

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

ПРИСЯЖНИЙ Юрій Володимирович



УДК 665.775:[662.737+662.749.3]:66-96](043.5)

**ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЙ ОДЕРЖАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ
ДОДАТКІВ ДО ДОРОЖНІХ БІТУМІВ З НЕЦІЛЬОВИХ ПРОДУКТІВ
ПЕРЕРОБКИ ВУГІЛЛЯ**

05.17.07 Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів

РЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

ЛЬВІВ – 2025

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Національному університеті «Львівська політехніка».

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор,
ПИШ'ЄВ Сергій Вікторович, професор
кафедри хімічної технології переробки нафти
та газу Національного університету
«Львівська політехніка»

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
БОЙЧЕНКО Сергій Валерійович,
завідувач кафедри автоматизації
електротехнічних та мехатронних комплексів
Національного технічного університету
України «Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»

доктор технічних наук, професор
ГРИГОРОВ Андрій Борисович,
професор кафедри технології переробки
нафти, газу та твердого палива Національного
технічного університету «Харківський
політехнічний інститут»

доктор технічних наук, професор
ТЕРТИШНА Олена Вікторівна,
професор кафедри технологій палив,
полімерних та поліграфічних матеріалів ННІ
«Український державний хіміко-
технологічний університет» Українського
державного університету науки і технологій.

Захист відбудеться «26» вересня 2025 року о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07 у Національному університеті «Львівська політехніка» за адресою: 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, аудиторія 226.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету «Львівська політехніка» за адресою: 79013, м. Львів, вул. Професорська, 1.

Реферат розісланий «20» серпня 2025 року.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради

Д 35.052.07, д.т.н., доцент



Юрій МЕЛЬНИК

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. На сьогодні у світі і, особливо, в Україні, переважна більшість автомобільних доріг будується на основі асфальтобетонного покриття. В складі останнього є в'язуча речовина (бітум дорожній), яка виконує дві основні функції: перша – зв'язує частинки мінерального матеріалу (щебню) і утримує їх разом під час експлуатації; друга – ізолює ці частинки від контакту з водою. Основною проблемою, яка перешкоджає (інколи унеможлиблює) ефективному забезпеченню вищеприведеного, є те, що необхідні експлуатаційні характеристики дорожнього бітуму часто є кардинально різними за своєю суттю, протирічають одна одній. Тому дорожнього бітуму, отриманого існуючими методами, який би одночасно задовольняв всі експлуатаційні та технічні вимоги, встановлені нормативними документами для його використання в будівництві і/чи ремонті автомобільних доріг, імовірно, не існує. На даний час в дорожній галузі переважно використовують модифіковані в'язучі. Вони, порівняно зі «звичайними» бітумами, характеризуються покращеними адгезійними, еластичними, термопластичними й іншими експлуатаційними показниками. Найсуттєвішими недоліками додатків до дорожніх бітумів є обмеженість сировини для виробництва модифікаторів і їх висока вартість. У зв'язку з цим постійно ведуться наукові і науково-практичні роботи, метою яких є пошук доступних і відносно дешевих типів сировини для виробництва модифікаторів дорожніх бітумів, а також розроблення нових недорогих методів виробництва цих додатків. На даний час для розширення спектру модифікаторів дорожніх бітумів альтернативними, відносно дешевими і доступними джерелами сировини є: відпади життєдіяльності людей; некондиційні продукти різних галузей промисловості; низькоякісні корисні копалини. Така тенденція забезпечує не тільки отримання відносно дешевих додатків до бітумів, але сприяє сталому розвитку циркуляційної економіки, валоризації відходів та зменшенню вуглецевого сліду. Серед вищевказаного переліку альтернативної сировини для одержання бітумних модифікаторів особливої уваги заслуговують нецільові (побічні) рідкі продукти коксування вугілля і низькоякісне сірчисте й високосірчисте вугілля. У наукових і науково-практичних джерелах інформації дані щодо можливого їх використання для створення додатків до дорожніх бітумів або зовсім відсутні, або наведені в кількості, яка недостатня для їх вичерпної оцінки.

Таким чином дослідження, спрямовані на створення (розроблення) нових додатків до дорожніх бітумів на основі нецільових продуктів переробки вугілля, в тому числі низькоякісного, на даний час є особливо актуальними, оскільки в кінцевому результаті спрямовані на вирішення ряду важливих проблем, а саме: забезпеченню дорожньої галузі якісними в'язучими матеріалами (бітумами), сталому розвитку вугільної галузі та непаливному застосуванню горючих копалин чи продуктів їх переробки (зменшенню вуглецевого сліду).

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота відповідає науковому напрямку кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка», а саме: «Розроблення основ процесів переробки горючих копалин, мономерів, смол, в'язучих і поверхнево-активних речовин з вуглеводневої сировини». Окремі

частини досліджень виконано в межах держбюджетних науково-дослідних робіт «Розроблення основ технології одержання дорожніх бітумів та бітумних емульсій, модифікованих полімеризаційними та конденсаційними смолами» (№ держреєстрації 0115U000425), «Дорожні бітуми та бітумні емульсії, модифіковані полімерами та смолами, одержаними з побічних продуктів переробки вугілля» (№ держреєстрації 0117U004451), «Розробка «зелених» технологій використання низькометаморфізованих горючих копалин України» (№ держреєстрації 0124U000516), а також у межах науково-дослідної роботи із Державним агентством відновлення та розвитку інфраструктури України «Виконати моніторинг якості бітумів, що застосовуються в дорожньому господарстві України, та провести дослідження нових модифікуючих добавок для дорожніх бітумів та асфальтобетонів» (№ держреєстрації 0121U112854).

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є розроблення основ технологій одержання та застосування додатків до дорожніх бітумів з нецільових продуктів переробки вугілля, зокрема, з кумарон-інденвмісних фракцій летких продуктів коксування вугілля і смоли низькотемпературної газифікації високосірчистих твердих горючих копалин.

Для досягнення цієї мети необхідно вирішити наступні основні завдання:

- вибрати найбільш перспективні види сировини для отримання модифікуючих і пластифікуючого додатків до дорожніх бітумів;
- вивчити основні закономірності одержання (вибір умов, тип каталізатора, вплив чинників тощо) кумарон-інденових модифікаторів дорожніх бітумів з кумарон-інденвмісних фракцій, вилучених із нецільових рідких продуктів коксування вугілля;
- дослідити властивості отриманих модифікаторів з позиції їхнього впливу на характеристики дорожнього бітуму; отримати різнотипні за характером дії добавки до дорожніх бітумів;
- здійснити математичну обробку даних, отриманих під час вивчення процесів одержання кумарон-інденових модифікаторів та встановити оптимальні умови;
- в оптимальних умовах синтезувати кумарон-інденові добавки; промодифікувати ними бітуми; отримати зразки асфальтобетону з використанням модифікованого бітуму, проаналізувати їх характеристики;
- вивчити основні закономірності низькотемпературної газифікації низькоякісного високосірчистого вугілля як способу одержання пластифікуючого додатка до дорожніх бітумів; дослідити характеристики отриманого пластифікуючого додатка і встановити його вплив на експлуатаційні показники дорожнього бітуму, зокрема, в поєднанні з кумарон-інденовими модифікаторами;
- розробити технологічні аспекти процесів виробництва додатків і модифікування ними бітумів, зокрема, здійснено оцінку економічної доцільності пропонованих технологій;
- провести випробування процесів виробництва додатків і модифікування ними бітумів; створити нормативно-технічну документацію для їх дослідно-промислового впровадження.

Об'єкт дослідження – процеси виробництва додатків до дорожніх бітумів і модифікованих бітумів.

Предмет дослідження – технології одержання та застосування додатків до дорожніх бітумів.

Методи дослідження. Фракційний склад кумарон-інденової сировини визначали за стандартною методикою на апараті АРН-2, для її якісного та кількісного аналізу використовували проявну газо-адсорбційну хроматографію (хроматограф – «Хроматек-кристал 5000.2»). Інфрачервоні спектри зразків вихідного і модифікованого бітуму, а також кумарон-інденових модифікаторів реєстрували на інтерференційному Фур'є-спектрофотометрі «Thermo scientific Nicolet iS10». Диференційно-термічний аналіз досліджуваних речовин проводили на дериватографі Q – 1500 D системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey.

Синтез кумарон-інденового модифікатора та кумарон-інденового модифікатора з азотовмісною функційною групою здійснювали методом йонної (ко)олігомеризації. Синтез кумарон-інденового модифікатора з додатковими кисневмісними функційними групами здійснювали методом радикальної (ко)олігомеризації. Пластифікуючий додаток одержували низькотемпературною частковою газифікацією високосірчастого низькометаморфізованого вугілля паро-повітряною сумішшю (метод низькотемпературної газифікації чи оксидатійного знесірчення).

Визначення якісних характеристик зразків модифікуючих та пластифікуючих додатків, сировини для їх одержання, вихідних та модифікованих дорожніх бітумів, а також асфальтобетонів здійснювали згідно стандартних методик, наведених у відповідних нормативних документах. Для моделювання впливу на бітуми умов експлуатації дорожніх покриттів у зимовий період використовували розроблену методику визначення низькотемпературних властивостей дорожніх бітумів.

Наукова новизна отриманих результатів. Внаслідок системних і комплексних досліджень процесів одержання та застосування додатків до дорожніх бітумів з нецільових продуктів переробки вугілля вперше одержано такі наукові результати:

- встановлено, що кумарон-інденові (ко)олігомери є ефективними додатками до дорожніх нафтових бітумів, які, змінюючи склад, структуру і властивості бітуму, позитивно впливають на його експлуатаційні характеристики, зокрема, на температуру розм'якшення, зчеплюваність з поверхнею скла і зчеплюваність з поверхнею щебеню.

- доведено, що характер впливу кумарон-інденових додатків на експлуатаційні характеристики дорожніх бітумів залежить від температури розм'якшення додатків і типу та кількості в їх структурі функційних груп. Для підвищення температури переходу бітумів з твердо-пластичного в пластично-рідкий стан необхідно використовувати кумарон-інденові добавки з максимальним значенням показника температури розм'якшення (понад 130 °C); для покращення адгезійних характеристик бітумів в структуру кумарон-інденових модифікаторів необхідно вводити додаткові кисне- чи азотовмісні функційні групи;

- вивчено основні закономірності одержання кумарон-інденових додатків до дорожніх бітумів з нецільових рідких продуктів коксування вугілля. Синтез необхідно проводити із використанням кумарон-інденвмісних фракцій з відносно вузькими температурними межами википання (наближено 140-190 °С) за присутності, як каталізатора, $TiCl_4$. Вихід і характеристики кумарон-інденових додатків можна змінювати глибиною відділення непрореагованої сировини від продуктів синтезу;
- встановлено, що кумарон-інденовий додаток у комплексі з пластифікатором, окрім зміни експлуатаційних характеристик, забезпечує зміну структурно-групового складу дорожнього бітуму. Після модифікування бітум переходить зі структури гель у структуру золь-гель, яка є оптимальною для дорожніх нафтових бітумів. При цьому дорожній бітум, модифікований кумарон-інденовим додатком у присутності пластифікатора, характеризується більшою теплостійкістю порівняно з немодифікованим бітумом;
- доведено, що серед отриманих кумарон-інденових додатків найбільш ефективним для покращення адгезійних властивостей дорожнього бітуму є кумарон-інден-карбазольний додаток (з азотовмісною групою, отриманий з використанням карбазолу);
- вивчено кінетичні закономірності процесів одержання кумарон-інденового і кумарон-інден-карбазольного модифікаторів. Встановлено, що за вибраних умов синтезу значення ефективної енергії активації ($E_{\text{ef.}}$) для кумарон-інденового модифікатора становить 24700 Дж/моль, а для кумарон-інден-карбазольного модифікатора $E_{\text{ef.}} = 21200$ Дж/моль. Ці значення цілком корелюються з енергією активацій катіонної (ко)лігомеризації, яка, як правило, не перевищує 85000 Дж/моль;
- вивчено основні закономірності низькотемпературної газифікації низькоякісного високосірчастого бурого вугілля як способу одержання пластифікуючого додатка до дорожніх бітумів і доведено, що за кратності витрати оксиданту – 2,4 м³/(год·кг), вмісту водяної пари в оксиданті – 70 % об., температурі – 425 °С і тривалості – 15 хв можна отримати продукт (смолу розкладу органічної частини вугілля), який є ефективним пластифікатором дорожніх бітумів.

Практичне значення отриманих результатів. Розроблено основи технологій одержання та застосування додатків до дорожніх бітумів з нецільових продуктів переробки вугілля. На основі проведених досліджень і створених математичних залежностей знайдено оптимальні значення основних технологічних параметрів процесів виробництва кумарон-інденових модифікаторів термопластичного і адгезійного характерів.

Встановлено, що найбільш дієвим адгезійним додатком є кумарон-інден-карбазольний. Його використання забезпечило таке покращення адгезійних показників досліджуваного дорожнього бітуму: 117,9 % для показника адгезії до скла і 100,0 % для показника адгезії до щебеню.

Розроблено математичні залежності функцій відклику від чинників керування процесами одержання кумарон-інденового і кумарон-інден

карбазольного модифікаторів, на основі яких встановлено оптимальні умови цих процесів. Для кумарон-інденового модифікатора: кількість каталізатора (TiCl_4) в реакційному середовищі – 3,3 % мас. на сировину; температура – 37 °С; тривалість – 40 хв. Для кумарон-інден карбазольного модифікатора: вміст карбазолу в сировині – 19,50 % мас. на смолоутворюючі компоненти сировини; кількість каталізатора (TiCl_4) в реакційному середовищі – 8,0 % мас. на смолоутворюючі компоненти сировини; температура – 115 °С; тривалість – 46 хв.

У встановлених близьких до оптимальних умовах процесу низькотемпературної газифікації низькоякісного високосірчастого бурого вугілля можна отримати пластифікуючий додаток, який за своїми характеристиками та впливом на експлуатаційні показники дорожнього бітуму не поступається промисловим пластифікаторам дорожніх в'язучих, а за вартістю є суттєво дешевшим за них.

У встановлених оптимальних умовах процесів одержання додатків можна з кумарон-інденвмісних фракцій, вилучених із нецільових рідких продуктів коксування вугілля, а також з рідких продуктів процесу низькотемпературної газифікації бурого вугілля, отримати:

- кумарон-інденовий додаток і пластифікатор, вплив яких на характеристики дорожнього бітуму, зокрема, на показник температури розм'якшення дозволяє виконати вимоги ДСТУ Б В.2.7-135:2007;
- кумарон-інденовий додаток з азотовмісною функційною групою, вплив якого на характеристики дорожнього бітуму, зокрема, на показники зчеплюваності бітуму з поверхнею щебеню і скла дозволяє виконати вимоги СОУ 45.2-00018112-067:2011.

Використання нецільових продуктів переробки вугілля як доступної і відносно дешевої сировини для створення додатків до дорожніх бітумів відповідає основним засадам циркуляційної економіки і концепції сталого розвитку, зокрема, ефективному використанню наявних ресурсів з метою задоволення потреб дорожньої галузі якісними матеріалами, отриманими в нафто- й вуглепереробній галузях.

Практична реалізація запропонованих технологій полягає у виготовленні дослідних партій кумарон-інденового і кумарон-інден-карбазольного модифікаторів дорожніх бітумів, а також пластифікуючого додатка до дорожніх бітумів у ДП «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)» (м. Харків) та їх випробуванні у ПП «ЛАБОРАТОРІЯ ЗАХІДДОРСЕРВІС» (Львівська обл., с. Горішній).

Проведені випробування перелічених продуктів підтвердили можливість отримання з їх використанням модифікованого бітуму, який за своїми характеристиками, зокрема, за показником температури розм'якшення відповідає марці БМПА 70/100-55 згідно з ДСТУ 9116:2021 і модифікованого бітуму, який за своїми характеристиками, зокрема, за показниками зчеплюваності з поверхнею мінеральних матеріалів відповідає марці БНД-А 70/100 згідно з СОУ 45.2-00018112-067:2011.

Розроблено технічні умови на продукти, а саме: ТУ У 20.1-02071010-187:2024 «Кумарон-інденовий термопластичний модифікатор дорожніх бітумів на основі хімічних продуктів коксування вугілля. Дослідна партія. Технічні умови»; ТУ У 20.1-02071010-186:2024 «Кумарон-інден-карбазольна адгезійна добавка до дорожніх бітумів на основі хімічних продуктів коксування вугілля. Дослідна партія. Технічні умови»; ТУ У 19.1-02071010-185:2024 «Пластифікуючий додаток до дорожніх бітумів на основі високосірчистого вугілля. Дослідна партія. Технічні умови».

Результати дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка» і кафедри «Технології переробки нафти, газу та твердого палива» Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

Особистий внесок здобувача Особистий внесок здобувача полягає в загальній постановці проблеми та обґрунтуванні мети, визначенні об'єктів і завдань досліджень; створенні й опрацюванні методик експериментів та аналізів; плануванні, частковому виконанні та узагальненні результатів експериментальних досліджень; проведенні аналізів одержаних результатів; визначенні та обґрунтуванні напрямків практичної реалізації результатів досліджень; формулюванні основних висновків. Внесок автора у вирішення завдань, що виносяться на захист, є основним.

Дослідження проводились у співавторстві з науковцями, що зазначені в публікаціях, які стосуються дисертації, а їх результати на різних етапах виконання роботи обговорювалися з науковим консультантом – д.т.н., проф. С.В. Пиш'євим.

