

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ДОНЧЕНКО МИРОСЛАВА ІГОРІВНА

УДК 665.637.8 (043.5)

ДИСЕРТАЦІЯ
ОДЕРЖАННЯ НАФТОВИХ БІТУМІВ,
СТІЙКИХ ДО ТЕХНОЛОГІЧНОГО СТАРІННЯ

161 – хімічні технології та інженерія

16 – хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ / М. І. Донченко /

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: Гринишин Олег Богданович, д.т.н., професор

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

ЛЬВІВ – 2022

АНОТАЦІЯ

Донченко М. І. Одержання нафтових бітумів, стійких до технологічного старіння. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія. Національний університет «Львівська політехніка», Міністерство освіти і науки України, Львів, 2022.

Дисертаційну роботу присвячено вирішенню актуальної проблеми – одержанню високоякісних дорожніх бітумів, стійких до технологічного старіння.

Використання запропонованих модифікованих нафтових бітумів, що демонструють покращену опірність до процесів старіння, які протікають на технологічному етапі є одним зі шляхів, які допомагають продовжити термін безремонтної експлуатації дорожнього полотна. Враховуючи, що більшість українських бітумів виготовляються з парафіністих та високопарафіністих нафт, які за своїми властивостями відрізняються від нафт високоароматичних, що слугують сировиною для виробництва бітумів у світі, отримання стійкого до старіння в'язучого для українських доріг є особливо актуальним завданням.

В процесі дисертаційних досліджень на основі наявного вітчизняного та закордонного досвіду було вивчено основні закономірності, що спостерігаються при проходженні процесів технологічного старіння бітумних в'язучих, встановлено пріоритетні напрямки досліджень та запропоновано шляхи вирішення існуючої проблеми.

З огляду на відомі лабораторні методи моделювання процесів технологічного старіння в'язучого було запропоновано для порівняння видозмінений метод прогріття в стаціонарному шарі, що походить зі стандартної методики визначення опору до твердіння під впливом теплоти, а також метод RTFOT – задля визначення опору до твердіння в динамічному режимі.

Під час аналізу отриманих результатів було встановлено, що використання методу RTFOT сприяє створенню більш наближених умов до тих, які відбуваються при приготуванні та укладанні асфальтобетонної суміші. Водночас прогріття тонких бітумних плівок у стаціонарному шарі, яке проводилось

впродовж 5-ти та 10-ти годин дозволило чітко розділити стадії, на яких протікають найактивніші перетворення компонентів суміші. З використанням зазначених методик було проведено дослідження окисненого та залишкового (дистиляційного) зразків бітуму та описано основні відмінності, що при цьому спостерігаються. Окрім зміни основних показників, одержані результати було підтверджено за допомогою інфрачервоної спектроскопії, дериватографічних досліджень та зміни групового складу.

Подальші дисертаційні дослідження були спрямовані на вивчення впливу модифікаторів різних класів за їх здатністю сповільнювати процеси технологічного старіння бітумних в'язучих.

Зокрема у якості інгібіторів старіння вивчались: продукти піролізу вуглеводнів (нафтополімерні смоли з функційними групами та важка смола піролізу); смоли, одержані з рідких продуктів переробки вугілля; технічна сірка; гумова крихта та солі гумінових кислот.

Встановлено, що модифікування окисненого бітуму нафтополімерними смолами з гідроксильними групами у кількості 5 % мас. сприяє зниженню температури розм'якшеності зразка після прогріття, незначною є і втрата летких компонентів. Недоліком при використанні НПС(Г) є значне зростання твердості зразків. Застосування нафтополімерних смол із карбоксильними групами призводить до значного зростання твердості отриманого зразка та більшого випаровування летких компонентів. Тобто застосування НПС як інгібітору окиснених бітумів є недоцільним. Інша ситуація спостерігається при застосуванні вказаних смол як інгібіторів дистиляційного бітуму. Помірна зміна властивостей у процесі прогріття дистиляційного бітуму при додаванні НПС(Г) дозволяє рекомендувати дану сполуку для сповільнення процесів старіння.

Застосування важкої смоли піролізу в кількості 5-ти % мас. демонструє опірність до твердіння модифікованого зразка як для окисненого бітуму, так і дистиляційного бітуму.

Додавання феноло-крезоло-формальдегідної смоли, одержаної з рідких продуктів переробки вугілля, а також комплексної бітум-полімерної композиції на

її основі не дозволяє отримати в'язуче, достатньо стійке до технологічного старіння.

Незадовільними є також результати, одержані при застосуванні технічної сірки.

Модифікування гумовою крихтою проводили протягом 2-ох годин за температури 160 °С з метою запобігання деградації в'язучого. Отриманий зразок окисненого бітуму з вмістом гумової крихти 8 % мас. продемонстрував незначну втрату властивостей у процесі прогріття, водночас додавання гумової крихти до дистиляційного бітуму виявило недостатнє сповільнення відповідних процесів, до того ж покращення потребував вихідний склад суміші.

Найкращий вплив на сповільнення процесів старіння з-поміж усіх модифікаторів продемонструвало введення гумату калію. До того ж, найбільш оптимальними варто вважати наступні концентрації: 5 % мас. гумату калію з вмістом гумінових кислот 80 % та 3 % мас. гумату калію з вмістом гумінових кислот 85 % – для окисненого бітуму, а також 1-3 % мас. солей гумату з вмістом гумінових кислот 85 % мас. – для залишкового бітуму. Перевагою при використанні даної сполуки є також і те, що перемішування гумату калію з бітумом достатньо проводити за температури не вище 130 °С, що, в свою чергу, запобігає передчасній втраті в'язучим своїх властивостей. Виходячи з одержаних результатів, дана добавка може бути рекомендована як ефективний інгібітор старіння нафтових бітумів.

На основі відповідного модифікованого бітуму також досліджено можливість одержання та застосування асфальтобетонних сумішей та запропоновано принципову технологічну схему його одержання.

Ключові слова: нафтовий бітум, технологічне старіння, дорожнє покриття, модифікатори бітуму, опір до твердіння, гумат калію.

SUMMARY

Donchenko M. I. Obtaining petroleum bitumen resistant to technological aging. - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy (PhD) in specialty 161 – Chemical technology and engineering. Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2022.

The dissertation work is devoted to the decision of an actual problem – obtaining of the high-quality road bitumens steady against technological aging.

The use of the proposed modified petroleum bitumens, which demonstrate improved resistance to aging processes that take place at the technological stage, is one of the ways to help extend the service life of the roadway. Given that most Ukrainian bitumens are made from paraffinic and high-paraffinic oils, which differ in their properties from oils that serve as raw materials for the production of bitumen in the world, obtaining an aging binder for Ukrainian roads is especially important.

In the process of dissertation research on the basis of existing domestic and foreign experience, the main patterns observed in the aging process were studied, priority areas of research were identified and ways to solve the existing problem were proposed.

Given the known laboratory methods of modeling the aging process of the binder, it was proposed to compare the modified method of heating in a stationary layer, derived from the standard method for determining resistance to hardening under heat and RTFOT method to determine resistance to hardening in dynamic mode.

The analysis of the obtained results revealed that the use of the RTFOT method contributes to the creation of conditions more closer to those that occur during the preparation and laying of the asphalt concrete mixture. At the same time, the heating of thin bituminous films in the stationary layer, which was carried out for 5 and 10 hours, allowed to clearly separate the stages in which the most active transformations of the mixture components take place. Using these techniques, the study of oxidized and distilled samples of bitumen were carried out and the main differences observed are described. In addition to changes in the most important indicators, the results were

confirmed by infrared spectroscopy, derivatographic studies and changes in group composition.

Further dissertation research was aimed at studying the effect of modifiers of different classes on their ability to slow down the aging process.

In particular, the following were studied as inhibitors of aging: hydrocarbon pyrolysis products (petroleum polymer resins with functional groups and heavy pyrolysis resin); resins obtained from liquid products of coal processing; technical sulfur; crumb rubber and salts of humic acids.

It was found that the modification of oxidized bitumen petroleum resins with hydroxy groups in the amount of 5% wt. due to the decrease of the softening temperature after heating and loss of volatile components is also insignificant. The disadvantage of using PR (H) is a significant increase in the hardness of the samples. The use of petroleum resins with carboxy groups leads to a significant increase in the hardness of the obtained sample and greater evaporation of volatile components. That mean, that use of PR (oil petroleum resins) as an inhibitor of oxidized bitumen is impractical. Another situation is observed with the use of these resins as inhibitors of distilled bitumen. Moderate change of properties in the process of heating the distilled bitumen with the addition of PR (H) allows to recommend this compound to slow down the aging process.

The use of heavy pyrolysis resin in the amount of 5 % wt. demonstrates resistance to hardening of the modified sample for both oxidized bitumen and distilled.

The addition of phenol-cresol-formaldehyde resin obtained from liquid products of coal processing, as well as a complex bitumen-polymer composition based on it, does not allow to obtain a binder sufficiently resistant to technological aging.

The results obtained with the use of technical sulfur are also unsatisfactory.

Crumb rubber modification was performed for 2 hours at 160 °C to prevent binder degradation. The obtained sample of oxidized bitumen with a crumb rubber content of 8 % wt. demonstrated a slight loss of properties during heating, while the addition of crumb rubber to the distilled bitumen revealed insufficient slowing down of the

respective processes, in addition, the initial composition of the mixture needed to be improved.

Of all the modifiers, the introduction of potassium humate demonstrate the best effect on deceleration the aging process. In addition, the most optimal should be considered the following concentrations: 5 % wt. potassium humate with a humic acid content of 80 % wt. and 3 % wt. potassium humate with a humic acid content of 85 % wt. - for oxidized bitumen, as well as 1-3 % wt. potassium humate with a content of humic acids of 85 % wt. - for distilled bitumen.

Another advantage of using this compound is that the mixing of potassium humate with bitumen takes place at a temperature not exceeding 130 °C, which in turn prevents premature loss of binder properties. Based on the obtained results, this additive can be recommended as an effective aging inhibitor of petroleum bitumen.

On the basis of modified bitumen the possibility of production and application of asphalt concrete mixes is investigated and technological scheme of their obtaining is offered.

Key words: petroleum bitumen, technological aging, pavement, bitumen modifiers, resistance to hardening, potassium humate.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових періодичних виданнях іноземних держав та у виданнях України, що індексовані в міжнародних наукометричних базах даних

(Scopus та Web of Science)

1. Investigation of petroleum bitumen resistance to aging / Grynshyn O., **Donchenko M.**, Khlibyshyn Yu., Poliak O. // Chemistry & Chemical Technology. – 2021. – Vol. 15, No. 3. – P 438-442. *(Scopus та Web of Science)*. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
2. Effect of Modifiers of Different Classes on Bitumen Aging Processes / **Donchenko M.**, Grynshyn O., Khlibyshyn Yu. // IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC). – 2021. – Vol. 14, Iss.12, Ser. I. – P. 16-21. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

Статті у наукових фахових виданнях України

3. Особливості старіння окисненого нафтового бітуму марки БНД 60/90 ПАТ «Укртатнафта» / **Донченко М. І.**, Гринишин О. Б., Кочубей В. В., Хлібишин Ю. Я. // Chemistry, Technology and Application of Substances. – 2020. – Vol. 3, No. 1. – С. 83-89. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
4. Дослідження стійкості модифікованих бітумів до технологічного старіння / **Донченко М. І.**, Гринишин О. Б. // Chemistry, Technology and Application of Substances. – 2022. – Vol. 5, No. 1. – С. 56-60. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*

Тези доповідей та матеріали конференцій

5. Методики дослідження процесу старіння нафтових бітумів / **Донченко М. І.** // Екологічна безпека держави: XIII Всеукраїнська наук.-практ. конф., 18 квітня 2019 р.: матеріали конф. – Київ, 2019. – С. 43. *Особистий внесок здобувача*

полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.

6. Дослідження процесу старіння бітуму марки БНД 60/90 ПАТ «Укртатнафта» / **Донченко М. І.**, Гринишин О. Б. // Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій: Міжнар. наук.-практ. конф., присвячена 80-річчю каф. хімії ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 7-8 листопада 2019 р.: матеріали конф. – Харків, 2019. – С. 85. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
7. Аналіз основних чинників, що зумовлюють старіння дорожніх нафтових бітумів / **Донченко М. І.** // Екологічна безпека держави: XIV Всеукраїнська наук.-практ. конф., 23 квітня 2020 р.: матеріали конф. – Київ, 2020. – С. 33. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
8. Методи зміни групового складу сировини у виробництві бітумів / Хлібишин Ю. Я., Гринишин О. Б., **Донченко М. І.** // Сучасні технології переробки паливних копалин: III Міжнар. наук.-техн. конф., 16-17 квітня 2020 р.: матеріали конф. – Харків, 2020. – С. 77-78. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
9. Дослідження змін властивостей бітуму марки БНД 60/90 ПАТ «Укртатнафта» при експлуатаційному старінні / **Донченко М. І.**, Гринишин О. Б., Хлібишин Ю. Я. // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: X Міжнар. наук.-техн. конф., 18-23 травня 2020 р.: матеріали конф. – Львів, 2020. – С. 176-177. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
10. Specifics of aging of oxidized oil bitumen produced in Ukraine / **Donchenko M. I.**, Grynysyn O. B. // Education and Science of Today: Intersectoral Issues and Development of Sciences: I International Scientific and Practical Conf., march 19, 2021: materials. – Cambridge, UK., 2021. – P. 47-48. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
11. Порівняння окисненого та залишкового бітумів за їх стійкістю до старіння / **Донченко М. І.**, Гринишин О. Б., Хлібишин Ю. Я. // Сучасні технології

- переробки паливних копалин: IV Міжнар. наук.-техн. конф., 15-16 квітня 2021 р.: матеріали конф. – Харків, 2021. – С. 57-58. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
12. Features of Aging of Road Bitumen / **Donchenko M. I.**, Grynishyn O. V., Khlibyshyn Yu. Ya. // Chemical Technology and Engineering: 3rd International Scientific Conf., June 21-24th, 2021: materials. – Lviv, 2021. – P. 87-88. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
13. Зміни групового складу бітумів в процесі одержання та в умовах тривалої експлуатації / Гринишин О. Б., Хлібишин Ю. Я., **Донченко М. І.** // Problems of Chemmology. Theory and Practice of Rational Use of Traditional and Alternative Fuels and Lubricants: VIII International Scientific-Technical Conf., June 21-24th, 2021: materials. – Kyiv – Kamianets-Podilskyi, 2021. – P. 24. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
14. Вивчення впливу модифікаторів різної природи на технологічне старіння бітуму / **Донченко М. І.** // Хімія та сучасні технології: X Ювілейна міжнар. наук.-практ. інтернет-конф., 23-24 листопада 2021 р.: матеріали конф. – Дніпро, 2021. – С. 72-73. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
15. Дослідження гумату калію в якості інгібітору старіння нафтових бітумів / **Донченко М. І.**, Гринишин О. Б., Хлібишин Ю. Я. // Сучасні технології переробки паливних копалин: V Міжнар. наук.-техн. конф., 14-15 квітня 2022 р.: матеріали конф. – Харків, 2022. – С. 64-66. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
16. Дослідження модифікаторів різних класів як інгібіторів старіння нафтових бітумів / **Донченко М. І.**, Гринишин О. Б., Поляк О. Є., Хлібишин Ю. Я. // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: XI Міжнар. наук.-техн. конф., 16-20 травня 2022 р.: матеріали конф. – Львів, 2022. – С. 39-40. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	14
ВСТУП.....	16
РОЗДІЛ 1. ЗМІНА ВЛАСТИВОСТЕЙ НАФТОВИХ БІТУМІВ ВНАСЛІДОК ТЕХНОЛОГІЧНОГО СТАРІННЯ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	21
1.1. Основні закономірності технологічного старіння нафтових бітумів.....	21
1.2. Відомості про інгібітори старіння нафтових бітумів.....	33
1.3 Світовий досвід у розробленні лабораторних методів моделювання технологічного старіння в'язучого.....	44
1.4. Висновки до огляду літератури.....	50
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ, МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА АНАЛІЗІВ.....	53
2.1. Характеристика вихідних речовин.....	53
2.2. Методики проведення експериментів.....	56
2.2.1. Визначення опору до твердіння при прогрітті бітуму у стаціонарному шарі.....	56
2.2.2. . Визначення опору до твердіння при прогрітті бітуму у динамічному режимі.....	57
2.2.3. Процес одержання модифікованих бітумів.....	60
2.3. Методики проведення аналізів.....	60
2.3.1. Визначення основних показників якості нафтових бітумів.....	60
2.3.2. Аналіз складу зразків бітуму за методом інфрачервоної спектроскопії...	62
2.3.3. Аналіз термічної стійкості зразків бітуму.....	62
РОЗДІЛ 3. ВИВЧЕННЯ ОСНОВНИХ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ПРОЦЕСУ ТЕХНОЛОГІЧНОГО СТАРІННЯ НАФТОВИХ БІТУМІВ.....	63
3.1. Дослідження окисненого бітуму за його опірністю до твердіння при прогрітті в стаціонарному шарі.....	63
3.1.1. Зміна основних характеристик окисненого бітуму при прогрітті в стаціонарному шарі.....	63

