1,82
Разом	153,7	4,82

Таблиця 5.3

Матеріальний баланс одержання бітуму модифікованого ФіКС-Ф

Стаття	Кількість	
	% мас.	тис. тонн/рік
Поступило:		
Бітум	99,0	297,00
Смола ФіКС-Ф	1,0	3,00
Разом	100,0	300,00
Отримано:		
Модифікований бітум	100,0	300,00
Разом	100,0	300,00

5.2. Технологія одержання ФіКС-Ф, модифікованих бітумів і БЕ

5.2.1. Одержання ФіКС-Ф. На основі результатів, описаних у підрозд. 3.1.2, для одержання ФіКС-Ф з високою температурою розм’якшеності за найбільшого можливого виходу необхідно використовувати як сировину «сирі» феноли вилучені з ШФФ. Тому першою стадією виробництва ФіКС-Ф є вилучення «сирих» фенолів з ШФФ. В результаті вилучення одержуються «сирі» феноли та вуглеводнева частина, яка може використовуватися як компонент котельних чи інших палив.

Наступною стадією є одержання ФіКС-Ф. На основі результатів, описаних у підрозд. 3.1.1, для синтезу ФіКС-Ф в якості каталізатора найдоцільніше використовувати хлоридну кислоту (HCl), оскільки це дозволяє одержати кінцевий продукт високої якості.

По закінчені синтезу, непрореаговану сировину відганяли від смоли ФіКС-Ф вакуумною дистиляцією. Після чого, смолу додатково висушували від води та непрореагованих компонентів у вакуумній шафі протягом 3 год при 100 °С. Схема одержання феноло-формальдегідних смол описана у [187].

5.2.2. Одержання модифікованих бітумів. Найбільш поширеним методом одержання товарних дорожніх бітумів є окиснення гудрону повітрям в апараті колонного типу. Для покращення якості отриманих бітумів їх, як правило, модифікують різноманітними речовинами.

На установці передбачається випускати нафтові дорожні бітуми модифіковані смолою ФіКС-Ф.

Принципова схема виробництва БМП зображена на рис. 5.1.

Сировина (гудрон) для одержання бітуму з ємності Є-1 за допомогою насосу Н-1 прокачується через трубчасту піч, в якій нагрівається до необхідної температури, після чого поступає в окисну колону К-1.

В окисній колоні К-1 відбувається процес одержання бітуму внаслідок безперервного окиснення сировини киснем повітря, який подається вниз колони маточним компресором ЦК-1.

Окиснювальна колона К-1 комплектується двома рядками ковпачкових тарілок, які дозволяють збільшити інтенсивність контакту між сировиною і повітрям у 2 рази у порівнянні з порожньою.

Гудрон поступає в колону двома потоками: у секцію сепарації за допомогою розподільного пристрою та в секцію окиснення. У секції сепарації відбувається перемішування з газорідинною сумішшю, яка поступає із секції окиснення. Окиснення гудрону проводять за температури 270 °С.

Бітум знизу колони К-1 прокачується насосом Н-2 в теплообмінник Т-1, в якому гарячий бітум охолоджується холодоагентом, який проходить у міжтрубному просторі теплообмінника. Для покращення якості бітуму, підтримки заданого температурного режиму та зниження закоксовування маточника, частина охолодженого продукту направляється в якості рециркуляту. Надалі одержаний бітум поступає на процес модифікування у змішувач Зм-1. Модифікування відбувається при температурі 190 °С за допомогою ФіКС-Ф, яка поступає з ємності Є-3.

З метою охолодження бітуму до потрібної температури (80–100 °С) його направляють в апарат повітряного охолодження АПО-1. Готова продукція

поступає в ємність Є-2, після чого відбувається розвантаження модифікованого бітуму до споживача.

Зверху окиснювальної колони К-1 р при температурі 80 °С після охолодження у АПО-2 і Т-2 у сепаратор С-1 направляються реакційна вода, пари відгону та гази окиснення. В С-1 відбувається відділення сконденсованої частини відгону та його відкачування знису С-1 насосом Н-3.

Також, знизу сепаратора С-1 виводиться вода, що поступає у каналізацію. Несконденсовані пари відгону та гази окиснення у піч догорання газів окиснення П-2. Варто відзначити, що димові гази на виході з печі П-2 мають температуру 800–950 °С, тепло яких можна використовувати для одержання водяної пари у котлі-утилізаторі.

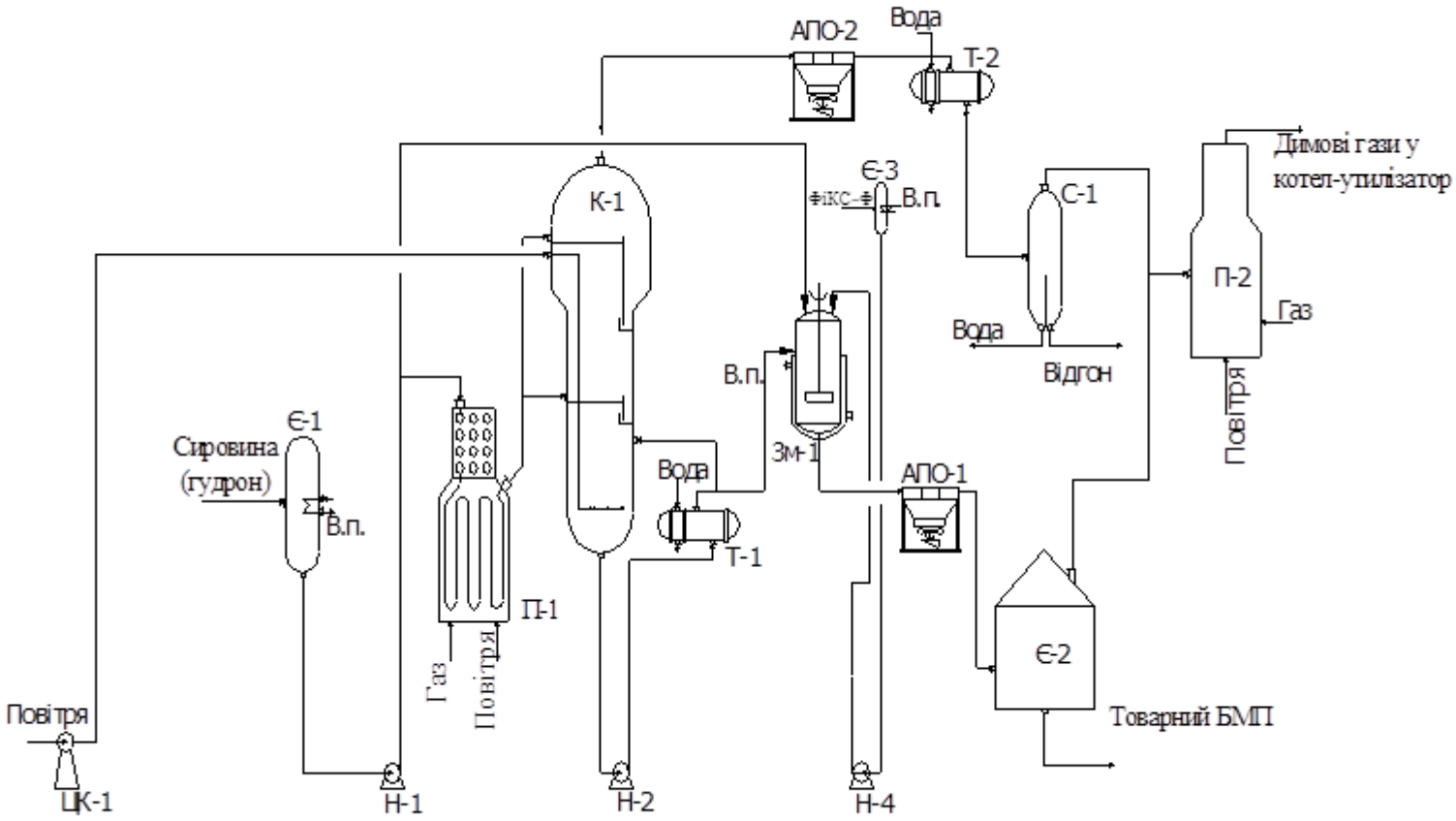


Рис. 5.1. Принципова технологічна схема установки одержання модифікованих бітумів

5.2.3. Одержання БЕ. Для виробництва БЕ використовують установки безперервної або періодичної дії. Проте у промисловості найбільшого поширення набули установки безперервної дії, тому запропоновано використовувати саме цей тип обладнання (див. рис. 5.2).

Під час приготування водна фаза і бітум проходять через колоїдний млин, де відбувається їх емульгування. Бітумна та водна фази поступають у колоїдний млин безпосередньо з ємностей.

Для приготування катіонних емульсій у водній фазі міститься вода, емульгатор, кислота та, за необхідністю, стабілізатор, які ретельно перемішуються в таких пропорціях, щоб отримати однорідний розчин з необхідним значенням pH.

Бітумна фаза складається з бітуму та за необхідністю розчинника.

Загалом модифіковані емульсії отримують по тій схемі, що і немодифіковані, за виключенням операції по введенню модифікатора. Модифіковані емульсії за технологією виготовлення ділять на монофазні і двофазні. БЕ, модифіковані монофазні, виготовляють на основі модифікованого бітуму, тобто модифікатор (модифікуючий агент) вже введений в бітум. В більшості випадків висока в’язкість модифікованих бітумів змушує використовувати для їх диспергування більшу температуру, чим для немодифікованих емульсій. Внаслідок цього, температура емульсії на виході із колоїдного млина може становити вище 100 °С. В цих умовах потрібно змінювати традиційне обладнання, щоб зробити його працездатним при надлишковому тиску і використовувати систему охолодження (зазвичай теплообмінник) на виході із змішувача. У випадку двофазних модифікованих емульсій модифікатор додається у вигляді емульсійної системи (латексу). Введення латексу може здійснюватись різними способами: диспергуванням у водній фазі; вприскуванням безпосередньо в диспергову (бітумну) фазу; прямою ін’єкцією в колоїдний млин чи додаванням в готову бітумну емульсію.

В нашому випадку модифікатор ФіКС-Ф вводили попередньо в бітум з метою отримання монофазної бітумної емульсії. При застосуванні бітуму із

ФіКС-Ф для одержання модифікованих емульсій вдалося отримати монофазні бітумні емульсії за стандартних температур приготування немодифікованих емульсій (менше 100 °С).