Апробація результатів роботи. Головні положення дисертаційної роботи доповідалися та опубліковані в матеріалах міжнародних і вітчизняних конференцій, основними з яких є: дев'ята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця, Україна, 2016 р.); VI міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми хімотології» (Волосянка, Україна, 2017 р.); 6th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials (Batumi, Georgia, 2019); II міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів» (Львів, Україна, 2019 р.); X міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості» (Львів, Україна, 2020 р.); IV міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології переробки паливних копалин» (Харків, Україна, 2021 р.); 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP) (Odesa, Ukraine, 2021); XI міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості» (Львів, Україна, 2022 р.); V міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології переробки паливних копалин» (Харків, Україна, 2022 р.).

Публікації. Основний зміст дисертаційної роботи висвітлено у 39 наукових працях, в т.ч.: 1 розділ монографії; 6 статей у наукових фахових виданнях України, які включено до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science; 8

статей у наукових періодичних виданнях інших держав, які включено до міжнародних наукометричних баз даних Scopus та Web of Science; 8 статей у наукових фахових виданнях України; 5 патентів на корисну модель, 11 тез доповідей та матеріалів конференцій.

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається із анотації, вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних джерел літератури (226 найменувань) та 9 додатків. Загальний обсяг дисертації – 452 сторінки. Основний текст дисертації містить 128 таблиць та 103 рисунків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність проблеми, сформульовано мету роботи та напрямки досліджень, висвітлено її наукову новизну і практичну цінність. Наведено відомості щодо апробації роботи та публікацій, а також відзначено особистий внесок автора.

У першому розділі проведено ґрунтовний аналіз наукових і науково-практичних джерел інформації щодо ролі нафтового бітуму у дорожньому будівництві, методів його виробництва, властивостей, маркування, проблем якості, їх практичних та перспективних шляхів вирішення. Показано, що немодифікованого дорожнього бітуму, отриманого існуючими методами, який би одночасно задовольняв всі вимоги, встановлені нормативними документами для його використання в будівництві і/чи ремонті автомобільних доріг, імовірно, не існує. На даний час в дорожній галузі переважно використовують модифіковані в'язучі. Вони, порівняно зі «звичайними» бітумами, володіють покращеними адгезійними, еластичними, термопластичними й іншими характеристиками. Основними методами поєднання бітуму з модифікаторами є фізичне або хімічне модифікування. Весь спектр промислово використовуваних додатків здебільшого поділяють на такі основні групи за напрямом дії: термопласти, еластопласти, термоеластопласти, адгезиви. Найбільш суттєвими недоліками модифікаторів дорожніх бітумів є висока вартість і обмеженість сировини для їх виробництва. У зв'язку з цим постійно ведуться наукові і науково-практичні роботи, метою яких є пошук доступних і відносно дешевих видів сировини для виробництва модифікуючих додатків до дорожніх бітумів. На даний час для розширення спектру модифікаторів дорожніх бітумів альтернативними, відносно дешевими і доступними джерелами сировини є: відпади життєдіяльності людей; некондиційні продукти різних галузей промисловості; низькоякісні корисні копалини. Серед цього переліку особливої уваги заслуговують нецільові (побічні) рідкі продукти переробки вугілля. У наукових і науково-практичних джерелах інформації дані щодо можливого використання цих типів сировини для створення додатків до дорожніх бітумів або зовсім відсутні, або наведені в кількості, яка недостатня для їх вичерпної оцінки. Таким чином, як підсумок проведеного аналізу наукових і науково-практичних джерел інформації було вибрано два типи доступної і відносно дешевої сировини для розширення спектру дієвих додатків до дорожніх бітумів, зокрема – це кумарон-інденвмісні фракції летких продуктів коксування вугілля і

смола низькотемпературної газифікації високосірчистих твердих копалин. Також сформовано мету та завдання дисертаційної роботи.

У другому розділі подано характеристики використовуваних в дослідженнях речовин і матеріалів, зокрема, кумарон-інденових фракцій, дорожніх бітумів, вугілля, пластифікаторів тощо. Описано методики синтезу модифікуючих додатків до дорожнього бітуму, низькотемпературної газифікації вугілля (одержання пластифікуючого додатка), а також модифікування в'язучих. Наведено методи аналізу вихідних речовин і продуктів та методики розрахунків, що використовувались для опрацювання й опису результатів досліджень.

У третьому розділі вивчено і описано одержання кумарон-інденового модифікатора (KIM) і характер його впливу на характеристики дорожнього бітуму.

Якісно-експлуатаційною характеристикою, яка в найбільш повній мірі дозволяє зробити певні припущення і висновки щодо структури (ко)олімерних продуктів є їх твердість. Її мірою оцінки як для кумарон-інденових смол, так і для дорожніх бітумів є температура розм'якшення. За кімнатної температури ці смоли є твердими, крихкими речовинами і тільки при достатньо високому збільшенні температури (понад 90-100 °C) здатні переходити в пластичний стан. Тому, кумарон-інденовий модифікатор з найбільшою імовірністю відноситься до термопластичних (ко)олімерних продуктів. З огляду на це вивчення процесу синтезу KIM здійснювали в напрямку одержання модифікатора з максимальним значенням показника температури розм'якшення, що, своєю чергою, імовірно, забезпечить підвищення температури розм'якшення дорожнього бітуму.

Першим етапом в цій частині роботи було встановлення і обґрунтування незмінних умов одержання KIM. Зокрема, було вивчено вплив фракційного складу сировини (табл. 1) і типу каталізатора (табл. 2) на вихід і температуру розм'якшення кумарон-інденового модифікатора.

Таблиця 1 – Вплив фракційного складу сировини на вихід і температуру розм'якшення KIM

Показник	Значення
KIM1 (отриманий з широкої кумарон-інденової фр. 125-210 °C (ШКІФ1))	
Вихід смоли, % мас. на сировину ¹	33,5
Вихід смоли, % мас. на ШКІФ1 ²	33,5
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C	62
KIM2 (отриманий з вузької кумарон-інденової фр. 140-190 °C (ВКІФ1))	
Вихід смоли, % мас. на сировину ¹	38,0
Вихід смоли, % мас. на ВКІФ1 ²	28,6
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C	86
KIM3 (отриманий з вузької кумарон-інденової фр. 170-210 °C (ВКІФ2))	
Вихід смоли, % мас. на сировину ¹	52,7
Вихід смоли, % мас. на ВКІФ1 ²	10,5
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C	101
KIM4³	
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C	91

¹Вихід смоли визначався на попередньо оброблену сировину (осушення і видалення піридинових основ за допомогою 72 %-ої сульфатної кислоти).

²Вихід смоли визначався на широку чи вузьку кумарон-інденову фракцію.

³KIM4 – промислова кумарон-інденова смола виробництва фірми «Shanghai ZZ New Material Tech. Co., Ltd» (Китай).

Встановлено, що з позиції співвідношення кількості отриманого модифікатора до його характеристик (температури розм'якшення) синтез необхідно проводити із використанням сировини з відносно вузьким температурними межами википання (наближено – 140-190 °С) (ВКІФ1, табл.1). Вміст смолоутворюючих компонентів (стирену, кумарону й індену) у ВКІФ1 становить 41,93 % мас на сировину, серед яких переважає інден (52,82 % мас.)

Оптимальним каталізатором для одержання КІМ є TiCl_4 (табл. 2).

Таблиця 2 – Вплив типу каталізатора на вихід і температуру розм'якшення КІМ

Показник	Значення
KIM5 (Cat. – H_2SO_4)	
Вихід смоли, % мас. на сировину ¹	18,2
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46
KIM6 (Cat. – AlCl_3)	
Вихід смоли, % мас. на сировину ¹	31,5
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	97
KIM7 (Cat. – комплекс $\text{AlCl}_3/\text{EA/KC}$)	
Вихід смоли, % мас. на сировину ¹	30,3
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	120
KIM8 (Cat. – TiCl_4)	
Вихід смоли, % мас. на сировину ¹	29,2
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	130

¹Вихід смоли визначався на попередньо оброблену сировину (осушення і видалення піридинових основ за допомогою 72 %-ої сульфатної кислоти).

На рис. 1 показана можливість отримання товарного модифікованого бітуму (марка БМП 60/90-52 згідно ДСТУ Б В.2.7-135:2007) використовуючи КІМ, синтезований за участі TiCl_4 і ВКІФ1.

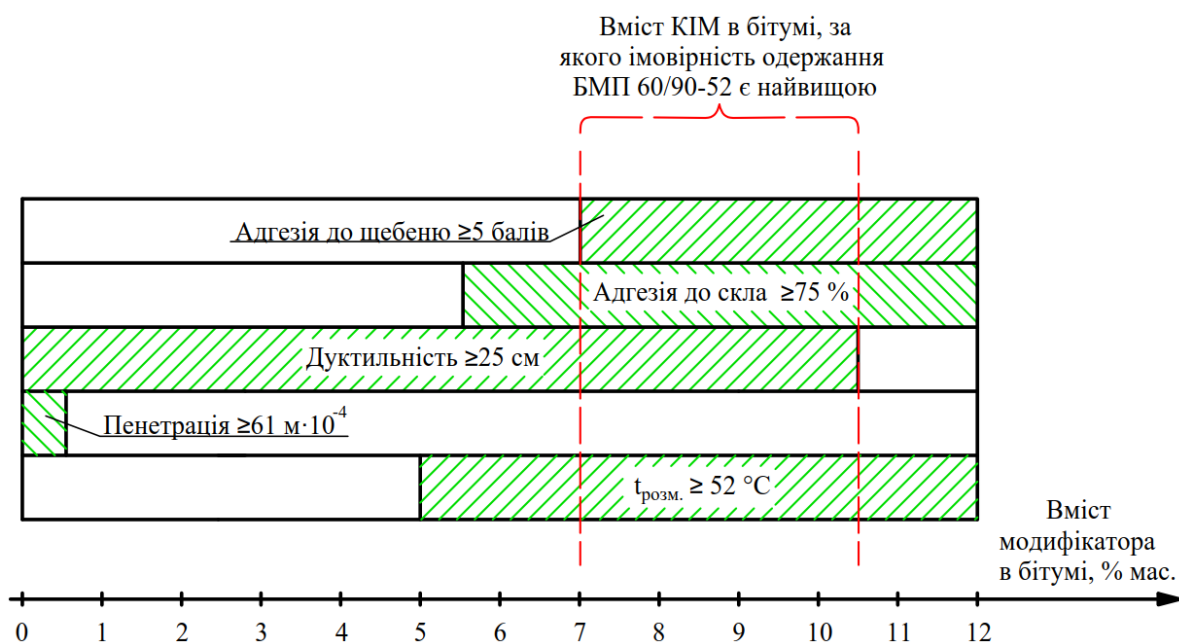


Рисунок 1 – Можливість отримання товарного модифікованого бітуму використовуючи КІМ, синтезований за участі TiCl_4 і ВКІФ1

(температура синтезу – 80 °С, тривалість – 40 хв., витрата каталізатора – 3,0 % мас. на сировину; заштриховані області вказують на досягнення необхідного значення показника згідно вимог нормативного документа)

Далі, використовуючи, як сировину, ВКІФ1 і, як каталізатор, TiCl_4 , було вивчено вплив основних чинників на процес одержання КІМ: кількості каталізатора в реакційному середовищі; температури; тривалості. На рис. 2 наведено результати вивчення їх впливу на вихід і температуру розм'якшення КІМ.

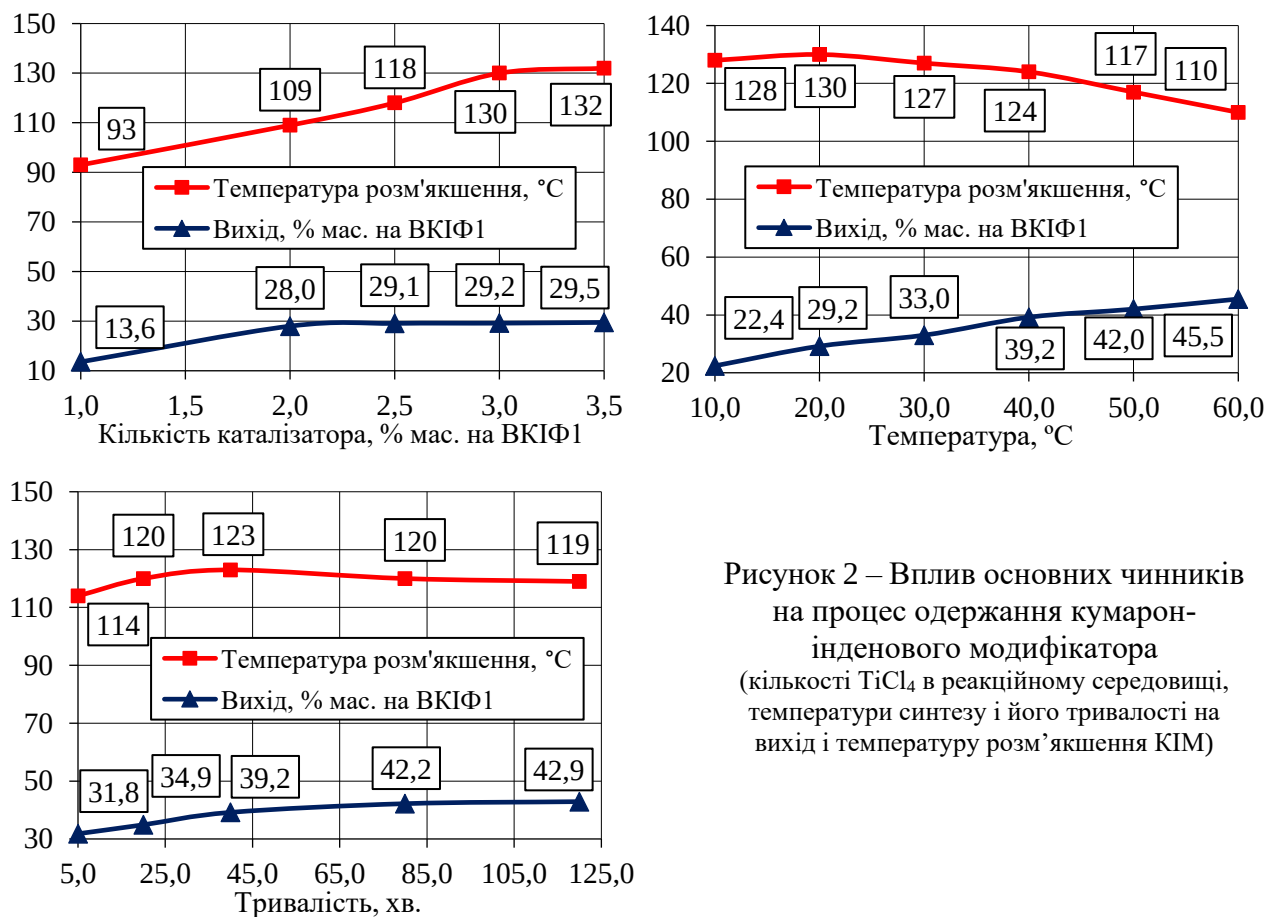


Рисунок 2 – Вплив основних чинників на процес одержання кумарон-інденового модифікатора (кількості TiCl_4 в реакційному середовищі, температури синтезу і його тривалості на вихід і температуру розм'якшення КІМ)

Встановлено, що для забезпечення максимального виходу продукту з належними характеристиками (позитивний вплив на якість бітуму) їх значення повинні бути наступними: кількість каталізатора в реакційному середовищі – 3,0-3,5 % мас. на сировину; температура – 20-40 °C; тривалість – 35-45 хв. На рис. 3 показана можливість отримання товарного модифікованого бітуму (марка БМП 60/90-52 згідно ДСТУ Б В.2.7-135:2007) використовуючи КІМ, синтезований у вищевказаних умовах.

В результаті математичної обробки отриманих експериментальних даних, було розроблено залежності функцій відклику від чинників керування процесом одержання кумарон-інденового модифікатора (рівн. 1, 2). На їх основі встановлено оптимальні умови цього процесу, а саме: кількість каталізатора в реакційному середовищі – 3,3 % мас. на сировину; температура процесу – 37 °C; тривалість процесу – 40 хв.

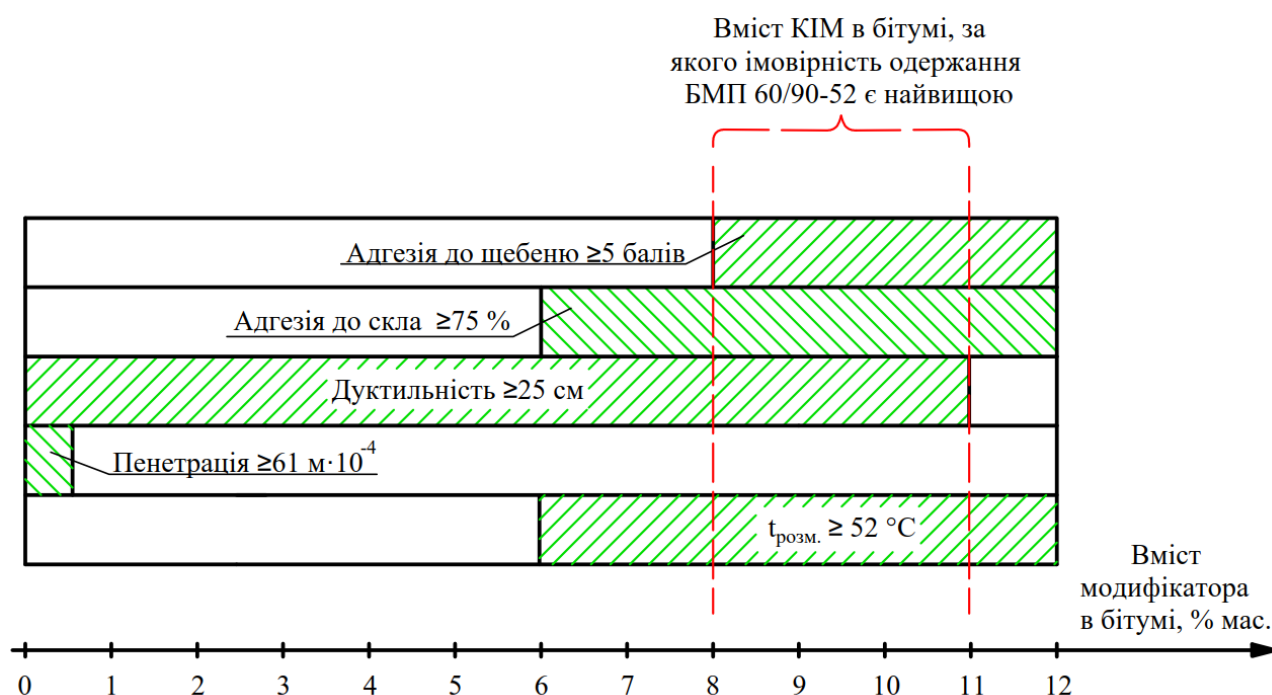


Рисунок 3 – Можливість отримання товарного модифікованого бітуму використовуючи КІМ, синтезований у наступних умовах: температура – 40 °С, тривалість – 40 хв., витрата каталізатора – 3,0 % мас. на сировину (заштриховані області вказують на досягнення необхідного значення показника згідно вимог нормативного документа)

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

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

Y_1 – температура розм'якшення КІМ, °С; Y_2 – вихід КІМ, % мас. на сировину; X_1 – кількість каталізатора в реакційному середовищі, % мас. на сировину; X_2 – температура процесу, °С; X_3 – тривалість процесу, хв.

