

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

ГРИЦЕНКО ЮРІЙ БОРИСОВИЧ



УДК 665.775 + 665.775.5

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

05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Національному університеті “Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: 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, старший науковий співробітник
Чешко Федір Федорович,
вчений секретар Державного підприємства “Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)”, м. Харків

кандидат технічних наук, доцент
Черняк Лариса Миколаївна,
доцент кафедри екології Національного авіаційного університету, м. Київ

Захист відбудеться “8” квітня 2016 р. о 15 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07 у Національному університеті “Львівська політехніка” (79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, VIII н. к., ауд. 339).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету “Львівська політехніка” (79013, м. Львів, вул. Професорська, 1).

Автореферат розісланий “4” березня 2016 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07, д.т.н., проф.



Б.О. Дзіняк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- порівняно ефективність вітчизняних поверхнево-активних речовин та промислового емульгатора при виробництві дорожніх БЕ;

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

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

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

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

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

Наукова новизна одержаних результатів.

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

- вивчено вплив якості інден-кумаронової смоли, яка виробляється з побічного продукту коксохімічного виробництва, на експлуатаційні властивості нафтового бітуму та доведено, що для одержання бітумів, модифікованих полімерами, з відмінними адгезійними властивостями необхідно використовувати інден-кумаронову смолу з температурою розм'якшення 130 – 140 °С;

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

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

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

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

Вибрано умови і встановлено рекомендовані межі зміни чинників процесу одержання ІКС (концентрація каталізатора – ≈ 3 % мас., температура – 20 – 60 °С, тривалість – 5 – 40 хв.). Виходячи із проведених досліджень і створеної адекватної експериментально-статистичної математичної моделі, знайдено оптимальні умови процесу одержання ІКС з температурою розм'якшення близько 130 °С (37 °С, 40 хв., концентрація каталізатора (TiCl₄) – 3,3 % мас.)

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

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

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

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

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

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

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

наукометричні бази даних, та 5 тезах доповідей на наукових конференціях.

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

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету і завдання досліджень, висвітлено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів; наведено дані щодо публікацій за результатами досліджень, структури і обсягу дисертації, а також відзначено особистий внесок автора.

У першому розділі наведено огляд літератури з проблем, пов'язаних з використанням бітумів та БЕ, описано причини виникнення цих проблем та можливі шляхи їх вирішення. Зокрема, охарактеризовано способи виробництва і застосування нафтових бітумів, в тому числі у вигляді водно-емульсійних сумішей. Розглянуто можливі шляхи покращення якості бітумів і БЕ з допомогою введення в їх склад спеціальних речовин, які називають модифікаторами. Описано ряд сполук, що можуть покращувати експлуатаційні властивості нафтових бітумів. Серед потенційних модифікаторів виділено ті, які можна одержувати з побічних продуктів переробки горючих копалин, що дасть змогу створити відносно дешевий продукт для покращення експлуатаційних властивостей бітумного в'язучого. Сформульовано мету досліджень та способи її досягнення.

У другому розділі подано методики здійснення експериментів, аналізів і розрахунків та характеристики вихідних матеріалів, що застосовувалися у дослідженнях (двох зразків бітуму марки БНД 60/90; модифікаторів; пластифікаторів; сировини для одержання ІКС – інден-кумаронової фракції (ІКФ), відібраної на ПАТ “Ясиновський коксохімічний завод”; емульгаторів; каталізаторів, що використовувалися під час синтезу ІКС; мінерального матеріалу для приготування литих емульсійно-мінеральних сумішей (ЛЕМС) і тонкошарових дорожніх покриттів).

Коолігомер індену, кумарону та інших ненасичених вуглеводнів (ІКС), синтезували у присутності кислот Льюїса і Бренстеда. Одержану смолу використовували для модифікування нафтових бітумів, на основі яких виготовляли БЕ (з використанням механічної мішалки або колоїдного млина). Останні застосовували для отримання ЛЕМС і тонкошарових дорожніх покриттів (ТП). Послідовність проведення експериментальних досліджень наведена на рис. 1.

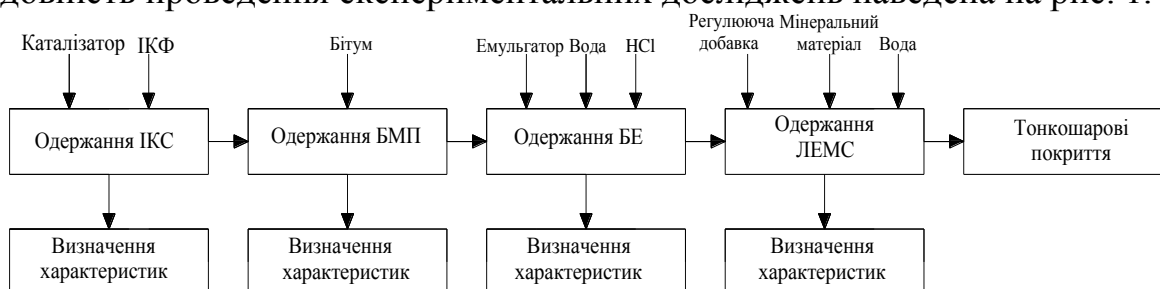


Рис. 1. Схема проведення досліджень

Характеристики вихідних речовин і продуктів визначали за стандартними методиками. Окрім того, для вивчення групового складу бітумів та бітумів, модифікованих полімерами, використовували екстракційно-адсорбційний метод розділення (за методикою Маркуссона). Термографічні дослідження бітумів здійснювали на дериватографі Q-1500D системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey.

Адгезійні властивості бітумів за від'ємних температур визначали внаслідок встановлення міцності зчеплення дослідних зразків зі склом згідно ДСТУ Б В.2.7-81-98 після/під час ряду циклів заморожування-розморожування за формулою, %:

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

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

Заморожування проводили при $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, розморожування при $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 12 годин.

У третьому розділі подано результати досліджень, які присвячено вибору ефективного модифікатора нафтових дорожніх бітумів і встановленню оптимальних умов його отримання.