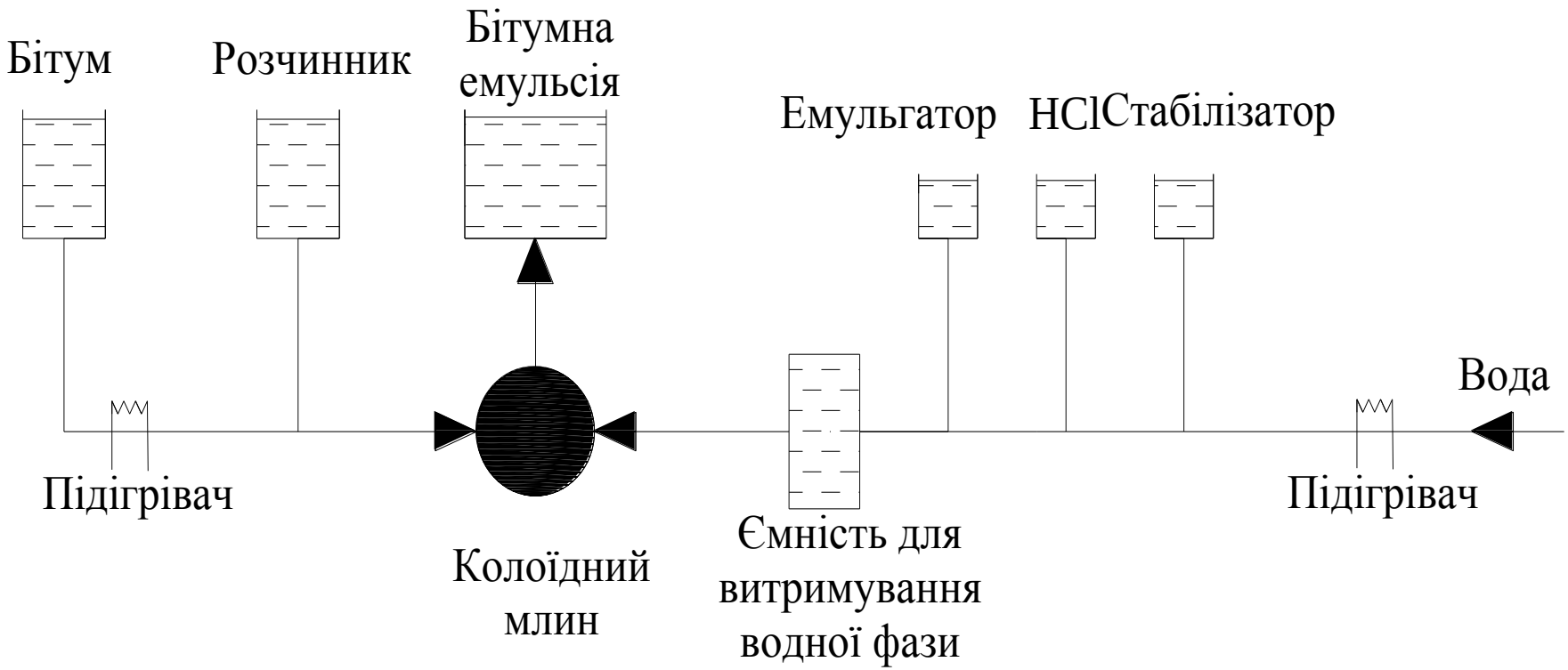


Рис. 5.2. Принципова схема безперервної бітумно-емульсійної установки

Під час використання установки безперервної дії бітумна та водна фази поступають у колоїдний млин безпосередньо з ємностей. Приготування водної фази відбувається автоматично відповідно з вибраним складом внаслідок вприскування емульгатора, кислоти та стабілізатора у водопровідну лінію, де протікає реакція між емульгатором і кислотою перш, ніж вода поступить у колоїдний млин.

За допомогою нагрівача безперервної дії вода нагрівається до необхідної температури. З метою забезпечення швидкої реакції з кислотою, для установок безперервної дії необхідно застосовувати емульгатори, які легко диспергуються у воді. Для контролю дозування кислоти, до відповідної лінії перед колоїдним млином встановлений датчик рівня pH.

Бітум, а за необхідності розчинник, також безперервно подаються в колоїдний млин.

У резервуарі з бітумом підтримується належна температура.

5.3. Оцінка економічної доцільності процесу модифікування бітумів ФіКС-Ф

З метою загальної оцінки економічної доцільності процесу модифікування бітумів добавкою ФіКС-Ф проведено розрахунок вартості компонентів модифікованого бітуму.

Для визначення вартості ФіКС-Ф було розраховано вартість сировини, речовин і матеріалів, затрати на виробництво, які необхідні для одержання 1 тонни ФіКС-Ф.

Всі наведені нижче вартості приймали на основі інтернет-ресурсів. Результати розрахунку приблизної ціни ФіКС-Ф наведені в табл. 5.4.

Розрахунок вартості 1 тонни ФіКС-Ф

Таблиця 5.4

Стаття	Кількість, т	Ціна, грн/т	Сума, грн.
1. Реагенти в т.ч.:	–	–	33627
1.1. «Сирі» феноли	1,05*	24500	25628
1.2. Формалін	0,54	14500	7778
1.3. Каталізатор (HCl)	0,03	8800	221
2. Затрати на виробництво (25 % від п.1)	–	–	8407
3. Прибуток (20 % від пп. 1–2)	–	–	8407
4. Разом без ПДВ (пп. 1–3)	–	–	50440
ПДВ – 20 %	–	–	10088
Сумарно вартість 1 тонни ФіКС-Ф	–	–	60528

* Згідно даних табл. 5.1, розраховано кількість ШФФ для синтезу 1 тонни ФіКС-Ф.

На основі даних табл. 5.4 видно, що комерційна варість смоли ФіКС-Ф може становити 60528 грн/т.

Станом на серпень 2020 року, згідно даних інтернет-ресурсів, ринкова вартість бітуму марки БНД 60/90 становить 14500 грн/т. Для порівняння проводили розрахунок бітумів модифікованих промисловим полімером марки Calprene 501M (термоеластопласт типу СБС) та промисловою адгезійною добавкою марки Wetfix BE (поверхнево-активна речовина). Згідно даних інтернет-ресурсів, вартість Calprene 501M становить 120000 грн/т, а вартість Wetfix BE становить 152000 грн/т. Також враховували вартість гудрону, як пластифікатора БМП, яка складає 7000 грн/т.

Розрахунок вартості сировинних компонентів модифікованих бітумів здійснюємо на 1 тонну та зводимо до таблиці 5.5.

Таблиця 5.5

Розрахунок вартості БМП

Компонент	Вміст, % мас	Кількість, т	Вартість за одиницю, т	Сумарна вартість
Бітум модифікований комплексом модифікаторів				
Бітум	89,5	0,895	14500	12978
ФіКС-Ф	5,0	0,050	60528	3026
Calprene 501M	1,5	0,015	120000	1800
Гудрон	4,0	0,040	7000	280
Разом	100,0	1,000	–	18084
Бітум модифікований Calprene 501M (СБС)				
Бітум	96,0	0,960	14500	13920
Calprene 501M	4,0	0,040	120000	4800
Разом	100,0	1,000	–	18720
Бітум модифікований смолою ФіКС-Ф				
Бітум	99,0	0,990	14500	14355
ФіКС-Ф	1,0	0,010	60528	605
Разом	100,0	1,000	–	14960
Бітум модифікований Wetfix BE				
Бітум	99,5	0,995	14500	14428
Wetfix BE	0,5	0,005	152000	760
Разом	100,0	1,000	–	15188

На основі даних табл. 5.5 можна стверджувати, що ціна вихідних компонентів БМП з використанням ФіКС-Ф, які необхідні для одержання бітумів модифікованих комплексними добавками буде становити близько 18084 грн/т, що на 3 % менше, аніж вартість бітуму, модифікованого промисловим модифікатором марки Calprene 501M (СБС) (18720 грн/т).

Також, варто зазначити, що ціна вихідних компонентів БМП з використанням ФіКС-Ф, які необхідні для одержання бітумів модифікованих адгезійними добавками буде становити 15355 грн/тонну, що на 3 % менше, аніж вартість бітуму модифікованого промисловою адгезійною добавкою Wetfix BE (15685 грн/тонн).

Таким чином, встановлено, що використання ФіКС-Ф в якості модифікатора нафтових бітумів є виправданим, оскільки одержані зразки відповідають вимогам нормативних документів, мають відмінні адгезійні властивості та будуть на 3 % дешевшими у порівнянні з промисловими аналогами. При продуктивності установки виробництва модифікованих бітумів 300000 тонн/рік економічний ефект може сягнути 70–190 млн. грн.

5.4. Висновки до розділу 5

В даному розділі розраховані матеріальні баланси одержання ФіКС-Ф та бітумів, нею модифікованих.

Розроблено принципову технологічну схему установки одержання модифікованих бітумів з використанням ФіКС-Ф як модифікатора нафтових бітумів.

Проведено наближений розрахунок ціни смоли і показано економічну доцільність виробництва модифікованих дорожніх бітумів із застосуванням ФіКС-Ф.

Результати проведених досліджень впроваджено в навчальний процес на кафедрі хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка» для студентів спеціальності 161 – хімічні

технології та інженерія (спеціалізація «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів») в теоретичних заняттях з дисциплін «Технологія додатків, реагентів і допоміжних продуктів» та «Сучасні технології переробки горючих копалин», що підтверджується актом впровадження (додаток В), а їх ефективність підтверджено актом випробування бітумної композиції, модифікованої феноло-крезоло-формальдегідною смолою (додаток Г).

ВИСНОВКИ

1. Вирішено важливе науково-технічне завдання, яке характеризується науковою новизною та має практичне значення, а саме: одержання високоякісних дорожніх бітумів, що модифіковані смолами, які отримуються з нецільового продукту процесу коксування вугілля – фенольної фракції кам’яновугільної смоли (КВС).
2. Методом поліконденсації формальдегіду з ШФФ, фр. п.к.–185 (фенольна фракція) і 185–к.к. °С (крезольна фракція) і «сирих» фенолів були одержані новолачні феноло-крезоло-формальдегідні смоли (ФіКС-Ф). Встановлено, що використання в процесі синтезу концентрованих фенолів («сирих» фенолів) дозволяє збільшити вихід смоли як на завантаження реактора, так і на вихідну фракцію, тому найбільш доцільно проводити синтез ФіКС-Ф саме з «сирих» фенолів, які вилучені з ШФФ. Недоцільно розділяти широку фракцію на фенольну та крезольну.
3. Встановлено, що для одержання смоли ФіКС-Ф, яка надалі буде застосовуватися у якості модифікатора бітуму, доцільніше використовувати як каталізатор HCl, оскільки бітум модифікований новолачною ФіКС-Ф, у порівнянні із резольною ФіКС-Ф, володіє більшою температурою розм’якшеності, адгезією з поверхнею скла та відповідає вимогам по однорідності.
4. Вивчено вплив чинників (масове співвідношення «сирі» феноли/формалін; вміст каталізатора (концентрованої хлоридної кислоти); температура; тривалість) на процес одержання ФіКС-Ф. На основі цих досліджень методом математичного моделювання визначено оптимальні умови одержання ФіКС-Ф, які дають змогу досягти максимального виходу смоли та необхідної її температури розм’якшеності, а саме: вміст каталізатора 2,40 % мас.; масове співвідношення компонентів 1,95; температура 84 ºС; тривалість 42 хв.