В результаті вивчення кінетичних закономірностей одержання кумарон-інденового модифікатора, у температурному інтервалі 20–60 °С для реакцій (ко)олігомеризації смолутворюючих компонентів вузької кумарон-інденової фракції, використовуючи рівняння Арреніуса, було виведено залежність виходу КІМ від температури та тривалості процесу (рівн. 3).

$$Y_2^{20-60} = 100 - \frac{100}{1,44 + 1,15 \cdot (\tau - 300) \cdot e^{\frac{-2974}{T}}} \quad (3)$$

τ – тривалість процесу, сек.; T – температура процесу, °С

Для підтвердження правильності даних, отриманих експериментальним чином в знайдених оптимальних умовах процесу було синтезовано зразок кумарон-інденового модифікатора. Його вихід і температура розм'якшення були

визначені в лабораторних умовах, а також розраховані за допомогою встановлених залежностей (рівн. 1-3). У табл. 3 наведено порівняння розрахункових і експериментальних значень.

Таблиця 3 – Прогнозовані і експериментальні значення характеристик КІМ

Показник	Значення		
	Експериментальне	Прогнозоване згідно рівнянь 1, 2	Прогнозоване згідно рівняння 3
Вихід КІМ, % мас.	33,3	33,6	37,4
Температура розм'якшення, °С	135	130	–

Як видно з табл. 3 різниця в значеннях кількісно-якісних характеристик КІМ, отриманих в лабораторії і розрахованих за рівняннями 1-3 знаходиться в межах допустимої похибки.

Далі, використовуючи зразок КІМ, отриманий у вищевказаних оптимальних умовах було детально вивчено вплив даного додатку на експлуатаційні характеристики дорожнього бітуму. Оскільки КІМ, як було сказано вище, з найбільшою імовірністю відноситься до термопластичних (ко)олігомерних продуктів, то при модифікуванні його витрата була встановлена, виходячи з витрати промислових модифікаторів такого роду – 2,0-8,0 % мас. Умови модифікування були вибрані, виходячи з промислового досвіду модифікування дорожнього бітуму полімерними термопластичними продуктами: температура – 180 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса (інтенсивність змішування) - 111750. Отримані результати модифікування подані в табл. 4.

Таблиця 4 – Модифікування дорожнього бітуму БНД 60/90 кумарон-інденовим модифікатором

№ з/п	Показник	Вимоги ¹ до БМП 60/90-52	Значення для вихідного бітуму	Значення для модифікованого бітуму при вмісті КІМ в ньому				
				1,0 % мас.	3,0 % мас.	5,0 % мас.	7,0 % мас.	10,0 % мас.
1	Однорідність	У розплаві не повинно бути згустків та частинок нерозчиненого полімеру	Однорідний (+)	+	+	+	+	+
2	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	≥52	47	47	48	49	54	58
3	Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	61-90	62	52	48	41	38	26
4	Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	≥25	75	75	71	68	36	21
5	Зчеплюваність з поверхнею скла, %	≥75	46	50	55	67	94	100
6	Зчеплюваність з поверхнею щебеню, бал	5,0	3,0	3,0	3,0	3,5	5,0	5,0

¹Згідно ДСТУ Б В.2.7-135:2007.

Як видно, зі збільшенням вмісту КІМ у бітумі значно зростає його температура розм'якшення (з 47 до 58 °С) і зчеплюваність з поверхнею мінерального матеріалу (адгезія). При цьому суттєво погіршується пластичність бітумів (зменшується penetрація і розтяжність).

З огляду на необхідність отримати товарний модифікований бітум марки БМП 60/90-52, оптимальним можна вважати вміст КІМ у в'язучому на рівні 7 % мас. Саме така кількість модифікатора забезпечує необхідну температуру розм'якшення і адгезію. Збільшення дозування модифікатора (понад 7,0 % мас.) не призводить до суттєвого покращення властивостей бітуму і сприятиме лише збільшенню вартості БМП.

Справедливо зазначити, що оскільки КІМ доволі позитивно впливає на адгезійні властивості бітуму, то можливо його варто розглядати як адгезійний модифікатор. Проте тут слід звернути увагу на два негативні аспекти:

- перший – промислові адгезійні добавки негативно не впливають або впливають незначно на інші якісні показники бітуму, зокрема, дуктильність і penetрацію.
- другий – надто велика кількість КІМ в бітумі, яка забезпечує необхідне значення показника зчеплюваності (7,0 і більше % мас). Така витрата модифікатора значно вища за витрату промислових адгезійних додатків (залежно від типу – 0,1-2,0 % мас.). Для порівняння, витрата промислових термопластичних модифікаторів значно вища (залежно від типу – 2,0-8,0 % мас.) і є співрозмірною з витратою досліджуваного КІМ.

Оскільки отримані модифіковані бітуми не відповідають вимогам ДСТУ Б В.2.7-135:2007 до марки БМП 60/90-52 щодо penetрації, то далі вивчали можливість одночасного застосування КІМ (у встановленій кількості – 7 % мас.) і пластифікуючих речовин.

Для вибору ефективного пластифікатора використовували ряд речовин з високим вмістом олив ароматично-нафтової основи, а саме: нафтові гудрони і екстракти селективного очищення, а також трансмісійну оливу. Результати вивчення впливу типу пластифікаторів на характеристики одержаних бітумів, модифікованих полімерами (БМП) наведені в табл. 5.

Порівняння даних табл. 4 та 5 дає змогу стверджувати, що додавання до бітуму, окрім КІМ, пластифікатора призводить до:

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

Проте при цьому досягаються значення penetрації БМП, які, за виключенням застосування гудрону орховицької нафти, відповідають або наближаються до вимог нормативного документу (ДСТУ Б В.2.7-135:2007) до марки БМП 60/90-52.

Враховуючи, що основною функцією пластифікатора в складі модифікованого бітуму є збільшення його penetрації, то як оптимальний тип пластифікатора прийняли гудрон західноукраїнських нафт (ГЗН) (отриманий бітум відповідає вимогами марки БМП 60/90-52).

Таблиця 5 – Вплив типу пластифікатора на властивості модифікованого бітуму

№ з/п	Тип пластифікатора	Склад модифікованого ¹ бітуму, % мас. на суміш			Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	Адгезія до скла, %	Адгезія до щебеню, бал
		бітум	КІМ	пластифікатор					
1 ²	—	100,00	—	—	47	62	75	46	3,0
2 ²	—	93,00	7,0	—	54	38	36	94	5,0
3	Гудрон західноукраїнських нафт	85,0	7,0	8,0	52	62	28	93	5,0
4	Гудрон орховицької нафти	85,0	7,0	8,0	52	40	21	78	4,0
5	Дистиляційний екстракт селективного очищення	85,0	7,0	8,0	47	63	51	48	3,0
6	Залишковий екстракт селективного очищення	85,0	7,0	8,0	49	55	55	84	4,0
7	Олива трансмісійна SAE 140	85,0	7,0	8,0	46	65	41	51	3,0

¹Умови модифікування: температура – 180 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 111750.²Дані табл. 4.

Для вихідного бітуму і бітуму, модифікованого КІМ за участі, як пластифікатора, ГЗН здійснювали структурно-груповий і диференційно-термічний аналіз. Для порівняння використовували зразок модифікованого бітуму, отриманого з використанням промислового модифікатора Kraton D 1152. Отримані дані наведені в табл. 6 і на рис. 4, 5.

Як видно з табл. 6 модифікування бітуму кумарон-інденовою смолою в присутності пластифікатора, окрім зміни експлуатаційних характеристик, призводить до зміни структури в'язучого (зразок БМП2). Після модифікування бітум наближено переходить зі структури гель у структуру золь-гель, яка вважається оптимальною і бажаною для дорожніх нафтових бітумів.

Таблиця 6 – Структурно-груповий аналіз вихідного і модифікованих бітумів

Компонент/структура	Значення для			
	Структури «золь-гель»	Вихідного бітуму	БМП1 ¹	БМП2 ²
Карбени, карбоїди і механічні домішки, % мас.	—	0,6	0,5	0,4
Асфальтени, % мас.	21-23	25,3	23,4	22,0
Смоли, % мас.	30-34	24,2	33,1	35,8
Оливи, % мас.	45-49	49,9	43,0	41,8
$\frac{A}{A+C}$	0,39-0,49	0,51	0,37	0,41
$\frac{A}{O+C}$	0,25-0,30	0,34	0,28	0,30
Структура	—	Гель	Золь-гель	Золь-гель

¹Склад БМП1: Kraton D 1152 – 2,0 % мас., ЗЕСО – 7,0 % мас., бітум – 91,0 % мас.

²Склад БМП2: КІМ – 7,0 % мас., ГЗН – 8,0 % мас., бітум – 85,0 % мас.

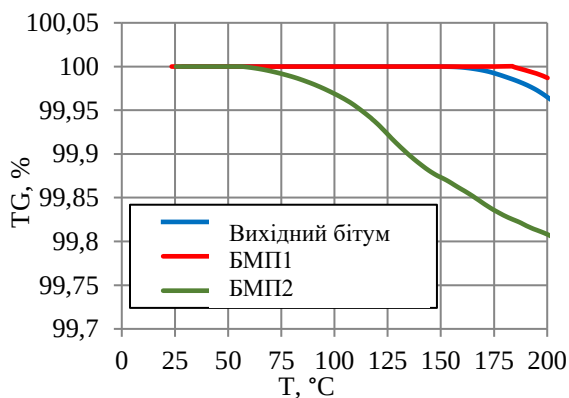


Рисунок 4 – Залежність втрати маси бітуму від температури

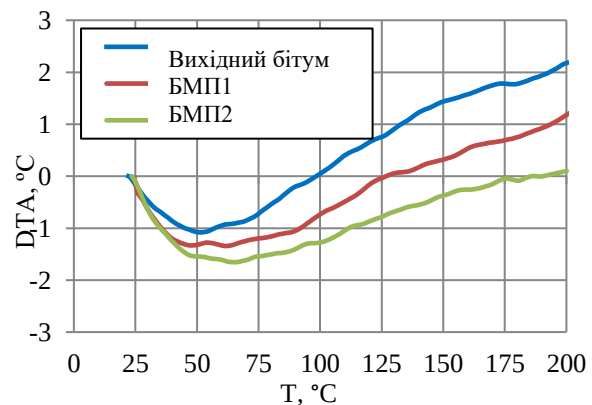


Рисунок 5 – Диференційно-термічний аналіз бітуму в потоці повітря

З рис. 4 видно, що вихідний бітум і бітум, модифікований Kraton D 1152 (зразок БМП1) при нагріванні до температури 200 °C практично не втрачають масу. Для БМП2 (бітум, модифікований КІМ) втрата маси дещо суттєвіша, проте прийнятна за температур цільового застосування в'язучого, зокрема, при приготуванні щебенево-мастикових асфальтобетонних сумішей (ЩМАС) – 150-170 °C. Втрата маси БМП2 за таких температур – 0,12-0,15 % мас. (рис. 4).

Диференційно-термічний аналіз вихідного і модифікованих бітумів (рис. 5) показав, що в проміжку 20-100 °С найбільший за модулем ендотермічний ефект проявляє зразок БМП2. Це є свідченням його більшої теплостійкості порівняно зі зразком БМП1 та зразком вихідного бітуму.

У четвертому розділі вивчено і описано одержання кумарон-інденових модифікаторів з додатковими кисневмісними функційними групами (карбоксильними (КІМ-К), епоксидними (КІМ-Е), метакрилатними фрагментами (КІМ-М)) з вузької кумарон-інденової фракції 130-190 °С (ВКІФ4) з використанням різнотипних ініціаторів (2,2'-азобіс(2-метилпропіонітрил) (ДАК); пероксидний олігомер (ПО) – похідна епоксидної смоли ЕД-24).

Для переведення кумарон-інденового модифікатора із області «термопластичних додатків» в область «адгезійних додатків» необхідно було змінити його якісні характеристик з метою зменшення витрати в процесі модифікування при незмінно позитивному впливі на показник адгезії. Сам по собі процес адгезії (тобто прилипання бітуму до щебеню) є доволі складний. Він пояснюється кількома теоріями, в основі яких лежать різні механізми. Увага була зупинена на теорії хімічних зв'язків, яка базується на хімічному зчепленні бітуму зі щебенем. Хоча бітум в основному складається з неполярних і низькореакційних вуглеводнів по відношенню до заповнювача, він також містить полярні сполуки в склад яких входять гетероатоми (O, S, N). Вони якраз і можуть утворювати хімічні зв'язки з молекулами мінерального матеріалу. Ця теорія пояснює отримані в попередньому розділі результати, зокрема, те, що кумарон-інденовий модифікатор покращує адгезію бітуму, оскільки містить у своєму складі гетероатоми, наприклад, кисень. Тому було вирішено наситити структуру модифікатора додатковими функційними групами.

Спочатку в структуру КІМ вводили додаткові кисневмісні функційні групи (розділ 4), далі – азотовмісну функційну групу (розділ 5).

В результаті вивчення впливу основних чинників на процес одержання кумарон-інденових модифікаторів з додатковими кисневмісними функційними групами (кількості ініціатора в реакційній суміші; температури процесу; тривалості процесу) було встановлено близькі до оптимальних умови одержання вищевказаних продуктів:

- для кумарон-інденового модифікатора з карбоксильними групами: кількість ініціатора в реакційній суміші – 0,46 % мас. на сировину; тривалість – 360 хв; температура – 80 °С.
- для кумарон-інденового модифікатора з епоксидними групами: кількість ініціатора в реакційній суміші – 4,56 % мас. на сировину; тривалість – 360 хв; температура – 120 °С.
- для кумарон-інденового модифікатора з метакрилатними фрагментами: кількість ініціатора в реакційній суміші – 0,46 % мас. на сировину; тривалість – 360 хв; температура – 80 °С.

ІЧ-спектроскопічними дослідженнями підтверджено структуру синтезованих кумарон-інденових модифікаторів з кисневмісними функційними групами, зокрема, присутність у їх молекулах карбоксильних груп, епоксидних груп чи метакрилатних фрагментів.

Таблиця 7 – Модифікування дорожнього бітуму кумарон-інденовими модифікаторами з додатковими кисневмісними функційними групами

№ з/п	Показник	Вимоги ¹ до БНД-А 60/90	Значення для вихідного бітуму	Значення для модифікованого бітуму при вмісті КІМ-К ² в ньому				Значення для модифікованого бітуму при вмісті КІМ-Е ³ в ньому				Значення для модифікованого бітуму при вмісті КІМ-М ⁴ в ньому			
				1,0 % мас.	3,0 % мас.	5,0 % мас.	7,0 % мас.	1,0 % мас.	3,0 % мас.	5,0 % мас.	7,0 % мас.	1,0 % мас.	3,0 % мас.	5,0 % мас.	7,0 % мас.
1	Однорідність	–	Однорідний (+)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	47-53	46	47	49	52	54	46	47	49	50	46	48	51	54
3	Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	61-90	70	63	57	55	30	67	63	59	53	67	59	52	45
4	Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	≥55	63	62	60	57	32	65	71	60	45	65	60	57	51
5	Зчеплюваність з поверхнею скла, % ³	≥75	33	58	83	97	100	65	89	97	100	55	82	93	100
6	Зчеплюваність з поверхнею щебеню, бал ³	≥5,0	3,0	3,5	4,0	5,0	5,0	3,5	4,5	5,0	5,0	3,0	4,0	5,0	5,0
7	Адгезія низькотемпературна, %	–	–	51	73	80	91	53	76	87	93	51	70	85	90

¹Згідно СОУ 45.2-00018112-067:2011; ДСТУ 4044:2001.²Зразок КІМ-К, отриманий у встановлених близьких до оптимальних умовах синтезу.³Зразок КІМ-Е, отриманий у встановлених близьких до оптимальних умовах синтезу.⁴Зразок КІМ-М, отриманий у встановлених близьких до оптимальних умовах синтезу.