3.1.2. Спектральний аналіз зразків окисненого бітуму, одержаних внаслідок прогріття.....	66
3.1.3. Аналіз термічної стійкості зразків окисненого бітуму, одержаних внаслідок прогріття.....	69
3.2. Дослідження залишкового бітуму за його опірністю до твердіння при прогрітті в стаціонарному шарі.....	73
3.2.1. Зміна основних характеристик залишкового бітуму при прогрітті в стаціонарному шарі.....	73
3.2.2. Спектральний аналіз зразків залишкового бітуму, одержаних внаслідок прогріття.....	76
3.2.3. Аналіз термічної стійкості зразків залишкового бітуму, одержаних внаслідок прогріття.....	80
3.3. Дослідження окисненого та залишкового бітумів за їх опірністю до твердіння при прогрітті в динамічному режимі.....	83
3.4. Аналіз змін складу та властивостей нафтових бітумів внаслідок прогріття.....	87
3.5. Висновки до розділу 3.....	91
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ МОДИФІКАТОРІВ ЗА ЇХ ЗДАТНІСТЮ СПОВІЛЬНЮВАТИ ПРОЦЕСИ ТЕХНОЛОГІЧНОГО СТАРІННЯ БІТУМІВ....	94
4.1. Застосування продуктів піролізу вуглеводнів як інгібіторів технологічного старіння нафтових бітумів.....	95
4.1.1. Нафтополімерні смоли з функційними групами.....	95
4.1.2. Важка смола піролізу.....	98
4.2. Застосування смол, одержаних з рідких продуктів переробки вугілля як інгібіторів технологічного старіння нафтових бітумів.....	101
4.3. Застосування технічної сірки як інгібітору технологічного старіння нафтових бітумів.....	104
4.4. Застосування гумової крихти як інгібітору технологічного старіння нафтових бітумів.....	106

4.5. Застосування солей гумінових кислот як інгібіторів технологічного старіння нафтових бітумів.....	110
4.6. Дослідження відповідності модифікованого бітуму вимогам стандарту...	114
4.7. Висновки до розділу 4.....	120
РОЗДІЛ 5. ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ НАФТОВИХ БІТУМІВ, СТІЙКИХ ДО ТЕХНОЛОГІЧНОГО СТАРІННЯ.....	123
5.1. Розрахунок матеріального балансу установки.....	123
5.2. Обґрунтування вибору та опис принципової технологічної схеми.....	125
5.3. Технологічні аспекти процесу одержання нафтових бітумів, стійких до технологічного старіння.....	126
5.4. Оцінка економічної доцільності процесу модифікування бітумів гуматом калію.....	128
5.5. Висновки до розділу 5.....	134
ВИСНОВКИ.....	135
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	138
ДОДАТОК А Акт впровадження в навчальний процес.....	158
ДОДАТОК Б Акт випробування бітумної композиції.....	159

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

- АБ – асфальтобетон;
- БД – бітум дистиляційний;
- БМПА – бітуми, модифіковані полімерами, для приготування гарячих асфальтобетонних сумішей;
- БНД – бітум нафтовий дорожній;
- ВСП – важка смола піролізу;
- ГКр – гумова крихта;
- ГК-1 – гумат калію з вмістом гумінових кислот 30 % мас.;
- ГК-2 – гумат калію з вмістом гумінових кислот 80 % мас.;
- ГК-3 – гумат калію з вмістом гумінових кислот 85 % мас.;
- ДЛТДП (DLTDP) – ділаурил тіодіпропіонат;
- ЕБА – кополімер етилену та бутилацетату;
- ЕБАГМА (ЕВАГМА) – етилен-бутилакрилат-гліцидилметакрилат;
- ЕВА (EVA) – кополімер етилену та вінілацетату;
- ЕГМА – етилен-гліцидилметакрилат;
- ЗНТ – бутильований гідрокситолуол;
- ІП – індекс penetрації;
- КіК – метод «кільця» та «кулі»;
- ММФ (MMF) – метанол меламін формальдегід;
- НПС – нафтополімерні смоли;
- НПС(Г) – нафтополімерна смола з гідроксильними функційними групами;
- НПС (К) – нафтополімерна смола з карбоксильними функційними групами;
- ОММТ (ОММТ) – органомонтморилоніт;
- ПАР – поверхнево-активні речовини;
- БМП – модифіковані полімерно-бітумні в'язучі;
- ПІБ – поліізобутилен;
- ПО – поліолефіни;
- СБК (SBR) – бутадієн-стирольний каучук;
- СБС (SBS) – стирен-бутадієн-стирен;

СЕБС (SEBS) – стирен-стило-бутилен;

СІС (SIS) – блок-кополімер стирену та ізопрену;

ФІКС-Ф – феноло-крезоло-формальдегідна смола;

ЦДБК (ZDBC) – цинк дибутилдітіокарбамат;

ЦДДФ (ZDDP) – діалкілдітіофосфат цинку;

DTA – крива диференціального термічного аналізу;

DTG – диференціальна термогравіметрична крива;

RMFOT – метод старіння в печі з мікроплівками, які прокручуються;

RTFOT – (Rolling Thin Film Oven Test), метод випробування при обертанні тонкої плівки в термокамері;

RTFOTM – (Modified Rolling Thin Film Oven Test), модифікований метод випробування при обертанні тонкої плівки в термокамері;

TFOT – (Thin Film Oven Test), метод випробування тонкої плівки в термокамері;

TG – термогравіметрична крива.

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Як відомо, усі бітумні матеріали, зокрема ті, що використовуються при будівництві дорожніх покриттів, а також покрівельні та ізоляційні бітуми в процесі їх виготовлення, зберігання та технологічного опрацювання втрачають свої в'язучі властивості. До того ж, швидкість, за якої відбуватиметься погіршення їх властивостей залежить насамперед від якості бітумного матеріалу.

Попри те, що на сьогодні вже відомий певний перелік модифікаторів, які здатні сповільнювати процеси технологічного старіння бітумів, для більшості із них цей ефект є лише додатковим, тоді як власне інгібітори старіння досі не є поширеною добавкою до бітумів в Україні. Також, з огляду на те, що існує цілий ряд недоліків, пов'язаний з їх використанням, серед яких: висока вартість, низька доступність та невеликий обсяг виробництва, вирішення даного питання є лише частковим. Не менш важливим завданням, яке досі не вивчалось є також дослідження впливу інгібіторів старіння на бітуми, одержані з високопарафіністих нафт, які є основною сировиною для виробництва в'язучих в Україні.

Таким чином, пошук ефективних інгібіторів старіння полягатиме, зокрема, у вивченні модифікаторів, одержаних з побічних продуктів та відходів виробництв, які могли б задовільнити вимогу щодо невисокої вартості та широкої доступності добавки. Поруч із цим, варто також дослідити ряд ефективних модифікаторів, розроблених на кафедрі хімічної технології переробки нафти та газу, які досі не вивчалися за їх впливом на процеси технологічного старіння.

Окрім того, всі вказані дослідження буде проведено виключно на бітумах, виготовлених в Україні, що дозволить ретельно проаналізувати перетворення, які при цьому протікають, та виділити основні чинники, що впливають на в'язучі під час короткочасного старіння.

Зв'язок роботи із науковими програмами, планами, темами, грантами. Дисертаційна робота відповідає науковому напряму кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка» –

«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». Виконання роботи проводилось в межах держбюджетної науково-дослідної роботи «Дорожні бітуми та бітумні емульсії, модифіковані полімерами і смолами, одержаними з побічних продуктів переробки вугілля» (№ держ. реєстр. 0117U004451) та за фінансової підтримки програми ПРОМ «Міжнародний стипендіальний обмін докторантів та наукових кадрів» Польської Національної агенції академічного обміну (№ реєстр. PPI/PRO/2018/1/00009/U/001).

Мета і завдання дослідження.

Метою дисертаційної роботи є розроблення основ технології процесу одержання нафтових бітумів, стійких до технологічного старіння.

Задля досягнення вказаної мети необхідно вирішити наступні завдання:

- вибрати методику, яка б дозволяла найбільш точно відтворити процеси старіння, які протікають у в'язучому на технологічному етапі;
- вивчити основні закономірності процесу технологічного старіння нафтових бітумів, виготовлених із українських нафт;
- дослідити вплив різних класів сполук за їх здатністю сповільнювати процеси старіння;
- визначити найбільш оптимальну кількість добавки для забезпечення відповідності модифікованого бітуму вимогам стандарту;
- розробити основи технології процесу одержання нафтових бітумів, стійких до технологічного старіння.

Об'єкт дослідження – дорожні нафтові бітуми, зокрема – окиснений, виготовлений на ПАТ «Укртатнафта» та залишковий (дистиляційний), виготовлений з орховицької нафти на АТ «Укргазвидобування».

Предмет дослідження – процеси технологічного старіння нафтових бітумів, виготовлених в Україні та шляхи їх сповільнення.

Методи досліджень. Визначення опору до твердіння проводилось за двома методиками: у стаціонарному шарі та в динамічному режимі при прокручуванні

в'язучого в колбах (метод RTFOT) – задля забезпечення безперервного перемішування бітуму при дії на нього тепла та повітря.

Визначення основних показників, таких як: температура розм'якшеності, глибина проникності голки, розтяжність, температура крихкості, еластичність, зчеплення зі склом, однорідність проводили згідно стандартизованих методик. За допомогою екстракційно-адсорбційного методу Маркуссона здійснювали структурно-груповий аналіз бітумів.

Аналіз термічної стійкості бітумів проводили на дериватографі Q-1500D системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey, а аналіз складу зразків бітуму вивчали за допомогою методу інфрачервоної спектроскопії на ІЧ-спектрофотометрі моделі Thermo Scientific™ NICOLET™ 6700.

Наукова новизна одержаних результатів. В результаті проведених досліджень вперше було встановлено:

- принципову відмінність між процесом окиснення гудрону з українських нафт при виробництві бітуму та процесами технологічного старіння бітумів. Зокрема, при старінні бітумів у порівнянні з процесами окиснення гудрону по-іншому змінюється груповий склад в'язучого: зменшується вміст смол та збільшується вміст асфальтенів, тоді як вміст оливних компонентів змінюється незначно. При одержанні бітумів внаслідок окиснення гудронів з українських нафт вміст оливних компонентів зменшується, вміст асфальтенів збільшується, а вміст смол змінюється незначно;
- що на сповільнення процесів технологічного старіння окисненого бітуму позитивний вплив виявляють гумова крихта та важка смола піролізу, тоді як для дистиляційного – нафтополімерна смола з гідроксильними функційними групами;
- що найбільш суттєво на сповільнення процесів технологічного старіння окисненого та дистиляційного бітумів впливає гумат калію. Окрім того, збільшення ефективності даного модифікатору відбувається з підвищенням вмісту гумінових кислот в зразку.

Практичне значення одержаних результатів полягає в наступному:

- здійснено підбір методики, яка дозволяє в лабораторних умовах найбільш наближено відтворити умови перебігу процесів, що протікають при короткочасному старінні;
- доведено доцільність застосування гумату калію як ефективної та економічно вигідної добавки для сповільнення процесів старіння нафтових бітумів. Зокрема встановлено, що додавання гумату калію в кількості 3 % мас. для окисненого бітуму, а також 1 % мас. – для залишкового (за вмісту гумінових кислот 85 % мас.) дозволяє збільшити термін служби дорожнього покриття в 1,5 – 2,5 рази;
- розроблено принципову технологічну схему процесу одержання нафтових бітумів, стійких до технологічного старіння. Зокрема, встановлено оптимальні параметри процесу модифікування бітумів – визначено тривалість (2 год) та оптимальну температуру (130 °С) процесу; проведено розрахунок матеріальних балансів та економічних показників.

Особистий внесок здобувача полягає у дослідженні літературних даних, що стосуються проблеми старіння нафтових бітумів; обґрунтуванні мети та завдань досліджень; виборі та удосконаленні методів досліджень; особистому проведенні експериментів, обробці результатів та узагальненні отриманих даних; формулюванні основних теоретичних положень та висновків дисертаційної роботи. Внесок автора у вирішенні завдань, що виносяться на захист є ключовим.

Постановка проблеми та завдань, обговорення і обробка отриманих результатів, а також написання статей проводилось спільно з науковим керівником – д.т.н., професором, завідувачем кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Гринишиним О. Б. та к.т.н., доцентом кафедри технології органічних продуктів Хлібишиним Ю.Я.

Апробація результатів роботи. Матеріали дисертаційної роботи були апробовані на вітчизняних та закордонних наукових та науково-технічних конференціях, зокрема: XIII-й, XIV-й Всеукраїнській науково-практичній конференції «Екологічна безпека держави» (18 квітня 2019 р.; 23 квітня 2020 р.,

Київ, Україна); Міжнародній науково-практичній конференції, присвяченій 80-річчю кафедри хімії ХНУМГ ім. О. М. Бекетова «Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій» (7-8 листопада 2019 р., Харків, Україна); III-й, IV-й, V-й Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні технології переробки паливних копалин» (16-17 квітня 2020 р.; 15-16 квітня 2021 р.; 14-15 квітня 2022 р., Харків, Україна); X-й, XI-й Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (18-23 травня 2020 р.; 16-20 травня 2022 р., Львів, Україна); I International Scientific and Practical Conference «Education and Science of Today: Intersectoral Issues and Development of Sciences» (March 19, 2021, Cambridge, UK.); 3-rd International Scientific Conference «Chemical Technology and Engineering» (June 21-24th, 2021, Lviv, Ukraine); VIII International Scientific-Technical Conference «Problems of Chemmotology. Theory and Practice of Rational Use of Traditional and Alternative Fuels and Lubricants» (June 21-24th, 2021, Kyiv - Kamianets-Podilskyi, Ukraine); X-й Ювілейній міжнародній науково-практичній інтернет-конференції «Хімія та сучасні технології» (23-24 листопада 2021 р., Дніпро, Україна).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 16 друкованих наукових праць, з яких: 2 статті входять до фахових видань України; 1 стаття опублікована у виданні, що включене до наукометричних баз Scopus та Web of Science, 1 стаття опублікована у науковому періодичному виданні іноземної держави та 12 тез доповідей опубліковано у збірниках матеріалів конференцій.

Структура та обсяг дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел літератури та 2-ох додатків; містить 38 таблиць та 14 рисунків. Загальний обсяг дисертації – 159 сторінок, обсяг, який займають ілюстрації, таблиці, список джерел використаної літератури та додатки, становить 54 сторінки.

РОЗДІЛ 1

ЗМІНА ВЛАСТИВОСТЕЙ НАФТОВИХ БІТУМІВ ВНАСЛІДОК ТЕХНОЛОГІЧНОГО СТАРІННЯ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Основні закономірності технологічного старіння нафтових бітумів.

За останні десятиліття розвиток дорожньо-будівної галузі України та світу набуває все більш широких масштабів та темпів зростання. Основною причиною, що передує такому явищу є небувале збільшення кількості автомобільного транспорту. Згідно джерела [1], світовий автопарк до 2040-го року збільшиться на 80 % та становитиме два мільярди автомобілів.

Пріоритетним завданням в цьому аспекті постає будівництво автодоріг, які відповідатимуть усім вимогам щодо комфортності, швидкості, економічності перевезень пасажирів та вантажів, а також, щодо найважливішого показника – безпеки руху [2].

Так, помітний розвиток дорожньої інфраструктури розпочався у 2019-му році, відколи стартувала програма Президента України «Велике будівництво», згідно якої впродовж п'яти років заплановано ввести в експлуатацію близько 24-ох тисяч кілометрів доріг місцевого та державного значення [3].

Найбільш затребуваним типом покриттів при цьому стали асфальтобетонні, як такі, що здатні забезпечити усі необхідні вимоги до дорожнього полотна [4]. Даний тип покриттів може бути підданий високим навантаженням одразу після укладання, оскільки однією із головних переваг асфальтобетону є швидкий час затвердіння. Ще однією перевагою таких доріг є те, що незважаючи на гладку поверхню дорожнього покриття, автомобільні шини по ньому не ковзають, оскільки асфальтобетон забезпечує відмінне зчеплення з колесами. На даному типі покриття чудово тримається та наноситься дорожня розмітка, такий вид покриття легко мити та зручно чистити. Крім усього цього, асфальтобетонне покриття служить десятиліттями та відносно легко ремонтується [5].

Разом із тим, оскільки асфальтобетонна суміш є комплексним багатокомпонентним матеріалом, то вона змінює свої властивості в залежності від зміни складу компонентів [6].

Компонентом, що формує структуру будь-якої асфальтобетонної суміші та визначає її основні експлуатаційні характеристики, є в'язуча складова, тобто бітум.