5. Досліджено кінетичні закономірності процесу одержання ФіКС-Ф і показано, що при 60–100 °С та в інтервалі тривалості процесу 20–60 хв. середнє значення енергії активації становить 21 кДж/моль, що вказує на можливість перебігу реакцій за цих умов у дифузійній області.
6. Проведено порівняння ефективності ФіКС-Ф з промисловими модифікаторами дорожніх бітумів. Доведено, що ФіКС-Ф у більшості випадків не поступається якістю промисловим модифікаторам і повністю може замінити адгезійну добавку Wetfix BE. Також бітум у складі якого є 1 % мас. ФіКС-Ф відповідає вимогам до товарного бітуму марки БНДА 60/90. При отриманні бітумів, модифікованих комплексними добавками, ФіКС-Ф може заміняти достатньо великі кількості дорогого модифікатора типу СБС (Calprene 501M) і така бітум-полімерна композиція відповідає вимогам до товарного бітуму марки БМКА 60/90-55.
7. Показано, що з використанням ФіКС-Ф можна отримувати промислові модифіковані емульсії, які доцільно застосовувати для одержання литих емульсійно-мінеральних сумішей з подальшим використанням їх для створення тонкошарових дорожніх покрить. Встановлено ефективність ЛЕМС на основі в’яжучого, модифікованого ФіКС-Ф, що випливає з показника втрати матеріалу при вологому абразивному зносі, який є набагато нижчим, аніж у ЛЕМС на основі вихідного (немодифікованого) бітуму БНД 60/90.
8. Вивчено можливість одержання та застосування асфальтобетонних сумішей на основі бітумів, модифікованих ФіКС-Ф. Встановлено, що введення в кількості 1 % мас. смоли до бітуму знижує показник водонасичення в два рази та збільшує коефіцієнт довготривалої водостійкості асфальтобетону після 15 та 30 діб. Асфальтобетонам з добавкою ФіКС-Ф притаманні вищі показники границі міцності при стиску за температури 20 °С та 50 °С.
9. Досліджено можливий потенційний вплив бітумів, модифікованих ФіКС-Ф, які будуть застосовуватися у дорожньому покритті, на поверхневі води

навколишньої місцевості. Встановлено, що запропоновані смоли можуть використовуватися для виробництва дорожніх покрить як компоненти в'яжучих сполук і не призводити при цьому понаднормового забруднення довкілля.

10. Розроблено основи технології одержання ФіКС-Ф, модифікованих нею бітумів та бітумних емульсій; доведено економічну доцільність реалізації цих технологій у промисловості. При продуктивності установки для виробництва модифікованих бітумів 300000 тонн/рік економічний ефект може сягнути 70–190 млн. грн. Ефективність розроблених процесів підтверджено, актами випробування бітумної композиції, модифікованої феноло-крезоло-формальдегідною смолою та впровадження в навчальний процес кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка» для студентів спеціальності 161 – хімічні технології та інженерія в теоретичних заняттях з дисциплін «Технологія додатків, реагентів і допоміжних продуктів» та «Сучасні технології переробки горючих копалин».

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. – [Чинний від 2001-04-27]. – К. : Держстандарт України, 2001. – 15 с. – (Національний стандарт України).
3. Бітуми нафтові дорожні в’язкі дистиляційні. Технічні умови: СОУ 45.2-00018112-069:2011. – [Чинний від 2011-07-19]. – К. : Держстандарт України, 2011. – 24 с. – (Національний стандарт України).
4. Битумы нефтяные дорожные жидкие. Технические условия: ГОСТ 11955-82. – [Дата введения 1984-01-01]. – М. : Стандартинформ, 2009. – 8 с.
5. Битумно-эмульсионные установки (БЭУ) – ООО Давиал. Технологическое оборудование. – Режим доступу: http://www.davial.ru/.
6. Мурафа А. В. Новые анионактивные битумные эмульсии для дорожных кровельных и гидроизоляционных покрытий / А. В. Мурафа // Строительные материалы. – 2005. – № 11. – С. 106.
7. Карпеко Ф. В. Битумные эмульсии. Основы физико–химической технологии производства и применения / Ф. В. Карпеко, А. А. Гуреев. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1998. – 192 с.
8. Пат. 2243245 Российская Федерация, МПК C 08 L 95/00, C 08 L 9/08. Битумная эмульсия / Черкасова Е. В., Кошкаров Е. В., Гольцев В. Ф., Дмитриев В. Н., Плишкин В. В. ; заявитель и патентообладатель Свердловское областное государственное учреждение "Управление автомобильных дорог". – № 2003124110/04; заявл. 31.07.03; опубл. 27.12.04.
9. 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 : межвуз. науч.-техн. конф. : материалы конф. – Уфа, 2005. – С. 8.

10. Будник В. А. Получение нефтяных битумных эмульсий / В. А. Будник, Н. Г. Евдокимова, Б. С. Жирнов // Нефтегазовые и химические технологии – 2005 : III Всероссийская науч.-практ. конф., 25-26 октября 2005 г: : материалы конф. – Самара,– 2005. – С. 18.
11. Емульсії бітумні дорожні. Технічні умови: ДСТУ Б В.2.7-129:2013:2014. – [Чинний від 2014-04-01]. – К. : Мінрегіон України, 2014. – 21 с.
12. Получение качественных дорожных битумов с использованием высоковязких гудронов / Рябов В. Г., Ширкунов А. С., Кудинов А. В. [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. – № 8. – С. 26–30.
13. Получение дорожных битумов из газоконденсатных мазутов / Щугорев В. Д., Гераськин В. И., Страхова Н. А. [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 2001.– № 3.– С. 15–16.
14. Модифицированные битумы на основе крекинг-остатков термохимической переработки гудронов из нефтей различной природы / Проскуряков В. А., Сыроежко А. М., Малов И. М. [и др.] // Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых ХПГИ-2006: науч.-техн. конф., 12-15 сент. 2006 г. : материалы конф. – Санкт-Петербург, 2006. – С. 53.
15. Использование тяжелого газойля каталитического крекинга как компонента сырья для получения окисленных битумов / Данилян М. Ю., Берникова А. Г., Тюняев А. В. [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия : науч.-техн. конф., 21 мая 2003 г. : материалы конф. – Уфа, 2003. – С. 70.
16. Самсонов В. В. Производство асфальтитсодержащих дорожных битумов / Самсонов В. В. // Химия и технология топлив и масел. – 2008.– № 6.– С. 19–22.
17. Исследование действия присутствия в сырье экстракта селективной очистки масляных фракций на качественные характеристики нефтяных окисленных битумов / Маковская Е. В., Рябов В. Г., Нечаев А. Н. [и др.] // Проблемы и перспективы развития химических технологий на Западном Урале : Сборник научных трудов. Перм. гос. Техн. ун-т. – Пермь: Изд-во

Перм. гос. Техн. ун-та, 2001. – С. 182–184.

18. Пат. 2364616 Российская Федерация, МПКС 10 G 7/00. Способ переработки тяжелой нефти и / или природного битума / Сахабутдинов Р. З., Судыкин А. Н., Судыкин С. Н., Исмагилов И. Х., Губайдуллин Ф. Р. ; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество "Татнефть" им. В. Д. Шашина. – № 2008105500/04 ; заявл. 12.02.08; опубл. 20.08.09.
19. Грудников И. Б. Производство нефтяных битумов / Грудников И. Б. – М. : Химия, 1983. – 192 с.
20. Галдина В. Д. Модифицированные битумы : учебное пособие / В. Д. Галдина. – Омск, 2009. – 228 с.
21. Эрих В. Н. Химия и технология нефти и газа / В. Н. Эрих, М. Г. Расина. – Л. : Химия, 1972. – 464 с.
22. Ярцев В. П. Эксплуатационные свойства и долговечность битумно-полимерных композитов : учебное пособие / Ярцев В. П. Ерофеев А. В. – Тамбов, 2014. – 7 с.
23. Современные технологии производства дорожных битумов / Кутьин Ю. О., Теляшев Э. Г., Хайрутдинов И. Р. [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия – проблемы и перспективы : науч.-техн. конф., 23 мая 2001 г. : материалы конф. – Уфа, 2001. – С. 59–67.
24. Заявка 99107797/04 Россия, МПК^7 С 10 С 3/06. Способ получения дорожного битума / Хайрутдинов И. Р., Деменков В. Н., Теляшев Э. Г. [и др.] ; заявитель Ин-т пробл. нефтехимперераб. АН Республики Башкортостан. – № 99107797/04; заявл. 09.04.99; опубл. 27.01.01.
25. Розенталь Д. А. Получение битумов различных марок компаундированием гудрона с природным асфальтитом / Розенталь Д. А., Сыроежко А. М., Ралис Р. В. // Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых (ХПГИ-2006) : науч. конф., 12-15 сент. 2006 г. : материалы конф. – Санкт-Петербург, 2006. – С. 156.

26. Повышение качественных характеристик нефтяных окисленных дорожных битумов / Рябов В. Г., Нечаев А. Н., Пустынников А. Ю. [и др.] // Проблемы и перспективы развития химических технологий на Западном Урале : сборник научных трудов. Перм. гос. Техн. ун-т. Пермь: Изд-во Перм. гос. Техн. ун-та, 2001. – С. 178–181.

27. Заявка 2003109166/04 Россия, МПК С 10 С 3/04. Способ получения битума / Зиновьев А. П., Александрова С. Л., Коробкова В. М. и др. – № 2003109166/04 ; заявл. 01.04.03 ; опубл. 27.02.05.

28. Компаундированные дорожные битумы улучшенного качества / Грудников И. Б., Пранович А. А., Ипполитов Е. В. [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2001. – № 4. – С. 34–36.

29. Пат. 2258730 Россия, МПК^{7} С 10 С 3/04. Способ получения битума / Кутьин Ю. А., Теляшев Э. Г., Викторова Г. Н. и др. ; заявитель и патентообладатель Гос. унитар. предприятие «Ин-т нефтехимпереработки» Респ. Башкортостан. – № 2004113344/04 ; заявл. 29.04.04 ; опубл. 20.08.05.