Встановлено характер впливу кумарон-інденових модифікаторів з додатковими кисневмісними функційними групами на характеристики дорожнього бітуму (табл. 7). У КІМ-К і КІМ-М, як і у звичайного кумарон-інденового модифікатора, спостерігається значний термопластичний модифікуючий ефект; у КІМ-М він виражений значно слабше. Зафіксовано позитивний вплив введення в структуру кумарон-інденового модифікатора додаткових кисневмісних функційних груп на адгезійні характеристики дорожнього бітуму. Всі вони (карбоксильні й епоксидні групи, а також метакрилатні фрагменти) забезпечили зменшення дозування модифікатора з 7,0 % мас (для КІМ) до 3,0-5,0 % мас. (для КІМ-К, КІМ-Е і КІМ-М). Якщо орієнтуватись на промислове впровадження КІМ-К, КІМ-Е чи КІМ-М як адгезійного модифікатора, то отримані 3,0-5,0 % мас. значно перевищують витрату промислових адгезійних додатків (залежно від типу – 0,1-2,0 % мас.).

На основі досягнутого покращення адгезійних показників модифікованого бітуму відносно вихідного визначено ефективність досліджуваних модифікаторів. Для КІМ-К вона становить 59,5 % для показника зчеплюваності зі склом і 25,0 % для показника зчеплюваності зі щебенем; для КІМ-Е вона становить 76,2 % і 25,0 %, відповідно; для КІМ-М вона становить 52,4 % і 15,0 %, відповідно.

Ефективності жодного з досліджуваних додатків (КІМ-К, КІМ-Е і КІМ-М), у кількостях 1,0-2,0 % мас, недостатньо для забезпечення нормативних вимог до показників зчеплюваності з поверхнею мінерального матеріалу.

У п'ятому розділі вивчено і описано одержання кумарон-інденового модифікатора з азотовмісною функційною групою (КІМ-А) і характер його впливу на характеристики дорожнього бітуму.

Оскільки додаткові кисневмісні функційні групи не забезпечили бажаного результату в напрямку покращення адгезійних властивостей КІМ (розділ 4), тому далі в структуру кумарон-інденового модифікатора вводили азотовмісну функційну групу.

На першому етапі досліджень цього розділу було встановлено, що температура відгонки непрореагованої сировини від (ко)олігомеризату суттєво впливає на кількість і характеристики КІМ-А. Її значення на рівні 150 °С забезпечує достатньо високий і вихід додатку, і його характеристики (адгезійні).

Далі використовуючи, як сировину, вузьку кумарон-інденову фракцію 140-190 °С (ВКІФ3) і, як каталізатор, TiCl_4 (вплив фракційного складу сировини і типу каталізатора на процес синтезу модифікаторів кумарон-інденового типу досліджено в розділі 3) було вивчено вплив основних чинників на процес одержання КІМ-А: кількості карбазолу в сировині, кількості каталізатора в реакційному середовищі; температури; тривалості. На рис. 6 наведено результати вивчення їх впливу на вихід і температуру розм'якшення КІМ-А.

Встановлено, що для забезпечення максимального виходу продукту з належними характеристиками (першочергово, позитивний вплив на адгезійні характеристики бітуму) значення основних чинників повинні бути наступними: кількість карбазолу в реакційній суміші – 10,0-20,0 % мас. на смолоутворюючі компоненти сировини (співвідношення карбазол:смолоутворюючі компоненти

повинно становити 1:5-10); кількість каталізатора в реакційному середовищі – 2,5-3,0 % мас. на сировину (ВКІФ3 + карбазол); температура – близько 70-130 °С; тривалість – 30-60 хв.

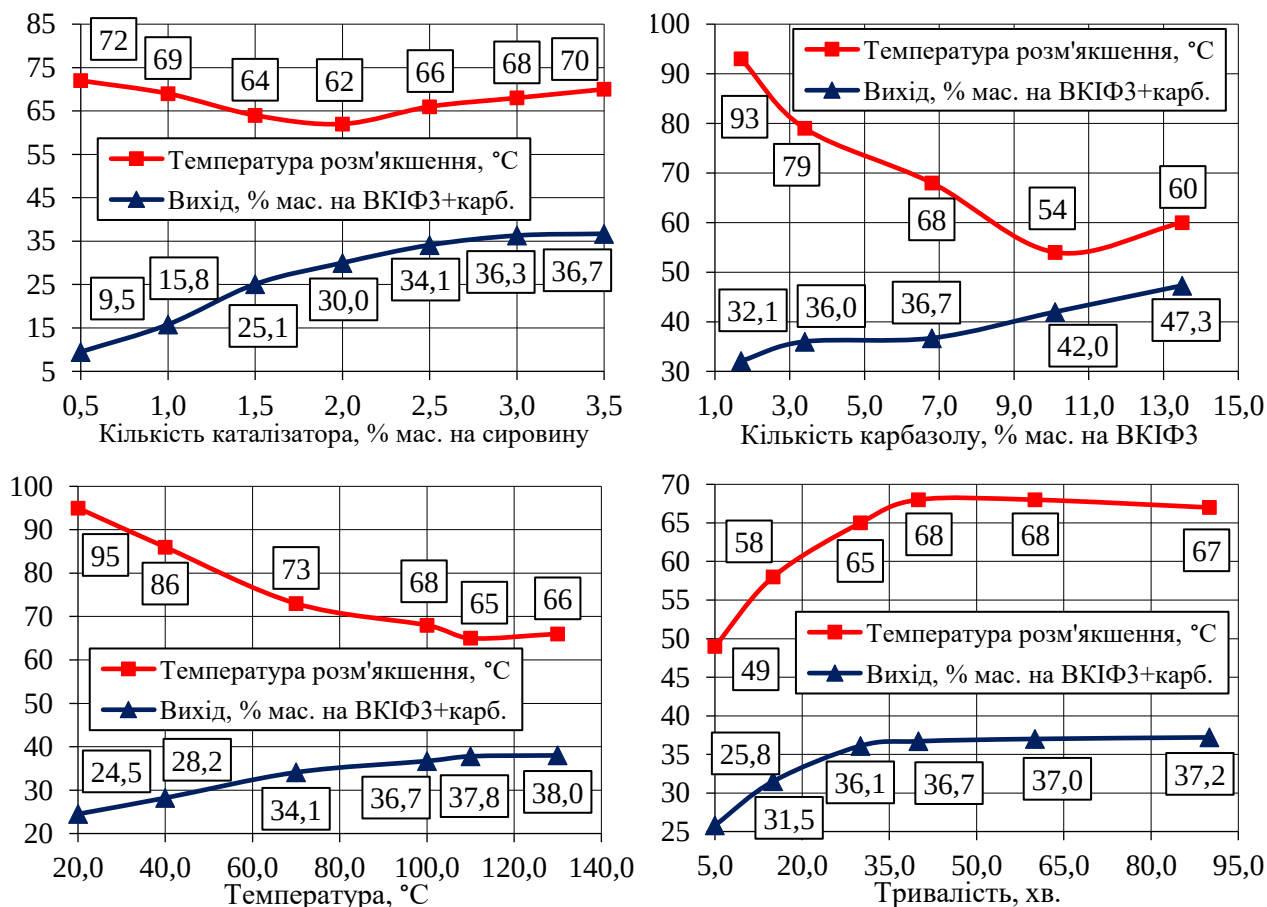


Рисунок 6 – Вплив основних чинників на процес одержання кумарон-інденового модифікатора з азотовмісною функційною групою (кількості карбазолу в сировині, кількості TiCl_4 в реакційному середовищі, температури синтезу і його тривалості на вихід і температуру розм'якшення КІМ-А)

На рис. 7 показана можливість отримання товарного модифікованого бітуму (марки БНД-А 70/100 згідно СОУ 45.2-00018112-067:2011) використовуючи КІМ-А, синтезований у вищевказаних умовах.

В результаті математичної обробки отриманих експериментальних даних, було розроблено залежності функцій відклику від чинників керування процесом одержання КІМ-А (рівн. 4, 5). На їх основі встановлено оптимальні умови цього процесу, а саме: вміст карбазолу в сировині – 19,50 % мас. на смолоутворюючі компоненти сировини; кількість каталізатора в реакційному середовищі – 8,0 % мас. на смолоутворюючі компоненти; температура процесу – 115 °С; тривалість процесу – 46 хв.

В результаті вивчення кінетичних закономірностей одержання КІМ-А, у температурному інтервалі 70–130 °С для реакцій (ко)олігомеризації смолоутворюючих компонентів вузької кумарон-інденової фракції і карбазолу, використовуючи рівняння Арреніуса, було виведено залежність виходу модифікатора від температури та тривалості процесу (рівн. 6).

Вміст КІМ-А в бітумі, за якого імовірність одержання БНД-А 70/100 є найвищою

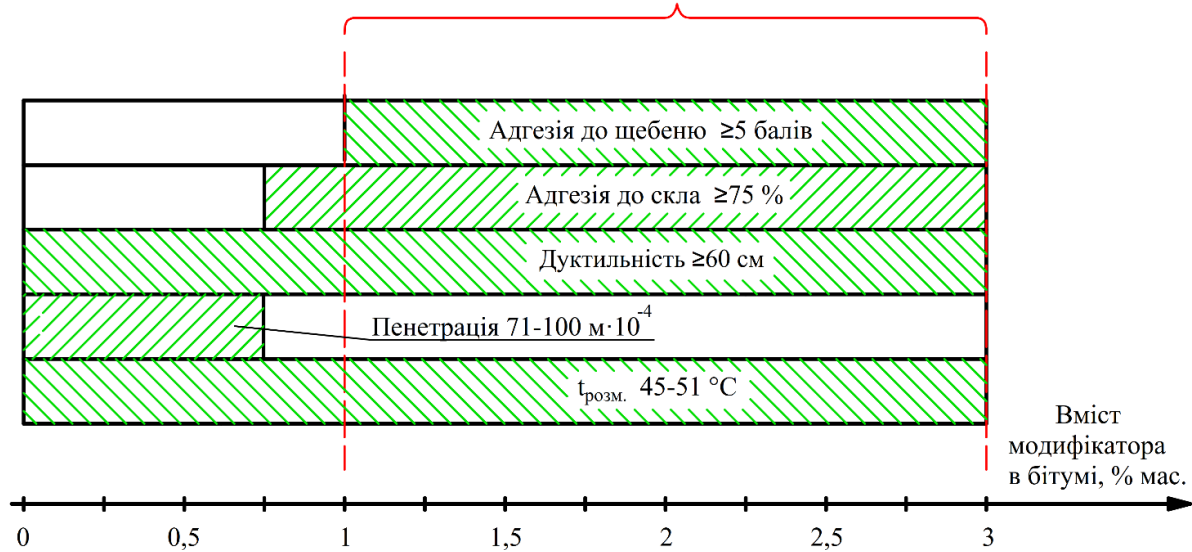


Рисунок 7 – Можливість отримання товарного модифікованого бітуму використовуючи КІМ-А, синтезований у наступних умовах: кількість карбазолу в сировині – 6,8 % мас. на ВКІФЗ, температура – 100 °С, тривалість – 40 хв., витрата каталізатора – 3,0 % мас. на сировину (заштриховані області вказують на досягнення необхідного значення показника згідно вимог нормативного документа)

$$Y_1 = -1,94492 - 85,1541 \cdot X_1^2 - 0,225880 \cdot X_2^2 - 0,002504 \cdot X_3^2 - 0,010494 \cdot X_4^2 - 472,045 \cdot X_1 \cdot X_2 + 4,266124 \cdot X_1 \cdot X_3 + 136,7465 \cdot X_1 \cdot X_4 + 114,7884 \cdot X_2 \cdot X_3 - 50,3198 \cdot X_2 \cdot X_4 - 24,3031 \cdot X_3 \cdot X_4 - 36,4368 \cdot X_1 - 17,9484 \cdot X_2 + 129,9582 \cdot X_3 + 28,92276 \cdot X_4 \quad (4)$$

$$Y_2 = -3,34077 - 142,609 \cdot X_1^2 - 0,475049 \cdot X_2^2 - 0,000674 \cdot X_3^2 - 0,002645 \cdot X_4^2 - 791,883 \cdot X_1 \cdot X_2 + 7,125675 \cdot X_1 \cdot X_3 + 229,2557 \cdot X_1 \cdot X_4 + 192,5354 \cdot X_2 \cdot X_3 - 84,4188 \cdot X_2 \cdot X_4 - 40,7578 \cdot X_3 \cdot X_4 - 61,2902 \cdot X_1 - 30,2053 \cdot X_2 + 217,2851 \cdot X_3 + 48,19994 \cdot X_4 \quad (5)$$

Y_1 – адгезія до скла бітуму, модифікованого КІМ-А, %; Y_2 – вихід КІМ-А, % мас. на сировину;
 X_1 – кількість карбазолу в сировині, % мас. на смолоутворюючі компоненти ВКІФЗ; X_2 – кількість каталізатора в реакційному середовищі, % мас. на смолоутворюючі компоненти ВКІФЗ; X_3 – температура процесу, °С; X_4 – тривалість процесу, хв.

$$Y_2^{70-130} = 100 - \frac{100}{2,06 \cdot (\tau - 300) \cdot e^{\frac{-2545}{T}}} \quad (6)$$

τ – тривалість процесу, сек.; T – температура процесу, °С

Для підтвердження правильності даних, отриманих експериментальним чином в знайдених оптимальних умовах процесу було синтезовано зразок КІМ-А. Його вихід і адгезія до скла бітуму, модифікованого ним були визначені в лабораторних умовах, а також розраховані за допомогою встановлених

залежностей (рівн. 4-6). У табл. 8 наведено порівняння розрахункових і експериментальних значень.

Таблиця 8 – Прогнозовані і експериментальні значення характеристик КІМ-А

Показник	Значення		
	Експериментальне	Прогнозоване згідно рівнянь 4, 5	Прогнозоване згідно рівняння 6
Вихід КІМ-А, % мас.	36,8	38,4	32,7
Адгезія до скла бітуму, модифікованого КІМ-А, %	85	83,58	—

Як видно з табл. 8 різниця в значеннях кількісно-якісних характеристик КІМ-А, отриманих в лабораторії і розрахованих за рівняннями 4-6 знаходиться в межах допустимої похибки.

В табл. 9 наведено результати аналізу виходів КІМ і КІМ-А, отриманих в однакових умовах з однакової сировини (вузької кумарон-інденової фракції (ВКІФЗ)).

Таблиця 9 – Аналіз виходів отриманих зразків КІМ і КІМ-А відносно сировини

Смола	Вміст реакційноздатних компонентів у реакційному середовищі			Вихід смоли (X_4), % мас.
	індену, кумарону і стирену ¹ (X_1), % мас.	карбазолу ¹ (X_2), % мас.	($X_3=X_1+X_2$), % мас.	
КІМ23	33,8	—	33,8	30,2 ²
КІМ-А1	31,6	6,4	38,0	47,9 ³

¹Без врахування каталізатора.

²Вихід смоли визначався на вузьку інден-кумаронову фракцію.

³Вихід смоли визначався на вузьку інден-кумаронову фракцію + карбазол.

Як видно з табл. 5.27, для аналізованих КІМ23 і КІМ-А1 (синтезованих за однакових чинників процесу) спостерігаються суттєво різні результати щодо отриманої їх кількості. У випадку кумарон-інденового модифікатора (КІМ23) його вихід є менший, ніж кількість реакційноздатних компонентів ($X_4 < X_3$). Це свідчить про те, що стирен, інден і кумарон повністю не вступають в (ко)олігомеризаційні процеси. Для КІМ-А1, навпаки, — $X_4 > X_3$. Можна припустити, що залучення карбазолу в процес синтезу сприяє вищому ступеню хімічного перетворення індену, кумарону і стирену (у цьому випадку $X_4=X_3$) при одночасному залученні в процес (ко)олігомеризації інших компонентів сировини ($X_4 > X_3$), можливо, ароматичних вуглеводнів та/чи речовин з потрійними зв'язками.

Для підтвердження можливості застосування кумарон-інден-карбазольної смоли як товарного адгезійного модифікатора (який, при співрозмірному з промисловими адгезивами дозуванні дозволяє отримати товарний модифікований бітум) зразком КІМ-А, синтезованим у встановлених оптимальних умовах, було промодифіковано дорожній нафтовий бітум марки БНД 70/100 (табл. 10). Умови змішування були такі ж, як при модифікуванні бітуму звичайним КІМ, а саме: температура — 180 °С; тривалість — 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса (інтенсивність змішування) - 109500.

Таблиця 10 – Модифікування дорожнього бітуму БНД 70/100 кумарон-інденовим модифікатором з азотовмісною функційною групою

№ з/п	Показник	Вимоги ¹ до БМПА 70/100-55	Вимоги ² до БНД-А 70/100	Значення для вихідного бітуму ⁵	Значення для модифікованого бітуму при вмісті КІМ-А в ньому					
					0,1 % мас.	0,5 % мас.	1,0 % мас.	1,5 % мас.	2,0 % мас.	7,0 % мас.
1	Однорідність	У БМП не повинно спостерігатись згустків та частинок полімеру	–	Однорідний (+)	+	+	+	+	+	+
2	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	≥55	45-51	46	46	46	46	47	47	52
3	Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	71-100	71-100	71	71	71	70	66	64	42
4	Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	–	≥60	91	92	91	89	85	83	57
5	Зчеплюваність з поверхнею скла, %	≥75	≥75	39	43	58	85	89	96	100
6	Зчеплюваність з поверхнею щебеню, бал	≥4,5	5,0	2,5	2,5	3,5	5,0	5,0	5,0	5,0
7	Адгезія низькотемпературна, %	–	–	–	31	44	74	83	91	97
8	Зміна властивостей після прогрівання за методом RTFOT ³									
	- зчеплюваність з поверхнею щебеню, бал	–	≥ 4,0	2,0	2,0	2,5	4,0	4,5	4,5	4,5
	- зчеплюваність з поверхнею скла, %	–	≥60	31	33	48	75	78	82	92
	- зміна температури розм'якшеності, °С	≤6	– ⁴	7,2	7,5	6,8	4,8	4,3	4,5	5,7
	- залишкова пенетрація, %	≥65	– ⁴	64,8	66,4	71,9	78,3	79,8	80,9	76,3
	- зміна маси після прогрівання, %	–	– ⁴	0,128	0,233	0,193	0,312	0,279	0,377	0,230

¹Згідно ДСТУ 9116:2021.²Згідно СОУ 45.2-00018112-067:2011, ДСТУ 4044:2019.³Згідно ДСТУ EN 12607-1:2015.⁴Є рекомендованими, їх визначають у разі приготування асфальтобетонних та бітумомінеральних сумішей, модифікованих бітумних в'язучих та бітумних емульсій.⁵Чистий немодифікований бітум.