Першочерговим завданням досліджень був вибір доступного і ефективного додатку до нафтових бітумів. Як модифікатори використовували промислові добавки (Elvaloy 4170, Kraton D 1152) і смоли: нафтополімерну термічної полімеризації (НПС ТП) та інден-кумаронову, а також синтезовану на кафедрі ХТНГ Національного університету «Львівська політехніка» нафтополімерну карбоксилвмісну епоксидну смолу (НПСК). Кількості модифікаторів, які додавалися до бітумів, визначали експериментально, виходячи з необхідності одержання БМП з температурою розм'якшення (T_p) близько $52\text{-}54\text{ }^{\circ}\text{C}$ (згідно ДСТУ Б В.2.7-135:2007 для марки БМП 60/90-52 вона повинна бути не менше $52\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Дані табл. 1 свідчать про те, що при використанні в якості модифікаторів ІКС, НПСК, НПС ТП при підвищенні температури змішування T_p одержаних БМП не змінюється і є практично однаковою. У випадку застосування промислових модифікаторів Kraton D 1152 та Elvaloy 4170 при збільшенні температури приготування збільшується T_p отриманих сумішей. Тому можна стверджувати, що при використанні ІКС, НПСК та НПС ТП відбувається лише фізичне перемішування вихідних речовин (рекомендована температура приготування БМП становить близько $110\text{ }^{\circ}\text{C}$). Kraton D 1152 та Elvaloy 4170 хімічно взаємодіють з бітумом, тому їх рекомендується використовувати при підвищених температурах (близько $190\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Для всіх зразків модифікованих бітумів (за виключенням ІКС та НПСК) спостерігається зменшення адгезійних властивостей після дії низьких температур (низькотемпературна адгезія є меншою від “стандартної”). Тому можна стверджувати, що модифіковані нафтові бітуми на основі ІКС та НПСК є найбільш погодостійкими.

Таблиця 1

Характеристики модифікованих бітумів

Умови одержання БМП				Характеристики модифікованих бітумів				
Вміст бітуму, % мас.	Вміст модифікатора, % мас.	Модифікатор	Температура одержання БМП, °С	Температура розм'якшення, °С	Розтяжність, $\cdot 10^{-2}$	Пенетрація за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-4}$	Адгезія, %	Адгезія низькотемпературна, A_{-15} , %
98,5	1,5	Elvaloy 4170	110 190	49 54	39 35	34 32	85 87	78 80
98,5	1,5	Kraton D 1152	110 190	48 53	33 30	30 28	91 93	82 84
90,0	10,0	НПС ТП	110 190	53 54	27 25	30 25	97 97	84 85
93,0	7,0	НПСК	110 190	53 54	22 21	35 30	100 100	100 100
95,0	5,0	ІКС	110 190	53 53	26 25	35 32	100 100	100 100
Норма згідно ДСТУ Б В.2.7-135:2007				≥ 52	≥ 25	61-90	≥ 75	-

Ці ж дані свідчать про доцільність використання запропонованої методики визначення низькотемпературних адгезійних властивостей модифікованих бітумів, оскільки вона дає змогу прогнозувати зчеплення в'язучого з мінеральними матеріалами при зміні погодних умов, в т.ч. за низьких температур.

У подальших дослідженнях вирішено використовувати ІКС, оскільки одержані на її основі БМП мають найкращу адгезію (як і БМП з НПСК), а кількість цього модифікатора, необхідна для отримання заданої T_p (≥ 52 °С), є менша, аніж у випадку застосування НПСК.

Огляд періодичної і патентної літератури свідчить про те, що ІКС випускають з різними T_p , а цей показник може впливати на адгезійні властивості модифікованих бітумів. У зв'язку з цим отримано ІКС з різними T_p , що були використані для одержання модифікованих нафтових бітумів, характеристики яких подані в табл. 2.

Таблиця 2

Залежність адгезійних властивостей БМП від T_p ІКС

Умови одержання БМП			Характеристики модифікованих бітумів		
Вміст бітуму, % мас.	Вміст ІКС, % мас.	T_p ІКС за кільцем і кулею, °С	T_p БМП за кільцем і кулею, °С	Зчеплення зі склом, %	Адгезія низькотемпературна, A_{-15} , %
88,0	12,0	97	52	77	70
91,9	8,1	120	52	85	74
92,7	7,3	128	52	100	97
93,3	6,7	135	52	100	98
93,6	6,4	140	52	100	100
95,0	5,0	186	52	100	100

Результати дають змогу стверджувати, що для приготування БМП з відмінними адгезійними властивостями (близько 100 %) необхідно використовувати ІКС з T_p не менше 130 – 140 °С.

На сьогодні в Україні ІКС не випускається, а фракції «важкого» бензолу (ІКФ) суттєво відрізняються за кількістю і якістю ненасичених компонентів залежно від характеристик вихідної шихти коксування та умов цього процесу. У літературі відсутні чіткі рекомендації стосовно умов одержання ІКС з високою T_p залежно від характеристик сировини. Тому завданням досліджень було встановлення можливості й умов отримання інден-кумаронової смоли з T_p понад 130 °С з широкої ІКФ (межі википання 125 – 210 °С), що відібрана на ПАТ «Ясиновський коксохімічний завод». Окрім того, з широкої ІКФ виділяли більш вузьку фракцію (140 – 190 °С), межі википання якої встановлювали, виходячи з температур кипіння основних смолоутворюючих компонентів: стиrolу, кумарону й індену (температури кипіння яких, відповідно, становлять 145, 171 та 183 °С).

Вибір умов зводився до визначення найбільш ефективного і, водночас, доступного каталізатора та встановлення доцільності попередньої перегонки вихідної широкої інден-кумаронової фракції. Одержані результати подано в табл. 3.

Таблиця 3

Вибір умов одержання ІКС

Вплив фракційного складу на вихід і якість ІКС (чинники: каталізатор – H_2SO_4 – 3 % мас. на сировину, температура – 20 °С, тривалість – 40 хв.)				
Сировина	Вихід, % мас на сировину	Вихід, % мас. на широку ІКФ	T_p за кільцем і кулею, °С	
Широка ІКФ	15,78	15,78	42	
Вузька ІКФ	18,27	13,79	46	
Порівняння ефективності каталізаторів (чинники: вузька фракція 140-190 °С, концентрація каталізатора – 3 % мас., температура – 20 °С, тривалість – 40 хв.)				
Показник	Каталізатор			
	H_2SO_4	$AlCl_3$	$AlCl_3/EA/KC^1$	$TiCl_4$
T_p , °С	46	97	120	125
Вихід, % мас. на сировину	18,27	36,56	30,34	34,09

¹Комплекс $AlCl_3$ /етилацетат/ксилол з молярним співвідношенням $AlCl_3/EA/KC = 1 : 0,5 : 2$

Результати вивчення фракційного складу доводять, що доцільно використовувати вузьку ІКФ, оскільки це дає змогу суттєво збільшити T_p одержуваної смоли, порівняно з вихідною широкою фракцією.

Як свідчать дані табл. 3, застосування $AlCl_3$, комплексу на його основі та $TiCl_4$ дає змогу одержати ІКС з T_p на 51-79 °С вищою, аніж у випадку використання сульфатної кислоти. Зважаючи на високу гігроскопічність $AlCl_3$ (обводнений каталізатор різко втрачає активність) та відносну складність приготування комплексу $AlCl_3/EA/KC$, оптимальним серед випробуваних каталізаторів слід вважати титану тетрахлорид.