Бітум – це органічна речовина, що складається із суміші порівняно високомолекулярних вуглеводнів та сполук вуглеводнів із сульфуром, нітрогеном та киснем [7].

Окрім використання їх у ролі в'язучого в асфальтобетоні, бітуми також можуть використовуватись у асфальтних розчинах; у якості покрівельних матеріалів (бітум покрівельний, руберойд, пергамін); для гідроізоляції (бітум ізоляційний); у якості мастики та пасти для захисту трубопроводів чи приклеювання будматеріалів [8].

Найбільш важливою властивістю бітумів та бітумних матеріалів є їх хімічна стійкість до дії агресивних речовин, що викликають корозію цементних бетонів, металів та інших будівельних матеріалів. За даними Н.А. Мощанського, бітумні матеріали досить стійкі до дії лугів (із концентрацією до 45 %), фосфорної кислоти (до 85 %), а також сульфатної (з концентрацією до 50 %), хлоридної (до 25 %) та оцтової (до 10 %) кислот [9].

Високі температури, за яких відбувається об'єднання бітуму з мінеральними матеріалами та умови погоди і клімату, в яких працює бітум у дорожньому покритті спричиняють зміни його хімічного складу та структури, тобто старіння бітуму. Під старінням розуміється вся сукупність незворотних змін структури, фізичних та механічних властивостей бітуму, що спостерігаються при виробництві, зберіганні, технологічному опрацюванні та експлуатації в'язучого. Старіння – результат складних структурних та хімічних перетворень, що відбуваються в результаті впливу на матеріал різноманітних факторів, в тому числі механічних навантажень [10]. Поруч із терміном старіння активно застосовують також такі поняття, як затвердіння, зістарювання, опірність до

твердіння за дії різних чинників, прогріття бітумної плівки в печі. Вказані терміни використовувались як синоніми у даній роботі, що за своїм змістом не суперечать один одному.

Таким чином, як це було описано вище, основними факторами, що впливають на тонку плівку бітуму є атмосферний кисень, ультрафіолетове випромінювання, висока температура, вода та властивості поверхні мінерального матеріалу [11].

З цієї причини, детальне вивчення та розуміння будови в'язучого дозволить краще з'ясувати як саме відбувається процес старіння бітуму та дослідити чинники, що його інтенсифікують.

Отже, за хімічним складом бітуми є складною багатокомпонентною системою, стійкість якої залежить від хімічної природи та співвідношення основних її компонентів: олив, смол та асфальтенів [7]. Основними компонентами групового складу бітумів є мальтени та асфальтени, окрім яких виділяють також асфальтогенові кислоти та їх ангідриди, карбени та карбоїди, парафіни. До мальтенової частини бітумів належать смоли та оливи. Вміст останніх в бітумі складає від 35 до 60 % мас. [12]. Олива – це складна суміш високомолекулярних вуглеводнів та ізоциклічних з'єднань (нафтенів) аліциклічного та ароматичного рядів [7]. Вони здійснюють значний вплив на розчинність асфальтенів та реологічні властивості бітумів, надають органічним в'язучим рухливості та текучості [13]. Вміст смол, що являють собою високомолекулярні вуглеводні, складає у бітумах від 20 до 40 % мас. [12]. Смоли погано розчиняються в етиловому спирті та ацетоні, проте добре у бензині, бензолі та хлороформі, утворюючи істинні, а не колоїдні розчини. Смоли, певною мірою, виконують роль стабілізаторів, що запобігають флокуляції асфальтенів. Вони полегшують розчинення асфальтенів у вуглеводневих розчинниках. Присутність смол обумовлює твердість, пластичність та розтяжність бітумів, надає їм водостійкості та текучості [13,14]. Високомолекулярні сполуки смол легко змінюються під впливом таких чинників, як нагрівання чи окиснення. Під впливом окисників та адсорбентів смоли ущільнюються з утворенням асфальтенів [15].

Власне, асфальтени і є найбільш високомолекулярними сполуками, що входять до складу бітумів. Зазвичай, в бітумах міститься від 10 до 40 % мас. асфальтенів, що є твердими, неплавкими речовинами з густиною 1,01-1,24 г/см³ [16]. Асфальтени нерозчинні в низькокиплячих вуглеводнях парафінового ряду (*n*-пентані, *n*-гексані, ізооктані), в легкому бензині, що використовується для виділення їх з бітуму, проте розчинні в хлороформі, сірковуглеці, бензолі та чотирехлористому вуглеці. Асфальтени виявляють досить суттєвий вплив на формування структури в бітумі. Вміст асфальтенів визначає температурну стійкість, в'язкість та твердість в'язучих матеріалів [13,14].

Карбени та карбоїди зустрічаються у бітумах в невеликій кількості (1-2 %) [13]. За своїми складом та властивостями вони близькі до асфальтенів, проте містять більше вуглецю та мають більшу густину. Карбени розчиняються в тих же розчинниках, що і асфальтени, за винятком бензолу та чотирехлористого вуглецю. Карбоїди – тверді речовини, що схожі до сажі. Це специфічна група, яка розчинна виключно в бензолі та чотирехлористому вуглеці [15]. Наявність у бітумі карбенів та карбоїдів негативно впливає на деякі його властивості – підвищується в'язкість та крихкість бітуму, зменшується розтяжність [16].

Загальний вміст асфальтогенових кислот та їх ангідридів у бітумі складає до 3 % [16]. Це найбільш полярні компоненти в'язучого, а отже і найбільш поверхнево-активні. Саме їх вміст у бітумі визначає інтенсивність прилипання бітумів до кам'яних матеріалів, зокрема – до основних (карбонатних) порід.

Вміст парафінів у бітумі може досягати 6–8 % мас. Вони складаються із суміші воскоподібних твердих вуглеводнів [13]. Парафінові вуглеводні легше від інших відділяються від компонентів бітуму, чим можуть порушувати його структуру. При пониженні температури вони можуть викристалізовуватись та зменшувати адгезію бітуму до кам'яних матеріалів [11,16].

В залежності від вмісту і природи асфальтенів, виду вуглеводнів та вмісту смол у бітумі формуються різноманітні структури. За даними джерела [11], структура бітуму являє собою просторову дисперсну систему, дисперсною фазою в якій є асфальтени, а дисперсним середовищем – вуглеводнева частина, що в

свою чергу структурована смолами. Згідно джерела [16] зазначається, що за своєю внутрішньою будовою бітум являє собою складну колоїдну систему, дисперсним середовищем у якій є розчин смол у оливі, а дисперсною фазою – асфальтени, карбени і карбоїди, колоїдно-розчинені у середовищі до макромолекул розміром 18-20 мкм. В приграничній зоні адсорбовані асфальтогенові кислоти, які щільно утримуються на макромолекулах асфальтенів.

Дія світла, тепла та води, які є активаторами процесу старіння, а також безпосередній вплив кисню на вуглеводні бітуму призводять до змін в груповому складі в'язучого.

Так, оливи перетворюються в смоли, а ті, в свою чергу – в асфальтени. До того ж, процес перетворення олив в смоли є набагато повільнішим, ніж перетворення смол в асфальтени, в результаті чого, вже за певний проміжок часу кількість асфальтенів значно зростає. Водночас кількість смол, які покликані забезпечувати пластичність та здатність до розтягування – зменшується. В міру збільшення вмісту асфальтенів у бітумному матеріалі втрачаються його пластичні властивості та зростає крихкість, тобто проходять процеси старіння [11].

В залежності від чинників, процеси старіння дорожнього покриття можна розділити на наступні види: фізичне (внаслідок впливу рідких агресивних середовищ), фотостаріння (під впливом ультрафіолетового випромінювання) та теплостаріння (внаслідок впливу підвищених температур) [17].

При чому, в дослідженнях опублікованих раніше, вченими вказувалось, що впливом світла та, в тому числі, ультрафіолетового випромінювання можна знехтувати. Пояснення базувалось на припущеннях, що товщина шару в'язучого в покритті, яке піддається впливу світла є досить незначною у порівнянні з товщиною шару, на який впливають інші атмосферні фактори, внаслідок високого коефіцієнта поглинання бітуму та низької проникності самого випромінювання [11,18,19]. Зазначалось, що вплив світла, яке викликає збільшення швидкості адсорбції кисню, поширюється лише на товщину у 5-10 мкм, а тонка плівка, що змінює свої властивості таким чином стає виключно стеричною перешкодою для подальшого поглинання кисню бітумом.

Однак, згідно із новими даними, саме внаслідок впливу ультрафіолетового випромінювання більшість молекул бітуму досягають збудженого стану та легше окиснюються. Даний механізм дещо схожий до механізму старіння полімерів [20]. Окрім того, не варто ігнорувати і той факт, що під впливом сонячного випромінювання в бітумі утворюється надзвичайно велика кількість асфальтенів, які надають йому твердості та теплостійкості, що призводить до наростання в'язкості та підвищення крихкості в'язучих [21-23].

Значний негативний вплив на тривалість експлуатації дорожнього полотна, окрім ультрафіолетового випромінювання, має також і вода. В регіонах, де спостерігається підвищене зволоження, а іноді і підтоплення автодоріг, неодмінно матимуть місце процеси, що пришвидшують втрату міцності дорожнього полотна. Такі процеси відбуваються з кількох причин:

- внаслідок збільшення тиску в порах асфальтобетону, в результаті чого зменшується внутрішнє тертя та, відповідно, знижується зсувостійкість;
- в результаті спливання деяких частинок, що призводить до зменшення робочої маси;
- внаслідок зниження тертя між частинками та набухання ґрунту, яке викликає збільшення перепадів в покритті.

В процесі експлуатації описані дефекти продовжують наростати. Під колесами автомобіля, що рухається, асфальтобетон піддається швидкодіючим здавлюючим навантаженням від його ваги та одночасного горизонтального навантаження. В повздовжньому напрямі – від сил прискорення та гальмування, а в поперечному – від виникаючих при повороті машини відцентрових сил. При русі автомобіля горизонтальні повздовжні напруги мають до того ж поперемінний характер. Все це призводить до порушення зв'язку між частинками та бітумними плівками, їх відшаровування та подрібнення частинок, що мають найбільшу кількість початкових дефектів.

Вода також погіршує розподілення навантаження на земляне полотно, що призводить до його розшарування та втрати дрібнозернистих фракцій. Волога

вилуговує асфальтобетон, розчиняючи та вимиваючи його компоненти, що сприяє інтенсивності окиснення бітуму.

Використання засобів від ожеледиці в зимовий період додатково послаблює зв'язки між мінеральними частинками. Під впливом коліс автотранспорту вони починають поступово викришуватися. В утворених заглибленнях накопичується волога, яка проникаючи всередину покриття завдає значної шкоди вже за кількох циклів «заморожування – відмерзання», тим самим збільшуючи тріщини [6,17].

Таким чином, бітум постійно перебуває у процесі старіння через вплив погодно-кліматичних чинників з однієї сторони, та зазнає змін внаслідок процесів, що протікають всередині його структури – з іншої. Важливо зазначити, що причиною старіння бітуму є абсорбція кисню, яка залежить від швидкості дифузії та на яку, зі своєї сторони, здійснюють вплив в'язкість бітуму та товщина його плівки [24].

Збільшення в'язкості бітуму призводить до зростання його механічної міцності, а значна поверхнева активність бітуму сприяє забезпеченню водостійкості. За недостатності чи надлишку бітуму механічна міцність полотна зменшується, особливо за підвищених температур навколишнього середовища. Зі збільшенням кількості бітуму водостійкість зростає за рахунок більш щільного обволікання кам'яних матеріалів бітумною плівкою та заповнення пор, але теплостійкість знижується. Зі зменшенням кількості бітуму будуть спостерігатись зворотні явища – збільшиться водонасичення, водостійкість зменшиться, проте теплостійкість буде дещо кращою. Асфальтобетон за таких умов стане більш жорстким та крихким [17].

В процесі старіння бітумного в'язучого, а відповідно і асфальтобетону під впливом вище перелічених факторів можна виділити чотири основні стадії: зміцнення структури, її стабілізація, початок розвитку деструктивних процесів та руйнування [25]. До того ж, у різних бітумах та бітумно-мінеральних композиціях тривалість періодів може значно відрізнятись: в залежності від технології приготування асфальтобетонної суміші та її параметрів; різноманітних властивостей мінеральних матеріалів та характеру взаємодії бітуму з їх

поверхнею; інтенсивності руху транспортних засобів; кліматичних умов регіону тощо [26].

З-поміж усіх механізмів, які протікають у в'язучому до найбільш важливих відносять наступні: окиснення, випаровування компонентів із найменшою молекулярною масою (найбільш летких) та фізичне (стеричне) затвердіння [22,27-29].

Найважливішим серед усіх є процес окиснення. Окиснювальне старіння належить до незворотних дифузійних явищ, які керуються в основному тепловими реакціями між атмосферним киснем та компонентами бітумної суміші, що призводить до змін її хімічних властивостей. На даний процес також мають вплив реакції фотоокиснення, які слугують каталізатором для подальшого впливу кисню.

Процес окиснення протікає дифузійним шляхом, оскільки на нього впливає доступ кисню до бітуму. З цієї причини, такі фактори, як наявність пустот в суміші, різна товщина шарів бітуму в покритті або наявність тріщин можуть впливати на кількість бітуму, який піддається старінню. Наведеними чинниками можна також пояснити відмінності, які іноді спостерігаються між результатами моделювання старіння в лабораторії та нижчим ступенем старіння асфальтобетонних сумішей з незначною кількістю пустот після кількох років служби [22,29].

Автором [30], в численних дослідженнях хімічного складу, структури та властивостей високомолекулярних сполук нафти було розглянуто перетворення, пов'язані із протіканням окисних процесів, які в першу чергу відбуваються з утворенням асфальтенів зі смол та перетворенням їх у карбени та карбоїди.

Також, в ряді робіт досліджено зміну компонентного складу бітуму при старінні. Доведено [31], що у випадку із дорожніми бітумами з невеликим вмістом асфальтенів, старіння супроводжується переходом смол у асфальтени при майже незмінному складі олив. Та навпаки, у випадку покрівельних бітумів, старіння зводиться до підвищення в бітумі вмісту асфальтенів та зменшення вмісту олив при практично незмінній кількості смол. При цьому, зміна вмісту окремих

компонентів під дією атмосферних факторів настає значно раніше, ніж фізичне руйнування поверхні бітуму [32].

У порівнянні з процесом окиснення, внесок випаровування летких сполук під час старіння є обмеженим [33,34]. Такий висновок можна пояснити тим, що вміст летких у бітумі є не надто високим, оскільки, їх використовують і в інших галузях нафтопереробки, де вони є цінним компонентом, а також через встановлені обмеження на потенційно токсичні викиди диму при нагріванні бітуму.

Випаровування летких компонентів (насичених і ароматичних вуглеводнів) залежить здебільшого від температури, оскільки основна частина летких сполук випаровується при змішуванні та укладанні асфальтобетонної суміші, а також внаслідок впливу сонячного випромінювання.

Процеси окиснення та випаровування, які відносяться до незворотних, досить повільно протікають за кімнатної температури, тоді як їх вплив прискорюється при дії на бітум високих температур [35]. Даний вплив спостерігається під час приготування, транспортування чи укладання суміші, або як цей етап ще називають – під час короткочасного (технологічного) старіння. Та продовжується при окисненні протягом всього терміну служби покриття – під час довготривалого (експлуатаційного) старіння. Загалом, температура має значний вплив на швидкість старіння. Так, швидкість окиснення подвоюється з кожним підвищенням температури на 10 °C вище 100 °C [36].

З хімічної точки зору, старіння бітуму – це процес «автоматичного» окиснення, оскільки в'язуче вступає в реакцію з киснем, утворюючи нові сполуки, які також взаємодіють з киснем, таким чином продовжуючи процес старіння. Можна стверджувати, що компоненти переходять від більш неполярних фракцій до більш полярних, оскільки в бітумі утворюються функціональні групи, що містять кисень [37].

Фізичне (стеричне) затвердіння на відміну від попередніх, є оборотним процесом. Таким, що змінює реологічні властивості бітуму без зміни його хімічного складу [38]. Даний механізм пов'язаний з утворенням впорядкованих

структур парафінами у фазі мальтенів, на який впливають лінійні алкани, присутні у фракції асфальтенів [37,39].

Процес фізичного затвердіння також досить повільно протікає за кімнатної температури, водночас при її зниженні – пришвидшується, що пов'язано із внутрішньою перебудовою молекул в'язучого. Вплив даного процесу досить помірний і полягає у затвердінні в'язучого, яке зникає при дії тепла без впливу на кінцеві характеристики бітуму [22,36].

Є досить суперечливі думки на рахунок впливу вихідного складу бітуму на старіння. Розглядаючи старіння бітуму як складний процес, що проходить із утворенням вільних радикалів, які реагують один із одним з утворенням сітки з високомолекулярних з'єднань [40], Мартенс [41] довів, що наявність у вихідному бітумі великої кількості асфальтенів призводить при окисненні до гетерогенності системи та синерезису з виділенням оливо.