Як видно з табл. 10 у КІМ-А, порівняно з КІМ, значно слабше виражений термопластичний модифікуючий ефект. Так, зі збільшенням вмісту КІМ-А в бітумі його температура розм'якшення збільшується, а penetрація зменшується доволі слабо. Це пояснюється невисокою $t_{\text{розм.}}$ модифікатора (зокрема, для використаного зразка КІМ-А – 71 °С).

Розглядати КІМ-А як термопластичний модифікатор – не коректно, оскільки навіть при його вмісті в модифікованому бітумі на рівні 7,0 % мас. не вдалось забезпечити необхідну температуру розм'якшення (орієнтуючись на марку БМПА 70/100-55 згідно ДСТУ 9116:2021. При цьому penetрація і дуктильність впали нижче дозволеного значення (табл. 10).

Якщо розглядати КІМ-А як адгезійний додаток, то для отримання товарного бітуму, модифікованого адгезійними модифікаторами, в нашому випадку марки БНД-А 70/100, необхідно користуватись вимогами нормативних документів, які стосуються саме адгезивів, зокрема, СОУ 45.2-00018112-067:2011 і ДСТУ 4044:2019. Тоді, аналізуючи дані, наведені в табл. 10, можна стверджувати, що необхідних значень всіх адгезійних показників вдається отримати при вмісті КІМ-А в бітумі $\geq 1,0$ % мас. При меншій його кількості у в'язучому показники адгезії не відповідають вимогам до марки БНД-А 70/100 згідно СОУ 45.2-00018112-067:2011. При додаванні КІМ-А в бітум понад 1,0 % мас. погіршення penetрації виходить за допустимі межі згідно вимог до БНД-А 70/100 відповідного нормативного документа (ДСТУ 4044:2019).

Таким чином, можна зробити висновок про позитивний ефект від введення в структуру кумарон-інденового модифікатора азотовмісної функційної групи. Очевидно, саме остання забезпечила зменшення дозування модифікатора з 7,0 % мас (для КІМ, табл. 4) до 1,0 % мас. (для КІМ-А табл. 10). Така витрата досліджуваного модифікатора є співрозмірною з витратою промислових адгезійних додатків (залежно від типу – 0,1-2,0 % мас.)

На основі досягнутого покращення адгезійних показників модифікованого бітуму відносно вихідного визначено ефективність досліджуваного КІМ-А. Вона становить 127,7 % для показника зчеплюваності зі склом і 100,0 % для показника зчеплюваності зі щебенем.

Для одержання асфальтобетонної суміші і випробування відповідного їй кінцевого покриття (асфальтобетону) використовували дорожній нафтовий бітум марки БНД 70/100, звичайний і модифікований 1,0 % мас. зразком КІМ-А.

Склад асфальтобетонної суміші наведений в табл. 11, а табл. 12 – фізико-механічні властивості асфальтобетонів марки АСГ.Др.Щ.А.НП.І.

Як видно з табл. 5.34 модифікування дорожнього бітуму 1,0 % мас. досліджуваного КІМ-А покращує фізико-механічні властивості отриманого асфальтобетону марки АСГ.Др.Щ.А.НП.І. Так, при засосуванні КІМ-А зменшується показник водонасичення, а межа міцності при стиску за температури 20 °С підвищується. Це свідчить про кращі адгезійні властивості модифікованого гарячого асфальтобетону відносно немодифікованого.

Таблиця 11 – Склад асфальтобетонної суміші

Матеріал	Вміст матеріалу, % мас.
Щебінь фр. 15-20 мм	5,0
Щебінь фр. 10-15 мм	15,0
Щебінь фр. 15-10 мм	20,0
Щебенекий відсів фр. 0,63-5 мм	32,0
Щебенекий відсів фр. 0,071-0,63 мм	18,0
Мінеральний порошок вапняковий (марки МП І)	10,0
Разом	100,00
Бітум БНД 70/100 або Бітум БНД 70/100 + 1,0 % мас. КІМ-А	6,5

Таблиця 12 – Фізико-механічні властивості асфальтобетонів марки АСГ.Др.Щ.А.НП.І

№ з/п	Назва показника	Значення показника для асфальтобетону з використанням:	
		БНД 70/100	БНД 70/100 + 1,0 % мас. КІМ-А25
1	Середня густина, г/см ³	2,33	2,36
2	Водонасичення, % за об'ємом	1,08	0,64
3	Межа міцності при стиску, МПа, за температури:		
	20 °С	4,3	5,1
	50 °С	2,2	2,3

У шостому розділі вивчено і описано основні фізико-хімічні та технічні закономірності низькотемпературної газифікації (НГ) низькоякісного високосірчастого бурого вугілля як способу одержання пластифікуючого додатка до дорожніх бітумів.

Як було встановлено в розділі 3, для нівелювання негативного впливу КІМ на дуктильність і penetрацію бітуму, поряд з ним до в'язучого необхідно додавати пластифікатор. Також було встановлено, що серед доступних речовин найбільш дієвими є пластифікаторами на основі нафтової сировини. Проте, вони є доволі високовартісними, а також використовуються, першочергово, в інших напрямках промисловості. Тому, як альтернативний варіант, для отримання дієвих пластифікаторів дорожнього бітуму запропоновано використовувати низькоякісне високосірчасте буре вугілля і технологію низькотемпературної газифікації. Такої сировини в Україні є в достатку.

Суть низькотемпературної газифікації полягає в селективному перетворенні сірки у вугіллі паро-повітряною сумішшю при температурі 425-450 °С. Цільовим продуктом даної технології є низькосірчасте вугілля. При цьому також утворюються гази знесірчення і смола розкладу. Остання – це суміш продуктів розкладу органічної маси вугілля. За консистенцією і зовнішнім виглядом – це коричнева чи темно-коричнева, в'язка, слаботекуча чи нерухома

речовина. Виходячи з цих візуальних ознак, а також ґрунтуючись на органічному походженні смоли можна припустити, що вона містить достатню кількість рідких ароматичних сполук і тому може використовуватись як пластифікатор дорожніх бітумів, при цьому дешевший за промислові аналоги.

Незмінні умови процесу НГ вугілля (процесу одержання смоли) були вибрані наступні: тип сировини – буре вугілля; розмір частинок сировини – 0,1-0,25 мм; лінійна швидкість руху оксиданту – 0,0250 м/с.

Використовуючи як сировину буре вугілля, у вищевказаних умовах, було вивчено вплив основних чинників на процес НГ: складу оксиданту; кратності витрати оксиданту; температури процесу; тривалості процесу. На рис. 8 наведено вплив цих чинників на вихід смоли.

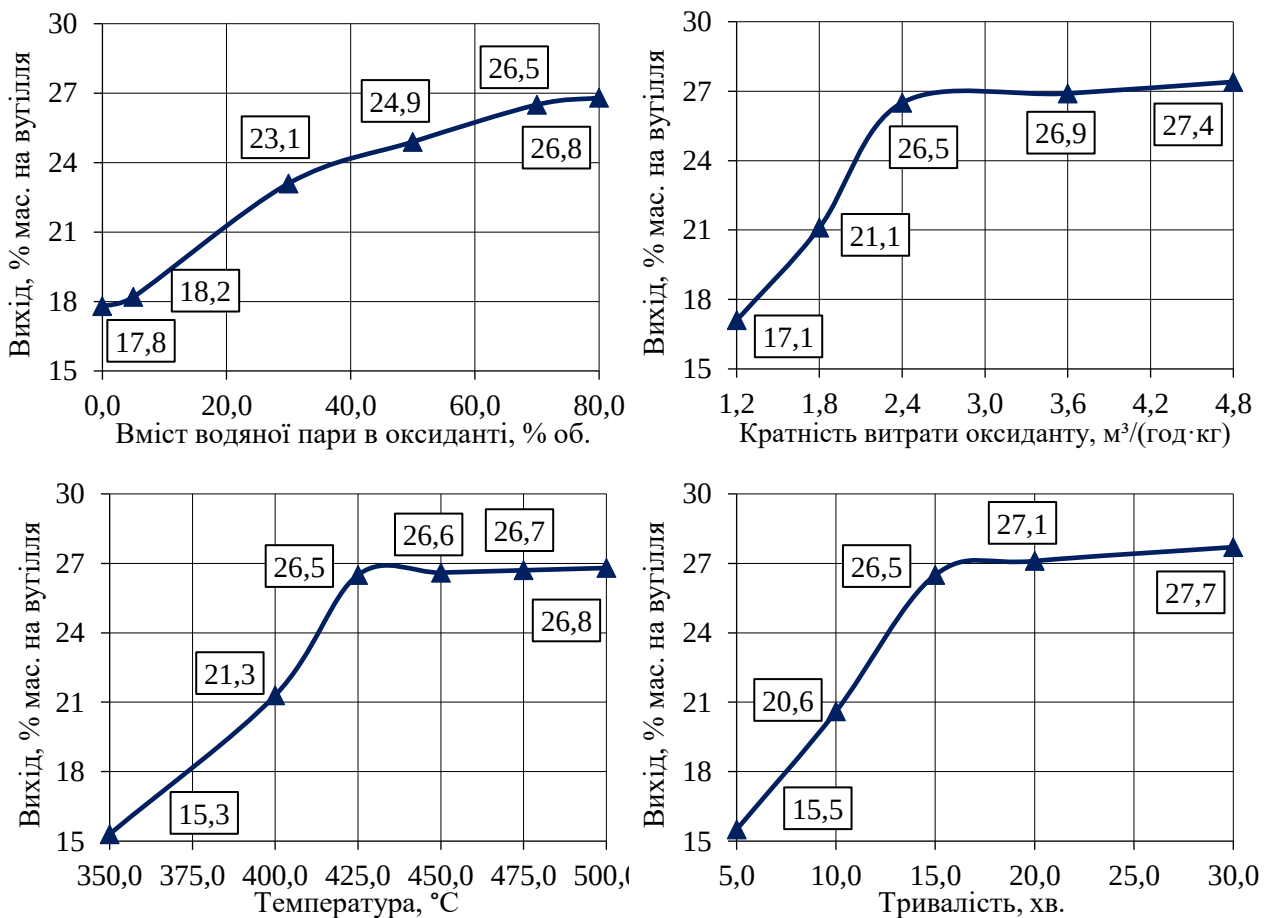


Рисунок 8 – Вплив основних чинників на вихід смоли низькотемпературної газифікації високосірчастого бурого вугілля

Близькими до оптимальних умовами процесу НГ вибраного для досліджень вугілля, з огляду на отримання максимальної кількості смоли (рис. 8), при її відносно низькій в'язкості і густині, можна вважати:

- тип сировини – буре вугілля;
- розмір частинок сировини – 0,1-0,25 мм;
- лінійна швидкість руху оксиданту – 0,0250 м/с;
- кратність витрати оксиданту – 2,4 м³/(год·кг);
- вміст водяної пари в оксиданті – 70 % об.;
- температура – 425 °C;

- тривалість – 15 хв.

Кількісні та якісні характеристики отриманої за таких умов смоли наведені в табл. 13.

Таблиця 13 – Кількісні та якісні характеристики смоли

Показник	Значення для зразка смоли СМ
Вихід, % мас. (на вугілля)	26,5
Густина при 20 °С, кг/м ³	1048
В'язкість кінематична, мм ² /с:	
за температури 50 °С	127,15
за температури 80 °С	33,08
за температури 100 °С	16,53
Вміст загальної сірки, % мас.	1,35

В табл. 14 наведено результати використання отриманої смоли низькотемпературної газифікації бурого вугілля (табл. 13) як пластифікатора дорожніх бітумів (індивідуально і в поєднанні з кумарон-інденовим модифікатором, отриманим в розділі 3).

Таблиця 14 – Модифікування дорожнього бітуму КІМ разом зі смолою низькотемпературної газифікації бурого вугілля

№ з/п	Склад модифікованого ¹ бітуму, % мас. на суміш			Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	Адгезія до скла, %	Адгезія до щебеню, бал
	бітум	КІМ	СМ					
1	100,00	—	—	47	62	75	46	3,0
2	93,00	7,0	—	54	38	36	94	5,0
3	86,0	7,0	7,0	52	42	40	95	5,0
4	85,0	7,0	8,0	52	47	46	97	5,0
5	84,0	7,0	9,0	51	62	48	100	5,0
6	83,0	7,0	10,0	51	65	47	100	5,0

¹Умови модифікування: температура – 180 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса - 117050.

Як видно (табл. 14), модифікування бітуму КІМ (без використання пластифікатора) дозволяє значно підвищити температуру розм'якшення. Проте, поряд з цим, погіршуються пластичні властивості в'язучого (його пенетрація і дуктильність). Додавання пластифікатора (смоли розкладу) покращує пластичні властивості модифікованого бітуму, при цьому практично не зменшується його температура розм'якшення. Закономірно, що збільшення дозування пластифікатора приводить до зростання пенетрації і дуктильності отриманої суміші.

У цьому розділі на основі результатів експериментальних досліджень, їх аналізу, узагальнень та висновків розроблено технологічні аспекти одержання і застосування модифікуючих і пластифікуючого додатків до дорожніх бітумів, зокрема:

- складено матеріальні баланси процесів виробництва модифікуючих і пластифікуючого додатків і модифікування ними бітумів;
- запропоновано відповідні технологічні схеми;
- проведено оцінку економічної доцільності пропонованих технологій.

Складені матеріальні баланси показали, що для виробництва максимальної кількості КІМ, КІМ-А чи СМ (кількості модифікаторів дорожніх бітумів, яка споживається в Україні останні 3-5 років) в Україні цілком достатньо наявних сировинних ресурсів.

На основі досвіду діючих технологій виробництва полімерів, модифікування дорожніх бітумів, теоретично-технічних аспектів низькотемпературної газифікації вугілля, врахувавши при цьому встановлені в розділах 3, 5 і 6 особливості досліджуваних процесів отримання і використання КІМ, КІМ-А й СМ було розроблено і запропоновано відповідні принципові технологічні схеми (рис. 9-11).

Принципова технологічна схема установки виробництва модифікаторів (КІМ і КІМ-А). Сировина (широка кумарон-інденова фракція) подається на установку насосом Н-1. Далі прокачується через теплообмінники Т-1 і Т-2, де нагрівається (за потреби догрівається до необхідної температури в трубчатій печі П-1) і в паро-рідинному стані подається в К-1 на розділення.

Верхнім продуктом колони є фр. п.к.-140 °С, яка частково виводиться з установки, а необхідна її кількість повертається назад в колону як холодне зрошення. Знизу К-1 виводиться фр. >190 °С. Її частина повертається в колону як гарячий струмінь, а частина виводиться з установки. Боковим погоном з К-1 виходить вузька кумарон-інденова фракція (140-190 °С), яка охолоджується в Т-2 і подається в ємності-накопичувачі Є-3...Є-5. З цих ємностей частина ВКІФ повертається в колону як циркуляційне зрошення, а необхідна кількість подається в змішувач Зм-1.

Даний апарат призначений для осушення вузької кумарон-інденової фракції і видалення з неї піридинових основ внаслідок змішування з 72 %-ою сульфатною кислотою. Кислота дозовано подається в Зм-1 із ємності Є-6. Після інтенсивного перемішування ВКІФ і кислоти середовище, внаслідок різниці густин, розшаровується на дві фази. Спочатку зі змішувача виводиться важча фаза – відпрацьована кислота (H_2SO_4 + вода + піридинові основи). Далі виходить легша фаза – очищена ВКІФ, яка насосом Н-5 подається в реакційний апарат – реактор Р-1 чи Р-2.

В реактор почергово подається вузька-кумарон-інденова фракція і каталізатор. У випадку синтезу КІМ-А в систему також вводиться карбазол. Для нього передбачені дозатори Дз-1, Дз-2, а для каталізатора – ємності Є-7, Є-8. Кожен з реакторів обладнаний сорочкою обігріву і перемішуючим пристроєм.

Після закінчення часу синтезу в реактор подається дистильована вода для промивання отриманого (ко)оліголімеризату до нейтральної реакції і його охолодження. Після промивання зі змішувача спочатку виводиться важча фаза – промивна вода. Далі виходить легша фаза – (ко)олігомеризат, який накопичується в ємностях Є-9...Є-11. Далі він насосом Н-6 прокачується через теплообмінники Т-3 і Т-4 де нагрівається (за потреби догрівається до необхідної температури в трубчатій печі П-2) і в паро-рідинному стані подається у вакуумну колону К-2 на розділення.

Боковим погоном з К-2 виходить непрореагована вуглеводнева частина сировини (відгін), яка насосом Н-7, через ємність Є-12 виводиться з установки.

Балансова кількість відгону повертається назад в К-2 як холодне зрошення. Знизу К-2 виводиться «очищений» (ко)олігомеризат, який і є КІМ чи КІМ-А. Далі модифікатор за потреби охолоджується в теплообміннику Т-4 (до рухомого стану) і насосом Н-8 направляється в ємність-бункер Є-13. Звідси модифікатор пересипається в дробарку Д-1. Після подрібнення частинки КІМ чи КІМ-А потрібного розміру відділяються за допомогою сита-класифікатора Кл-1. Крупна фракція повертається назад в Є-13. Товарний модифікатор накопичується і зберігається на складі, звідки відвантажується до споживача.