Для встановлення оптимальних умов одержання ІКС заданої якості на основі експериментальних даних (табл. 4) розроблено експериментально-статистичну математичну модель (ЕСМ) – рівняння множинних регресій (2) і (3), що описує залежності основних функцій відклику від чинників процесу, і на базі якої можна прогнозувати необхідні умови одержання ІКС. При описі ЕСМ процесу одержання

ІКС використовували такі позначення функцій відклику та основних чинників керування процесом: Y_1 – T_p за КІК, $^{\circ}\text{C}$; Y_2 – вихід смоли, % мас.; X_1 – концентрація каталізатора, % мас.; X_2 – температура, $^{\circ}\text{C}$; X_3 – тривалість, хв.

Таблиця 4

Експериментальні дані для розроблення ЕСМ
(сировина – вузька ІКФ, каталізатор - TiCl_4)

№	X_1 , % мас.	X_2 , $^{\circ}\text{C}$	X_3 , хв	Y_1 , КІК $^{\circ}\text{C}$	Y_2 , Вихід % мас.
1	1	20	40	93	13,60
2	3	20	40	135	29,27
3	1	60	40	96	18,37
4	3	60	40	110	45,50
5	1	20	120	93	9,41
6	3	20	120	144	32,08
7	1	60	120	97	12,62
8	3	60	120	114	45,34
9	2	40	120	120	39,30
10	2	40	180	115	38,0
11	2	40	60	110	32,12
12	1	40	80	115	17,20
13	3	40	80	120	41,96
14	2	20	80	110	24,70
15	2	60	80	100	43,16
16	3	20	5	126	26,23
17	3	20	20	138	29,45
18	3	20	80	136	29,71
19	3	40	5	114	31,85
20	3	40	20	120	34,97
21	3	40	40	124	39,20
22	3	40	120	120	43,11

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

$$Y_2 = -23,6817 - 8,0209 \cdot X_1^2 - 0,0050 \cdot X_2^2 - 0,00001 \cdot X_3^2 + 0,1164 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,0480 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,00001 \cdot X_2 \cdot X_3 + 35,8373 \cdot X_1 + 0,4396 \cdot X_2 - 0,0763 \cdot X_3 \quad (3)$$

Проведений аналіз рівнянь регресій (2) і (3) підтвердив адекватність ЕСМ процесу одержання ІКС, статистичну значимість результатів та наявність сильного зв'язку між функціями відклику та вибраними чинниками керування процесом.

Окрім того, для встановлення ефективної енергії активації реакцій одержання ІКС за присутності TiCl_4 досліджували вплив тривалості на вихід смоли при значеннях температури 20, 40 і 60 $^{\circ}\text{C}$. Отримані результати (див. рис. 2) дають змогу стверджувати, що процес одержання ІКС відбувається у три стадії: початок полімеризації та утворення основної кількості смоли (до 5 хв.), продовження росту полімерного ланцюга (5-40 хв.) та завершення процесу (при тривалостях

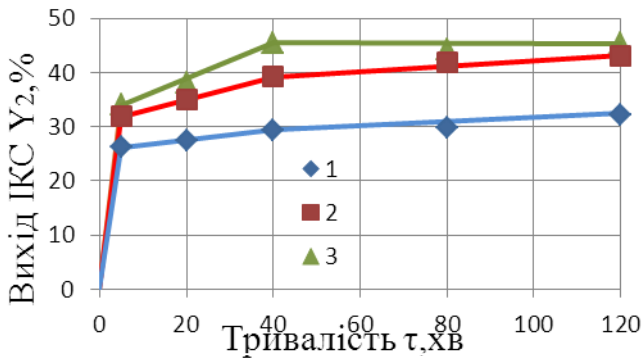


Рис. 2. Залежність виходу ІКС від тривалості (1 – 20 °С, 2 – 40 °С, 3 – 60 °С) Чинники: сировина – вузька ІКФ, концентрація каталізатора – 3 %

речовин від тривалості для реакцій другого порядку. За міру швидкості реакції приймалася безрозмірна величина, що дорівнювала частці неперетворених сполук вихідної сировини і розраховувалась за формулою:

$$C = 1 - \frac{Y_2}{100}, \quad (4)$$

де Y_2 - вихід ІКС, % мас.

Як видно з одержаних даних, залежності для реакцій другого порядку мають прямолінійний характер (середній коефіцієнт детермінації прямих становить 0,9721), тому можна стверджувати, що більшість реакцій досліджуваного процесу коолігомеризації відбуваються за цим порядком.

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

$$k_{\text{еф.}} = \frac{1/C - 1/C_0}{\tau - \tau_0} \quad (5)$$

де C_0 - початкове значення частки неперетворених сполук у вихідній сировині при тривалості процесу τ_0 .

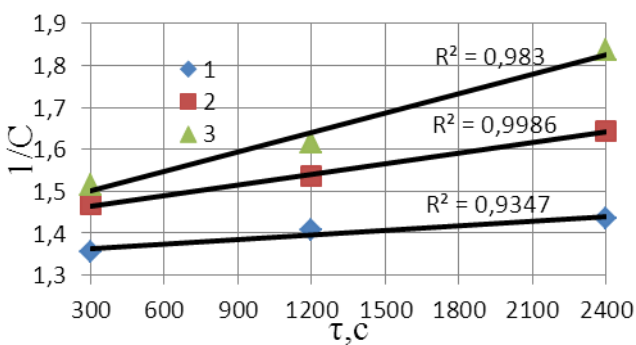


Рис. 3 Залежність частки неперетворених речовин (C) від тривалості (τ) у координатах $1/C = f(\tau)$ для реакцій другого порядку: 1 – 20 °С, 2 – 40 °С, 3 – 60 °С. Чинники: сировина – вузька ІКФ, концентрація каталізатора – 3 %

у часовому інтервалі 300 – 2400 с за допомогою графічного методу (рис. 4) розраховали ефективну енергію активації ($E_{\text{еф.}}$), яка становить 24,73 кДж/моль.

полімеризації понад 40 хв. реакції практично не відбуваються, оскільки вихід та T_p ІКС залишаються майже незмінними).