З іншої сторони, в роботі [42] вказується, що значний вміст асфальтенів покращує стабільність бітуму, при цьому, максимальна стабільність спостерігається при вмісті асфальтенів близько 22 %.

В дослідженнях, що присвячені механізму старіння бітуму, доведений позитивний вплив ароматичних вуглеводнів, пептизуючих асфальтени [43].

Окрім того, за кордоном бітуми, в основному, отримують методами низькотемпературної вакуумної відгонки практично із вихідної нафти, що забезпечує високий показник якості виготовленої продукції [44]. В Україні, в свою чергу, найбільшого розвитку одержала технологія отримання бітумів методом окисного дегідрування, сировиною для якої є відходи переробки нафти та гудрони. Зрозуміло, що отриманий в такий спосіб бітум є дещо нижчої якості з відповідно гіршими однорідністю та в'язучими властивостями.

Водночас за своїми властивостями, дистиляційні бітуми мають ряд переваг над окисненими: характеризуються більшою пластичністю та хорошими адгезійними властивостями, сприяють забезпеченню підвищеної гідрофобності асфальтобетонів та збільшують тривалість служби дорожнього покриття. З огляду на те, що окиснені бітуми не володіють таким інтервалом пластичності та мають

гіршу дуктильність у порівнянні із дистиляційними, введення до складу в'язучого домішок різної природи є обов'язковим [45].

Таким чином, порівняння технологій одержання та аналіз властивостей бітумів, отриманих у різний спосіб підштовхують до поглибленого дослідження способів вирішення проблеми їх старіння.

Процеси старіння, як і інші, що протікають у бітумах, супроводжуються структурними змінами, які ґрунтуються на змінах хімічної природи бітуму. У відповідності до цього, старіння можна досліджувати безпосередньо, визначаючи швидкість взаємодії бітуму з киснем чи вивчаючи його за зміною будь-якого показника, аби тільки він змінювався досить помітно.

Варто, проте, зазначити, що досить важливим є точне відтворення основних чинників старіння із врахуванням того, що характер процесу може змінюватися не лише при переході від одного фактору впливу до іншого, але і при сильній зміні його інтенсивності. Тому, в ряді праць підкреслюється значення проведення пришвидшених випробувань старіння в умовах суворо регламентованих температур та товщин шарів [11].

Враховуючи, що у старінні бітумного в'язучого розрізняють 2 етапи – технологічний та експлуатаційний, то для покращення якості асфальтобетонних покриттів необхідно враховувати всі фактори, що впливають на першому чи другому етапі [25]. Виходячи із назви даної роботи, особливу увагу було зосереджено на вивченні чинників, що призводять до технологічного (короткочасного) старіння.

Вивчаючи технологічне старіння, найслабшою ланкою асфальтобетонних заводів, що має безумовний вплив на деградацію бітумів, є сховища, в яких зберігається бітум, а також витратні ємності. Виділяють значну кількість недоліків сховищ ямного типу, які найбільше використовуються у порівнянні з іншими резервуарами наземного типу. Зазвичай, підземні сховища – це залізобетонні резервуари критого типу, обладнані похилими чи вертикальними боковими стінками, що складаються з одного чи кількох відділень схову. З однієї сторони, для того, щоб заповнити таке сховище потрібно затратити менше зусиль,

проте з іншої – в разі поганої гідроізоляції спостерігається водонасичення бітуму, що безсумнівно вимагає затрат на його подальше зневоднення [46]. Окрім того, в підземних сховищах існує «дзеркало» контакту з повітрям, а перекачування здійснюється струменем по відкритому жолобі, що також інтенсифікує процеси окиснення в'язучого. Очевидними стають переваги наземних резервуарів, хоча технологія їх застосування також не є бездоганною, оскільки одним із аспектів у питаннях вирішення проблеми старіння бітуму є особливості та тонкощі технології його виробництва [47].

До того ж, технологічні операції, які проводять з мінеральними матеріалами та асфальтобетонною сумішшю, зокрема:

- попереднє дозування мінеральних матеріалів, їх нагрівання та осушування;
- сортування (грохотання);
- тимчасове зберігання нагрітих кам'яних матеріалів;
- точне дозування мінеральних матеріалів, бітуму, добавок;
- змішування складників у змішувачі;
- відвантаження готової асфальтобетонної суміші;
- спосіб доставки її до місця укладки;
- режими ущільнення та застосування великої кількості різновидів техніки

здійснюють значний вплив на властивості асфальтобетону та призводять до появи мікродфектів, що у підсумку впливає на довговічність дорожнього покриття [48,49].

В процесі приготуванні асфальтобетонної суміші важливе значення має також підбір мінеральної частини. Відповідний хіміко-мінералогічний склад компонентів та тип гранулометрії здійснюють важливий внесок у майбутню структуру та текстуру асфальтобетону [50,51].

Оскільки вже на першому етапі – технологічному, індекс старіння бітуму є у п'ять разів вищим, порівняно з експлуатаційним, то сповільнення швидкості втрати в'язучих властивостей бітуму на даному етапі дозволить значно подовжити термін служби готового асфальтобетонного покриття [52].

1.2. Відомості про інгібітори старіння нафтових бітумів.

Беручи до уваги те, що старіння бітуму – це складні структурні зміни та перетворення під впливом різноманітних чинників, то варто зазначити, що не існує єдиного показника, за яким можна було б зробити висновки про стан бітуму чи його прогнозований термін служби. Як наслідок, при розробці методу чи технології задля уповільнення процесу старіння варто враховувати всі можливі негативні фактори, дію яких дана методика допомогла б знівелювати. Важливе значення за такого підходу відіграють і початкові показники, які за допомогою розробленої технології можна було б покращити або, хоча якомога довший період часу зберегти на ефективному рівні.

Працюючи в такий спосіб, науковцями різних країн розроблені інгібітори старіння та запропоновані модифікатори, додатковим ефектом при застосуванні яких є сповільнення процесів старіння. При використанні зазначених сполук можна досягнути збільшення терміну експлуатації автомобільної дороги, а крім того, отримати позитивні результати в питаннях екології та безпеки руху.

Так, широкого розповсюдження на сьогоднішній день знайшли полімерні добавки, які застосовують самостійно чи в поєднанні з іншими видами модифікуючих добавок: адгезійними, пластифікаторами, антиоксидантами та армуючими матеріалами у вигляді мікрОВОЛОКОН та мікросіток.

Основне їхнє завдання полягає у підвищенні стійкості асфальтобетону до дії транспортних навантажень, зменшенні його температурної чутливості та, як наслідок, запобіганні утворенню на покритті зсувів та колій.

Полімерні добавки розділяють на дві групи: термореактивні полімери та полімери термопласти.

Термореактивні полімери – це полімери, які незворотно тверднуть при певних умовах (нагрівання, змішування з реагентами для затвердіння). До прикладу – епоксидні смоли. Їх макромолекули мають тривимірну структуру, яка обумовлює незмінність властивостей матеріалу під впливом температури.

Полімери термопласти – це полімери, які здатні багаторазово переходити від твердого до текучого стану та навпаки під впливом температури. Їх застосування вимагає підвищення температури приготування та укладання асфальтобетонних сумішей на 10-20 °С. Випускаються у вигляді гранул, крихт та рідких латексів [53].

Кіщинським С.В. був запропонований поділ термопластичних полімерів на наступні види:

- термоеластоласти (СБС, СІС, СЕБС, СБ, ГК тощо);
- латекси (аніонний, катіонний);
- термопласти (ЕВА, ЕБА, ПО, ПІБ тощо);
- терполімери (ЕБАГМА та ЕГМА);
- комплексні полімери (ЕВА+СБК, ЕВА+СБС, ПО+СБС тощо).

Кожен із видів полімерних добавок під відповідними марками представлений у якості готового продукту.

Водночас значне зростання якості нафтових бітумів відбулось з появою модифікованих полімерно-бітумних в'язучих (БМП). Серед блок-кополімерів стиролу, що використовуються в дорожньому будівництві, основним модифікатором для виробництва полімер-модифікованих бітумів у світі є бутадієн-стирольний термоеластопласт СБС (SBS – styrene butadiene styrene) [54].

В структурі виробництва стирольних модифікаторів на частку СБС відводиться до 80 %. До інших блок-кополімерів стиролу відносять:

- блок-кополімер стиролу та ізопрену (SIS),
- стирол-етило-бутилен (SEBS),
- бутадієнстирольний каучук (SBR).

При додаванні СБС в бітумі утворюється просторова сітка, що підсилює властивості полімерно-бітумного в'язучого (ударна в'язкість, міцність, еластичність, тепло- та морозостійкість). Застосування полімер-модифікованого бітуму на основі СБС підвищує термін служби дорожнього покриття в 2–3 рази. Окупність витрат при цьому становить всього кілька років [55,56].

До пластимерів, що використовуються в світі для модифікування дорожнього бітуму відносяться, в першу чергу, кополімери етилену та вінілацетату (EVA), а також реактивні полімери – терполімери етилену, бутилакрилату та гліцидилметакрилату (RET) [56]. Поліолефіни можуть бути використані для модифікування нафтових бітумів, проте, зазвичай вони використовуються в галузі покрівельного бітуму з метою підвищення характеристик водонепроникності.

Водночас пропри всі переваги полімерних добавок, вивчення їх впливу на процес старіння бітуму може бути дещо ускладненим. Пояснюється це тим, що в процесі довготривалої експлуатації дорожнього полотна, окрім окиснення в'язучого відбуватиметься також деградація полімеру. Авторами [57] у дослідженні зазначалось, що старіння полімерів охоплює чотири стадії: ініціацію, ріст, перенесення та припинення дії вільних радикалів. Утворення вільних радикалів під час старіння відбувається внаслідок розриву ланок у ланцюгах полімерів під дією тепла та світла. Такі радикали, контактуючи з киснем, утворюють перекисні радикали, що реагують з полімером, поступаючись місцем новим радикалам, які потім повторюють процес.

Так, наприклад, з точки зору старіння, модифікація еластомером СБС має ряд недоліків, серед яких – низька стійкість до нагрівання, окиснення та ультрафіолетового випромінювання, що призводять до протікання небажаних хімічних реакцій (утворення перокси-радикалів та гідропероксидів) [22,58].

Тим не менш, кілька досліджень [29,59,60] виявили, що деградація полімерів може певним чином зменшити жорсткість бітуму, викликану тривалим старінням.

Дослідниками [35] було встановлено, що модифікування в'язучого СБС та гумовою крихтою (яка також має еластомер у складі її композиції) дозволяє одержати більш стабільну структуру проти впливу старіння за середніх та високих температур, за яких застосування самого СБС було не таким ефективним. Зі зниженням температури, вплив ефекту старіння на в'язуче стає менш помітним, тоді як гумова крихта стає більш схильною до старіння. Водночас не

варто узагальнювати результати щодо модифікування бітуму гумовою крихтою та переносити їх на бітуми, модифіковані іншими видами еластомерів. Оскільки, окрім полімерної частини, до складу гумової крихти входять також наповнювачі та інші добавки, наприклад, антиоксиданти, які здійснюють певний позитивний вплив на властивості модифікованого бітуму. Окрім того, застосування деяких методів при дослідженні процесу старіння модифікованих в'язучих викликає серйозні структурні зміни виробу, тоді як реологічні вимірювання є не надто надійними через великі розміри частинок гуми. Все це у підсумку вимагає іншого підходу для оцінювання процесу старіння зразків.

В дослідженнях [61] порівнювався вплив термоеластопласту СБС та термопласту ЕВА на стійкість в'язучого до старіння. До початку процесу спостерігалась набагато тонша дисперсія частинок ЕВА, ніж СБС в бітумі. Однак після проведення термоокиснювального зістарювання зразків, затвердіння було більш вираженим для бітуму модифікованого ЕВА, аніж для модифікованого за допомогою СБС. Таким чином, варто зазначити, що хоча при старінні зразків модифікованих СБС спостерігається, як руйнування полімеру, так і окиснення бітуму, проте, додавання ЕВА викликає окиснювальне затвердіння зразків суміші [22].

Щодо застосування терполімерів як інгібіторів старіння, то серед модифікаторів нового покоління варто виділити Elvaloy 4170 [62], розроблений компанією DuPont (США). Бітум модифікований Elvaloy 4170 відрізняється від звичайного покращеними характеристиками, такими як: вища еластичність, температура розм'якшеності, знижена температура крихкості та підвищений опір до твердіння під впливом теплоти та повітря. Значна ефективність високотехнологічного полімеру нового покоління дозволяє знизити вартість модифікованого бітуму в порівнянні з СБС, а асфальтобетон на основі бітуму модифікованого Elvaloy 4170 відрізняється високим значенням міцності та коефіцієнтом водостійкості. На відміну від усіх інших полімерів, які фізично диспергують у бітумі, даний полімер вступає у хімічну реакцію з бітумом, утворюючи з ним просторову тривимірну решітку.

До бітумних модифікаторів нового покоління належить також і VISCOBIT [63] – синтетичний віск високої якості, виготовлений на основі поліетилену. Даний продукт додається в бітум для виробництва низькотемпературного асфальту. Додавання присадки VISCOBIT дозволяє підвищувати твердість бітуму, при чому показники проникності голки залишаються у межах встановлених вимог. Водночас зростання значення для показника температури розм'якшеності за кільцем та кулею (КіК) свідчить про підвищення термостійкості модифікованих бітумів. Іншими перевагами при використанні даної добавки є також зменшення шкідливих викидів у навколишнє середовище; збільшення опору до твердіння, зменшення утворення колій на дорожньому покритті тощо.

Описуючи всі переваги та різновиди БМП варто зазначити, що на сьогоднішній день однією із основних перешкод до їх широкого застосування є їхня висока вартість [64]. Так, застосування термоеластопластів або терполімерів для модифікування бітуму підвищує вартість в'язучого в 1,5–2,5 рази (при тому, що їх вміст у бітумі, як правило, не перевищує 3 % мас.). Економічна доцільність використання більш дешевих полімерних добавок, таких як термопласти типу ЕВА чи поліолефіни нівелюється необхідністю їх більшого вмісту у бітумі (4-7 % мас.). Крім того, вони не завжди можуть надати бітуму необхідних властивостей, наприклад, еластичності [65].

Окрім того, попри значну чисельність полімерів, які застосовують з метою покращення властивостей в'язучого, жоден з них у чистому вигляді не є антиоксидантом, що міг би запобігти старінню від кисневих радикалів [66,67].

Альтернативою у вирішенні даного питання може стати модифікування бітуму комплексними полімерами або ж перехід на недорогі та ефективні модифікатори із різноманітних відходів, що в міру загострення екологічних проблем є особливо актуальним.

Так, М. Merfy та N. O'Mahony вивчали можливість використання сумішей різних відходів полімерів, в тому числі і вторинного поліетилену для модифікування бітумів. При модифікуванні бітуму сумішшю полімерів, що складається з 4 % СБС та 3 % відходів поліетилену, було отримано в'язуче, що

при тій же в'язкості не поступається за температурою розм'якшеності бітуму, який було модифіковано із додаванням 5 % СБС [65,68].

Компанією Iterchimica (Італія) розроблений аморфний поліолефін Superplast, представлений у вигляді гнучких напівм'яких гранул. Продукт застосовують при приготуванні асфальтобетонних сумішей для поліпшення характеристик шляхом модифікування бітуму і підвищення механічних показників дорожніх шарів. Superplast додається безпосередньо в асфальтову суміш вручну або через живильник, підключений до установки в розрахунку від 4 до 6-ти % на масу бітуму, залежно від необхідних модифікувань або технічних характеристик [69].

Компанією Honeywell запропонована багатофункціональна добавка Honeywell Titan 7686. Бітум модифікований такою добавкою володіє властивостями низькотемпературної укладки, також володіє ефективним спротивом до деформацій під час експлуатації дорожнього полотна та має хороші адгезійні властивості. Добавка, створена на основі окисованого поліетиленового воску пропонується як для самостійного, так і «гібридного» модифікування бітумів разом із термоеластопластами типу СБС або гумовою крихтою. Рекомендований вміст полімерних компонентів становить: Honeywell Titan 7686 – 0,8 %, СБС – 2,0 % та складає менше, ніж рекомендований вміст самого СБС (3,0 %) [70].

Українськими науковцями із ДерждорНДІ [71] проведені дослідження та розроблено композицію, основу якої складав вторинний поліетилен ПЕ_{вт}, до якого додавалась мінімально необхідна кількість більш ефективних спеціалізованих модифікаторів: термоеластопластів типу СБС марок Kraton D 1101, Calpren 501, ДСТ-30-01 та латексів – аніонного Butonal NS 104 і катіонного Butonal NS 198.

Для кращого суміщення як самих полімерів між собою так і всієї композиції з бітумом додавались пластифікатори нафтового походження: нафтовий гудрон, пластифікатор шинний (ПШ-1), нафтові екстракти тощо.