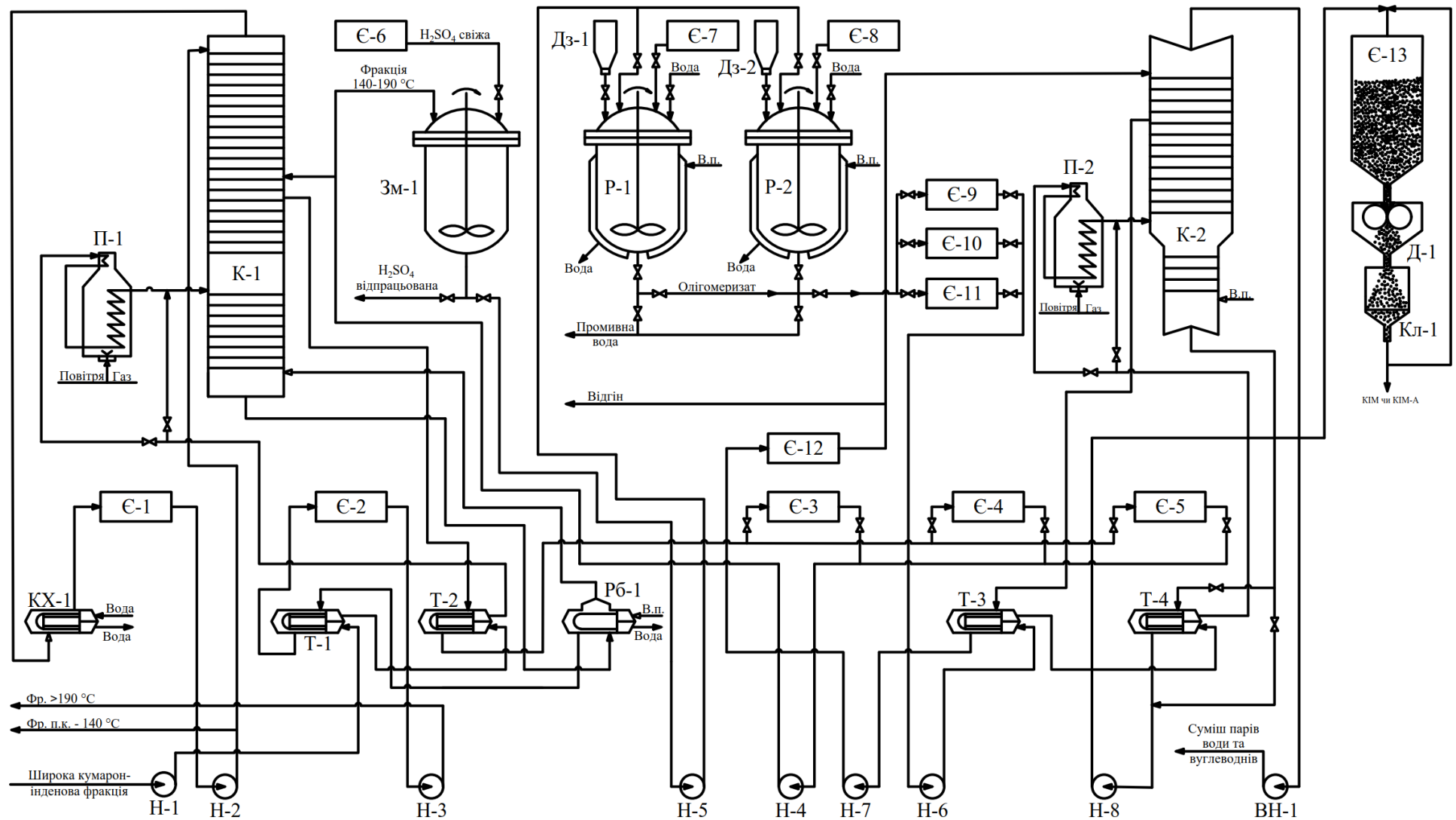


Рисунок 9 – Принципова технологічна схема установки виробництва модифікаторів (КІМ і КІМ-А)

Принципова технологічна схема установки виробництва пластифікатора (СМ). Сировина (буре вугілля) зі складувального майданчика поступає в бункер-накопичувач Є-1. Звідси вугілля направляється на подрібнення в дробарку Д-1. Далі в класифікаторі Кл-1 від подрібненого вугілля відділяється необхідна фракція 0,1-0,25 мм, яка збирається в бункері-дозаторі Дз-1. Некондиційні фракції вугілля після Кл-1 повертаються назад в Є-1.

З Дз-1 подрібнене вугілля подається у котел-утилізатор тепла Ку-1, де нагрівається до 250-300 °С. Нагріте вугілля зсипається, приблизно, в середню частину реактора Р-1. Тут, в киплячому шарі, відбувається його низькотемпературна газифікація внаслідок контактування з оксидантом (паро-повітряною сумішшю), який подається в нижню частину реактора. Повітря надходить на установку за допомогою компресора КР-1. Воно нагрівається до температури процесу (400-450 °С) в топці Тп-1, теплообміннику Т-1 та/або в котлі-утилізаторі тепла Ку-2. Вода надходить на установку за допомогою насосу Н-1. Вона перетворюється у водяну пару і нагрівається до температури процесу (400-450 °С) в топці Тп-2.

Знесірчене вугілля виходить збоку реактора Р-1, охолоджується і виводиться з установки. Зверху Р-1 виходить суміш газів знесірчення, смоли розкладу органічної частини вугілля і водяної пари. Спочатку вона проходить через сепаратор С-1, де за температури, наближеної до температури процесу (400-450 °С) відділяються найважчі компоненти смоли. Далі гази знесірчення, решта смоли і водяна пара охолоджуються у котлі-утилізаторі Ку-1 та/або теплообміннику Т-1. Після того в сепараторі С-2 відбувається розділення цієї суміші на окремі продукти: гази знесірчення, воду і смолу. Гази знесірчення і вода виводяться з установки. Смола з сепараторів С-1 і С-2, одним потоком, проходить через фільтр Ф-1, де від неї відділяються частинки вугілля, винесені газоподібними продуктами з реактора Р-1. Отриманий фільтрат є пластифікатором (СМ) дорожніх бітумів.

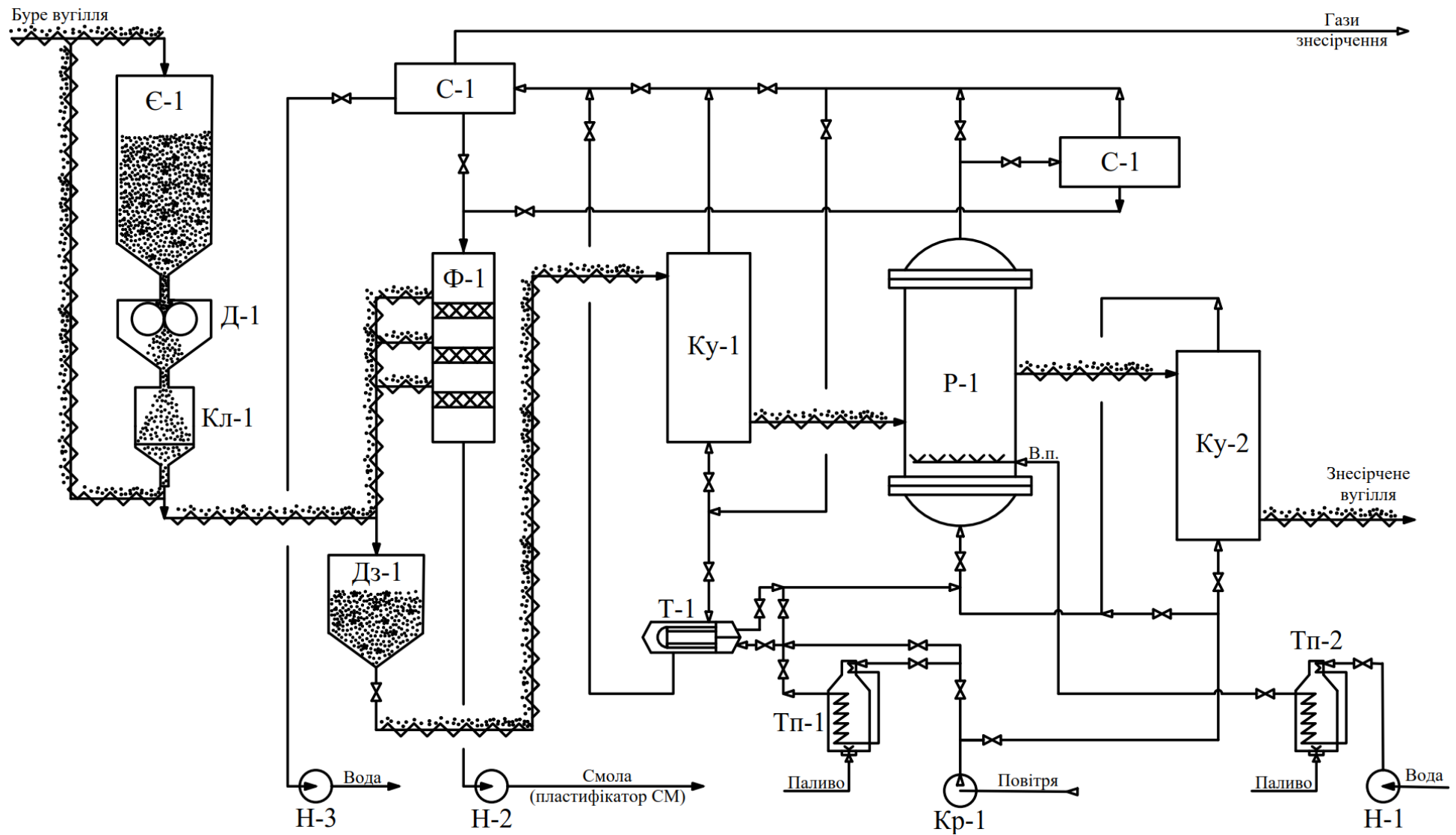


Рисунок 10 – Принципова технологічна схема установки виробництва пластифікатора (СМ)

Принципова технологічна схема установки виробництва модифікованого дорожнього бітуму. Сировина установки (немодифікований дорожній бітум) зберігається в живильних ємностях Є-1, Є-2, Є-3, які обладнані підігрівом.

Розігрітий до температури, яка забезпечує його вільне прокачування бітум, насосом Н-1 направляється в змішувач Зм-1 або Зм-2. Сюди ж із дозатора Дз-1 чи Дз-2 порційно подається задана кількість модифікатора – КІМ чи КІМ-А.

Кожен зі змішувачів обладнаний сорочкою обігріву і перемішуючим пристроєм для забезпечення і підтримання необхідної температури модифікування, а також перемішування середовища відповідно.

Після закінчення модифікування в'язучий (модифікований бітум) насосом Н-2 або Н-3 подається в товарні ємності Є-4, Є-5, Є-6, які, як і Є-1, Є-2, Є-3, обладнані підігрівом для можливості відвантаження бітуму до споживача.

Модифікування бітуму є періодичним процесом загальною тривалістю приблизно 1,5-3,5 год.. Тому для того, щоб установка могла працювати безперервно необхідно встановити декілька паралельно працюючих змішувачів з відповідним налаштуванням режиму їх роботи. Також доцільно передбачити необхідний запас вихідного і модифікованого бітуму (ємності Є-1...Є-6).

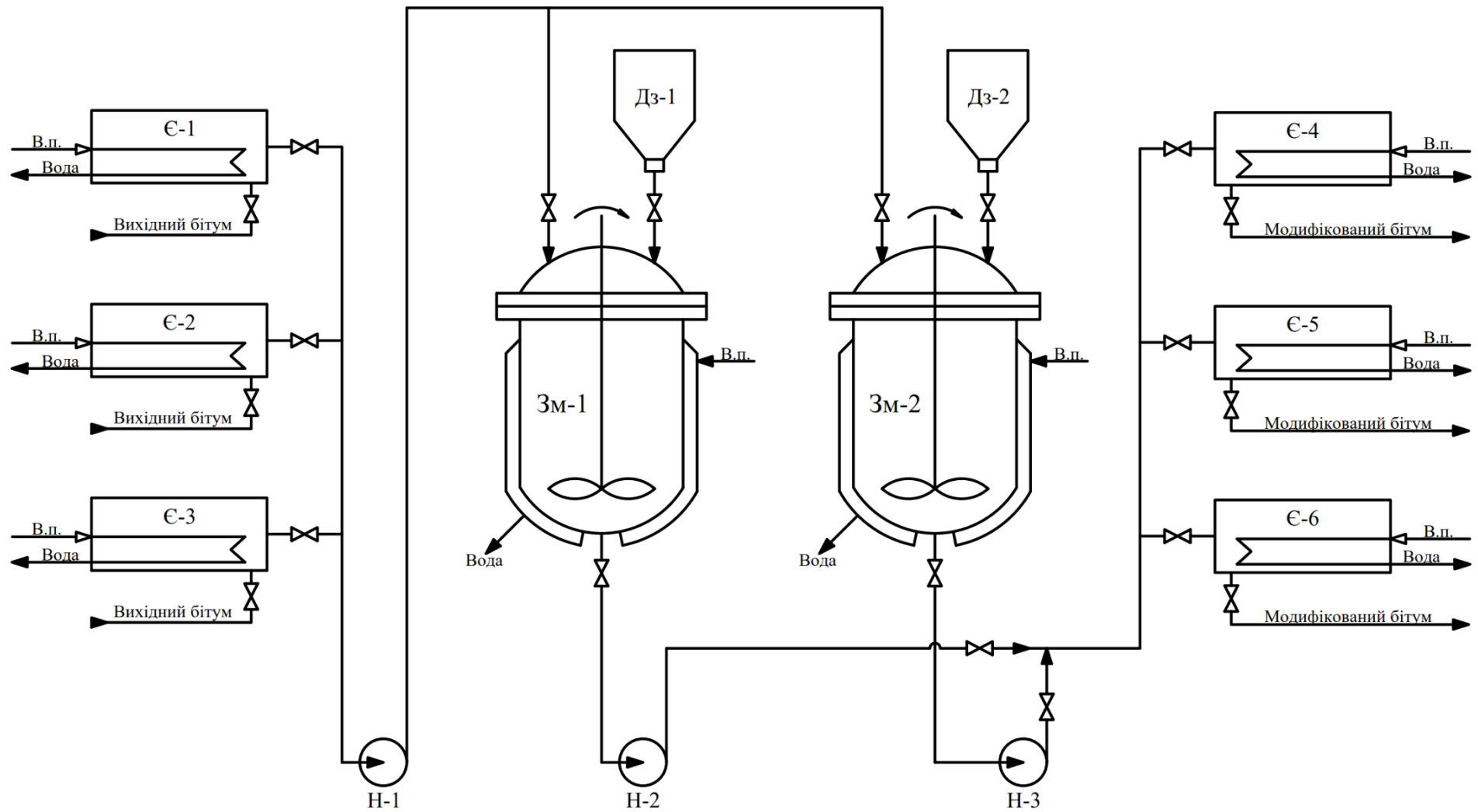


Рисунок 11 – Принципова технологічна схема установки виробництва модифікованих дорожніх бітумів

Щодо економічної доцільності промислової реалізації розроблених технологій одержання та застосування додатків до дорожніх бітумів з нецільових продуктів переробки вугілля, то в табл. 15 наведено результат розрахунку вартості отримуваних додатків на основі вартості сировини. Слід сказати, що згідно практичних даних собівартість сировини становить близько 65 % від вартості продукції. При розрахунку останньої необхідно також враховувати прибуток (приймаємо 10 %) та ПДВ (20 %).

Таблиця 15 – Розрахунок вартості додатків на основі вартості сировини

№ з/п	Додаток	Вартість сировини (X), грн/тонну	Вартість додатків відносно вартості сировини ($Y=X/0,65$), грн/тонну	Прибуток ($P=Y \cdot 0,1$), грн/тонну	ПДВ, ($PDV=Y \cdot 0,2$), грн/тонну	Кінцева вартість додатків ($Z=Y+P+PDV$), грн/тонну
1	KIM	37367	57489	5749	11498	74736
2	KIM-A	44010	67708	6771	13542	88021
3	CM	2597	3995	400	800	5195

Далі, в табл. 16, здійснено порівняння вартості досліджуваних додатків з вартістю популярних промислових модифікаторів і пластифікаторів дорожніх бітумів. З отриманих даних (табл. 16) видно, що вартість KIM, KIM-A і CM є значно нижчою ніж вартість зараз використовуваних вітчизняних і закордонних додатків до дорожніх бітумів.

Таблиця 16 – Порівняння вартості досліджуваних додатків з вартістю промислових модифікаторів і пластифікаторів дорожніх бітумів

№ з/п	Тип додатку	Назва	Вартість додатку, грн/тонну
1	Полімерний модифікатор	KIM	74736
		Kraton D1101	165000
		Calprene 501M	173000
2	Адгезійний модифікатор	KIM-A	88021
		АДБІТ-Р	172000
		Wetfix BE	188000
		Diamine OLBS	168000
		Карбозолін АК-М	140000
3	Пластифікатор	CM	5195
		Гудрон	14000
		Екстракт селективного очищення	53000
		Олива трансмісійна SAE 140	78000

Як і в будь-якому виробництві, так і у випадку виробництва додатків до дорожніх бітумів головне – це ціна кінцевого товарного продукту, тобто модифікованого дорожнього бітуму. Тому в табл. 17 і 18 наведено порівняння вартості бітуму, модифікованого KIM, KIM-A і CM з бітумами, модифікованими промисловими додатками з врахуванням рекомендованих кількостей модифікаторів у в'язучому. Як видно з табл. 17 і 18 вартість дорожнього бітуму, модифікованого KIM, KIM-A і CM є співрозмірною (в деяких випадках суттєво нижчою) з вартістю бітумів, модифікованих різними промисловими додатками, незалежно від їх марки і походження. Це свідчить про потенційну рентабельність розроблених модифікаторів і пластифікатора.