Виходячи з того, що ІКС з необхідною T_p (130-140 °С) можна отримати при тривалості процесу близько 40 хв., обробку одержаних результатів здійснювали на базі залежностей другого етапу процесу (5-40 хв.). На основі даних, що подані на рис. 2, побудовано залежності частки неперетворених

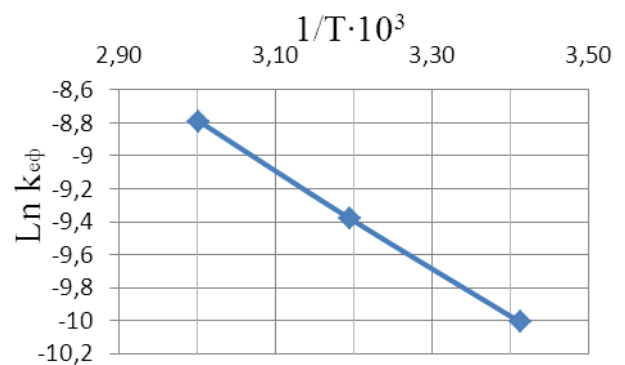


Рис. 4 Залежність ефективної константи швидкості від температури у координатах $\ln k = f(1/T)$

На основі даних рис. 3 у температурному проміжку 20 – 60 °С в

Базуючись на знайдений E_{ef} , для реакцій коолігомеризації вузької ІКФ за присутності 3 % мас. TiCl_4 виведено залежність виходу ІКС від температури та тривалості процесу:

$$Y_2^{20-60} = 100 - \frac{100}{1,44 + 1,15 \cdot (\tau - 300) \cdot e^{\frac{-2973}{T}}} \quad (6)$$

На основі рівнянь регресії (2), (3) методом рівномірного пошуку значень функцій відклику знаходили оптимальні умови процесу, які б забезпечували максимальний вихід ІКС при $T_p \geq 130$ °С. В знайдених таким чином оптимальних умовах процесу (температура – 37 °С, тривалість – 40 хв., концентрація каталізатора – 3,3 % мас.) було одержано інден-кумаронову смолу. Характеристики цієї смоли та їх порівняння з прогнозованими на основі експериментально-статистичної (залежності (2) і (3)) та кінетичної (залежність (6)) моделей подано у табл. 5.

Як свідчать дані табл. 5, прогнозовані на основі обох моделей виходи смоли є достатньо близькими до практичних результатів. Застосування ЕСМ дозволяє також передбачати T_p ІКС залежно від зміни всіх трьох чинників процесу, враховуючи їх взаємовплив на систему.

Таблиця 5

Прогнозовані і експериментальні значення виходу та характеристик ІКС, одержаної в оптимальних умовах

Показник	Значення		
	Експериментальне	Прогнозоване згідно рівнянь (2), (3)	Прогнозоване згідно залежності (6)
Вихід смоли, Y_2 , % мас.	33,30	33,69	37,47
T_p , °С	135	130	-
Молекулярна маса	820	-	-
Бромне число, г $\text{Br}_2/100$ г ІКС	27,5	-	-

У **четвертому розділі** подано результати вивчення закономірностей одержання товарних дорожніх бітумів і бітумних емульсій, модифікованих інден-кумароною смолою, та їх застосування. При приготуванні модифікованих зразків використовували дорожній бітум БНД 60/90 та ІКС, характеристики якої подано у табл. 5.

Результати досліджень впливу кількості ІКС на основні властивості БМП наведені в табл. 6. Враховуючи, що з вихідного дорожнього бітуму при модифікуванні, як правило, одержують марку БМП 60/90-52, саме з вимогами до цього товарного продукту і порівнювали основні характеристики отриманих модифікованих зразків.

Як свідчать дані табл. 6 збільшення вмісту ІКС в БМП дозволяє суттєво підвищити T_p (з 47 до 58 °С) та значно покращити адгезійні властивості. Проте при цьому погіршується пластичність бітумів (зменшується penetрація і розтяжність).

Вплив кількості ІКС на властивості БМП

Показник	Кількість ІКС, % мас.						Вимоги до БМП 60/90-52
	0	1	3	5	7	10	
T_p за кільцем і кулею, $^{\circ}\text{C}$	47	47	48	49	52	58	≥ 52
Розтяжність за температури 25°C , $\text{м}\cdot 10^{-2}$	75	75	71	68	36	21	≥ 25
Глибина проникнення голки (пенетрація) за температури 25°C , $\text{м}\cdot 10^{-4}$	62	52	48	41	38	26	61-90
Зчеплення зі склом, %	46	47	55	62	100	100	≥ 75

Для покращення пластичності БМП, як правило, поряд з модифікатором необхідно використовувати пластифікатори. В якості останніх застосовували залишковий екстракт селективного очищення (готували БМП I) та гудрон західноукраїнських нафт (БМП III).

Для встановлення оптимальних складів суміші бітум-ІКС-пластифікатор на основі експериментальних даних (див табл.7) розробляли адекватні лінійні ЕСМ, що описують залежність T_p та пенетрації від складу БМП – рівняння (7)-(10). При цьому використовували такі позначення: Y_1 – T_p БМП за КІК, $^{\circ}\text{C}$; Y_2 – глибина проникнення голки (пенетрація) за температури 25°C , $\text{м}\cdot 10^{-4}$; X_1 – вміст ІКС, % мас.; X_2 – вміст пластифікатора, % мас.

Для БМП I

$$Y_1 = 46,01 + 0,83X_1 - 0,42X_2 \quad (7)$$

$$Y_2 = 46,49 - 3,17X_1 + 4,58X_2 \quad (8)$$

Для БМП III

$$Y_1 = 48,09 + 0,75X_1 - 0,13X_2 \quad (9)$$

$$Y_2 = 70,12 - 3,02 \cdot X_1 + 1,38 \cdot X_2 \quad (10)$$

Таблиця 7

Експериментальні дані, розрахункові значення функцій відклику та відносні похибки

№	X_1 , % мас.	X_2 , % мас.	Y_1 , $^{\circ}\text{C}$	$Y_1^{\text{рег}}$, $^{\circ}\text{C}$	Y_2 , $\text{м}\cdot 10^{-4}$	$Y_2^{\text{рег}}$, $\text{м}\cdot 10^{-4}$	Відносні похибки	
							ε_1	ε_2
Для БМП I								
1	7	2	53	50,97	25	33,46	0,015	0,338
2	13	2	54	55,95	23	14,44	0,013	0,372
3	7	8	47	48,45	70	60,94	0,023	0,129
4	13	8	55	53,43	33	41,92	0,051	0,270
Середні відносні похибки апроксимації (ε)							0,033	0,277
Для БМП III								
1	7	3	50	52,95	43	53,26	0,0590	0,2386
2	13	3	54	57,45	35	35,26	0,0639	0,0074
3	7	11	49	51,91	65	64,30	0,0594	0,0108
4	13	11	53	56,41	35	46,30	0,0643	0,3229
Середні відносні похибки апроксимації (ε)							0,0617	0,1449

Загальноприйнято, що при $\varepsilon = 0-10\%$ - точність прогнозу є висока, при $\varepsilon = 10-20\%$ - добра, а при $\varepsilon = 20-50\%$ - задовільна. Виходячи з цього, можна стверджувати, що побудовані моделі мають високу та задовільну відповідність експериментальним даним.