В кінцевому результаті було прийнято наступне співвідношення компонентів: ПЕ_{вт} від 60 % до 70 %, латексу – 20–30 %, пластифікатору – 10–

15 %. Одержана композиція отримала назву Полідом. Раціональний вміст композиції при цьому в бітумі становив 3–4 %, температура модифікування становила 180–190 °С, тривалість модифікування 2–3 години.

Враховуючи, що більш технологічно використовувати композицію не з окремих компонентів, а у вигляді єдиного продукту, було розроблено технологію об'єднання компонентів із отриманням полімерного модифікатора Полідом у вигляді крихт розплаву.

Окрім модифікування полімерами, широкого застосування знайшли також адгезійні добавки, що належать до катіонних ПАР і також здатні сповільнювати процеси старіння бітуму. Адгезійні добавки значно покращують зчеплення бітуму з кам'яними матеріалами, що надає високої водостійкості асфальтобетону й запобігає викришуванню та утворенню на покриттях вибоїн та ям.

Сьогодні застосування катіонних поверхнево-активних речовин (ПАР) є обов'язковим за кордоном у випадках слабого зчеплення бітуму та кам'яного матеріалу [72]. У Швеції адгезиви вводяться в бітуми практично завжди. У Німеччині діє інструктивний документ, що зобов'язує застосовувати ці речовини при незадовільному зчепленні бітуму зі щебенем. У Польщі реалізується біля 2000 т адгезійних добавок на рік, в Італії – більше 3000 т на рік, що достатньо для модифікування відповідно 700 тис. т та 1 млн. т бітуму.

Модифікування бітумів катіонними поверхнево-активними речовинами забезпечує зростання їх адгезійної активності до поверхні мінеральних матеріалів із кислих гірських порід. Основним критерієм для вибору ефективних поверхнево-активних речовин та їх оптимального вмісту у бітумі є показник зчеплення плівки модифікованого бітуму з поверхнею мінерального матеріалу, який заплановано використовувати для приготування асфальтобетонної суміші чи пристрою поверхневої обробки. Проте, індекс термостабільності також є важливим критерієм, що необхідно враховувати при виборі ПАР, оскільки бітуми з ПАР від різних виробників можуть мати однаково високі значення показника зчеплення з поверхнею скляних пластинок та мінеральних матеріалів і, разом із тим, бути недостатньо термостабільними.

В Україні протягом останніх років добре зарекомендували себе вітчизняні адгезійні добавки серії УДОМ (розробник ДерждорНДІ) та адгезив Wetfix BE (виробник компанія “AkzoNobel”, Швеція).

Серед досліджених адгезійних добавок високим значенням показника зчеплення з поверхнею скляних пластин, індексом термостабільності та показником адгезійної активності відрізняється також бітум з ПАР «Адбіт-Р» та “Stardop”, що свідчить про їх високу ефективність. Інші ж досліджені ПАР, не зважаючи на високі значення показника зчеплення з поверхнею скляних пластин є набагато менш ефективними за критерієм термостабільності [53].

Таким чином, можна зробити висновок, що існує досить велика кількість модифікаторів бітуму, які опосередковано можуть виконувати також і функції інгібіторів старіння. Проте такі їхні властивості є не основним, а радше додатковим позитивним ефектом. Очевидно, що для забезпечення ґрунтового сповільнення процесів старіння цього недостатньо.

Для ефективної протидії активному старінню бітумів використовують антиоксиданти та пластифікатори.

Вплив пластифікаторів на анти-віковий ефект бітуму полягає в зниженні в'язкості дисперсійного середовища (олив та смол) та зниженні кількості структурних елементів (асфальтенів) у одиниці об'єму бітуму.

До них відносять: сировину для приготування бітумів (гудрон); мазут; нафтові екстракти; індустриальні оливи (ПШ-1) тощо.

Антиоксиданти – це речовини, що здатні сповільнювати або блокувати реакції окиснення, які проходять при нагріванні та/чи контакті в'язучого з киснем повітря. Антиоксиданти можуть діяти за двома різними способами: «відлякуючи» радикали (первинні антиоксиданти), або ж інгібуючи утворення пероксидів, тим самим запобігаючи початку процесу окиснення (вторинні антиоксиданти) [22].

Приклади первинних антиоксидантів: вітамін Е, фурфурол, бутильований гідрокситолуол (ЗНТ), «запобіжний» фенольний антиоксидант Irganox 1076, фенольний стабілізатор Irganox 1010.

До вторинних антиоксидантів відносяться: ділаурил тіодіпропіонат (DLTDP), модифікована аміногенна ПАР (Redicote AP), N-феніл-2-нафтиламін (Neozon D), цинк дибутилдітіокарбамат (ZDBC), тонкокристалічний аліфатичний вуглеводень з довгим ланцюгом (Sasobit), поліфункціональна добавка на основі жирних аміних ПАР та поліетилену (Rediset WMX), жирні ненасичені кислоти C18 (Cecabase RT), похідні жирних амінів (Evotherm 3G) тощо [27,73-80].

Згідно даних [78,81], ефективнішими вважаються первинні антиоксиданти. Окрім того, виокремлюють чотири групи сполук, що здатні сповільнювати процеси окиснення вуглеводнів у бітумі [59]:

- феноли, які розривають ланцюгову реакцію з пероксильними радикалами;
- інгібітори, що сповільнюють старіння реагуючи з алкільними радикалами;
- агенти, що розщеплюють пероксиди без утворення вільних радикалів;
- агенти, які споживають молекули кисню швидше, ніж вони вступають в реакції окиснення.

З-поміж композицій, що включають ці добавки, найширшого застосування знайшли аміни, «запобіжні» феноли – з однією чи кількома об'ємними функціональними групами (наприклад, як трет-бутил), фосфіти та органічні сполуки цинку. Серед прикладів – вітамін Е, DLTDP (ділаурил тіодіпропіонат) [74] та діалкілдітіофосфат цинку (ZZDP) [78], фенотіазин, діалкіл фосфородітіоат або дибутилдітіокарбамат цинку [27,37].

Варто зазначити, що здебільшого наведені добавки використовують у промисловості для відтермінування процесу старіння полімерів. Тоді як, було проведено лише кілька досліджень із задовільними результатами у лабораторіях щодо їх застосування в бітумі. Також, варто враховувати, що їхній ефект може бути дещо меншим під час експлуатації, оскільки рухливість наведених сполук у в'язкому середовищі при робочих температурах може бути меншою [58].

Ще одним важливим чинником, що впливає на вибір того чи іншого антиоксиданту є їх економічна вигідність. Так, застосування діалкілдітіофосфату

цинку (ZDDP) та дибутилдітіокарбамату цинку (ZDBC) не відповідає даній вимозі, що є серйозною перешкодою для їх широкого використання [67].

Що стосується механізму дії, то первинні антиоксиданти здебільшого реагують з пероксидними радикалами, перешкоджаючи подальшому росту вільно-радикального ланцюга. В той час, як дія вторинних антиоксидантів заснована на реакціях з молекулами гідропероксиду, які утворюються в процесі окиснення, що дозволяє запобігти утворенню пероксидних радикалів. З цієї причини, інша їх назва – пероксидні або гідропероксидні «розчеплювачі» [77,78,81].

Серед вторинних антиоксидантів найбільшого застосування в промисловості знайшли гальмуючі аміностабілізатори, а також комплекси фенолів та сполук сірки [80].

Можливим є і поєднання первинних та вторинних антиоксидантів в комплекси, що в деяких випадках дозволяє забезпечити їх вищу термоокислювальну стійкість. Так, за допомогою реологічних досліджень було встановлено, що поєднання вторинного DLTDP та фурфурольної кислоти (первинного) антиоксидантів забезпечує меншу швидкість старіння, ніж використання цих антиоксидантів порізно. До того ж, окрім впливу на швидкість старіння вони здатні знижувати жорсткість бітуму за низьких температур та підвищувати її за високих [74].

Широкого розповсюдження у якості антиоксиданту набуло використання гідратованого вапна [82-85]. Основною причиною, за якою даний продукт набув такої популярності, є концентрування полярних молекул бітуму на його поверхні, що перешкоджає у їх подальшій взаємодії між собою.

Запропоновано також використовувати діатоміти, як в натуральному вигляді, так і після процесу, що робить їх гідрофобними [86]. Дана добавка, з однієї сторони, поглинає леткі компоненти та не дає їм випаровуватись, а з іншого – діє у вигляді щита, що перешкоджає потраплянню кисню.

Серед модифікаторів, що використовують з метою захисту в'язучого від ультрафіолетового випромінювання найбільш універсальним є сажа. Дія якої

проявляється не лише як первинного антиоксиданту, але і гідропероксидного декомпозитора та фото-окиснювального стабілізатора. Використовують також неорганічні добавки типу монтморилоніту: сепіоліт або органомонтморилоніт (ОММТ) тощо [77,87,88].

Проводились дослідження і щодо використання сажі у поєднанні з іншими типами антиоксидантів. Так, до прикладу, вченими досліджувався вплив на старіння бітуму суміші із чотирьох антиоксидантів: Irganox 1010, Irgafos 168, гідратованого вапна та сажі, що брали у кількостях від 1,4 % до 11,1 % за масою. В результаті було встановлено, що найнижчий індекс старіння визначений за температур 58 °C та 64 °C спостерігається при змішуванні лише трьох основних компонентів: Irganox 1010, гідратованого вапна та сажі у співвідношенні 1:1:1. Одержана комбінація антиоксидантів рекомендована у випадках, коли зниження впливу старіння є пріоритетним завданням. Наприклад, при застосуванні в'язучого за високих температур [89].

За минулі роки значно зросла увага дослідників до так званих «натуральних» антиоксидантів: фосфоліпідів, аскорбінової кислоти, лігніну з рисового лущиння тощо [90]. При порівнянні перелічених натуральних антиоксидантів було встановлено, що в'язуче модифіковане фосфоліпідами показувало вищу стійкість до окиснення та нижчий ефект затвердіння внаслідок старіння у порівнянні з іншими зразками.

Досліджувався і деревний лігнін, який виявився досить перспективним модифікатором до бітуму, що зданий розширювати діапазон його робочих температур. Отримані результати дозволяють збільшити кількість ймовірних антиоксидантів, оскільки, як відомо, лігнін може володіти досить різними хімічними властивостями в залежності від того, з якої сировини його було отримано – з рослин, дерев чи агрокультур. При чому, навіть екстрагування лігніну різними методами змінює його хімічні та фізичні властивості [67].

На відміну від фосфоліпідів та лігніну, використання у якості антиоксиданту кавової гущі не дало очікуваних результатів, оскільки вона практично не змінювала температурну сприйнятливність бітуму. Однак, швидкість

окислення модифікованих кавовою гущою в'язучих зростала зі збільшенням концентрації відходів кавової гущі після короткочасного або довготривалого старіння, хоч і не перевищувала швидкості окиснення вихідних зразків. В результаті таких досліджень був зроблений висновок, що кавова гуща, додана до в'язучого, слугує швидше розчинником, аніж антиоксидантом [91].

Ще одним продуктом, який досліджувався як антиоксидант, є відпрацьована харчова олія [92,93]. Поштовхом до досліджень стали значні об'єми відпрацьованої кухонної олії з підприємств харчової промисловості, через що вже зараз виникають труднощі з її утилізацією. Окрім того, вже після перших досліджень було встановлено, що за оцінками показників, не має суттєвої різниці між модифікованим бітумом після старіння та зразками до старіння. Виявилось, що відпрацьована олія дозволяє зменшити співвідношення асфальтенів до мальтенів.

Також вченими був розроблений метод щодо використання відпрацьованої харчової олії у вигляді мікрокапсул, шляхом полімеризації із використанням полімеру метанолу меламіну формальдегіду (ММФ) як матеріалу оболонки. Було встановлено, що мікрокапсули є термостабільними при плавленні бітуму, однорідно розподіляються в об'ємі та є стійкими при багаторазових перепадах температур. Після додавання капсул до бітуму спостерігалось покращення таких показників як penetрація, температура розм'якшеності та в'язкість.

Водночас попри високу ефективність капсул, існує ряд недоліків, які можуть ускладнювати їх застосування. До них відносять: дуже різноманітний склад відпрацьованих харчових олій, можливість забруднення сторонніми домішками, труднощі із категоризацією типу відпрацьованої олії та невстановлена тривалість служби капсул.

1.3 Світовий досвід у розробленні лабораторних методів моделювання технологічного старіння в'язучого.

З метою дослідження перетворень, що відбуваються у бітумі під час його

старіння та для оцінки ефективності інгібіторів старіння розроблені спеціальні методики, що здатні імітувати короткочасне або ж довготривале старіння в'язучого в лабораторних умовах.

З-поміж іншого, вказані методи можна також розділити на статичні, за яких бітумне в'язуче перебуває в нерухомому стані та динамічні, за яких відбувається прокручування або ж перемішування бітумної плівки.

Перевагами всіх цих методів є те, що вже за кілька годин експерименту можна отримати в'язуче із показниками, аналогічними до показників бітуму, який пройшов той чи інший етап старіння. Водночас важливо розуміти, які саме підходи використовувались науковцями при розробленні відповідних методик задля їх подальшого вдосконалення та впровадження нових.

Так, однією із перших, для моделювання технологічного старіння ще в СРСР було розроблено методику згідно ГОСТ 11954-66 [94], що була запозичена ще із ГОСТ 2400-51 [95]. Згідно неї, бітум заливали в металеву або скляну чашку з товщиною шару близько 1 мм та поміщали в термостат, де нагрівали до температури $160 \pm 0,5$ °С, витримуючи за цієї температури впродовж 5-ти годин. Подальші випробування проводили після охолодження бітуму до температури 25 °С. Оцінювання опірності до твердіння проводилось за зміною значення глибини проникності голки за 25 °С. Температура розм'якшеності після прогріття не нормувалась та визначалась для накопичення даних. На заміну цієї методики за ГОСТ 11954-66 прийшов ГОСТ 18180-72 [96]. Даний стандарт ще до недавня використовувався з метою визначення змін, що протікали у бітумі під час прогріття внаслідок випаровування летких компонентів. Вказаний метод використовувався здебільшого для визначення стабільності бітумів при довготривалому зберіганні за умов підвищених температур, що розраховувалась за зміною температури розм'якшеності зразка в'язучого до та після прогріття.

Основні відмінності методик старіння за ГОСТ 11954-66 та ГОСТ 18180-72 полягають в різних температурах старіння (160 та 163 °С відповідно), а також у товщині бітумної плівки, що піддається старінню. Так, згідно першого нормативу товщина плівки складала 1 мм, тоді як для другого – 4 мм.

На жаль, технічна сутність процесу не змінювалась з 1939 року, змін зазнав лише параметр, за яким оцінювали старіння (глибину проникності голки за 25 °С було замінено на температуру розм'якшеності). Крім того, значних змін зазнала товщина плівки зразка (зросла в 4 рази), що фактично знизило точність даного експерименту.

Водночас за кордоном дослідження процесів старіння бітуму в лабораторних умовах виявилось більш прогресивним та інформативним.

Так, за останні 70 років іноземними дослідниками були проведені численні спроби співставити методики лабораторного старіння, щоб вони відповідали процесам, які відбуваються з бітумом в реальних умовах при його виготовленні, зберіганні та укладанні. З'явилися навіть окремі експерименти з ультрафіолетом та мікрохвильовими взаємодіями, хоча більшість досліджень були спрямовані на вивчення змін, що відбуваються в тонких плівках бітуму після їх прогріття в печі.

Найпершим серед таких методів став метод TFOT, запропонований Льюїсом та Вельборном в 1940 році [97,98], розроблений для того, щоб розрізняти бітуми за їх здатністю до втрати летких компонентів та зміною опору до твердіння. В даній методиці використовували зразок бітуму об'ємом 50 мл, який переміщали в плоский металічний контейнер діаметром 140 мм, товщина шару бітуму при цьому складала 3,2 мм. Як мінімум два контейнери поміщались на полицю, що оберталась зі швидкістю від 5 до 6 об/хв в пічку на 5 годин за температури 163 °С.

Метод TFOT прийнятий асоціацією AASHTO в 1959 році, а потім в 1969 році і асоціацією ASTM (ASTM D1754-94) як метод оцінки старіння бітуму в процесі виробництва асфальтобетонної суміші на асфальтобетонних заводах [99]. Основна критика даного методу направлена на те, що в процесі старіння здійснюється вплив тільки на поверхню шару бітуму, а нижні шари не піддаються окисненню, оскільки захищені верхнім шаром. Оскільки бітум не перемішується, то існує ризик, що старіння (втрата летких компонентів) обмежується «плівкою» зразка бітуму. Власне побоювання в тому, що метод TFOT для відносно товстих плівок є недостатньо ефективним і підштовхнуло дослідників до розробки нових

методів старіння шляхом зменшення товщини плівки бітуму. Одним із варіантів став метод MTFOT – модифікований тест в печі в тонких плівках. В даній методиці плівка в'язучого була зменшена до 100 мкм з додатковим збільшенням часу старіння до 24-ох годин. Така модифікація методу TFOT дозволила інтенсифікувати процес старіння та включити до старіння ще й затвердіння в'язучого за рахунок його окиснення.