Таблиця 17 – Порівняння вартості бітуму, модифікованого КІМ чи КІМ-А з бітумами, модифікованими промисловими добавками

Середня вартість 1 тонни немодифікованого дорожнього бітуму марки БНД 70/100, грн	Середня вартість 1 тонни дорожнього бітуму марки БНД 70/100, модифікованого ¹ :							
	КІМ, грн.	КІМ-А, грн.	Kraton D1101, грн.	Calprene 501M, грн.	АДБІТ-Р, грн.	Wetfix BE, грн.	Diamine OLBS, грн.	Карбозолін АК-М, грн.
24000	27583	24689	28935	29215	24740	24820	24720	24580

¹Вміст добавків у бітумі:

- КІМ – 7,0 % мас.;
- КІМ-А – 1,0 % мас.;
- Kraton D1101 – 3,5 % мас.;
- Calprene 501M – 3,5 % мас.;
- АДБІТ-Р – 0,5 % мас.;
- Wetfix BE – 0,5 % мас.;
- Diamine OLBS – 0,5 % мас.;
- Карбозолін АК-М – 0,5 % мас.

Таблиця 18 – Порівняння вартості бітуму, модифікованого КІМ і СМ з бітумами, модифікованими промисловими добавками

Середня вартість 1 тонни немодифікованого дорожнього бітуму марки БНД 70/100, грн	Середня вартість 1 тонни дорожнього бітуму марки БНД 70/100, модифікованого:					
	КІМ + СМ ¹ , грн.	Kraton D1101 + СМ ² , грн.	КІМ + СМ ³ , грн.	Kraton D1101 + СМ ⁴ , грн.	КІМ + СМ ⁵ , грн.	КІМ + Гудрон ⁶ , грн.
24000	26034	27431	27748	25880	24630	26951

¹Вміст добавків у бітумі: КІМ – 7,0 % мас.; СМ – 8,0 % мас.²Вміст добавків у бітумі: Kraton D1101 – 3,5 % мас.; СМ – 8,0 % мас.³Вміст добавків у бітумі: КІМ – 15,0 % мас.; СМ – 20,0 % мас.⁴Вміст добавків у бітумі: Kraton D1101 – 2,0 % мас.; СМ – 5,0 % мас.⁵Вміст добавків у бітумі: КІМ – 7,0 % мас.; СМ – 15,0 % мас.⁶Вміст добавків у бітумі: КІМ – 7,0 % мас.; Гудрон – 5,0 % мас.

ВИСНОВКИ

1. Вирішено важливу науково-практичну проблему – розроблено основи технологій одержання та застосування додатків до дорожніх бітумів з нецільових продуктів переробки вугілля, зокрема, з кумарон-інденвмісних фракцій летких продуктів коксування вугілля і смоли низькотемпературної газифікації високосірчистого бурого вугілля.

2. Запропоновано новий підхід у застосуванні рідких продуктів коксування кам'яного вугілля (широкої кумарон-інденової фракції й легкої фракції кам'яновугільної смоли) і смоли низькотемпературної газифікації бурого вугілля – виробництво різнотипних за характером дії додатків до дорожніх бітумів.

3. Встановлено вплив основних чинників на процес одержання кумарон-інденового модифікатора (КІМ) та доведено, що за кількості каталізатора (TiCl_4) в реакційному середовищі – 3,0-3,5 % мас. на сировину, температурі – 20-40 °C та тривалості – 35-45 хв можна отримати продукт, який серед усіх показників найбільш позитивно впливає на температуру розм'якшення дорожнього бітуму, що дозволяє виконати вимоги ДСТУ Б В.2.7-135:2007 щодо цього показника. Використовуючи 12 % мас КІМ і 12 % пластифікатора (ЗЕСО) отримано зразок товарного модифікованого бітуму марки БМП 60/90-52 з наступними характеристиками: температура розм'якшення – 52 °C, пенетрація при 25 °C – $65 \cdot 10^{-4}$, дуктильність при 25 °C – 28 см; температура крихкості – (-16) °C; адгезія до скла – 87 %; адгезія до щебеню – 4,0 бали.

4. Встановлено вплив основних чинників на процеси одержання кумарон-інденових модифікаторів з додатковими кисневмісними функційними групами (карбоксильними, епоксидними і метакрилатними фрагментами) та доведено, що отримані продукти позитивно впливають на адгезійні властивості дорожнього бітуму. Проте за жодних значень вивчених чинників, не вдається отримати добавки, які забезпечують необхідну (згідно вимог СОУ 45.2-00018112-067:2011) якість модифікованих ними дорожніх бітумів щодо зчеплюваності з поверхнею щебеню і скла.

5. Встановлено вплив основних чинників на процес одержання кумарон-інденового модифікатора з азотовмісною функційною групою (кумарон-інден-карбазольного модифікатора) та доведено, що за кількості карбазолу в реакційній суміші – 10,0-20,0 % мас. на смолоутворюючі компоненти сировини, кількості каталізатора в реакційному середовищі (TiCl_4) – 2,5-3,0 % мас. на сировину, температурі – 70-130 °C та тривалості – 30-60 хв можна отримати продукт, який серед усіх показників найбільш позитивно впливає на адгезійні властивості дорожнього бітуму, що дозволяє виконати вимоги СОУ 45.2-00018112-067:2011 щодо зчеплюваності бітуму з поверхнею щебеню і скла. Використовуючи 1,0 % мас КІМ-А отримано зразок товарного модифікованого бітуму марки БНД-А 70/100 з наступними характеристиками: температура розм'якшення – 46 °C, пенетрація при 25 °C – $70 \cdot 10^{-4}$, дуктильність при 25 °C – 89 см; адгезія до скла – 85 %; адгезія до щебеню – 5,0 балів.

6. Для отриманих додатків адгезійного характеру (КІМ-М, КІМ-К, КІМ-Е і КІМ-А) розраховано їх ефективність. Встановлено, що найбільш дієвим є кумарон-інден-карбазольний модифікатор (КІМ-А). Його ефективність становить 127,7 % для адгезії до скла і 100,0 % для адгезії до щебеню.

7. Розроблено математичні залежності функцій відклику від чинників керування процесами одержання кумарон-інденового і кумарон-інден-карбазольного модифікаторів, на основі яких встановлено оптимальні умови цих процесів. Для КІМ: кількість каталізатора (TiCl_4) в реакційному середовищі – 3,3 % мас. на сировину; температура – 37 °С; тривалість – 40 хв. Для КІМ-А: вміст карбазолу в сировині – 19,50 % мас. на смолоутворюючі компоненти сировини; кількість каталізатора (TiCl_4) в реакційному середовищі – 8,0 % мас. на смолоутворюючі компоненти сировини; температура – 115 °С; тривалість – 46 хв.

8. Досліджено кінетичні закономірності процесів одержання кумарон-інденового і кумарон-інден-карбазольного модифікаторів. У температурному інтервалі 20–60 °С синтезу КІМ і 70–130 °С синтезу КІМ-А для реакцій (ко)олігомеризації смолутворюючих компонентів вузької кумарон-інденової фракції використовуючи рівняння Арреніуса виведено залежність виходу цих додатків від температури та тривалості процесу. Встановлено, що за вибраних умов синтезу значення ефективної енергії активації ($E_{\text{ef.}}$) для кумарон-інденового модифікатора становить 24700 Дж/моль, а для кумарон-інден-карбазольного модифікатора $E_{\text{ef.}} = 21200$ Дж/моль. Ці значення цілком корелюються з енергією активацій катіонної (ко)лігомеризації, яка, як правило, не перевищує 85000 Дж/моль.

9. Встановлено вплив основних чинників на процес низькотемпературної газифікації бурого вугілля та доведено, що за кратності витрати оксиданту – 2,4 м³/(год·кг), вмісту водяної пари в оксиданті – 70 % об., температурі – 425 °С і тривалості – 15 хв можна отримати рідкий продукт (смолу розкладу органічної частини вугілля), який є хорошим пластифікатором дорожніх бітумів. Додавання смоли до бітуму, модифікованого кумарон-інденовим модифікатором покращує його пластичні властивості (пенетрацію і дуктильність), при цьому практично не зменшує температуру розм'якшення.

10. Запропоновано принципові технологічні схеми процесів виробництва модифікуючих і пластифікуючого додатків, а також змішування їх з дорожніми бітумами; розраховано матеріальні баланси і доведено економічну доцільність реалізації цих процесів у промисловості. Ефективність розроблених технологій отримання додатків до дорожніх бітумів і доцільність їх подальшого застосування підтверджено випробуваннями у спеціалізованих вуглехімічній та дорожній лабораторіях.

11. Технічна новизна розроблених основ технологій одержання та застосування додатків до дорожніх бітумів з нецільових продуктів переробки вугілля підтверджена п'ятьма патентами на корисну модель. Результати проведених досліджень впроваджено в навчальний процес кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка», а також кафедри технології переробки нафти, газу та твердого

палива Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

12. Розроблено і погоджено технічні умови на отримані продукти, а саме: ТУ У 20.1-02071010-187:2024 «Кумарон-інденовий термопластичний модифікатор дорожніх бітумів на основі хімічних продуктів коксування вугілля. Дослідна партія. Технічні умови»; ТУ У 20.1-02071010-186:2024 «Кумарон-інден-карбазольна адгезійна добавка до дорожніх бітумів на основі хімічних продуктів коксування вугілля. Дослідна партія. Технічні умови»; ТУ У 19.1-02071010-185:2024 «Пластифікуючий додаток до дорожніх бітумів на основі високосірчистого вугілля. Дослідна партія. Технічні умови».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Монографії або розділи монографій:

1. Serhiy Pyshyev, Volodymyr Gunka, **Yuriy Prysiazhnyi** (2019). Polymer modified bitumen. Розділ монографії. Kyiv: Center for Educational Literature, 43-66. <https://doi.org/10.18372/38230> *Участь автора полягає у постановці завдань, побудові структури та підготовці матеріалів до публікації.*

Статті у наукових фахових виданнях України, які включено до міжнародних наукометричних баз:

1. Bratychak, M., Astakhova, O., **Prysiazhnyi, Y.**, Shved, M., Shyshchak, O., Namiesnik, J., & Plonska-Brzezinska, M. (2018). Obtaining of coumarone-indene resins based on light fraction of coal tar 3. Coumarone-indene resins with methacrylic fragments. Chemistry & Chemical Technology, 12(3), 379-385. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4)**. <https://doi.org/10.23939/chcht12.03.379> *Участь автора полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні їх результатів.*

2. Astakhova, O., Shved, M., Zubal, O., Shyshchak, O., **Prysiazhnyi, Y.**, Bruździak, P., & Bratychak, M. (2019). Obtaining of Coumarone-Indene Resins Based on Light Fraction of Coal Tar. 4. Bitumen-Polymer Blends with Participation of Coumarone-Indene Resins with Epoxy Groups. Chemistry & Chemical Technology, 13, 112-120. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4)**. <https://doi.org/10.23939/chcht13.01.112> *Участь автора полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні їх результатів.*

3. **Prysiazhnyi, Y.**, Borbeyiyong, G. I., & Pyshyev, S. (2022). Preparation and application of coumarone-indene-carbazole resin as a modifier of road petroleum bitumen 1. Influence of carbazole: raw materials ratio. Chemistry & Chemical Technology, 16, 284-294. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4)**. <https://doi.org/10.23939/chcht16.02.284> *Участь автора полягає в постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

4. **Prysiazhnyi, Y.**, Borbeyiyong, G. I., Korchak, B., Pyshyev, S., Shved, M., & Matlakh, Y. (2023). Obtaining and use of coumarone-indene-carbazole resin as a modifier of road petroleum bitumen. 2. Setting the type and amount of catalyst. Chemistry & Chemical Technology, 17(2), 450-459. **Scopus (Q3), Web of Science**

(Q4). <https://doi.org/10.23939/chcht17.02.450> *Участь автора полягає в постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

5. **Prysiachnyi, Y.**, Grynysyn, O., Pyshyev, S., Korchak, B., Bratychak, M. (2023). Resins with oxygen-containing functional groups obtained from products of fossil fuels processing: a review of achievements. *Chemistry & Chemical Technology*, 17(3), 574-591. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4).** <https://doi.org/10.23939/chcht17.03.574> *Участь автора полягає у постановці завдань, побудові структури та підготовці матеріалів до публікації.*

6. **Prysiachnyi, Y.**, Pyshyev, S., Shved, M., Pochapska, I., Niavkevych, M. (2024). Plasticizing Additive to Road Bitumens Based on High-Sulfur Brown Coal. *Chemistry & Chemical Technology*, 18(4), 623-629. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4).** <https://doi.org/10.23939/chcht18.04.623> *Участь автора полягає у обробленні та узагальненні результатів досліджень та підготовці матеріалів до публікації.*

Статті у наукових періодичних виданнях інших держав, які включено до міжнародних наукометричних баз:

1. Pyshyev, S., **Prysiachnyi, Y.**, Shved, M., Namiesnik, J., & Bratychak, M. (2017). State of the art in the field of emission reduction of sulphur dioxide produced during coal combustion. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 47(24), 2387-2414. **Scopus (Q1), Web of Science (Q1).** <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1426968> *Участь автора полягає у постановці завдань, побудові структури, обробленні та узагальненні результатів досліджень, підготовці матеріалів до публікації.*

2. Pyshyev, S., **Prysiachnyi, Y.**, Shved, M., Kułazyński, M., & Miroshnichenko, D. (2018). Effect of hydrodynamic parameters on the oxidative desulphurisation of low rank coal. *International Journal of Coal Science & Technology*, 5, 213-229. **Scopus (Q1), Web of Science (Q1).** <https://doi.org/10.1007/s40789-018-0205-6> *Участь автора полягає в постановці завдання та вивченні впливу гідродинамічних параметрів на процес оксидативного знесірчення вугілля.*

3. Gunka, V., Shved, M., **Prysiachnyi, Y.**, Pyshyev, S., & Miroshnichenko, D. (2019). Lignite oxidative desulphurization: notice 3—process technological aspects and application of products. *International Journal of Coal Science & Technology*, 6(1), 63-73. **Scopus (Q1), Web of Science (Q1).** <https://doi.org/10.1007/s40789-018-0228-z> *Участь автора полягає в обґрунтуванні мети досліджень та встановленні шляхів застосування продуктів процесу оксидативного знесірчення вугілля.*

4. Pyshyev, S., **Prysiachnyi, Y.**, Sidun, I., Shved, M., Borbeyiyong, G. I., & Korsh, D. (2020). Obtaining of Resins Based on Model Mixtures with Indene, Coumarone and Styrene and their Usage as Bitumen Modifiers. *Petroleum & Coal*, 62(2), 341-346. **Scopus (Q4).** *Участь автора полягає у постановці завдань, побудові структури, обробленні та узагальненні результатів досліджень, підготовці матеріалів до публікації.*

5. Pyshyev, S., **Prysiachnyi, Y.**, Borbeyiyong, G. I., Chervinsky, T., Kułazyński, M., & Grytsenko, Y. (2021). Effect of raw material composition on the properties of road asphalt modifier obtained from liquid coal coking products. *Przemysł Chemiczny*, 100(7), 680-684. **Scopus (Q4).**

<https://doi.org/10.15199/62.2021.7.9> *Участь автора полягає в обґрунтуванні мети досліджень, їх виконанні та аналізі.*

6. Pyshyev, S., **Prysiashnyi, Y.**, Gunka, V., Reutsky, V., & Bannikov, L. (2022). Modification of Petroleum Bitumen by Resins Obtained from Liquid Products of Coal Coking: Composition, Properties, and Application Notice 1: Research of Raw Material Composition and Resin Synthesis. *Petroleum & Coal*, 64(1), 106-119. **Scopus (Q4).** *Участь автора полягає в постановці завдання, лабораторному супроводі досліджень та підготовці матеріалів до публікації.*

7. Pyshyev, S., **Prysiashnyi, Y.**, Bilushchak, H., Korchak, B., Pochapska, I., & Yavorskyi, O. (2025). Creation of experimental-statistical and kinetic models of the coumarone-indene-carbazole resin production process. *Results in Engineering*, 25, 103689. **Scopus (Q1), Web of Science (Q1).** <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.103689> *Участь автора полягає в постановці завдання, аналізі і узагальненні результатів досліджень та підготовці матеріалів до публікації.*

8. Pyshyev, S., **Prysiashnyi, Y.**, Demchuk, Y., Borbeyiyong, G. I., & Vytrykush, N. (2025). Adhesive modifiers for bitumen obtained from coumarone-indene fractions of liquid coal coking products. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 138, 103933. **Scopus (Q1), Web of Science (Q2).** <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2024.103933> *Участь автора полягає в постановці завдання, лабораторному супроводі досліджень, аналізі і узагальненні їх результатів та підготовці матеріалів до публікації.*

Статті у наукових фахових виданнях України

1. Пиш'єв, С. В., **Присяжний, Ю. В.**, Швед, М. Є. (2016) Встановлення областей перебігу реакцій перетворення сірки під час оксидативного знесірчення низькометаморфізованого вугілля. *Технологічний аудит та резерви виробництва*, 3/3 (29), 48-53. <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2016.70858> *Участь автора полягає в обґрунтуванні мети досліджень, обробленні та узагальненні їх результатів.*

2. **Присяжний, Ю. В.**, Швед, М. Є., Астахова, О. Т., & Дмитренко, Д. Р. (2019). Використання побічних продуктів коксування вугілля для одержання бітумів, модифікованих полімерами. *Chemistry, Technology and Application of Substances*, 2 (2), 97-101. <https://doi.org/10.23939/ctas2019.02.097> *Участь автора полягає у постановці завдань і встановленні можливості використання побічних продуктів коксування вугілля для одержання модифікаторів дорожніх бітумів.*

3. Швед, М.Є., **Присяжний, Ю.В.**, Астахова, О.Т., Колісник, А.Ю. (2019). Застосування інден-кумаронової фракції для отримання адгезійної добавки до нафтових дорожніх бітумів. *ВуглеХімічний журнал*, (4), 20-25. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2019-0-4-20-27> *Участь автора полягає у постановці завдань, побудові структури, обробленні та узагальненні результатів досліджень, підготовці матеріалів до публікації.*

4. **Присяжний, Ю.В.**, Пиш'єв, С.В., Борбеййонг, Гурі Ісайя, Корж, Д.В., Гунька, В.М., Червінський, Т.І., Гриценко, Ю.Б. (2020). Застосування рідких продуктів коксування вугілля для одержання модифікаторів дорожніх нафтових бітумів. *ВуглеХімічний журнал*, (1), 30-35. <https://doi.org/10.31081/1681-309X->

[2020-0-1-30-36](#) *Участь автора полягає в обґрунтуванні мети досліджень, обробленні та узагальненні їх результатів.*

5. **Присяжний, Ю.В.,** Пиш'єв, С.В., Гурі Ісайя Борбейонг, Червінський, Т.І., Корчак, Б.О. (2020). Визначення можливості отримання адгезійної добавки до дорожніх бітумів з рідких продуктів коксування вугілля з використанням карбазолу. ВуглеХімічний журнал, (6), 27-36.