30. Пат. 2276181 Россия, МПК С 10 С 3/04. Способ получения битума / Коновалов А. А., Олтырев А. Г., Кастерин В. Н. и др. ; заявитель и патентообладатель Средневолж. НИИ по нефтепереераб. ОАО Новокуйбышев. НПЗ. – №2004130271/04. заявл. 12.10.04; опубл. 10.05.06.

31. Ширкунов А. С. Получение высококачественных дорожных битумов смешением окисленного битума и тяжелых остатков нефтепереработки / Ширкунов А. С., Рябов В. Г., Кудинов А. В. // Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых (ХПГИ-2006): науч. конф., 12-15 сент. 2006 г. : материалы конф. – Санкт-Петербург, 2006. – С. 80.

32. Пат. 2302447 Россия, МПК С 10 С 3/04. Способ получения компаундированного битума / Питиримов В. С., Резник А. И., Меньшаков А. Л. и др. ; заявитель и патентообладатель ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез». – № 2006109413/04 ; заявл. 24.03.06; опубл. 10.07.07.

33. Качественные битумы – основа развития дорожной отрасли / С. В. Котов, В. А. Тыщенко, К. Б. Рудяк [и др.] // Мир нефтепродуктов. – 2008. – № 4. – С. 14–15.

34. Rutting resistance of asphalt mixtures in the middle course / Yang Jun, Yu Liangming, Wan Jun [etc.] // J. Southeast Univ. Eng. Ed. – 2006.– V. 22, № 2. – P. 270–272.

35. Миронюк Н. И. Эффективность получения дорожных битумов / Миронюк Н. И., Лунева Н. Н. // Образование. Наука. Технология. Производство: межвузовская науч.-метод. конф., 20-25 окт. 2006 г. : тез. докл.– Уфа: УГНТУ, 2006. – С. 240–242.

36. Кавалов Г. И. Проблемы качества дорожных битумов / Кавалов Г. И. // Автомобильные дороги. – 2006. – № 6. – С. 17–23.

37. Шевердяев О. Н. Битумно-полимерные рулонные кровельные и гидроизоляционные материалы с новыми минеральными наполнителями / Шевердяев О. Н., Гаврилушкина Ф. С., Коськин И. Ю. // Строит. матер. оборуд., технол. XXI в. – 2006. – № 10. – С. 36–37.

38. Пат. 2307138 Россия, МПК C 08 L 95/00. Водоизоляционный битумный рулонный материал и способ его изготовления / Чайка А.Г. – № 2005116858/03 ; заявл. 02.06.05 ; опубл. 27.09.07.

39. Пат. 74761 Україна, МПК D 06 N 5/00, B 32 B 11/04, E 01 D 19/08, E 04 D 5/10, C 08 L 95/00. Рулонний гідроізоляційний матеріал “СПОЛІМОСТ” / Сімінчук С. В., Скакун А. В.; заявник і патентовласник АП “Славутський руберойдовий завод”. – №а200509056 ; опубл. 16.01.06.

40. Евдокимова Н. Г. О возможности получения кровельных битумов окислением гудрона с низкомолекулярным полиэтиленом / Н. Г. Евдокимова, М. Ю. Булатникова // Нефтяное дело. – 2006.

41. Технологія і механізація будівельних процесів : [навч.-метод. посібник] / Панченко В. О., Костюк М. Г., Качура А. О [та ін.]. // – Харків: 2005. – 242 с.

42. Пат. 28399 Україна, МПК С 08 L 95/00. Композиція для приготування в'яжучого покрівельних та гідроізоляційних матеріалів / Єрченко А. П., Свірідов В. К., Кульбаченко К. Ю. ; заявник і патентовласник СП "Джирджис". – №96124775; – опубл. 16.10.00

43. Производство нефтяных битумов / Гуреев А. А., Чернышева Е. А., Коновалов А. А. [и др.] : [уч. пособие]. – М.: Нефть и газ, 2007. – 103 с.

44. Будник В. А. Ультразвуковой способ получения битумных эмульсий / В. А. Будник, Н. Г. Евдокимова, Б. С. Жирнов // Нефтегазопереработка и нефтехимия – 2005 : междунар. науч.-практ. конф. : конф. – Уфа: Изд-во ИНХП, 2005. – С. 37–44.

45. Синьшинов Д. А. Способ получения нефтяных битумных эмульсий под воздействием ультразвука / Д. А. Синьшинов, П. А. Синьшинов, Е. В. Подоплелов // Проблемы геологии и освоения недр: XVII Междунар. науч. симпозиум им. академика М.А. Усова : материалы симп. – Томск, 2013. – С. 74–76.

46. 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. – № 1. – С. 41–47.

47. 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.

48. Пат. 37338 Україна, МПК 8 Е 01С 19/00 Установка для приготування бітумних емульсій / Борисенко А. А., Бауман К. В., Коц І. В. – № u20080 7653 ; заявл. 04.06.08 ; опубл. 25.11.08, Бюл. № 22.

49. 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.

50. Петухов И. Н. Дорожные эмульсии : в 3 т. / И. Н. Петухов. – Минск: ЕАДЭ, 1997. – Т. 1 – 230 с.

51. 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.

52. Сасько М. Ф. Холодний ресайклінг, його переваги і перспективи розвитку / М. Ф. Сасько //Автошляховик України. − 2004. − № 2. − С. 37−40.

53. Ливитина В. В. Холодный ресайклинг – эффективная технология восстановления асфальтобетоннных 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

54. Аленіч М. Д. Холодний ресайклінг із застосуванням повільнотвердіючих мінеральних в’яжучих 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

55. Битумные эмульсии. Технический бюллетень № 2 Акзо Нобел. – 1998. – 29 с. Режим доступу: http://www.gosthelp.ru/text/Metodicheskie rekomendacii 116.html.

56. Моніторинг ділянок тонкошарових покриттів з емульсійно-мінеральних сумішей одягу / В. К. Вирожемський, М. Л. Міщенко, О. В. Кушнір [та ін.] // Автошляховик України. – 2009. – № 1. – С. 41–43.

57. Методические рекомендации по устройству защитного слоя износа из литых эмульсионно-минеральных смесей типа «Сларри Сил». – Введ. 4.10.01. – М: Информавтодор, 2001. – 33 с.

58. Влаштування тонкошарових покриттів з литих емульсійно-мінеральних та холодних асфальтобетонних сумішей: ВБН В.2.3-218-175-2002. – К. : Укравтодор, 2002. – 18 с.

59. 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.

60. Солодкий С. Й. Когезійна міцність литих емульсійно-мінеральних сумішей на окислених бітумах / С. Й. Солодкий, Ю. В. Сідун, О. Є. Волліс // Сучасні технології будівництва й експлуатації автомобільних доріг : міжнар. наук.-техн. конф. : матеріали конф. –Харків: ХНАДУ, 2013. – С. 282–286.

61. Криницький В. В. Модифікація нафтових бітумів нафтополімерними смолами : автореф. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.07 «Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів» / В. В. Криницький. – Львів, 2009. – 20 с.

62. Кіщинський С. В. Підвищення ефективності модифікації бітумів композиційною добавкою Полідом на основі вторинного поліетилену / С. В. Кіщинський // Автомобільні шляхи. – 2013. – № 3. – С. 27–35.

63. Використання асфальтосмолопарафінових відкладень як додатків до нафтових дорожніх бітумів / О. В. Тертишна, К. В. Роєнко, В. О. Мартиненко [та ін.] // Нафтогазова галузь України. – 2015. – № 3.– С. 33–35.

64. Кіщинський С. В. Фізико-механічні властивості бітумів, модифікованих комплексним модифікатором Полідом / С. В. Кіщинський // Вестн. ХНАДУ. – 2008. – Вып. 40. – С. 28–32.

65. Zhu Jiqing. Polymer Modification of Bitumen: Advances and Challenges / Jiqing Zhu, Björn Birgisson, Niki Kringos // European Polymer Journal. – 2014. – Vol. 54. – P. 18–38.

66. Tarasov R. V. Modification of Bitumens by Polymers / R. V. Tarasov, L. V. Makarova, A.A. Kadomtseva // Modern scientific researches and innovations. – 2014. – № 5. [Електронний ресурс] – Режим доступу: http://web.snauka.ru/en/issues/2014/05/34687

67. European Asphalt Pavement Association [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www.eapa.org.

68. Бітуми дорожні, модифіковані полімерами. Технічні умови : ДСТУ Б В.2.7-135:2014. – [Чинний від від 2014-07-09]. – К. : Держстандарт України, 2014. – 14 с. – (Національний стандарт України).

69. Бітуми дорожні в’язкі, модифіковані добавками адгезійними. Технічні умови : СОУ 45.2-00018112-067:2011. – [Чинний від 2011-07-19]. – К. : Держстандарт України, 2011. – 17 с. – (Національний стандарт України).

70. Бітуми дорожні в’язкі, модифіковані добавками на основі восків. Технічні умови : СОУ 45.1-37641918-068:2017. – [Чинний від 2017-06-30]. – К. : Держстандарт України, 2017. – 23 с. – (Національний стандарт України).

71. Бітуми дорожні, модифіковані комплексами добавок. Технічні умови. : ДСТУ Б В.2.7-313:2016. – [Чинний від 2016-06-17]. – К. : Держстандарт України, 2016. – 14 с. – (Національний стандарт України).

72. Tereza Valentová. Impact of Asphalt Ageing on the Activity of Adhesion Promoters and the Moisture Susceptibility / Tereza Valentová, Jan Altman, Jan Valentin // Transportation Research Procedia. – 2016. – Vol. 14. – P. 768–777.

73. Impact of Ageing and the Stability of Adhesion Additive on Moisture Susceptibility and Adhesion / Hamidi Abdul Aziz, Meor Othman Hamzah, Fauziah Ahmad [et al.] // Applied Mechanics and Materials. – 2015. – Vol. 802. – P. 309–314.

74. Plasticizing Additives from phthalic anhydride residue and 2-ethylhexanol residue for improvement of properties of road petroleum bitumens / G. N. Kinzyagulova, A. S Alyabev, N. G. Evdokimova [et al.] // Electronic scientific journal «Oil and Gas Business». – 2009. – № 1. URL: http://ogbus.ru/eng/authors/Kinzyagulova/Kinzyagulova_1.pdf

75. Seyed Mojtaba Mousavi. Enhancement of rheological and mechanical properties of bitumen using styrene acrylonitrile copolymer / Seyed Mojtaba Mousavi, Mohammad Farsi, Mahdi Azizi // Journal of Applied Polymer Science. – 2015. – Vol. 132 (17). – P. 41875.