Іншою модифікацією методу TFOT став Shell Microfilm Test [100]. При даному випробуванні дуже тонка плівка бітуму (5 мкм) витримувалась протягом 2-ох годин на скляній пластині за температури 107 °С. Така товщина плівки була вибрана виходячи з товщини плівки бітуму, яка утворюється на поверхні кам'яного матеріалу в асфальтобетонній суміші. Оцінювання властивостей бітуму здійснювалось за в'язкістю до та після старіння для визначення індексу старіння. Однак, взаємозв'язок між старінням в реальних умовах та лабораторним старінням за даною методикою не був підтверджений, за винятком роботи, що була виконана компанією «Зака-Вігмор Тест» в 1969 році.

Shell Microfilm Test був змінений в 1963 році Ф.Хвімом та авторами [101]. Товщину плівки бітуму збільшили до 20 мкм, а час старіння – до 24-ох годин. При цьому була знижена температура проведення дослідження до 99 °С. Зміни показали непрямий зв'язок між старінням в реальних та лабораторних умовах. Наступним в хронології методів старіння з'явився метод RTFOT – найбільш вагома модифікація методу TFOT. Метод RTFOT був розроблений Каліфорнійським управлінням автомобільних доріг (California Division of Highways). Згідно цього методу зразок бітуму поміщають в скляну колбу, що прокручується в процесі старіння та зберігає бітум у більш тонких плівках у порівнянні з TFOT. Товщина плівки в середньому не перевищує 1,25 мм. Старіння відбувається за температури 163 °С та за постійної подачі повітря протягом 75 хв. Метод RTFOT дозволяє забезпечувати вплив тепла та повітря на весь зразок бітуму, а безперервне перемішування гарантує, що на поверхні бітуму не буде утворюватись плівки. Умови даного дослідження не є ідентичними до тих, що протікають в реальних умовах, проте досвід довів, що старіння, яке проводять

згідно цієї методики досить добре корелює з тим, що спостерігається в процесі перемішування на заводах. Метод RTFOT затверджений у якості стандартного Американським товариством з дослідження матеріалів (ASTM) в 1970 році під нормативом ASTM D2872-19 [102].

Також, як це було підтверджено у ряді праць [103,104], методи RTFOT та TFOT не є взаємозамінними, оскільки для більшості бітумів зміна властивостей за методом RTFOT є більшою аніж за методом TFOT, що насамперед пояснюється різною товщиною плівки (1,25 мм для RTFOT проти 3,2 мм для TFOT).

Вважається, що метод RTFOT набагато краще імітує зміну властивостей бітуму, які відбуваються під час приготування асфальтобетонних сумішей у порівнянні з його попередниками. Тим не менш, даний метод також не позбавлений недоліків, одним з яких є вплив високої в'язкості модифікованих бітумів на процес прокручування в'язучого в колбах під час процесу старіння. Деякі модифіковані бітумні в'язучі матеріали навіть здатні витікати з колб під час випробування.

Сьогодні метод RTFOT є одним із основних, що відносяться до системи «Суперпейв» (Superpave – Superior Performing Asphalt Pavements, тобто способу проектування високоякісних асфальтобетонних покриттів), розробленої у США. Суть якої полягає в новій класифікації в'язучих та принципово інших методах випробувань бітуму та асфальтобетонних покриттів, а також проектуванні їх оптимального складу для забезпечення експлуатаційної надійності дорожніх покриттів, що укладаються на конкретних об'єктах за відомих кліматичних умов [105-107].

Разом із тим, попри те, що система «Суперпейв» визнана на міжнародному рівні, застосовують її далеко не всюди. В більшості країн Європи та Китаї широко використовують обладнання та методи тестування дорожніх матеріалів схожі до неї, але повністю система не впроваджена.

Для впровадження інноваційної системи в Україні необхідними є не лише час, потрібний для її адаптації до вітчизняного виробництва бітумів дорожніх марок, рецептур бітумних матеріалів і асфальтобетону та пристосування системи

до українських кліматичних умов, але і значні капітальні вкладення для закупівлі та обслуговування лабораторного обладнання. Також, для того, щоб затвердити технічні умови «Суперпейв» необхідними будуть кардинальні зміни нормативно-технічної бази та підготовка висококваліфікованих лаборантів і операторів для подальшої роботи із обладнанням [106].

Задля вирішення проблем, які можуть виникати при використанні методу RTFOT для модифікованих бітумів, в 1998 році групою науковців, очолюваною Х.Бахія [108] було запропоновано метод RTFOTM (Modified Rolling Thin Film Oven Test). Даний метод є ідентичним до методу RTFOT, за винятком того, що в скляні колби під час дослідів встановлювали сталеві стержні діаметром 6,4 мм та довжиною 127 мм., що допомагали примусово розподіляти високов'язке бітумне в'язуче. Першопочаткові досліді Х.Бахії довели, що застосування сталевих стержнів незначно впливає на фізичні властивості бітумного в'язучого, які визначались за значеннями пенетрації. Останні дослідження в центрі TFHRC (Turner-Fairbanks Highway Research Center) встановили, що використання сталевих стержнів не вирішує проблеми рівномірного розподілу модифікованого бітумного в'язучого і необхідними є подальші дослідження даного методу, перш ніж його можна буде застосовувати.

Метод старіння в печі з мікроплівками, які прокручуються (RMFOT) – це ще один метод, який виник як модифікація методу RTFOT, що був розроблений для отримання більш тонких плівок бітуму при технологічному старінні. Сутність методу полягає в розчиненні бітуму в бензині з подальшим розподіленням розчину по внутрішній поверхні колби RTFOT. Після чого бензин випаровують, а на стінках колби утворюється рівномірна плівка товщиною 20 мкм. Отриманий у такий спосіб зразок витримують за температури 99 °C протягом 24-ох годин. Істотним недоліком даного методу є досить малий об'єм зістареного матеріалу на виході з колби RTFOT, який становить 0,5 г в'язучого і якого може бути недостатньо для проведення подальших досліджень.

Видозміна методу RMFOT – метод TFAAT, розроблений Петерсоном в 1989 році [109]. У порівнянні з методом RMFOT він має свої переваги. Так, об'єм

зразка в методі TFAAT збільшений до 4 г у порівнянні з 0,5 г попереднього методу. Ще одним із варіантів покращення методу RTFOT стало рішення щодо підвищення температури даного тесту [110]. Наприклад, до 178 °C для забезпечення псевдозріженого стану бітуму. Вибір вказаної температури є не випадковим, а одержаним у результаті порівнянь модифікованої версії, що виконувалась із застосуванням стержня та стандартного тесту RTFOT. В результаті такого експерименту було одержано температуру, за якої показники обидвох тестів показували однакові результати, внаслідок чого і було прийнято рішення, що при досягненні вказаної температури у використанні металевого стержня більше немає необхідності.

Окрім вищеперелічених, існують також методики, що кардинально відрізняються за методом проведення процесу зістарювання зразків. Так, Китайським нафтовим університетом була представлена динамічна модель першого порядку, яка базується на максимумі кисню, який може поглинути бітум [111]. Вивчалась також динаміка старіння асфальтобетону за допомогою ІЧ-спектроскопії [112] та газової хроматографії [113]. Здійснювалось вивчення процесу старіння і за зміною кінематичної в'язкості при 60 °C [114].

Варто також відзначити, що практично всі описані вище закордонні методики старіння ставили за мету змодельовати процеси, які протікають під час виробництва і укладання асфальтобетонних сумішей, тобто – технологічного старіння. Тоді як подальше вивчення експлуатаційного старіння проводилось на вяжучих, зістарених згідно першого етапу.

1.4. Висновки до огляду літератури.

В результаті опрацювання джерел літератури можна стверджувати, що розвиток дорожньо-будівної галузі України та світу набуває все більш широких масштабів та темпів зростання. Неабиякого значення в цьому аспекті набувають якісні дорожні покриття, здатні відповідати всім вимогам нормативів та головному критерію щодо безпеки руху. На сьогодні, покриттями, що володіють

необхідними характеристиками є асфальтобетонні – складні багатокomпонентні суміші, що можуть змінювати свої властивості в залежності від зміни компонентного складу.

Основним складником, що формує структуру будь-якої асфальтобетонної суміші та визначає її основні експлуатаційні характеристики, є в'язуча складова, тобто бітум.

Високі температури, за яких відбувається об'єднання бітуму з мінеральними матеріалами та умови погоди і клімату, в яких працює бітум у дорожньому покритті спричиняють зміни його хімічного складу та структури, тобто старіння бітуму. Так, активаторами незворотних змін, що протікають у в'язучому та впливають на тонку плівку бітуму є атмосферний кисень, ультрафіолетове випромінювання, висока температура, вода та поверхня мінерального матеріалу.

Водночас в залежності від чинників, процеси старіння дорожнього покриття можна розділити на наступні види: фізичне (внаслідок впливу рідких агресивних середовищ), фотостаріння (під впливом ультрафіолетового випромінювання) та теплостаріння (внаслідок впливу підвищених температур).

Основними механізмами, що при цьому протікають є: окиснення, випаровування компонентів із найменшою молекулярною масою (найбільш летких) та фізичне (стеричне) затвердіння.

Неабиякого значення в даному випадку набувають інгібітори та модифікатори, завдяки дії яких можна досягнути збільшення терміну експлуатації автомобільної дороги. Так, використання значної кількості полімерів та адгезійних добавок, що застосовують з метою покращення властивостей в'язучого, не дозволяє отримати бажаного ефекту щодо сповільнення процесів старіння, оскільки жоден з таких модифікаторів у чистому вигляді не є антиоксидантом, або їх використання є економічно не вигідним. В зв'язку із цим, альтернативою у вирішенні даного питання може стати модифікація бітуму комплексними полімерами або ж перехід на недорогі та ефективні модифікатори із різноманітних відходів.

Інше важливе питання стосується методики, за якою слід проводити випробування в'язучого за його стійкістю до старіння.

На сьогодні в світі існує значна кількість методів для оцінювання процесів старіння в'язучого, що дозволяють в лабораторних умовах змодельовати процеси, що протікають при виробництві в'язучого. Водночас, кожна з описаних методик має свої переваги та недоліки, що здатні суттєво впливати на достовірність кінцевих результатів.

Окрім того, усі відомості про старіння та сповільнення старіння, наведені в джерелах літератури, стосуються малопарафіністих нафт, оскільки саме вони є основною сировиною для одержання бітумів у світі. В Україні, натомість, добувають та переробляють парафіністі та високопарафіністі нафти. Для бітумів, одержаних переробкою таких нафт процес старіння вивчений недостатньо. Також невідомо, чи ефективно працюватимуть вже відомі інгібітори старіння у бітумах, одержаних переробкою українських нафт.

Відтак, виходячи з аналізу вищенаведених положень основними завданнями, які необхідно вирішити, є наступні:

- здійснити підбір основної методики, згідно якої будуть виконуватись подальші дослідження;
- визначити основні критерії, згідно яких здійснюватиметься порівняння вихідних та «зістарених» бітумів (модифікованих та немодифікованих) за їх стійкістю до старіння;
- дослідити основні закономірності процесу старіння дистиляційних та окиснених нафтових бітумів, одержаних переробкою українських нафт, використовуючи попередньо вибрані методики;
- провести дослідження бітумів, одержаних переробкою українських нафт, з додаванням модифікаторів різних класів та визначити які з них виявлятимуть найбільший опір до старіння;
- розробити основи технології процесу одержання нафтових бітумів, стійких до технологічного старіння.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ, МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА АНАЛІЗІВ.

2.1. Характеристика вихідних речовин.

В процесі вивчення нафтових дорожніх бітумів за їх опірністю до старіння як об'єкти дослідження було використано:

- окиснений бітум марки БНД 60/90, одержаний згідно ДСТУ 4044-2001 [115] на установці виробництва окиснених бітумів ПАТ «Укртатнафта» (м. Кременчук Полтавської обл.);
- дистиляційний (залишковий) бітум марки БД 130/200, одержаний згідно СОУ 45.2-00018112-069:2011 [116] в результаті переробки орховицької нафти в АТ «Укргазвидобування» НАК «Нафтогаз України» (м. Львів).

Характеристика обох бітумів наведена в табл. 2.1.

Індекс пенетрації для обох бітумів розраховувався за формулою 2.1. відповідно до [115]:

$$III = \frac{20 \cdot T_{\text{розм.}} + 500 \cdot \lg \Pi_{25} - 1952}{T_{\text{розм.}} - 50 \cdot \lg \Pi_{25} + 120}, \quad (2.1.)$$

де III – індекс пенетрації;

$T_{\text{розм.}}$ – температура розм'якшеності, °С;

Π_{25} – пенетрація при 25 °С, м · 10⁻⁴ (0,1 мм).

Аналізуючи одержані дані можна стверджувати, що обидва бітуми за вихідними характеристиками відповідають вимогам стандартів [115] та [116], однак зміна властивостей після прогріття, зокрема зміна температури розм'якшеності та залишкова пенетрація для обох зразків знаходяться на границі допустимих меж згідно стандартів. Так, для БНД 60/90 зміна температури розм'якшеності після прогріття вже на 0,2 °С перевищує вимоги стандарту.

Таблиця 2.1

Фізико-механічні властивості окисненого та залишкового бітумів

Назва показника	Значення показників				Методика
	Вимоги до БНД 60/90 за [115]	БНД 60/90 ПАТ «Укртатнафта»	Вимоги до БД 130/200 за [116]	БД 130/200 (орховицька нафта) АТ «Укргазвидобування»	
Глибина проникності голки (пенетрація) за 25°C, (0,1 мм)	61–90	63	131–200	195	[117]
Температура розм'якшеності за «КіК», °С	47–53	48,0	37–43	40,8	[118]
Розтяжність (дуктильність), м ⁻² (см), за 25°C	≥ 55	62,3	≥ 100	150,0	[119]
Зміна властивостей після прогріття: - зміна маси, % - залишкова пенетрація за 25 °С, % - зміна темп. розм'якшеності, °С	≤ 0,8 ≥ 60 ≤ 6,0	0,06 60,3 6,2	≤ 1,0 ≥ 50 ≤ 6,0	0,45 50,8 5,6	[120]
Температура крихкості, °С	≤ (-12)	-30,4	≤ (-15)	-27,1	[121]
Розчинність в орг. розчиннику, %	≥ 99,0	99,9	≥ 99,0	99,5	[122]
Індекс пенетрації	Від -2,0 до +1,0	-1,2	Від -1,9 до +0,8	0,2	[115]

Для досліджень здатності сповільнювати процес старіння, у якості модифікаторів, використовувались наступні добавки:

- гумова крихта, діаметром 0-1 мм., одержана в результаті подрібнення

- автомобільних покришок на зовнішньоторговому підприємстві «МАГ»;
- важка смола піролізу від виробництва етилену, отримана згідно ТУ У 19.2-33129683-007:2017;
 - нафтополімерна смола з карбоксильними функційними групами, отримана за оптимальних умов з фракції С₉ піролізу дизельного палива з наступними характеристиками: молекулярною масою, що становить 880 та кислотним числом – 75,4 мг КОН/г;
 - нафтополімерна смола з гідроксильними функційними групами, отримана в оптимальних умовах на основі фр. С₉ піролізу бензину з характеристиками: молекулярна маса – 610; гідроксильне число – 26,5 мг КОН/г та ненасиченість – 155,3% [123];
 - феноло-крезоло-формальдегідна смола (ФІКС-Ф) новолачного типу, отримана в оптимальних умовах шляхом поліконденсації формальдегіду та «сирого» фенолу (концентрату фенолу та його похідних) [124-127];
 - промислова полімерна добавка марки Calprene 501 М виробництва компанії «Dynasol Elastomeros S.A.U.» (Іспанія) – лінійний блок-кополімер стиролу та бутадієну (СБС);
 - гудрон (фр. 482 – 564 °С) з наступними характеристиками: густина – 0,97 г/см³, температура плавлення – 27 °С, температура спалаху – 317 °С, коксивність – 14 %;
 - технічна сірка – кристалічна речовина світло-жовтого кольору, вміст Сульфуру – 97,5 % мас. з наступними характеристиками: густина – 2,07 г/см³, температура плавлення – 112,6 °С, температура кипіння – 444,7°С;
 - гумат калію, одержаний з різної сировини, зокрема:
 - 1) з торфу (вміст гумінових кислот у зразку складає 30 % мас.) – ГК-1,
 - 2) з леонардиту (окисненого в природніх умовах лігніту – викопної деревини бурого кольору) – зразки ГК-2 та ГК-3 з різним вмістом гумінових кислот, зокрема ГК-2 містить 80 % мас. гумінових кислот та ГК-3 містить 85 % мас. гумінових кислот.

2.2. Методики проведення експериментів.