На основі рівнянь регресії методом рівномірного пошуку значень функцій відклику знаходили оптимальні співвідношення компонентів, які б забезпечували

необхідні показники якості БМП: T_p за $KiK \geq 52$ °C; penetрація за температури 25 °C ≥ 61 . Таким чином було встановлено оптимальний склад БМП I (вміст ІКС – 12 % мас., залишкового екстракту селективного очищення – 12 % мас., бітуму – 76 % мас.) і БМП III (вміст ІКС – 7 % мас., гудрону західноукраїнських нафт – 8 % мас., бітуму – 85 % мас.). Для порівняння одержали БМП II з використанням промислового модифікатора Kraton D 1192 (вміст Kraton D 1192 – 1,5 мас., пластифікатора (гудрон західноукраїнських нафт) – 7 % мас., бітуму – 91,5 % мас.).

Характеристики отриманих зразків модифікованих бітумів подано у табл. 8 та 9. Результати (див. табл. 8) дозволяють стверджувати, що БМП I, БМП II та БМП III мають однакові T_p і відповідають вимогам ДСТУ Б В.2.7-135:2007 до марки БМП 60/92-52. Найбільшим значенням показника зчеплення зі склом, в тому числі за низьких температур, володіє БМП III, що є свідченням ефективності використання інден-кумаронової смоли та гудрону в якості, відповідно, модифікатора і пластифікатора нафтових бітумів.

Таблиця 8

Характеристики БМП

Назва показника	Вимоги до БМП 60/90-52	Фактичне значення		
		БМП I	БМП II	БМП III
1 Однорідність	однорідний	однорідний	однорідний	однорідний
2 Пенетрація за температури 25 °C, 0,1 мм	61-90	64	61	62
3 T_p за кільцем і кулею, °C	≥ 52	52	52	52
5 Розтяжність (дуктильність), см				
за температури 25 °C	≥ 25	28	36	26
за температури 0 °C	$\geq 5,0$	7	8	6
6 Еластичність за температури 25 °C, %	≥ 50	53	54	52
7 Температура крижкості, °C,	≤ -15	≤ -16	≤ -15	≤ -15
9 Температура спалахнення у відкритому тиглі, °C	≥ 230	237	236	236
10 Зміна властивостей після прогріття:				
10.1 Зміна температури розм'якшеності, °C	≤ 6	4	5	5
10.2 Залишкова penetрація за температури 25 °C, %	≥ 60	63	62	60
11 Зчеплюваність із поверхнею скла, %	≥ 75	87	90	93
12 Адгезія низькотемпературна, %	-	76	74	82

Таблиця 9

Структурно-груповий аналіз модифікованих бітумів

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

Як свідчать дані табл. 9, при модифікуванні бітумів змінюється структура в'язучого: після модифікування бітуми із структури гель переходять у золь-гель. Це сприяє покращенню реологічних та пластичних властивостей бітумів (структура типу «золь-гель» вважається оптимальною для в'язучих матеріалів, які застосовуються у дорожньому будівництві).

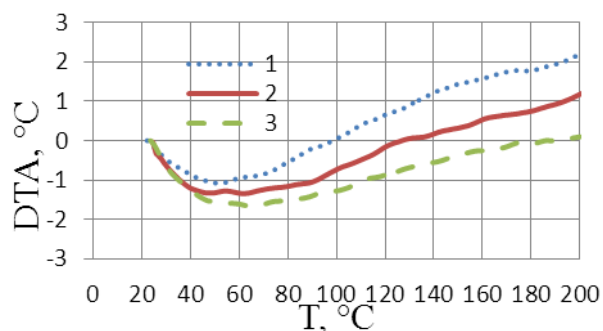


Рис. 5. Диференціально-термічний аналіз у потоці повітря (1 – вихідний бітум, 2 – БМП ІІ, 3 – БМП ІІІ)

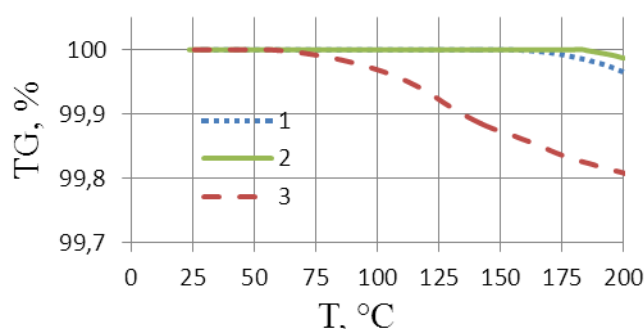


Рис. 6. Залежність втрати маси від температури (1 – вихідний бітум, 2 – БМП ІІ, 3 – БМП ІІІ)

Для вихідного бітуму, БМП ІІ та БМП ІІІ проводили диференціально-термічний аналіз, результати якого наведено на рис. 5 та 6. Дослідження здійснювали за температур 20 – 200 °С, оскільки такі межі є робочими під час приготування, укладання і використання бітум-мінеральних сумішей.

Аналіз кривих ДТА (див. рис. 5) дає змогу стверджувати, що у в проміжку 20 - 100 °С найбільший за модулем ендоефект проявляє БМП ІІІ, що є свідченням його більшої теплостійкості порівняно з БМП ІІ та вихідним бітумом.

Використання БМП ІІІ (див. рис. 6) при підвищених температурах є небажаним, оскільки при збільшенні температури понад 100 °С спостерігається початок втрати маси. Тому бітуми, модифіковані інден-кумароновою смолою, рекомендовано використовувати в технологіях, що передбачають застосування порівняно невисоких температур, наприклад, емульсійних.

Враховуючи найвищі адгезійні властивості БМП ІІІ, його застосовували для одержання бітумної емульсії (БЕ ІІ). Для порівняння готували бітумну емульсію на основі вихідного окисненого дорожнього бітуму БНД 60/90 (БЕ І). Приготування емульсій здійснювали на колоїдному млині і використовували промисловий емульгатор “Redicote E 11” шведської фірми “Akzo Nobel”. Рецептuru БЕ приймали спираючись на рекомендації офіційного дистриб'ютора “Akzo Nobel” в Україні – ТзОВ “Пролог ТД”.

Фізико-технічні показники обох емульсій наведені в табл. 10. Виготовлені бітумні емульсії відповідають чинним нормативним документам, зокрема, БЕ І на основі окисненого бітуму відноситься до марки ЕКП-60, а БЕ ІІ на основі БМП ІІІ – до ЕКПМ-60.

Таблиця 10

Фізико-технічні показники бітумних емульсії

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

Враховуючи те, що обидві БЕ відповідають вимогам нормативних документів, досліджували застосування БЕ у найбільш жорстких умовах, а саме, для одержання ЛЕМС, з яких виготовляють ТП.