<https://doi.org/10.31081/1681-309X-2020-0-6-27-36> *Участь автора полягає у постановці завдань, побудові структури, обробленні та узагальненні результатів досліджень, підготовці матеріалів до публікації.*

6. **Присяжний, Ю. В.,** Борбейонг, Г. І., Пиш'єв, С. В., & Корж, Д. В. (2022). Вплив температури на процес одержання кумарон-інден-карбазольного модифікатора дорожніх нафтових бітумів. Chemistry, Technology and Application of Substances, 5(1), 49-55. <https://doi.org/10.23939/ctas2022.01.049> *Участь автора полягає у побудові структури досліджень, вивченні впливу температури на процес одержання кумарон-інден-карбазольного модифікатора.*

7. **Присяжний, Ю.В.,** Пиш'єв, С.В., Гриценко, Ю.Б., Матлах, Ю.В. (2023). Дослідження природи кумарон-інден-карбазольної смоли, що одержується з рідких продуктів коксування вугілля. ВуглеХімічний журнал, (4), 18-25. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2023-0-4-18-25> *Участь автора полягає в обґрунтуванні мети досліджень, обробленні та узагальненні їх результатів.*

8. **Присяжний, Ю.В.,** Пиш'єв, С.В. (2024). Випробування кумарон-інден-карбазольної смоли та модифікованих нею бітумів. ВуглеХімічний журнал, (1), 26-33. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2024-0-1-26-33> *Участь автора полягає у постановці завдань, побудові структури, обробленні та узагальненні результатів досліджень, підготовці матеріалів до публікації.*

Патенти України

1. Швед М.Є., Пиш'єв С.В., **Присяжний Ю.В.,** Гриценко Ю.Б. (2017). Спосіб одержання пластифікатора для дорожніх бітумів (Патент України на корисну модель №116280). Національний університет «Львівська політехніка». *Участь автора полягає у розробленні формули корисної моделі та встановленні параметрів процесу одержання пластифікатора для дорожніх бітумів.*

2. Братичак М.М., Ріпак О.О., **Присяжний Ю.В.,** Пиш'єв С.В., Астахова О.Т., Шищак О.В. (2018). Спосіб одержання інден-кумаронової смоли з епоксидними групами (Патент України на корисну модель №125533). Національний університет «Львівська політехніка». *Участь автора полягає у розробленні формули корисної моделі та підготовці матеріалів до публікації.*

3. **Присяжний Ю.В.,** Пиш'єв С.В., Гунька В.М., Гриценко Ю.Б. (2018) Спосіб одержання модифікатора дорожніх нафтових бітумів (Патент України на корисну модель №125095). Національний університет «Львівська політехніка». *Участь автора полягає у розробленні формули корисної моделі та підготовці матеріалів до публікації.*

4. Братичак М. М., **Присяжний Ю. В.,** Швед М. Є., Астахова О. Т., Зубаль О. І., Шищак О. В. (2019). Спосіб одержання інден-кумаронової смоли з метакрилатними фрагментами (Патент України на корисну модель №133255).

Національний університет «Львівська політехніка». *Участь автора полягає у розробленні формули корисної моделі та підготовці матеріалів до публікації.*

5. Гурі Ісайя Борбейонг, **Присяжний Ю.В.**, Пиш'єв С.В., Мірошніченко Д.В. (2022). Спосіб одержання модифікатора дорожніх нафтових бітумів (Патент України на корисну модель №151857). Національний університет «Львівська політехніка». *Участь автора полягає у розробленні формули корисної моделі та встановленні параметрів процесу одержання модифікатора дорожніх нафтових бітумів.*

Вибрані публікації у збірниках матеріалів та тез міжнародних наукових конференцій:

1. М.Є. Швед, С.В. Пиш'єв, **Ю.В. Присяжний**. (2016, березень). Смола процесу оксидативного знесірчення бурого вугілля – пластифікатор бітумів, модифікованих полімерами. Дев'ята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення». Вінниця. (С. 207). *Участь автора полягає у постановці завдань, визначенні методик експериментів та узагальненні результатів досліджень.*

2. Швед М.Є., **Присяжний Ю.В.**, Гриценко Ю.Б., Пиш'єв С.В. (2017, червень). Шляхи застосування смоли розкладу органічної маси бурого вугілля, що одержується в результаті його оксидативного знесірчення. VI Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми хімотології». Волосянка. (С. 190-193). *Участь автора полягає у постановці завдань, визначенні методик експериментів та узагальненні результатів досліджень.*

3. Mariia Shved, **Yuriy Prysiazhnyi**, Olena Shyshchak, Anastasiia Kolisnyk, Michael Bratychakb (2019, July). Coumarone-indene resins with methacrylic fragments. 6th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials. Batumi. (p. 15). *Участь автора полягає у постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

4. **Юрій Присяжний**, Олена Шищак, Олена Астахова, Дарина Дмитренко, Михайло Братичак (2019, листопад). Синтез і властивості інденкумаронових смол з карбоксильними групами. II міжнародна наук.-техн. конференція «Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів». Львів. (С. 78). *Участь автора полягає у постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

5. Гурі Ісайя Борбейонг, **Юрій Присяжний**, Богдан Корчак, Сергій Пиш'єв (2020, травень). Застосування промислових кумарон-інденових смол для модифікування дорожніх нафтових бітумів. X міжнародна наук.-техн. конференція «Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості». Львів. (С. 84-86). *Участь автора полягає у постановці завдань, виборі параметрів процесу модифікування та узагальненні результатів досліджень.*

6. **Ю.В. Присяжний**, С.В. Пиш'єв, Гурі Ісайя Борбейонг, Л.П. Банніков (2021, квітень). Склад кумарон-інденової фракції, виділеної з рідких продуктів коксування вугілля. IV міжнародна наук.-техн. конференція «Сучасні технології переробки паливних копалин». Харків. (С. 25-29). *Участь автора полягає у постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

7. Borbeyiyong, G. I., **Prysiashnyi, Y.**, Pyshyev, S., & Lypko, Y. (2021, September). Some Aspects of the Process of Obtaining Coumarone-Indene-Carbazole Modifier for Wear-Resistant Bituminous Road Materials. In 2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP) (pp. 1-5). IEEE. Odesa. **Scopus**. *Участь автора полягає у постановці завдань, визначенні методик експериментів та узагальненні результатів досліджень.*

8. Гурі Ісайя Борбеййонг, **Юрій Присяжний**, Сергій Пиш'єв (2022, травень). Оптимальні умови відгонки непрореагованої сировини при одержанні кумарон-інден-карбазольної смоли. XI міжнародна наук.-техн. конференція «Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості». Львів. (С. 33-35). *Участь автора полягає у постановці завдань та виборі варіантів умов відгонки непрореагованої сировини при одержанні кумарон-інден-карбазольної смоли.*

9. Гурі Ісайя Борбеййонг, **Ю.В. Присяжний**, С.В. Пиш'єв (2022, квітень). Особливості процесу одержання кумарон-інден-карбазольної смоли як модифікатора дорожніх нафтових бітумів. V міжнародна наук.-техн. конференція «Сучасні технології переробки паливних копалин». Харків. (С. 57-61). *Участь автора полягає у постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

10. С.В. Пиш'єв, М.Є. Швед, **Ю.В. Присяжний** (2024, квітень). Пластифікуючий додаток до дорожніх бітумів на основі високосірчистого бурого вугілля. VII міжнародна наук.-техн. конференція «Сучасні технології переробки паливних копалин». Харків. (С. 128-130). *Участь автора полягає у обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

11. **Юрій Присяжний**, Сергій Пиш'єв (2024, травень). Варіативність кумарон-інденової смоли як модифікатора дорожніх бітумів. XII міжнародна наук.-техн. конференція «Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості». Львів. (С. 84-87). *Участь автора полягає у постановці завдань та виборі варіантів використання кумарон-інденової смоли як модифікатора дорожніх бітумів.*

АНОТАЦІЯ

Присяжний Ю.В. Основи технологій одержання та застосування додатків до дорожніх бітумів з нецільових продуктів переробки вугілля. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.07 Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів. Національний університет «Львівська політехніка», Львів, 2025.

В дисертаційному дослідженні вирішено важливе науково-практичне завдання – одержано модифікуючі та пластифікуючий добавки до дорожніх бітумів з нецільових продуктів переробки вугілля, зокрема, з кумарон-інденвмісних фракцій летких продуктів коксування вугілля і смоли низькотемпературної газифікації високосірчистих твердих горючих копалин.

Запропоновано одержувати кумарон-інденову смолу як модифікатор дорожніх нафтових бітумів. Встановлено, що синтез такого модифікатора

необхідно проводити із використанням сировини кумарон-інденового типу з відносно вузьким температурними межами википання (наближено – 140-190 °С). Оптимальним каталізатором даного процесу є TiCl_4 . Вивчено вплив основних чинників (кількості каталізатора в реакційному середовищі, температури, тривалості) на процес одержання кумарон-інденового модифікатора (КІМ); на основі результатів експериментальних досліджень визначено їх оптимальні значення. Встановлено, що максимально позитивно КІМ впливає на температуру розм'якшення в'язучого ($t_{\text{розм.}}$) і його адгезійні властивості. Зі зростанням $t_{\text{розм.}}$, закономірно, погіршуються дуктильність і penetрація бітуму. Оскільки для забезпечення максимального значення показника зчеплення бітуму з поверхнею мінерального матеріалу витрата КІМ є надто великою ($\geq 7,0$ % мас.), то його вирішено класифікувати виключно як термопластичний модифікатор. Для нівелювання негативного впливу кумарон-інденового модифікатора на дуктильність і penetрацію бітуму, поряд з ним до в'язучого необхідно додавати пластифікатор.

Вивчено можливість покращення адгезійних властивостей КІМ внаслідок введення в нього додаткової кількості кисневмісних груп. Для цього з вузької кумарон-інденової фракції 130-190 °С, використовуючи різнотипні ініціатори отримано кумарон-інденові модифікатори з кисневмісними функційними групами, зокрема: з карбоксильними (КІМ-К) й епоксидними групами (КІМ-Е), а також метакрилатними фрагментами (КІМ-М). Вивчено вплив основних чинників (кількості ініціатора в реакційній суміші, температури, тривалості) на процес одержання кумарон-інденових модифікаторів з додатковими кисневмісними функційними групами і встановлено близькі до оптимальних їх значення. ІЧ-спектроскопічними дослідженнями підтверджено структуру синтезованих додатків, зокрема, присутність у їх молекулах карбоксильних груп, епоксидних груп чи метакрилатних фрагментів. На основі досягнутого покращення показників адгезії модифікованого бітуму (відносно вихідного в'язучого) визначено ефективність досліджуваних модифікаторів. Для КІМ-К вона становить 59,5 % для показника зчеплюваності зі склом і 25,0 % для показника зчеплюваності зі щебенем; для КІМ-Е – 76,2 % і 25,0 %, відповідно; для КІМ-М – 52,4 % і 15,0 %, відповідно. Ефективності жодного з досліджуваних додатків (КІМ-К, КІМ-Е і КІМ-М) недостатньо для забезпечення нормативних вимог до показників зчеплюваності з поверхнею мінерального матеріалу.

З вузької кумарон-інденової фракції 140-190 °С і карбазолу, використовуючи як каталізатор TiCl_4 , отримано кумарон-інденовий модифікатор з азотовмісною функційною групою (КІМ-А). Встановлено, що температура відгонки непрореагованої сировини від (ко)олігомеризату суттєво впливає на кількість і характеристики КІМ-А. Вивчено вплив основних чинників (кількості каталізатора і карбазолу в реакційному середовищі, температури, тривалості) на процес одержання КІМ-А; на основі результатів експериментальних досліджень встановлено їх оптимальні значення. Встановлено характер впливу кумарон-інден-карбазольного модифікатора на характеристики дорожнього бітуму. Так, введення в структуру КІМ азотовмісної функційної групи максимально позитивно вплинуло на адгезійні характеристики

в'язучого. Остання забезпечила зменшення дозування модифікатора з 7,0 % мас (для КІМ) до 1,0 % мас. (для КІМ-А) з огляду на одержання товарного модифікованого бітуму марки БНД-А 70/100. Проведено випробування бітуму, модифікованого КІМ-А. Зокрема, приготовано асфальтобетонну суміш, відповідний їй асфальтобетон і проаналізованого його характеристики.

Досліджено основні фізико-хімічні і технічні закономірності низькотемпературної газифікації низькоякісного високосірчистого бурого вугілля як способу одержання пластифікуючого додатка до дорожніх бітумів. Вибрано умови процесу низькотемпературної газифікації, зокрема: тип сировини – буре вугілля; розмір частинок сировини – 0,1-0,25 мм; лінійна швидкість руху оксиданту – 0,0250 м/с. Встановлено, що за кратності витрати оксиданту – 2,4 м³/(год·кг), вмісту водяної пари в оксиданті – 70 % об., температурі – 425 °С і тривалості – 15 хв можна отримати продукт (смола розкладу органічної частини вугілля), який є ефективним пластифікатором дорожніх бітумів. Його додавання до в'язучого, модифікованого КІМ покращує пластичні властивості останнього, при цьому практично не зменшує температуру розм'якшення. Збільшення дозування пластифікатора призводить до зростання пенетрації і дуктильності отриманої суміші.

Розроблено технологічні аспекти одержання і застосування модифікуючих і пластифікуючого додатків до дорожніх бітумів, зокрема: складено матеріальні баланси процесів виробництва модифікуючих і пластифікуючого додатків і модифікування ними бітумів; запропоновано відповідні технологічні схеми; проведено оцінку економічної доцільності пропонованих технологій.

Ключові слова: нецільові продукти переробки вугілля, інден, кумарон, карбазол, смола, функційна група, дорожній бітум, модифікування.

ANNOTATION

Prysiakhnyi Yu.V. Fundamentals of technologies for the production and use of road bitumen additives from non-target coal processing products. – Manuscript.

Thesis for Doctor of Science degree (technical sciences) of the specialty 05.17.07 Chemical technology of fuel and fuel and lubricants. Lviv Polytechnic National University, Lviv, 2025.

The dissertation study solved an important scientific and practical task - to obtain modifying and plasticising additives to road bitumen from non-target coal processing products, in particular, from coumarone-indene-containing fractions of volatile coal coking products and resin from oxidative desulphurisation of high-sulphurous solid fossil fuels.

It is proposed to produce coumarone-indene resin as a modifier of road petroleum bitumen. It was found that CIM has the most positive effect on the softening point of bitumen and its adhesive properties. Since the consumption of CIM is too high (≥ 7.0 % wt) to ensure the maximum value of the adhesion index of bitumen to the surface of the mineral material, it was decided to classify it exclusively as a thermoplastic modifier. To offset the negative effect of the coumarone-indene modifier on the ductility and penetration of bitumen, a plasticizer must be added to the binder

along with it.

The possibility of improving the adhesive properties of CIM by introducing an additional number of oxygen-containing groups (carboxyl, epoxy, and methacrylate fragments) was studied. The effectiveness of none of the additives obtained is sufficient to meet the regulatory requirements for the adhesion to the surface of the mineral material.

A coumarone-indene modifier with a nitrogen-containing functional group (CIM-A) was obtained from a narrow coumarone-indene fraction of 140-190 °C and carbazole using TiCl_4 as a catalyst. This group provided a reduction in the dosage of the modifier from 7.0 % wt (for CIM) to 1.0 % wt (for CIM-A), in view of obtaining commercial modified bitumen of «БНД-А 70/100» grade.

The main physicochemical and technical regularities of low-temperature gasification of low-quality high-sulfur lignite as a method of obtaining a plasticizing additive for road bitumen are investigated.

Technological aspects of obtaining and applying modifying and plasticizing additives to road bitumen have been developed.

Keywords: non-target coal processing products, indene, coumarone, carbazole, resin, functional group, road bitumen, modification.