76. Petroleum Bitumen Modified by Polymer Materials for Asphalt Concrete Surfacing with Improved Operational Performance / P. S. Belyaev, D. L. Polushkin, P. V. Makeev [et al.] // Transactions TSTU. – 2016. – Vol. 22 (2). – P. 264.

77. Muneraa J. C. Polymer Modified Bitumen: Optimization and Selection / J. C. Muneraa, E. A. Ossa // Materials and Design. – 2016. – Vol. 62. – P. 91–97.

78. Pyshyev S. Polymer modified bitumen: Review / Pyshyev S., Gunka, V., Grytsenko Y. [et al.] // Chemistry & Chemical Technology. – 2016. – Vol. 10, № 4s. – P. 631–636.

79. Remišová E. Changes of Properties of Bitumen Binders by Additives Application / Remišová E, Holý M // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 245.

80. Gorkem C. Predicting stripping and moisture induced damage of asphalt concrete prepared with polymer modified bitumen and hydrated lime / Gorkem C., Sengoz B. // Construction and Building Materials. – 2009. – Vol. 23, № 6. – P. 2227–2236.

81. Kök B. V. Neural network modeling of SBS modified bitumen produced with different methods / Kök B. V., Yilmaz M., Çakiroğlu M. [et al.] // Fuel. – 2013. – Vol. 106. – P. 265–270.

82. Brożyna D. Assessment of Polyethylen-Modified Bitumen Adhesion Using Computer Image Analysis / Brożyna D., Kowalski, K. J. // Archives of Civil Engineering. – 2016. – Vol. 62, № 4. – P. 3–18.

83. Vesna Ocelic´Bulatovic. Effect of Polymer Modifiers on the Properties of Bitumen / Vesna Ocelic´Bulatovic´, Vesna Rek and Kristina Jurkasˇ Markovic // Journal of Elastomers and Plastics. – 2014. – Vol. 46. – P. 448–469.

84. Vasavi Swetha. Effect of Natural Rubber on the Properties of Bitumen and Bituminious Mixes / Vasavi Swetha, Durga Rani // International Journal of Civil Engineering and Technology. – 2014. – Vol. 5, № 10. – P. 9–21.

85. Keyf S. The Modification of Bitumen with Reactive Ethylene Terpolymer, Styrene Butadiene Styrene and Variable Amounts of Ethylene Vinyl Acetate / S. Keyf // Research on Chemical Intermediates. – 2015. – Vol. 4, № 3. – P. 1485–1497.

86. Nopparat Vichitcholchai. Modification of Asphalt Cement by Natural Rubber for Pavement Construction / Nopparat Vichitcholchai, Jaratsri Panmai and Nuchanat Na-Ranong // RUBBER THAI JOURNAL. – 2012. – Vol. 1. – P. 32–39.

87. A Review on the Effect of Crumb Rubber Addition to the Rheology of Crumb Rubber Modified Bitumen / Mohd Rasdan Ibrahim, Herda Yati Katman, Mohamed Rehan Karim [et al.] // Advances in Materials Science and Engineering. – 2013. – Vol. 2013.

88. A Review on Using Crumb Rubber in Reinforcement of Asphalt Pavement / Nuha Salim Mashaan, Asim Hassan Ali, Mohamed Rehan Karim [et al.] // Scientific World Journal. – 2014. – Vol. 2014. – P. 214612.

89. A study of Crumb Rubber Modified Bitumen Used in South Africa / Georges A.J. Mturi, Johan O'Connell, Salah E. Zoorob [et al.] // Road Materials and Pavement Design. – 2014. – Vol. 15, №4. – P. 774–790.

90. Дослідження модифікації дорожніх бітумів гумовою крихтою / Хлібишин Ю. Я., Почапська І. Я., Гринишин О. Б. [та ін.] // Вісник Нац. ун-ту “Львів. політехніка”: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – № 787. – С. 144–148.

91. Основні закономірності процесу модифікування бітумів гумовою крихтою / Нагурський А. О., Гринишин О. Б., Хлібишин Ю. Я. [та ін.] // Науковий вісник Нац. лісотехнічного ун-ту. – 2017. – Т. 27, № 4. – С.128–132.

92. Polymer Modified Bitumen: Rheological Properties and Structural Characterization / Cesare Oliviero Rossi, Assunta Spadafora, Bagdat Teltayev [et al.] // Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects. – 2015. – Vol. 480. – P. 390–397.
93. Effect of Styrene–Butadiene–Styrene Copolymer Modification on Properties of Saudi Bitumen / Abdulrahman A. Al-Rabiah, Omar Y. Abdelaziz, Enrique M. Montero [et al.] // Petroleum Science and Technology. – 2016. – Vol. 34, № 4. – P. 321–327.
94. Modified Phenol-Formaldehyde Resins and their Application in Bitumen-Polymeric Mixtures / Galyna Strap, Olena Astakhova, Michael Bratychak [et al.] // Chemistry & Chemical Technology. – 2013. – Vol. 7, № 3. – P. 279–287.
95. Rheological Properties and Performance Evaluation of Phenol Formaldehyde Modified Bitumen / Çubuk M., Gürü M., Çubuk M. [et al.] // Journal of Materials in Civil Engineering. – 2014. – Vol. 26, № 6. – P. 04014015.
96. Abd El Rahman M.M. Modification of Local Asphalt with Epoxy Resin to be Used in Pavement / A.M.M. Abd El Rahman, M. EL-Shafie, S.A. El Kholy // Egyptian Journal of Petroleum. – 2012. – Vol. 21, № 2. – P. 139–147.
97. Structure and Application of ED-20 Epoxy Resin Hydroxy-Containing Derivatives in Bitumen-Polymeric Blends / O. Ivashkiv, O. Astakhova, O. Shyshchak [et al.] // Chemistry & Chemical Technology. – 2015. – Vol. 9, № 1. – P. 69–76.
98. Monomethacrylate Derivative of ED-24 Epoxy Resin and its Application / Iatsyshyn Oksana, Astakhova Olena, Shyshchak Olena [et al.] // Chemistry & Chemical Technology. – 2013. – Vol. 7, № 1. – P. 73–77.
99. Binder Design for Asphalt Mixes with Reduced Temperature: EVA Modified Bitumen and its Emulsions / Avido Yuliestyan, Antonio Abad Cuadri, Moisés García-Morales [et al.] // Transportation Research Procedia. – 2016. – Vol. 14. – P. 3512–3518.

100. Vesna Ocelić Bulatović. Rheological properties and stability of ethylene vinyl acetate polymer-modified bitumen / Vesna Ocelić Bulatović, Vesna Rek, Kristina Jurkaš Marković // Polymer Engineering & Science. – 2013. – Vol. 53, № 11. – P. 2276–2283.
101. Brożyna Dariusz. Modification of Asphalt Binders by Polyethylene-Type Polymers / Dariusz Brożyna, Karol J. Kowalskia // Journal of Building Chemistry. – 2016. – Vol. 1. – P. 37–41.
102. Rheological Properties of Polyethylene and Polypropylene Modified Bitumen / Noor Zainab Habib, Ibrahim Kamaruddin, Madzalan Napiah [et al.] // International Journal of Civil, Environmental, Structural, Construction and Architectural Engineering. – 2010. – Vol. 4, № 12. – P. 381–385.
103. Frota C.A. Estudo de misturas asfalticas com ligante modificato pelo polimero 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.
104. Mohammad Al-Ameri. Modification of Residual Bitumen from orhovytska Oil by Butonal Polymeric Latexes / Mohammad Al-Ameri, Oleh Grynyshyn and Yuriy Khlibyshyn // Chemistry & Chemical Technology. – 2013. – Vol. 7, № 3. – P. 323–326.
105. Onischenko Arthur. Research on Properties of Bitumen Modified with Polymers Used for Asphalt Concrete Pavement on Bridges / Arthur Onischenko, Mykolay Kuzminets, Sergey Aksenov // Teka Commission of Motorization and Energetics in Agriculture. – 2014. – Vol. 14, № 4. – P. 113–118.
106. Research of Influencing of Parameters of Preparation of the Bitumen Modified by Polymeric Latex of Butonal ns 104, on Property of Travelling Bitumen / Mozgovoy V., Besarab A., Prudkiy A. [et al.] // Bulletin of Kharkov National Automobile and Highway University. – 2006. – Vol. 34–35. – P 67–74.
107. Grynyshyn Oleg. Production of Bitumen Modified by Petroleum Resins on the Basis of Tars of Ukrainian Oils / Oleg Grynyshyn, Olena Astakhova and Taras

Chervinskyy // Chemistry & Chemical Technology. – 2010. – Vol. 4, № 3. – P. 241–246.

108. Functional petroleum resins based on pyrolysis by-products and their application for bitumen modification / Bratychak M., Grynyshyn O., Astakhova O. [et al.] // Ecological Chemistry and Engineering. S. – 2010. – Vol. 17, № 3. – P. 309–315.

109. Synthesis and Properties of Carboxy Derivative of Epidian 6 monomethacrylate / Michael Bratychak, Oksana Jatsyshyn, Piotr Bruzdziak [et al.] // Polimery. – 2016. – Vol. 61, № 11–12. – P. 766–772.

110. Synthesis and Properties of Oligomers with Hydroxy-End-Groups / Ostap Ivashkiv, Jacek Namiesnik, Olena Shyshchak [et al.] // Chemistry & Chemical Technology – 2016. – Vol. 10, № 4s. – P. 587–594.

111. Oliviero Rossi, C. Adhesion Promoters in Bituminous Road Materials / Taltayev B.; Angelico R. // Applied Science. – 2017. – Vol. 7, № 5 – P. 524.

112. Akzo Nobel. Adhesion promoters Technical bulletin. Available online: https://surfacechemistry.nouryon.com/siteassets/pdfs/brochure-asphalt-adhesion-promoters.pdf (accessed on 23 September 2019).

113. Опыт использования адгезионных присадок [Електронний ресурс] – Режим доступу: http://amdor.spb.ru/articles1

114. Галдина В. Д. Серобитумные вяжущие: монография / Галдина В. Д. – Омск: СибАДИ, 2011. – 124 с.

115. substitution of asphalt pavement with modified sulfur / E.R. Souayaa, S.A. Elkholyb, A.M.M. Abd El-Rahmanb [et al.] // Egyptian Journal of Petroleum. – 2015. – Vol. 24, № 4. – P. 483–491.

116. Abdulgazi Gedik. Determining Optimum Sulfur Content as Alternative Binder Additive in Asphaltic Concrete Pavements / Abdulgazi Gedik and Abdullah Hilmi Lav // Journal of Materials in Civil Engineering. – 2016. – Vol. 28, № 7. – P. 04016040.