2.2.1. Визначення опору до твердіння при прогрітті бітуму у стаціонарному шарі. Виходячи із міркувань, що при використанні методу прогріття, що визначений як стандартний згідно ГОСТ 18180-72 (замінений ДСТУ EN 12607-2:2019) [96,128] у стаціонарному шарі на поверхні в'язучого утворюється плівка, яка перешкоджає випаровуванню летких компонентів з усього об'єму зразка, було прийнято рішення використовувати видозмінений метод, який полягав у прогрітті тоншого шару бітуму. Враховуючи, що при використанні стандартної методики до моменту утворення плівки на поверхні зразка відбувається прогріття та випаровування летких сполук лише з поверхневих шарів бітуму, прогріття тоншого шару бітуму дозволить здійснити випаровування летких з усього об'єму зразка перш ніж на ньому утвориться оксидційна плівка, після чого зазначене випаровування припиниться.

Технологічне виконання даного методу не зазнало змін, оскільки основна відмінність полягає лише у прогрітті меншої кількості в'язучого. Відтак, основним обладнанням, що використовується згідно даної методики є круглі металеві піддони з плоским дном, внутрішній діаметр яких становить 250 ± 1 мм, висотою $15 \pm 0,5$ мм та з товщиною стінок $1,5 \pm 0,1$ мм; сушильна шафа, оснащена терморегулятором, який здатний підтримувати температуру з відхиленням не більше 1 °C та вентиляційним отвором діаметром 20 мм.

Під час приготування до випробування, виміті піддони поміщають не менше ніж на 30 хв в сушильну шафу за температури 105 ± 1 °C. Далі їх охолоджують до кімнатної температури та зважують із похибкою не більше 0,01 г. Бітум наливають щонайменше в два металеві піддони – по $28 \pm 0,1$ г в кожний. Далі, обережно нахиляючи, гарячий бітум розподіляють по дну рівномірним шаром товщиною приблизно 2 мм. Після того, як бітум охолоджується до кімнатної температури, зразки зважують з похибкою не більше ніж 0,01 г. Після чого, проби ставлять на горизонтальні полиці в сушильну шафу, попередньо нагріту до 163 ± 1 °C. Під час випробування відкривати сушильну

шафу забороняється. Прогрів здійснюють протягом 5-ти чи 10-ти годин, до того ж відлік часу розпочинають за досягнення в шафі температури 163 °С. Час досягнення цієї температури не повинен перевищувати 15 хв. Після 5-ти / 10-ти годин експерименту піддони з бітумом дістають із сушильної шафи та після охолодження до кімнатної температури зважують з похибкою не більше 0,01 г.

Для визначення зміни показників якості бітуму після прогріття вміст піддонів розплавляють в сушильній шафі за температури 163 °С та після перемішування готують зразки для подальшого визначення показників, що вимагаються згідно технічних вимог, зокрема для визначення зміни маси, температури розм'якшеності та залишкової penetрації за температури 25 °С, які розраховують наступним чином:

- залишкову penetрацію визначають у відсотках за температури 25 °С, що розраховується як $\frac{P_2}{P_1} \cdot 100$, де P_2 – глибина проникності голки після прогріття та P_1 – глибина проникності голки до прогріття;
- зміну температури розм'якшеності, визначену за методом кільця і кулі розраховують, як $T_2 - T_1$, де T_2 – температура розм'якшеності після прогріття, °С та T_1 – температура розм'якшеності до прогріття, °С;
- зміну маси зразка у відсотках обчислюють за співвідношенням $\frac{m_2 - m_1}{m_1 - m_0} \cdot 100$, де m_2 – маса піддону з бітумом після витримування у термокамері, г; m_1 – маса піддону з бітумом до проведеного випробування, г та m_0 – маса чистого піддону, г.

2.2.2. Визначення опору до твердіння при прогрітті бітуму у динамічному режимі. Метод RTFOT. Використання даного методу дозволяє змодельовати процеси, що відбуваються з в'язучим під час приготування асфальтобетонної суміші, тобто в момент найбільш інтенсивної втрати бітумом летких компонентів.

Суть даного методу полягає в тому, що плівку бітумного в'язучого, яке переливається, нагрівають у термокамері до заданої температури протягом встановленого періоду часу за постійної подачі повітря. Результат впливу теплоти та повітря визначається, виходячи зі зміни маси (вираженої у відсотках) та зміни

характеристик бітумного в'язучого, таких як глибина проникності голки при 25 °С та температура розм'якшеності, що визначені до та після прогріття.

До основного обладнання, що використовується при проведенні даного методу відносяться:

- термокамера прямокутної форми з подвійними стінками та електричним обігрівом. Даний прилад також неодмінно повинен вентилюватись за допомогою конвекційних потоків повітря та мати отвори для подачі повітря і відведення гарячих газів;
- витратомір, здатний вимірювати потік повітря при швидкості $(4,0 \pm 0,2)$ л/хв за кімнатної температури та тиску;
- пристрій для вимірювання температури (що об'єднує датчик та зчитувальний пристрій), який в своє чергу повинен мати: діапазон від щонайменше 150 °С до 200 °С; здатність вимірювати температуру 0,1 °С або нижче; мати точність 0,5 °С або вище;
- скляні посудини – для випробування зразків бітумного в'язучого, виготовлені з теплостійкого скла з розмірами: висотою $140 \pm 1,2$ мм; діаметром $64 \pm 1,2$ мм та отвором 32 ± 2 мм;
- ваги, що здатні забезпечувати точність до ± 1 мг.

Проведення досліду відбувається наступним чином: від лабораторної проби відділяють достатню кількість матеріалу для проведення випробувань з метою визначення вимірюваних характеристик бітумного в'язучого до та після проведення випробування. Зразок нагрівають в термокамері в контейнері з відчиненою кришкою до температури на 10 °С менше, ніж температура проведення випробування, протягом мінімального часу, необхідного для отримання повністю рідкого зразка, перемішуючи для досягнення однорідності.

Зважують не менше двох порожніх скляних посудин, які ідентифікуються, з точністю до 1 мг, а також визначають масу інших посудин.

Наливають $35,0 \pm 0,5$ г зразка у кожену скляну посудину, використовуючи достатню для виконання всіх запланованих випробувань кількість посудин.

Для визначення відсоткової зміни маси використовують дві промаркованих посудини, які містять бітумне в'язуче. Їх охолоджують протягом 1 год до кімнатної температури в ексикаторі, після чого визначають маси шляхом роздільного зважування з похибкою не більше 1 мг.

У тримач термокамери, розігрітої до температури проведення випробування, поміщають посудини з бітумним в'язучим так, щоб тримач був урівноважений. В отвори тримача, які не використовуються, встановлюють порожні посудини. Закривають дверцята та встановлюють швидкість обертання тримача $15,0 \pm 0,2$ об/хв. Встановлюють потік повітря $4,0 \pm 0,2$ л/хв. Витримують зразки в термокамері з повітрям, що надходить, впродовж 75 ± 1 хв, відраховуючи час від моменту досягнення температури, на 1°C нижчої за температуру випробування. Якщо температури випробування $163,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ не вдається досягти протягом 15 хв, то випробування припиняють.

Після завершення випробування, дві промарковані посудини з бітумним в'язучим охолоджують впродовж приблизно 1 год до кімнатної температури в ексикаторі. Для визначення маси після витримання в термокамері посудини зважують із похибкою не більше 1 мг.

Залишок враховують при визначенні зміни маси та не використовують для інших випробувань. Зістарене в'язуче із решти посудин негайно, без часу витримання для охолодження та без повторного нагрівання посудин, зливають в один збірний контейнер. Вміст контейнера перемішують для гомогенізації в'язучого, уникаючи потрапляння бульбашок повітря.

Вимірювання характеристик затверділого в'язучого здійснюють у термін не більше 72 год відповідно до різних методів випробувань, при цьому допускається не більше одного повторного нагрівання зразка [120].

Розрахунки після проведення досліджень здійснюють за наступними формулами:

- залишкову penetрацію визначають у відсотках за температури 25°C , що розраховується як $\frac{\Pi_2}{\Pi_1} \cdot 100$, де Π_2 – глибина проникності голки після прогріття та Π_1 – глибина проникності голки до прогріття;

- зміну температури розм'якшеності, визначену за методом кільця і кулі розраховують, як $T_2 - T_1$, де T_2 – температура розм'якшеності після прогріття, °C та T_1 – температура розм'якшеності до прогріття, °C;
- зміну маси зразка у відсотках обчислюють за співвідношенням $\frac{m_2 - m_1}{m_1 - m_0} \cdot 100$, де m_2 – маса колби після витримування у термокамері, г; m_1 – маса колби до проведеного випробування, г та m_0 – маса чистої колби, г.

2.2.3. Процес одержання модифікованих бітумів. Даний лабораторний процес здійснювали із використанням лопатевої мішалки з швидкістю обертання 1000 об/хв та циліндричних металевих ємностей об'ємом 400 мл з наступними характеристиками: діаметр – 12 см, висота – 18 см, товщина стінки – 0,15 мм. Перед початком модифікування, зразки бітуму зважували з точністю до 1 г та завантажували у металеві ємності, встановлені на електронагрівачі з терморегулятором. Після розм'якшення зразків та при досягненні ними однорідного стану, поступово вводили модифікатор у визначеній кількості. Процес перемішування проводили впродовж 1-3 год. за температури, що становила 160–190 °C для різних типів модифікаторів.

2.3. Методики проведення аналізів.

2.3.1. Визначення основних показників якості нафтових бітумів. В залежності від властивостей, які визначають за допомогою тих чи інших показників та вимог до якості бітумів виділяють чотири основні групи показників – показники призначеності, надійності, однорідності та пожежонебезпечності. В свою чергу показники надійності поділяють на показники довговічності та збережуваності [129].

Таким чином, до показників призначеності належать:

- температура розм'якшеності за кільцем та кулею, °C – визначається згідно [118] та характеризує бітум за його теплостійкістю;

- глибина проникності голки (пенетрація), визначається при 25 °С в мм, згідно [117] та характеризує твердість бітуму;
- індекс пенетрації, розрахований за формулою 2.1. згідно [115] – дозволяє встановити реологічний тип бітуму.

До показників довговічності відносяться:

- розтяжність (дуктильність) за температури 25 °С визначена в см згідно [119], що характеризує здатність зберігати цілісність бітуму під час деформування розтягуванням;
- температура крихкості, визначена в °С згідно [121], що встановлює здатність крихко руйнуватись за охолодження під час короткоперіодичних деформувань згинаннями та випрямленнями;
- еластичність, що визначається у % при 25 °С згідно [130] та характеризує пластичні властивості в'язучого матеріалу;
- зчеплюваність із поверхнею скла або кам'яних матеріалів, визначена у % згідно [131], що визначає здатність в'язучого зчеплюватись із поверхнею дорожньо-будівельного матеріалу.

Показники збережуваності, які включають зміну властивостей після прогріття, зокрема:

- зміну маси після прогріття, визначену у %;
- зміну температури розм'якшеності після прогріття, °С;
- глибину проникності голки (пенетрацію) за температури 25 °С у залишок після прогріття, що визначається як % від початкової величини.

Всі перелічені показники збережуваності визначаються згідно [120] та характеризують стабільність властивостей бітуму під час зберігання.

До показників однорідності відносять масову частку речовин, розчинних або нерозчинних у толуолі, хлороформі чи трихлоретилені, що визначається у % згідно [122] та характеризує здатність в'язучого розчинятись в органічному розчиннику [129].

Водночас за допомогою екстракційно-адсорбційного методу Маркуссона згідно [132] було проведено структурно-груповий аналіз бітумів.

2.3.2. Аналіз складу зразків бітуму за методом інфрачервоної спектроскопії. Вказані дослідження проводили за допомогою оптичного методу вивчення приповерхневих шарів речовини в умовах повного внутрішнього відбиття із застосуванням еванесцентної хвилі, що проникає в речовину на певну глибину.

Як основний, було використано ІЧ-спектрофотометр з швидким Фур'є перетворенням інтерферограми в спектр моделі Thermo Scientific™ NICOLET™ 6700 FT-IR з OMNIC™ Professional 7 комп'ютерним забезпеченням, що дозволяє одержати результати в діапазоні від 4000 см^{-1} до 400 см^{-1} . Вказаний спектрофотометр був також укомплектований блоком Smart Orbit, до складу якого входять робочий алмазний кристал та поворотна башта для розтискання проби до стану тонкої плівки. Дискретність спектрів за хвильовим числом складала $0,48\text{ см}^{-1}$.

2.3.3. Аналіз термічної стійкості зразків бітуму. Зазначений аналіз виконували із використанням дериватографа Q-1500 D System: F. Paulik, J. Paulic, L. Erdey, що дозволяє здійснювати комп'ютерну реєстрацію аналітичного сигналу втрати маси та теплових ефектів зразків в'язучого. Дослідження проводили в атмосфері повітря та динамічному режимі зі швидкістю нагрівання, що становила $5\text{ °C} / \text{хв}$. Маса зразків складала 200 мг кожен. За еталонну речовину було використано Al_2O_3 .

РОЗДІЛ 3

ВИВЧЕННЯ ОСНОВНИХ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ

ПРОЦЕСУ ТЕХНОЛОГІЧНОГО СТАРІННЯ НАФТОВИХ БІТУМІВ

Пристаюючи до дослідження процесів, які протікають в зразках окисненого та залишкового бітумів під час технологічного старіння, найпершим завданням, яке варто було вирішити, є вибір методики, яка б дозволяла якнайточніше відобразити перетворення, що відбуваються із в'язучому на даному етапі. З огляду на це для порівняння було вибрано дві методики, описані у підрозділі 2.2. Зокрема, визначення опору до твердіння при прогрітті бітуму у стаціонарному шарі та в динамічному режимі з використанням печі RTFO. Згідно першої методики товщина шару бітуму становила 2 мм, тоді як згідно другої – при прокручуванні гарячих колб із бітумом товщина плівки, що піддавалась впливу чинників складала не більше 1,25 мм [96].

Окрім вищезазначеного, дослідження згідно першої методики проводились протягом 5-ти та 10-ти годин за температури 163 °С, що дозволило визначити залежність опірності зразків до твердіння від тривалості та чітко розділити стадії, на яких відбувалися ті чи інші перетворення в'язучого.

Очевидно, що вказані відмінності у підходах до моделювання процесів старіння сприяли появі розбіжностей в отриманих результатах, що, в свою чергу, дозволило обрати більш адекватну методику для подальшого аналізу перетворень обох бітумів.

3.1. Дослідження окисненого бітуму за його опірністю до твердіння при прогрітті в стаціонарному шарі.

3.1.1. Зміна основних характеристик окисненого бітуму при прогрітті в стаціонарному шарі. Завдяки тому, що товщина шару бітуму, який піддавався короткочасному старінню була значно меншою, аніж встановлена згідно стандартної методики, було зроблено припущення, що випаровування летких

компонентів відбуватиметься з усього об'єму зразка бітуму, а не лише з його поверхневих шарів. В результаті проведених експериментів було одержано дані, що відображають закономірності зміни ключових характеристик бітуму марки БНД 60/90 виробництва ПАТ «Укртатнафта», наведені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Фізико-механічні властивості окисненого бітуму, одержаного внаслідок прогріття впродовж 5-ти та 10-ти годин за температури 163 °С

Назва показника	Вимоги до БНД 60/90 згідно [115]	БНД 60/90 ПАТ «Укртатнафта»		
		до прогріття	після 5-ти год прогріття	після 10-ти год прогріття
Глибина проникності голки (пенетрація) за 25 °С, 0,1 мм	61–90	63	41	35
Темп. розм'якшеності за «КіК», °С	47–53	48,0	54,2	58,8
Розтяжність (дуктильність), м ² (см): за 25 °С	≥ 55,0	62,3	12,2	5,8
Зміна властивостей після прогріття:				
- зміна маси, %	≤ 0,8	–	0,06	0,68
- зміна температури розм'якшеності, °С	≤ 6	–	6	11
- залишкова пенетрація, %	≥ 60		65,1	55,5
Температура крихкості, °С	≤ (–12)	–30,4	–20,7	–11,5
Індекс пенетрації	(–2,0) – (+1,0)	–1,2	–0,7	–0,04

Аналіз наведених даних демонструє стрімке зниження в'язучих властивостей зразків бітуму вже після 5-ти годин прогріття. З-поміж інших, особливо вирізняється зростання твердості, про що свідчить різке падіння глибини проникності голки, а також зростання теплостійкості, що виражається у

збільшенні температури розм'якшеності. Стрімко погіршуються також пластичні властивості окисненого бітуму, дуктильність якого знижується більш ніж на 90 % (з 62,3 до 5,8 см). Ще одним негативним наслідком ефекту старіння для окисненого бітуму є втрата ним морозостійкості, на що вказує зростання температури крихкості майже на 20 °С.