Таблиця 11

Характеристики швидкості набору когезійної міцності зразків ЛЕМС

ЛЕМС	Час випробування, год.	Етапи формування ЛЕМС	Фактичне значення крутного моменту M_0 , кгс·см	Нормативне значення крутного моменту M_0 , кгс·см
I (на основі БЕ I)	0,5	Схоплювання	12	12-13
	1,0	Схоплювання	12	20-21
	3,0	Схоплювання	13	-
	4,5	Самоущільнення (відкриття руху з обмеженням швидкості до 40 км/год)	20	-
	6,0	Ущільнення	23	-
	7,0	Затвердіння (відкриття руху без обмежень швидкості)	26	-
II (на основі БЕ II)	0,5	Схоплювання	12	12-13
	1,0	Самоущільнення (відкриття руху з обмеженням швидкості до 40 км/год)	21	20-21
	2,0	Ущільнення	23	-
	3,0	Затвердіння (відкриття руху без обмежень швидкості)	26	-

Результати досліджень показали, що швидкість набору когезійної міцності ЛЕМС на основі окисненого БНД 60/90 (ЛЕМС I) є незадовільною, оскільки через 1 годину не досягається самоущільнення, при якому крутний момент, що характеризує когезійну міцність покриття, не набуває необхідного значення (20 – 21 кгс·см).

Модифікація окиснених бітумів інден-кумароновою смолою покращує не тільки їх адгезійні властивості, але й швидкість набору когезійної міцності виробів на їх основі: ЛЕМС II продемонструвала достатньо швидкі темпи формування структури ТП. Рух транспортних засобів з обмеженням швидкості до 40 км/год можливий по цьому покриттю за 1 годину (досягається нормативне значення крутного моменту), без обмежень – за 3 год.

Вищенаведене дає змогу стверджувати, що БЕ на основі бітуму, модифікованого ІКС, можуть використовуватись для виробництва ТП, а на основі окисненого – ні.

П'ятий розділ присвячено розробленню основ технології одержання модифікованих бітумів і бітумних емульсій. На базі проведених експериментальних досліджень розраховано матеріальні баланси процесів одержання ІКС, БМП та БЕ, які лягли в основу розроблення технологій їх отримання.

Для приготування ІКС і БЕ пропонується застосовувати «стандартні» відомі установки, для одержання БМП – реконструювати типову установку отримання окиснених бітумів у пустотілій колоні з окремою сепараційною секцією (див. рис. 7). Реконструкція передбачає одержання БМП у змішувачі Зм-1 внаслідок подачі в нього ІКС (з ємності Є-3), окисненого бітуму (з колони К-1) та вихідного гудрону (з ємності Є-1).

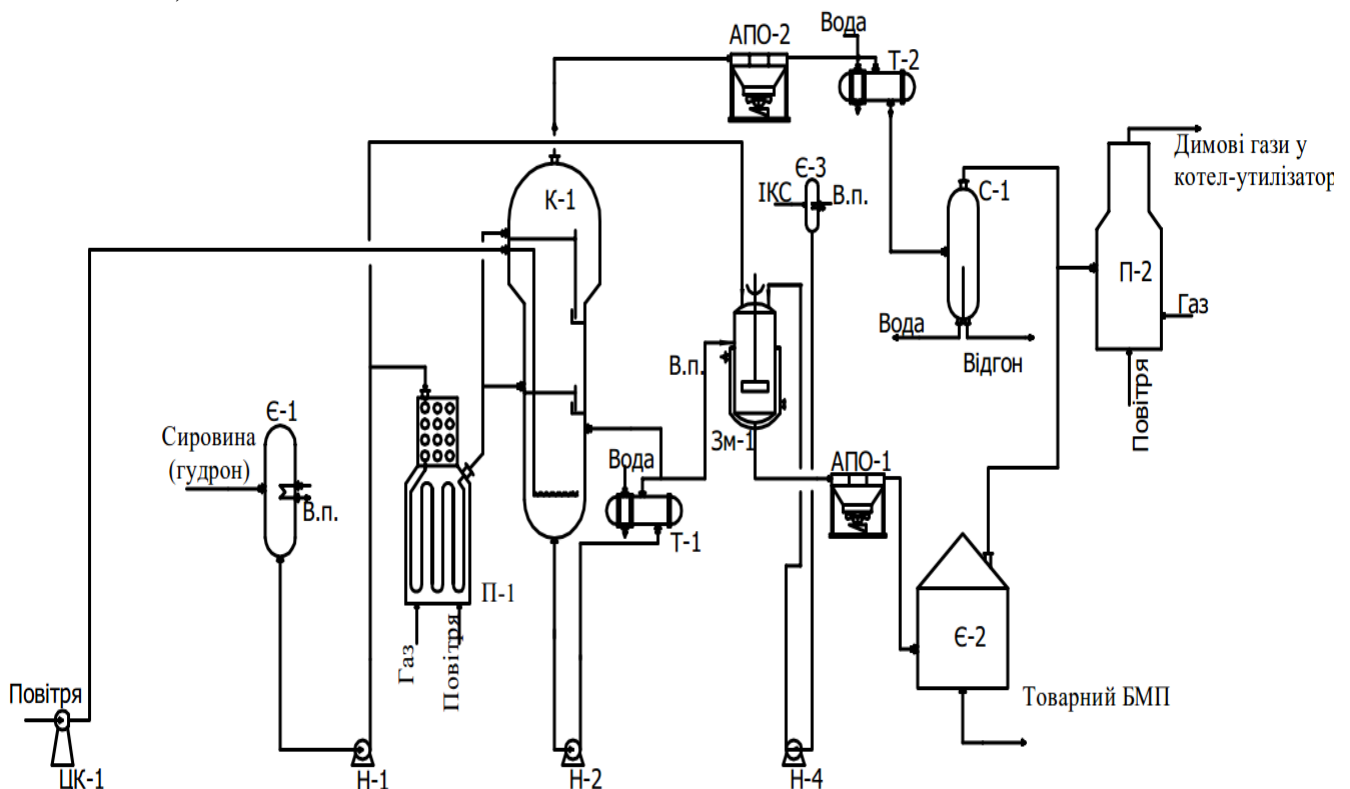


Рис. 7. Принципова технологічна схема установки одержання модифікованих бітумів.

Для визначення економічної доцільності проведення процесу одержання модифікованих бітумів на основі гудрону, БНД 60/90 та ІКС здійснено розрахунок вартості сировинних компонентів такого БМП (див. табл. 12). Розраховували також вартість аналогічного модифікованого бітуму, що виготовляється з використанням Kraton D 1192. Вартості окремих компонентів приймали на основі практичних даних станом на вересень 2015 р.

Таблиця 12

Розрахунок вартості сировинних компонентів БМП

Компонент	Вміст, % мас, X_i	Вартість одиниці, грн/тонн, c_i	Вартість компоненту, $C_i = X_i \cdot c_i / 100 \%$
БМП III на основі ІКС			
Бітум	85,0	8100	6885
Гудрон	8,0	7000	560
ІКС	7,0	14000	980
Разом	100,0	-	8425
БМП II на основі Kraton D 1192			
Бітум	92,5	8100	7493
Гудрон	7,0	7000	490
Kraton D 1192	1,5	80000	1200
Разом	100,0	-	9183

Спираючись на дані табл. 12, можна стверджувати, що ціна вихідних компонентів БМП з використанням ІКС буде становити близько 8425 грн/т, що на 9 % менше, аніж вартість модифікованих бітумів із застосуванням Kraton D 1192 (9183 грн/т). Таким чином, застосування ІКС в якості модифікатора нафтових бітумів є виправданим, оскільки одержані зразки відповідають вимогам нормативних документів і є дешевшими від промислових аналогів.