117. Praveen Kumar. Evaluation of Physical Properties of Sulphur Modified Bitumen and its Resistance to Ageing / Praveen Kumar and Md. Tanveer Khan // Chemical Engineering. – 2013. – Vol. 55A. – P. 13104–13107.
118. 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. – № 2/11 (68). – С.4–8.
119. Одержання інден-кумаронових смол для модифікації нафтових дорожніх бітумів / С. В. Пиш'єв, Ю. Б. Гриценко, І. Є. Никулишин [та ін.] // УглеХимический журнал. – 2014. – № 5. – С. 41–48.
120. 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 [та ін.] // УглеХимический журнал. – 2015. – № 1–2. – С. 36–43.
121. Bitumen Emulsions based on oxidated, distillation and modified oxidated Bitumens for Slurry Seal Production / Serhiy Pyshyev, Yuriy Grytsenko, Serhiy Solodkyy [et al.] // Chemistry & Chemical Technology. – 2015. – Vol 9, № 3. – P. 359–366.
122. Production of Indene-coumarone Resins as Bitumen Modifiers / Serhiy Pyshyev, Yuriy Grytsenko, Bilushchak Halyna [et al.] // Petroleum and Coal. – 2015. – Vol 57, № 4. – P. 303–314.
123. Павлович Л. Б. Разработка новых полимерных материалов на базе отходов коксохимического производства / Л. Б. Павлович, Н. Ю. Соловьева // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2016. – №1 (15). – С. 35–39.
124. Çubuk M. Rheological Properties and Performance Evaluation of Phenol Formaldehyde Modified Bitumen / Çubuk M., Gürü, M., Çubuk, M.K., Arslan, D. // Journal of Materials in Civil Engineering. – 2014. – Vol. 26 (6).
125. Gupta Akshay. Comparative Study of Conventional and Bakelite Modified Bituminious Mix / Gupta Akshay, Chopra, Er. Avani // International Journal of Civil Engineering and Technology. – 2019. – Vol. 10, № 3. – P. 1386–1392.

126. Saha S. K. Characterization of bakelite-modified bitumen / Saha S. K., Suman, S. K. // Innovative Infrastructure Solutions – 2017. – Vol. 2(1).
127. Братичак М. М. Лабораторний практикум з хімії та технології полімерів / Братичак М. М. – Варшава: Видавництво Варшавської політехніки, 1999. – С. 151–155.
128. Воробьев Александр. Фенолоформальдегидные смолы / Александр Воробьев // Компоненты и технологии. – 2003. – № 7. – С. 176–179.
129. Xu Y. Research status, industrial application demand and prospects of phenolic resin / Xu Y., Guo L., Zhang H., Zhai H., Ren, H. // RSC Advances – 2019. – Vol. 9, № 50. – P. 28924–28935.
130. Бітум та бітумні в`яжучі. Визначення глибини проникності голки (пенетрації) : ДСТУ EN 1426:2018. – [Чинний від 2018-08-21]. – К.: Держстандарт України, 2018. – (Національний стандарт України).
131. Бітум та бітумні в’яжучі. Визначення температури розм’якшеності за методом кільця і кулі : ДСТУ EN 1427:2018. – [Чинний від 2018-08-21]. – К.: Держстандарт України, 2018. – (Національний стандарт України).
132. Бітум та бітумні в’яжучі. Метод визначення розтяжності : ДСТУ 8825:2019. – [Чинний від 2018-02-27]. – К.: Держстандарт України, 2019. – (Національний стандарт України).
133. Бітум та бітумні в’яжучі. Визначення температури крихкості за методом Фрааса : ДСТУ EN 12593:2018. – [Чинний від 2018-08-21]. – К.: Держстандарт України, 2018. – (Національний стандарт України).
134. Бітум та бітумні в’яжучі. Визначення опору до твердіння під впливом тепла та повітря. Частина 2. Метод TFOT : ДСТУ EN 12607-2:2019. – [Чинний від 2019-03-22]. – К.: Держстандарт України, 2019. – (Національний стандарт України).
135. Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле : ДСТУ ГОСТ 4333:2018. – [Чинний від 2018-09-21]. – К.: Держстандарт України, 2018. – (Національний стандарт України).

136. Бітуми нафтові дорожні в`язкі. Метод визначення показника зчеплення з поверхнею скла і кам`яних матеріалів. Зміна № 1 : ДСТУ Б В.2.7-81-98. – [Чинний від 2005-08-25]. – К.: Держстандарт України, 2005. – (Національний стандарт України).

137. Бітум та бітумні в’яжучі. Визначення розчинності : ДСТУ EN 12592:2018. – [Чинний від 2018-08-08]. – К.: Держстандарт України, 2018. – (Національний стандарт України).

138. Бітум та бітумні в’яжучі. Визначення динамічної в’язкості бітумного в’яжучого з використанням ротаційного віскозиметра : ДСТУ EN 13302:2019. – [Чинний від 2019-02-26]. – К.: Держстандарт України, 2019. – (Національний стандарт України).

139. Будівельні матеріали. Матеріали на основі органічних в’яжучих для дорожнього і аеродромного будівництва. Методи випробувань. Зміна 1 : ДСТУ Б В.2.7-89-99 (ГОСТ 12801-98). – [Чинний від 2003-04-01]. – К. : Держстандарт України, 2003. – (Національний стандарт України).

140. Колбановская А. С. Дорожные битумы / Колбановская А. С., Михайлов В. В. – М.: Транспорт,1973. – 254 с.

141. Порівняльне дослідження властивостей окиснених і залишкових бітумів / Золотарьов В. О., Пиріг Я. І., Галкін А. В, Кудрявцева-Вальдес С. В. // Автошляховик України. – 2010. – № 4. – С. 32–37.

142. Нафтопродукти. Методи визначення фракційного склад : ГОСТ 2177-99. – [Чинний від 1999-05-28]. – К.: Держстандарт України, 1999. – (Національний стандарт України).

143. Торопцева А. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А. М. Торопцева, К. М. Белогородская, В. М. Бондаренко. – Л.: Химия, 1972. – 416 с.

144. ISSA Technical Bulletin A105. Recommended Performance Guidelines for Emulsified Asphalt Slurry Seal, International Slurry Surfacing Association, Annapolis, MD, 2010.

145. ISSA Technical Bulletin No 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.
146. Slurry surfacing – Test methods – Part 4: Determination of cohesion of the mix: EN 12274-4. – 2003. – 18 p.
147. Суміші асфальтобетонні і асфальтобетон дорожній та аеродромний. Методи випробувань : ДСТУ Б В.2.7-319:2016. – [Чинний від 2016-07-01]. – К.: Держстандарт України, 2016. – (Національний стандарт України).
148. Бітумомінеральні суміші. Методи випробування гарячих асфальтобетонних сумішей. Частина 11. Визначення зчеплюваності між заповнювачем і бітумом: ДСТУ EN 12697-11:2018. – [Чинний від 2018-11-08]. – К.: Держстандарт України, 2018. – (Національний стандарт України).
149. Бітум та бітумні в’яжучі. Метод визначення еквіпенетраційної температури та індексу пенетрації : ДСТУ 8859:2019. – [Чинний від 2019-05-05]. – К.: Держстандарт України, 2019. – (Національний стандарт України).
150. Marcusson J. Der chemische Aufbau der Naturasphalte / Marcusson J. // Zeitschrift Für Angewandte Chemie. – 1916. – Vol. 29, № 73. – P. 346–351.
151. Води зворотні, поверхневі, підземні. Методика виконання вимірювань масової концентрації суми летких фенолів (у перерахунку на фенол) в стічних та зворотних водах фотометричним методом : МВВ № 081/12-0606-09. – [Чинний від 2010-02-03]. – Український науково-дослідний інститут екологічних проблем (УкрНДІЕП), 2010.
152. Milosevic Milan. Internal reflection and ATR spectroscopy. Series Chemical analysis / Milan Milosevic. – John Wiley & amp; Sons. – 2012. – 239 p.
153. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии / В. В. Кафаров. – М. : Химия, 1971. – 495 с.

154. Дрейпер М. Прикладной регрессионный анализ / М. Дрейпер, Г. Смит. – М.: Финансы и статистика, 1986. – 365 с.

155. 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.

156. 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.

157. Эмануэль Н. М. Курс химической кинетики / Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. – М. : Высшая школа, 1984. – С. 464.

158. Structure-charring relationship in phenol-formaldehyde type resins / Costa L., di Montelera, L. R., Camino, G., Weil, E. D., & Pearce, E. M. // Polymer Degradation and Stability. – 1997. – Vol. 56, № 1. – P. 23–35.

159. IR spectroscopy as a quantitative and predictive analysis method of phenol-formaldehyde resol resins / Holopainen T, .Alvila L., Rainio J., Pakkanen T. T. // Journal of Applied Polymer Science. – 1998. – Vol. 69, № 11. – P. 2175–2185.

160. The ir spectra and structural peculiarities of several types of industrial phenol-formaldehyde resins / Makarevich N. I., Sushko N. I., Ivanov A. I., Glazova T. I // Journal of Applied Spectroscopy. – 1973. – Vol. 18, № 4. – P. 495–498.

161. Казицына Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР- спектроскопии в органической химии / Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.

162. Цегелик Г. Г. Основи економетрії / Г. Г. Цегелик. – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2011. – 134 с.

163. Большев Л. Н. Таблицы математической статистики / Л. Н. Большев, Н. В. Смирнов. – М.: Наука, 1983. – 415 с.

164. The selection of raw materials for the production of road bitumen modified by phenol-cresol-formaldehyde resins / Gunka V., Demchuk Y., Pyshyev S., Starovoit A., Lypko Y. // Petroleum and Coal. – 2018. – Vol. 60, № 6. – P. 1199–1206.
165. Effect of phenol-cresol-formaldehyde resin on adhesive and physicomechanical properties of road bitumen / Demchuk Y., Sidun I., Gunka V., Pyshyev S., Solodkyy S // Chemistry & Chemical Technology. – 2018 – Vol. 12, № 4. – P. 456–461.
166. Development of mathematical model and Identification of optimal conditions to obtain phenol-cresol-formaldehyde resin / Pyshyev S., Demchuk Y., Gunka V., Sidun Iu., Shved M., Bilushchak H., Obshta A. // Chemistry & Chemical Technology. – 2019. – Vol. 13, № 2. – P. 212–217.
167. Application of phenol-cresol-formaldehyde resin as an adhesion promoter for bitumen and asphalt concrete / Gunka V., Demchuk Y., Sidun Iu., Miroshnichenko D., Nyakuma B., Pyshyev S. // Road Materials and Pavement Design. – 2020.
168. Одержання модифікаторів дорожніх бітумів з фенольної фракції кам’яновугільної смоли / Демчук Ю. Я., Гунька В. М., Пиш’єв С. В., Братичак М. М. // Углехимический журнал. – 2017. – № 5. – С. 23–28.
169. Вплив кількості каталізатора на процес одержання модифікаторів дорожніх бітумів з фенольної фракції кам’яновугільної смоли / Пиш’єв С. В., Демчук Ю. Я., Гунька В. М., Банніков Л. П. // Углехимический журнал. – 2019. – № 4. – С. 27–33.
170. Bitumen modified by phenol-cresol-formaldehyde resins obtained from coking by-products. / Demchuk Y., Gunka V., Pyshyev S., Bratychak M., Lypko Y. // Litteris et Artibus : 7th International Youth Science Forum, 23-25 November 2017 : materials of forum. – Lviv, 2017. – P. 66–67.
171. Бітуми, модифіковані феноло-крезоло-формальдегідними смолами, одержаними з побічних продуктів переробки вугілля / Демчук Ю. Я., Гунька В. М., Пиш’єв С. В., Липко Ю. В. // І Міжнар. заочна наук.-техн.