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

ВИСНОВКИ

1. Вирішено важливу науково-технічну проблему, що характеризується науковою новизною та має практичне значення, а саме: розроблено основи технології одержання модифікованих інден-кумароновою смолою бітумів і бітумних емульсій, яка дає змогу створювати якісні в'язучі матеріали для ремонту і влаштування конструкційних шарів дорожнього одягу.
2. Розроблено методику визначення адгезійних властивостей нафтових бітумів, в тому числі модифікованих, при дії низьких температур, що дозволяє моделювати поведінку в'язучого в дорожньому полотні за від'ємних температур та при різких їх змінах.
3. У результаті проведених досліджень встановлено, що найбільш ефективним модифікатором нафтових бітумів є інден-кумаронова смола з температурою розм'якшення не менше 130 °С, оскільки модифіковані нею бітуми володіють

найкращими адгезійними властивостями (в тому числі за низьких температур) і не поступаються іншими експлуатаційними характеристиками.

4. Для одержання ІКС належної якості доцільно використовувати вузьку (140-190 °С), попередньо підготовлену інден-кумаронову фракцію, а в якості каталізатора – титану тетраклорид.
5. На основі проведених досліджень стосовно впливу чинників на перебіг коолігомеризації інден-кумаронової фракції 140-190 °С розроблено адекватну експериментально-статистичну модель і знайдено оптимальні умови проведення цього процесу (температура – 37 °С, тривалість – 40 хв., концентрація каталізатора – 3,3 % мас.), що дає змогу одержати ІКС з високим виходом і температурю розм'якшення 135 °С.
6. За трьох різних температур досліджено вплив тривалості на закономірності одержання ІКС, на основі чого встановлено, що ефективна енергія активації цього процесу у температурному проміжку 20-60 °С становить 24,73 кДж/моль. Використання знайденої ефективної енергії активації дає змогу моделювати вихід ІКС залежно від температури та тривалості процесу.
7. Внаслідок змішування при температурі 110 °С дорожнього бітуму марки БНД 60/90, ІКС і гудрону західноукраїнських нафт у кількостях 85, 7 та 8 % мас., відповідно, одержано товарний модифікований бітум марки БМП 60/90-52 та на його основі – бітумну емульсію марки ЕКПМ-60, які повністю відповідають вимогам нормативних документів.
8. Показано, що можливим способом застосування модифікованої ІКС емульсії ЕКПМ-60 є одержання литих емульсійно-мінеральних сумішей з подальшим використанням їх для створення тонкошарових дорожніх покриттів.
9. Розроблено основи технології одержання ІКС, модифікованих нею бітумів і бітумних емульсій; доведено економічну доцільність реалізації цих технологій у промисловості. Ефективність розроблених процесів підтверджено технічними умовами, актами випробування БМП і впровадження в навчальний процес у Національному університеті “Львівська політехніка”.

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Пиш'єв С.В. Одержання бітумних емульсій на основі поверхнево-активних речовин виробництва ЗАТ “ЗТОС “Барва” / С.В. Пиш'єв, Ю.Б. Гриценко, П.І. Топільницький // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2013. – № 4/6 (64). – С.32-36.

Участь автора полягає в обробленні та узагальненні результатів досліджень.

2. Пиш'єв С.В. Вплив природи полімеру на властивості модифікованих бітумів / С.В. Пиш'єв, Ю.Б. Гриценко, Ю.Я. Хлібишин, Г.М. Страп, Т.М. Коваль // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2014. – № 2/11 (68). – С.4-8.

Участь автора полягає у проведенні експериментальних досліджень, пов'язаних з модифікуванням нафтових бітумів.

3. Пиш'єв С.В. Одержання інден-кумаронових смол для модифікації нафтових дорожніх бітумів / С.В. Пиш'єв, Ю.Б. Гриценко, І.Є. Никулишин, З.Я. Гнатів // УглеХимический журнал. – 2014. – № 5. – С. 41-48.

Участь автора полягає у проведенні експериментальних досліджень по одержанню інден-кумаронових смол з використанням трьох різних каталізаторів.

4. Пиш'єв С.В. Використання інден-кумаронової смоли для одержання модифікованих бітумів, емульсій та тонкошарових емульсійно-мінеральних дорожніх покриттів / С.В. Пиш'єв, Ю.Б. Гриценко, С.Й. Солодкий, Ю.В. Сідун // УглеХимический журнал. – 2015. – № 1-2. – С. 36-43.

Участь автора полягає у модифікуванні нафтових бітумів і обробленні результатів досліджень.

5. Serhiy Pyshyev Using Bitumen Emulsions based on oxidated, distillation and modified oxidated Bitumens for Slurry Seal Production / Serhiy Pyshyev, Yuriy Grytsenko, Serhiy Solodkyu, Iurii Sidun and Oleksiy Vollis // Chemistry & Chemical Technology. – 2015. - Vol 9, №3. – pp. 359-366.

Участь автора полягає у проведенні експериментальних досліджень по модифікуванні нафтового бітуму та їх обробленні.

6. Serhiy Pyshyev Production of Indene-coumarone Resins as Bitumen Modifiers / Serhiy Pyshyev, Yuriy Grytsenko, Bilushchak Halyna, Pyshyeva Roksolana, Nazar Danyliv // Petroleum and Coal. – 2015. – Vol 57, Issue 4. – pp. 303-314.

Участь автора полягає у проведенні та обробленні експериментальних досліджень.

7. Пиш'єв С.В. Одержання бітумних емульсій на основі вітчизняних емульгаторів / С. В. Пиш'єв, Ю. Б. Гриценко // Розвиток накових досліджень 2012: Матеріали восьмої міжн. наук.-практ. конф., 19-21 листопада 2012 р. : матер.– П., 2012. – С. 61-63.

Участь автора полягає у проведенні експериментальних досліджень, їх обробленні і узагальненні.

8. Pyshyev Serhiy Bitumen emulsions based on Ukrainian surface-active substances / Serhiy Pyshyev, Yuriy Grytsenko, Tetyana Koval // Chemistry & Chemical Technology 2013: Proceedings of the 3rd International Conference of Young Scientists CCT-2013., 21-23 November 2013. – L., 2013. – P. 170-171.

Участь автора полягає у проведенні експериментальних досліджень по одержанню бітумних емульсій.