конф. з сучасних технологій переробки пальних копалин, 19-20 квітня 2018 р. : матеріали конф. – Харків, 2018 – С. 9.

172. Модифікування дорожніх нафтових бітумів смолами, отриманими з фенольної фракції кам’яновугільної смоли / Гунька В. М., Демчук Ю. Я., Липко Ю. В., Сідун Ю. В., Пиш’єв С. В. // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості : IX Міжнар. наук.-техн. конф., 14-18 травня 2018 р. : матеріали конф. – Львів, 2018. – С. 129–132.

173. Effect of phenol-cresol-formaldehyde resin on adhesive properties of road bitumen / Demchuk Y., Gunka V., Sidun Iu., Pyshyev S., Lypko Y. // Litteris et Artibus : 8th International Joint Youth Science Forum, 22-24 November 2018 : materials. – Lviv, 2018. – P. 222–223.

174. Застосування феноло-крезоло-формальдегідної смоли в якості адгезійної добавки до асфальтобетонів / Демчук Ю. Я., Гунька В. М., Пиш’єв С. В., Сідун Ю. В. // Сучасні технології переробки пальних копалин : II Міжнар. наук.-техн. конф., 18-19 квітня 2019 р. : матеріали конф. – Харків, 2019. – С. 73–74.

175. Development of mathematical model and Identification of optimal conditions to obtain phenol-cresol-formaldehyde resin / Demchuk Y., Pyshyev S., Shved M., Gunka V., Bratash S., Sidun Iu., Pyryk R. // Litteris et Artibus : 9th International Youth Science Forum, 21-23 November 2019 : materials. – Lviv, 2019. – P. 201–206.

176. Застосування феноло-крезоло-формальдегідної смоли в якості адгезійної добавки до бітумів / Демчук Ю. Я., Гунька В. М., Пиш’єв С. В., Сідун Ю. В. // Сучасні технології переробки пальних копалин : III Міжнар. наук.-техн. конф., 16-17 квітня 2020 р. : матеріали конф. – Харків, 2020. – С. 15–16.

177. Comparison of bitumen modified by phenol formaldehyde resins synthesized from different raw materials / Demchuk Y., Gunka V., Sidun Iu., Solodkyy S. // EcoComfort 2020 : 2nd International Scientific Conference on EcoComfort

and Current Issues of Civil Engineering, 16-18 September 2020 : material. – Lviv, 2020. – P. 95–102.

178. Adhesion Properties of Modified Bitumen / Grigorov A., Mardupenko O., Sinkevich I., Tulskaya A. // Petroleum & Coal. – 2020. – Vol. 62, № 2. – P. 572–576.

179. Technology of modified bitumen production for the road construction. Properties of Modified Bitumen / Mardupenko A., Grigorov A., Sinkevich I., Tulskaya A. // Petroleum & Coal. – 2019. – Vol. 61, № 4. – P. 672–676.

180. Кіщинський С. В. Досвід та проблеми влаштування на дорогах України тонкошарових покриттів типу «Сларрі Сіл». / С. В. Кіщинський, Ю. Ф. Гончаренко, Е. М. Гнатюк // Дороги і мости: Збірник наукових праць.– К.: ДерждорНДІ, 2008. – Випуск 10.

181. ISSA Technical Bulletin No 100. Test Method for Wet Track Abrasion of Slurry Surfaces, International Slurry Surfacing Association, Glen Ellyn, Illinois, 2018.

182. Стічні води. Вимоги до стічних вод і їхніх осадів для зрошування та удобрювання: ДСТУ 7369:2013. – [Чинний від 2013-08-22]. – К.: Держстандарт України, 2013. – (Національний стандарт України).

183. Slurry surfacing mixes on the basis of bitumen modified with phenol-cresol-formaldehyde resin / Demchuk Y., Gunka V., Pyshyev S., Sidun I., Hrynchuk Y., Kucinska-Lipka J., Bratychak M. // Chemistry & Chemical Technology. – 2020. – Vol. 14, № 2. – P. 251–256.

184. Бітумні емульсії для литих емульсійно-мінеральних сумішей на основі бітумів, модифікованих феноло-крезоло-формальдегідною смолою / Демчук Ю., Гунька В., Пиш’єв С., Сідун Ю., Волліс О., Пирик Р., Шіц І. // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості : X Міжнар. наук.-техн. конф., 18-23 травня 2020 р. : матеріали конф. – Львів, 2020. – С. 77–79.

185. Використання окиснених дорожніх бітумів в Україні [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://bit.ly/34HeUAt

186. Приготування та застосування дорожніх бітумів, модифікованих адгезійними добавками на основі катіонних поверхнево-активних речовин: ДСТУ-Н Б В.2.7-254:2012. – [Чинний від 2012-04-11]. – К.: Держстандарт України, 2012. – (Національний стандарт України).

187. Виткалова И. А. Технологии получения и свойства фенолоформальдегидных смол и композиции на их основе / Виткалова И. А., Торлова А. С., Пикалов Е. С. // Научное обозрение. Технические науки. – 2017. – № 2. – С. 15–28.

ДОДАТОК А

Програма оптимізації

```
Program Optym;
uses crt;
var
x1,x2,x3,x4,x,y,y1,y11,y12,y13,y2,y21,y22,y23,y1max, y2max,h1,h2,h3,h4,
xx1,xx2,xx3,xx4,yy1,yy2:real;
p:integer;
begin
clrscr;
p:=0;
write('  h1= ');
read(h1);
write('  h2= ');
read(h2);
write('  h3= ');
read(h3);
write('  h4= ');
read(h4);
x1:=1;
while x1<=3 do
begin
    x1:=x1+h1;
    x2:=1.8;
    while x2<=2.8 do
     begin
         x2:=x2+h2;
         x3:=80;
         while x3<=120 do
           begin
            x3:=x3+h3;
            x4:=20;
            while  x4<=60 do
               begin
                 x4:=x4+h4;

y11:= -41,7817-1,19464*x1*x1-8,63368*x2*x2+0,001537*x3*x3-0,001700*x4*x4;
y12:=- 211,626*x1*x2-
1,90101*x1*x311,65319*x1*x4+4,317906*x2*x3+5,019971*x2*x4-
0,293050*x3*x4;
y13:= -121,787*x1-72,6620*x2+15,72311*x3-14,2770*x4;
y1:=y11+y12+y13;
```

```
y21:= -30,3736-2,19792*x1*x1-3,70991*x2*x2+0,007490*x3*x3-0,005547*x4*x4;
y22:=- 154,004*x1*x2-
1,40209*x1*x3+8,707432*x1*x4+2,707622*x2*x3+3,537820*x2*x4-
0,213198*x3*x4;
y23:= -88,5967*x1-52,8532*x2+11,80819*x3-10,0859*x4;
y2:=y21+y22+y23;
if p=0 then
  begin
     if(y1>=90)and(y1<=99)and(y2>=90)and(y2<=100) then
              begin
                y2max:=y1; p:=1;
                  xx1:=x1;
                  xx2:=x2;
                  xx3:=x3;
                  xx4:=x4;
                  yy1:=y1;
                writeln('    y max   ');
              end;
   end;
if p=1 then
   begin
     if(y1>=90)and(y1<=99)and(y2>=90)and(y2<=100) then
     begin
          if y2max<y2 then
          begin
          write('      ');
          y2max:=y2;
          xx1:=x1;
          xx2:=x2;
          xx3:=x3;
          xx4:=x4;
          yy1:=y1;
          end;
     end;
   end;
                        end;
            end;
      end;
end;
writeln;

writeln('  X1 =  ',xx1:5:5);
writeln('  X2 =  ',xx2:5:5);
writeln('  X3 =  ',xx3:5:5);
writeln('  X4 =  ',xx4:5:5);
```

```
writeln('  Y1max =    ',y1max:5:5);
writeln('  Y2max =    ',y2max:5:5);
write ('  End');
readkey;
end.
```

ДОДАТОК Б. ІЧ-спектри

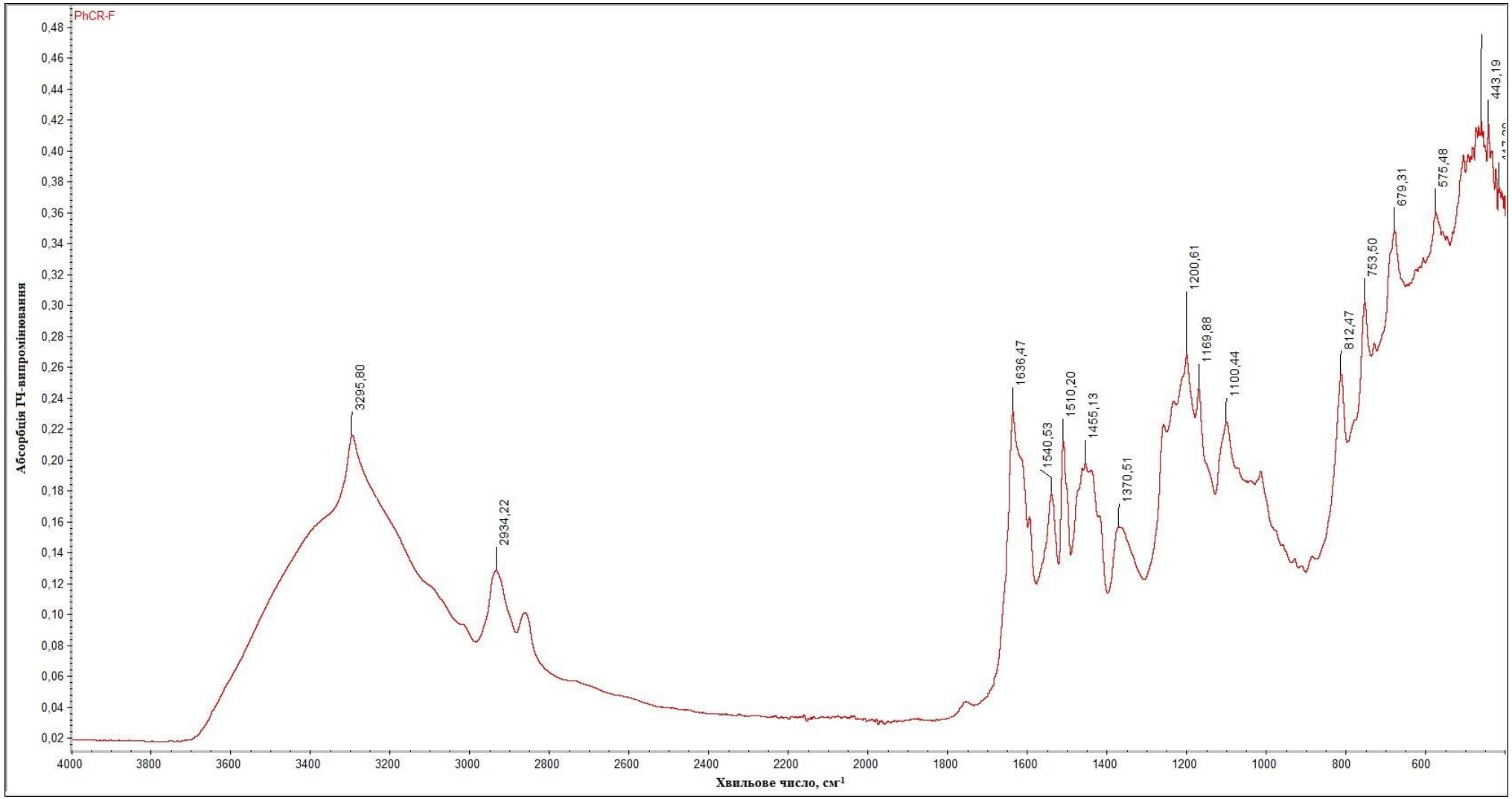


Рис. Б. 1. ІЧ-спектр смоли ФіКС-Ф

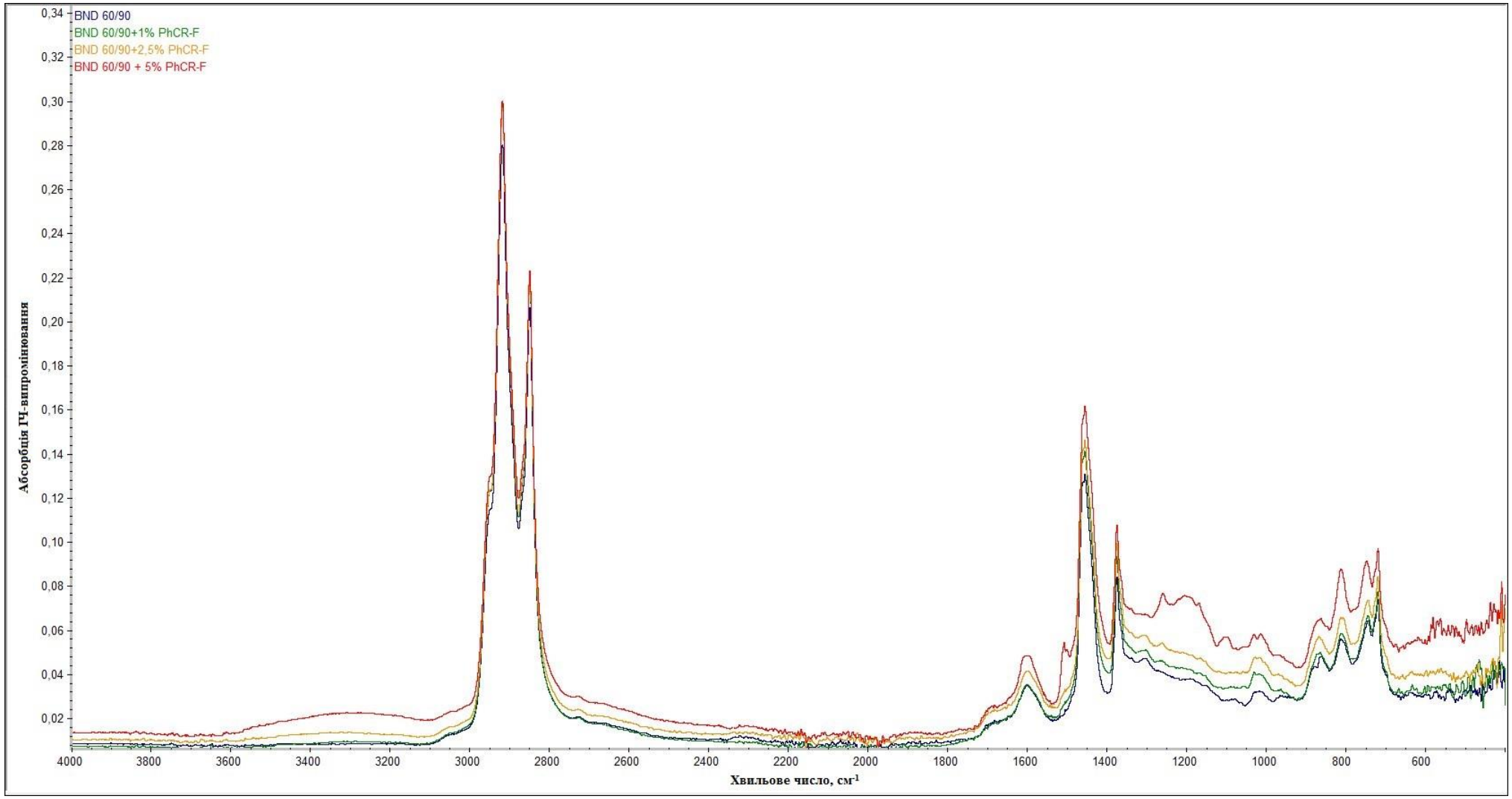


Рис. Б. 2. ІЧ-спектри вихідного бітуму марки БНД 60/90 та бітуму модифікованого різною кількістю смоли ФіКС-Ф

ДОДАТОК В

Акт впровадження в навчальний процес

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з науково-педагогічної роботи

Національного університету

«Львівська політехніка»

_____ доц. Давидчак О.Р.

«____»_____2020 р.

АКТ

про впровадження результатів дисертаційної роботи Демчука Ю.Я. «Бітуми модифіковані смолами, одержаними з фенольної фракції кам'яновугільної смоли»

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 та газу д.х.н., проф. Братичака М.М., доцент кафедри хімічної технології переробки нафти та газу к.т.н., доц. Гунька В.М., доцент кафедри технології хімічної переробки нафти та газу к.т.н., Червінський Т.І. склала акт про те, що результати дисертаційної роботи Демчука Юрія Ярославовича на тему «Бітуми модифіковані смолами, одержаними з фенольної фракції кам'яновугільної смоли», що подана на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія, а саме – можливість застосування побічного продукту коксохімічного виробництва (фенольної фракції) для одержання адгезійної добавки до дорожніх бітумів, використовуються і впроваджені в навчальний процес кафедри хімічної технології переробки нафти та газу для студентів спеціальності 161 – хімічні технології та інженерія (спеціалізація «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів») в теоретичних заняттях з дисциплін:

- **«Технологія додатків, реагентів і допоміжних продуктів»** відповідно до робочої програми: тема 13 «Бітумні емульсії і композиції». Загальний обсяг вищевказаної дисципліни – 90 год, у т.ч. лекційні заняття – 30.
- **«Сучасні технології переробки горючих копалин»** відповідно до робочої програми: тема 13 «Переробка летких продуктів процесів термодеструкції вугілля з одержанням сировини для хімічної промисловості: поточна схема переробки, первинне охолодження та розділення летких продуктів, вловлювання аміаку та піридинових основ, вловлювання кислих компонентів, вловлювання сирого бензолу, переробка сирого бензолу, переробка смоли коксування». Загальний обсяг вищевказаної дисципліни – 180 год, у т.ч. лекційні заняття – 45.

Використання результатів дисертаційної роботи Демчука Ю.Я. сприяє вдосконаленню підготовки фахівців.

Голова науково-методичної ради ІХХТ — *Атаманюк В.М.*

Члени комісії — *Братичак М.М.*

Гунька В.М.

Червінський Т.І.

ДОДАТОК Г

Акт випробування бітумної композиції

“Затверджую”

Директор ТОВ «Онур Конструкціон Інтернешнл»

Їлдиз Бірол

АКТ

випробування бітумної композиції, модифікованої феноло-крезоло-формальдегідною смолою

На нашому підприємстві згідно методик, які були надані авторським колективом науково-дослідної групи ДБ/Бітум при кафедрі хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету “Львівська політехніка” (проф. Пиш’єв С.В., доц. Гунька В.М., аспірант Демчук Ю.Я.), було одержано бітумну композицію, що складається з бітуму марки БНД 60/90, адгезійної добавки (феноло-крезоло-формальдегідної смоли- ФіКС-Ф). Склад і умови приготування подано в табл. 1; характеристики отриманої бітумної композиції – в табл. 2.

Таблиця 1

Склад і умови одержання бітумної композиції

Температура змішування, °С	Тривалість змішування, хв.	Кількість бітуму, % мас.	Кількість ФіКС-Ф, % мас.
190	60	99,0	1,0

Таблиця 2

Характеристики модифікованого бітуму

Назва показника	Вимоги згідно СОУ 45.2-00018112-067:2011 до бітуму марки БНДА 60/90	Фактичне значення досліджуваного зразка
1. Зчеплюваність БА з поверхнею щебеню, бал	не менше 5	5
2. Зчеплюваність БА з поверхнею скла, %	не менше 75	87
3. Зчеплюваність БА після прогріття згідно з ГОСТ 18180: 3.1 з поверхнею щебеню, бал 3.2 з поверхнею скла, %	 не менше 4,5 не менше 65	 5 95
Глибина проникнення голки (пенетрація) за температури 25 °С, м·10^{-4} (0,1 мм)	від 61 до 90	68

Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	від 47 до 53	48
Розтяжність (дуктильність), см, не менше, за температури 25 °С	55	58

Одержаний зразок модифікованого бітуму повністю відповідає вимогам СОУ 45.2-00018112-067:2011 до бітуму марки БНДА 60/90 і може бути використаний у дорожньому будівництві, так як і запропонована феноло-крезоло-формальдегідна смола в ролі адгезійної добавки до дорожніх бітумів.

Інженер лабораторії _____ Захарчук Галина