9. Пиш'єв С.В. Використання інден-кумаронової смоли для модифікування нафтових бітумів/ С.В. Пиш'єв, Ю.Б. Гриценко, Т.М. Коваль // Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості: VII міжн. наук.-техн. конф., 19-24 травня 2014 р. : зб. тез. доп. –Л., 2014. – С. 96.

Участь автора полягає у проведенні досліджень пов'язаних з модифікуванням бітуму.

10. Пиш'єв С.В. Покращення адгезійних властивостей нафтових бітумів / С.В. Пиш'єв, Ю.Б. Гриценко, Т.М. Коваль // Проблеми хімотології: V міжнар. наук.-техн. конф., 8-10 жовтня 2014 р. : матер. – К., 2014. – С. 171-172.

Участь автора полягає у проведенні експериментальних по визначенню адгезійних властивостей бітумів

11. Пиш'єв С.В. Вплив інден-кумаронової смоли та KRATON D 1192 на властивості модифікованих ними бітумів / С.В. Пиш'єв, Ю.Б. Гриценко, Н.В. Данилів, Ю.В. Сідун // Всеукраїнська наукова конференція "Наукова Україна", 25 травня 2015 р. : зб. матер. – Д., 2015. – С. 289-291.

Участь автора полягає у проведенні експериментальних досліджень

АНОТАЦІЯ

Гриценко Ю.Б. Одержання бітумів і бітумних емульсій, модифікованих інден-кумароновими смолами. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів. – Національний університет “Львівська політехніка” МОН України, Львів, 2016.

Дисертаційна робота присвячена розробленню технологічних основ процесу одержання модифікованих бітумів і бітумних емульсій. Доведено, що для приготування модифікованих бітумів доцільно використовувати інден-кумаронову смолу з температурою розм’якшення 130-140 °С, яка одержується з вузької інден-кумаронової фракції (140-190 °С) в присутності $TiCl_4$ за наступних умов: температура – 37 °С, тривалість – 40 хв., концентрація каталізатора – 3,3 % мас.

Внаслідок змішування інден-кумаронової смоли у кількості 7-12 % мас., пластифікаторів – 8-12 % мас. та дорожнього окисненого бітуму БДН 60/90 – 76-85 % мас. одержано товарний модифікований бітум марки БМП 60/90-52.

Вибрано промисловий емульгатор “Redicote E 11”, використання якого дає змогу одержати товарну емульсію марки ЕКПМ-60 на основі бітуму, модифікованого ІКС. Показано, що модифіковані інден-кумароновою смолою бітумні емульсії можуть застосовуватися з метою створення тонкошарових дорожніх покриттів.

На основі результатів експериментів запропоновано принципову технологічну схему одержання модифікованих бітумів і доведено доцільність її практичного використання у промисловості.

Ключові слова: модифіковані бітуми, інден-кумаронова смола, бітумні емульсії, модифікатори.

АННОТАЦИЯ

Гриценко Ю.Б. Получение битумов и битумных эмульсий, модифицированных инден-кумароновыми смолами. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.07 – химическая технология топлива и горюче-смазочных материалов. – Национальный университет “Львовская политехника” МОН Украины, Львов, 2016.

Диссертация посвящена разработке технологических основ процесса получения модифицированных битумов и битумных эмульсий. Доказано, что для изготовления модифицированных битумов целесообразно использовать инден-кумароновую смолу с температурой размягчения 130-140°С, которая производится с использованием узкой инден-кумароновой фракции (140-190 °С) в присутствии $TiCl_4$ при следующих условиях: температура – 37 °С, продолжительность – 40 мин., концентрация катализатора – 3,3% масс.

Вследствие смешивания инден-кумароновой смолы в количестве 7-12% масс., пластификаторов – 8-12% масс. и дорожного окисленного битума БДН 60/90 – 76-85% масс. получено товарный модифицированный битум марки БМП 60/90-52.

Выбран промышленный эмульгатор «Redicote E 11», использование которого позволяет получить товарную эмульсию марки ЕКПМ-60 на основе битума, модифицированного ИКС. Показано, что модифицированные инден-кумароновой смолой битумные эмульсии могут применяться с целью приготовления тонкослойных дорожных покрытий.

На основе результатов экспериментов предложено принципиальную технологическую схему получения модифицированных битумов и доказано целесообразность ее практического использования в промышленности.

Ключевые слова: модифицированные битумы, инден-кумароновая смола, битумные эмульсии, модификаторы.

SUMMARY

Grytsenko Y.B. Production of bitumen and bitumen emulsions modified by coumarone–indene resins. – Manuscript.

PhD thesis (technical sciences) by specialty 05.17.07 – chemical technology of fuel and fuel-lubricating materials. – Lviv Polytechnic National University Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2016.

The work deals with the development of technological basis for the production of modified bitumen and bitumen emulsions.

The procedure for the determination of adhesive properties of petroleum and modified bitumen under low temperatures was developed. The procedure allows to model binding agent behavior in the roadway at the temperatures below zero and their sharp changes.

A series of modifiers were tested: industrial additives Elvaloy 4170 and Kraton D 1152; thermal polymerization petroleum resin; coumarone-indene resin which was synthesized at Lviv Polytechnic National University; petroleum carboxy-containing epoxy resin. Coumarone-indene resin (CIR) was found to be the best to improve the adhesive properties, including low-temperature ones. Its softening temperature was found to be above 130-140°C.

The effect of various parameters on CIR synthesis was determined. It was proposed to obtain CIR from the narrow coumarone-indene fraction (140-190°C) in the presence of TiCl_4 under the following conditions: temperature 37°C, time 40 min., catalysts concentration 3.3 wt%.

The effective activation energy of cooligomerization of indene-cumarene fraction (140–190°C) has been determined in the presence of 3 wt % TiCl_4 within the temperature range of 20–60 °C and time interval of 5–40 min. It was found to be about 25 kJ/mol. Using the determined value it is possible to model CIR yield depending on process temperature and time.

The commercial modified bitumen BMP 60/90-52 was obtained by mixing the coumarone-indene resin (softening temperature 135°C, amount 7-12 wt%), plasticizers (residual extract after selective treatment or tar from West-Ukrainian oils, amount 8-12 wt%) and BDN 60/90 oxidated road bitumen (amount 76-85 wt%). The properties of obtained bitumen meet the requirements of the standard DSTU B V.2.7-135:2007.

Bitumen emulsions (BE) were obtained using colloid mill. Redicote E 11 commercial emulsifier was used for the production of EKPM-60 emulsion (according to DSTU B V.2.7-129:2013) based on bitumen modified with CIR. The modified emulsions (unlike BE based on oxidated non-modified bitumen) may be used to produce high-quality thin-layer roadways.

The experimental results were used for the development of technological flow chart and its advisability was validated.

The effectiveness of the developed processes was proved by technical conditions for the production of modified bitumen pilot batch and certificate of proof in Lviv Polytechnic National University.

Keywords: modified bitumen, coumarone–indene resin, bitumen emulsion, modifiers.