Для визначення структурних типів бітуму було також проведено структурно-груповий аналіз. Так, згідно [133] бітуми поділяють на гелі (I), золі (II) та золь-гелі (III). Кожен із вказаних типів володіє унікальними властивостями та характеризується певним співвідношенням структурних компонентів, що наведені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Структурний тип бітуму в залежності від вмісту груп компонентів

Назва компоненту	Вміст компоненту		
	Гель (I тип)	Золь (II тип)	Золь-гель (III тип)
оливи	$\geq 50,0$	$\leq 48,0$	45,0–49,0
смоли	$\leq 24,0$	$\geq 36,0$	30,0–34,0
асфальтени	$\geq 25,0$	$\leq 18,0$	21,0–23,0

Структурно-груповий аналіз отриманих зразків наведено в табл. 3.3. Отримані результати узгоджуються із результатами, наведеними в табл. 3.1.

Аналізуючи зміни, що спостерігаються в кількісному співвідношенні смол та асфальтенів після прогріття та із врахуванням, що вміст олив змінюється незначно, можна зробити припущення, що в процесі зістарювання окиснений бітум, який спочатку за показниками належить до III типу (золь-гель) поступово переходить до I типу (гель).

Враховуючи, що для будівництва дорожнього покриття в різних кліматичних зонах найбільш оптимальними є бітуми з дисперсною структурою III типу, то перехід даного зразка до I типу під час прогріття є явищем небажаним.

Таблиця 3.3

Структурно-груповий аналіз окисненого бітуму, одержаного внаслідок прогріття протягом 5-ти та 10-ти годин за температури 163 °С

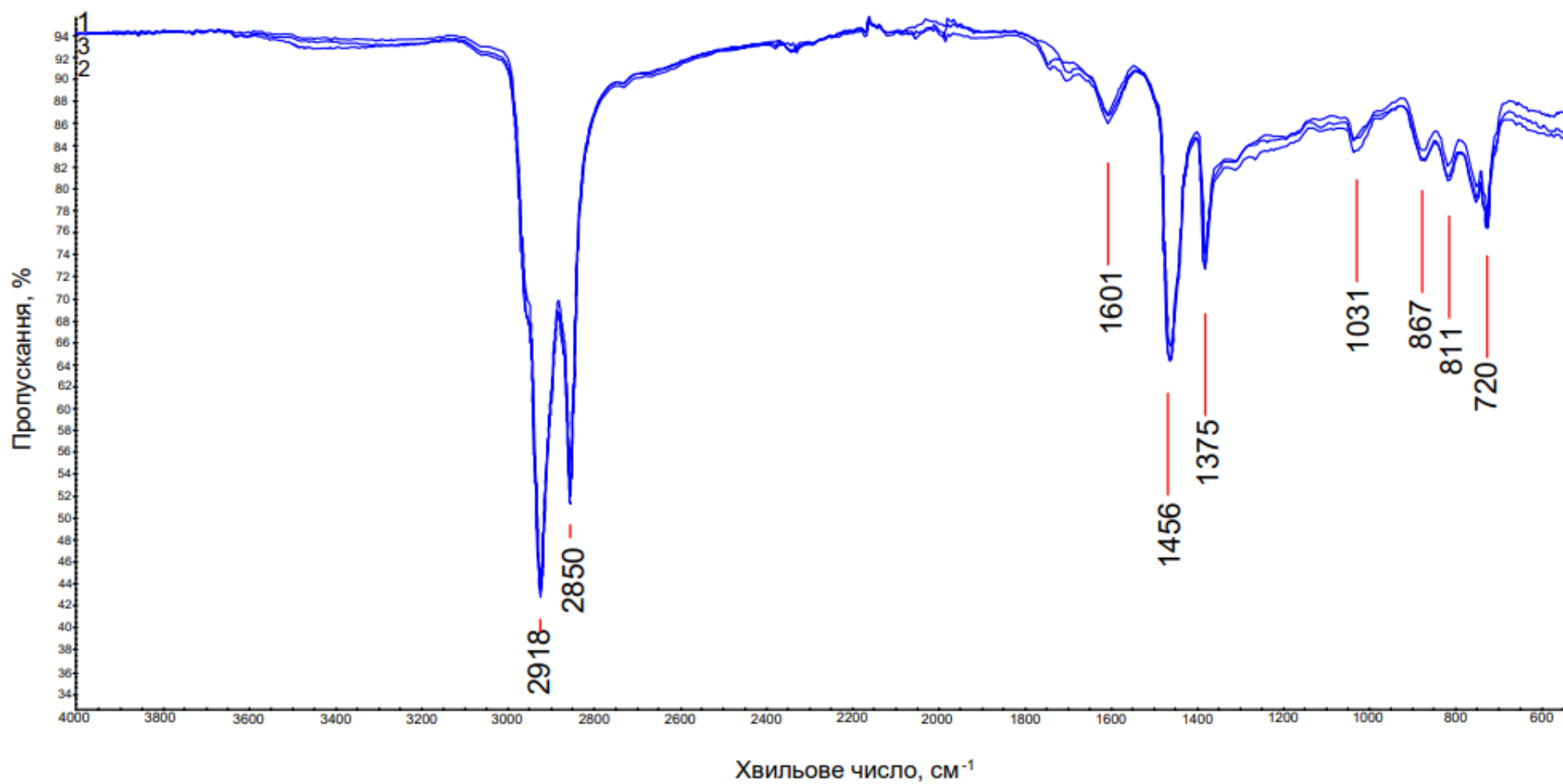
Назва компоненту	Вміст компонента в БНД 60/90 ПАТ «Укртатнафта»		
	до прогріття	після 5-ти год прогріття	після 10-ти год прогріття
оливи	48,05	47,98	47,95
смоли	31,13	27,75	24,30
асфальтени	20,82	24,27	27,75
Тип бітуму	золь-гель (III)	~ гель (I)	~ гель (I)

Серед недоліків, що проявляються в бітумах I-го структурного типу можна виділити: малу міцність та знижену деформаційну стійкість; схильність до синергетичного руйнування структури при взаємодії з мінеральною поверхнею пористого характеру тощо [133].

3.1.2. Спектральний аналіз зразків окисненого бітуму, одержаних внаслідок прогріття. Перегрупування компонентів в'язучого та зміни, що відбуваються зі структурними типами бітуму, підтверджуються також результатами, одержаними за допомогою методу інфрачервоної спектроскопії, описаної в підрозділі 2.3.3 та представлені на рис. 3.1 та 3.2.

Зіставляючи спектри зразків до та після прогріття можна визначити наступні групи вуглеводнів [134-136]: нормальні парафінові, моноядерні ароматичні та поліядерні ароматичні. Окрім них можна також виокремити смуги поглинання аміно- та нітрогруп.

Спектри нормальних парафінових вуглеводнів можна ідентифікувати на основі чотирьох коливань, а саме валентних коливань зв'язків C–H та C–C, а також деформаційних коливань цих зв'язків.



Примітка: 1-вихідний зразок бітуму, 2-зразок після прогріття впродовж 5-ти годин, 3-зразок після прогріття впродовж 10-ти годин.

Рис. 3.1. ІЧ-спектри зразків бітуму БНД 60/90 ПАТ «Укртатнафта», одержані внаслідок прогріття впродовж 5-ти та 10-ти годин за температури 163 °С

До того ж, валентні коливання С–Н можна ідентифікувати: CH_3 (метильної групи) 2918 cm^{-1} ($\nu_s\text{CH}_3$), CH_2 (метиленових груп в аліфатичних та нестійких циклічних вуглеводах) – 2850 cm^{-1} ($\nu_s\text{CH}_2$); деформаційні коливання С–Н (метильної групи): 1375 cm^{-1} ($\delta_s\text{CH}_3$); 1456 cm^{-1} ($\delta_{as}\text{CH}_3$) та маятникові коливання метиленової групи за 720 cm^{-1} (ρCH_2).

Найбільш інтенсивними та, відповідно, найбільш інформативними для моноядерних ароматичних вуглеводнів є смуги, що спостерігаються в області низьких частот між 900 та 675 cm^{-1} . Такі сильні смуги поглинання виникають внаслідок позаплощинних деформаційних коливань зв'язків С–Н циклу. Смуги площинних коливань проявляються в області 1300 – 1000 cm^{-1} . Скелетні коливання, включаючи коливання С–С циклу поглинаються в областях 1600 – 1585 та 1500 – 1400 cm^{-1} . Смуги скелетних коливань часто проявляються у вигляді дублетів в залежності від природи замісника у циклі. Валентні коливання С \cdots С кільця (скелетна смуга) знаходяться при 1601 cm^{-1} ; площинні деформаційні коливання С–Н при 1031 cm^{-1} (перекриті смугою валентних коливань С–N, 1020 – 1250 cm^{-1}).

Смуги поліядерних ароматичних з'єднань проявляють себе у кількох областях спектру. Найбільш показовими є смуги поглинання багатоядерних ароматичних сполук, які пов'язані з позаплощинними деформаційними коливаннями С–Н, розташованими в області 900 – 675 cm^{-1} , що можуть корелюватись зі сусідніми атомами вуглецю в кільці. В даному випадку, позаплощинні деформаційні коливання С–Н ідентифікуються при 812 cm^{-1} та 867 cm^{-1} (перекриті смугою коливань N–H, 909 – 667 cm^{-1}).

Одержані результати підтверджують припущення щодо груп компонентів, які є складовими у структурі бітуму.

Водночас, оскільки, для інфрачервоної спектроскопії абсолютна інтенсивність смуг поглинання не є досить інформативним показником як, наприклад, для електронної спектроскопії [136] то, зіставляючи спектри вихідного зразка бітуму зі зразками, одержаними внаслідок прогріття, можна опосередковано спостерігати за змінами у кількісному співвідношенні груп вуглеводнів, що відбувається внаслідок часткового обриву бокових ланцюгів та

розщеплення парафінових вуглеводнів. Також, зниження пропускної здатності для поліадерних ароматичних та зростання пропускної здатності для нормальних парафінових вуглеводнів, що наведене на рис. 3.2. для зразків 2 та 3 свідчить про ущільнення структури та перегрупування компонентів в'язучого у порівнянні з вихідним зразком бітуму.

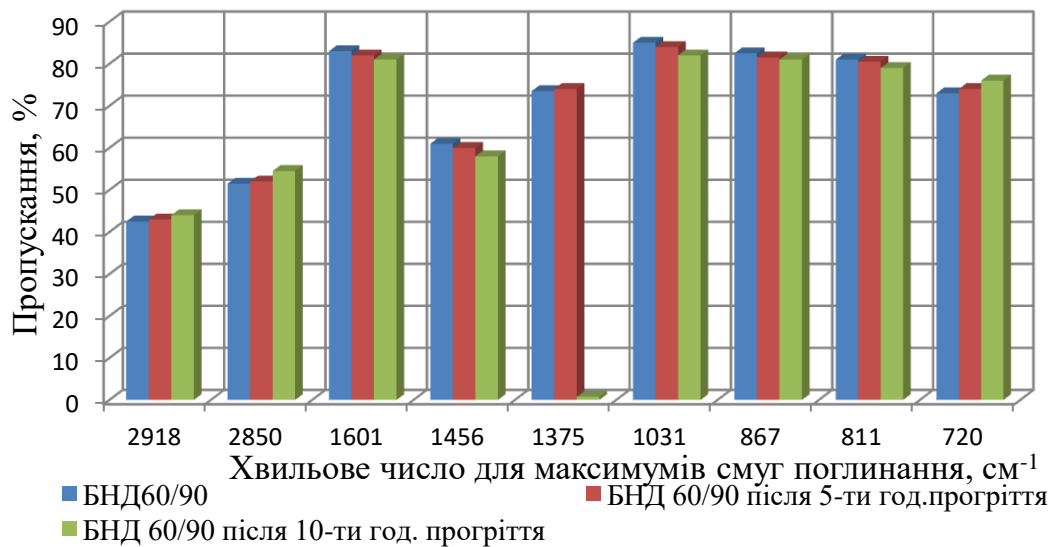


Рис. 3.2. Поглинання в максимумах смуг пропускання зразків окисненого бітуму одержаних до та після прогріття у стаціонарному шарі

3.1.3. Аналіз термічної стійкості зразків окисненого бітуму, одержаних внаслідок прогріття. Результати аналізу вихідного бітуму та зразків, одержаних внаслідок прогріття, здійсненого згідно методики, наведеної в підрозділі 2.3.3 подані на рис. 3.3-3.5. та наведені в табл. 3.4.

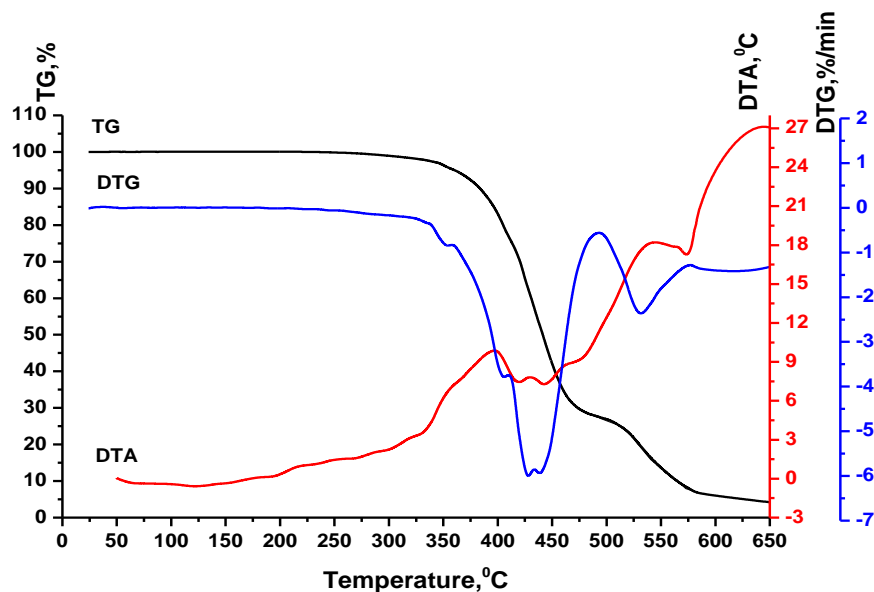


Рис. 3.3. Термограма БНД 60/90 до прогріття (зразок 1)

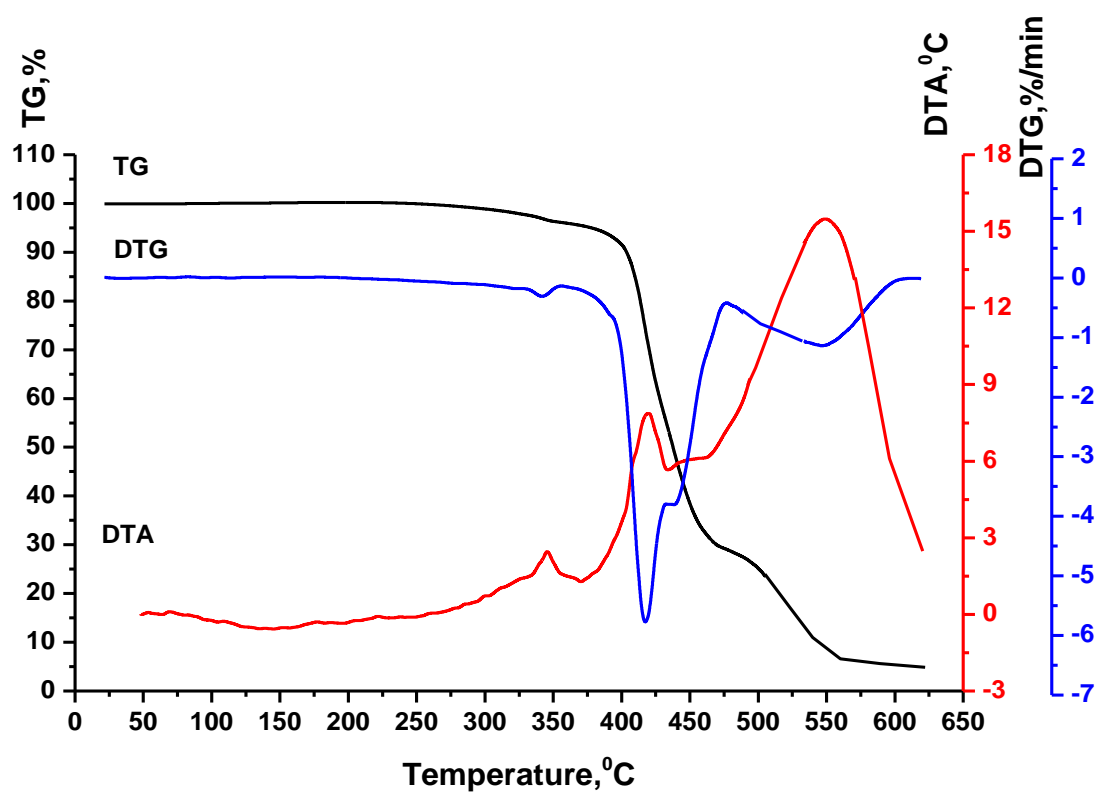


Рис. 3.4. Термограма БНД 60/90 після 5-ти год прогріття (зразок 2)

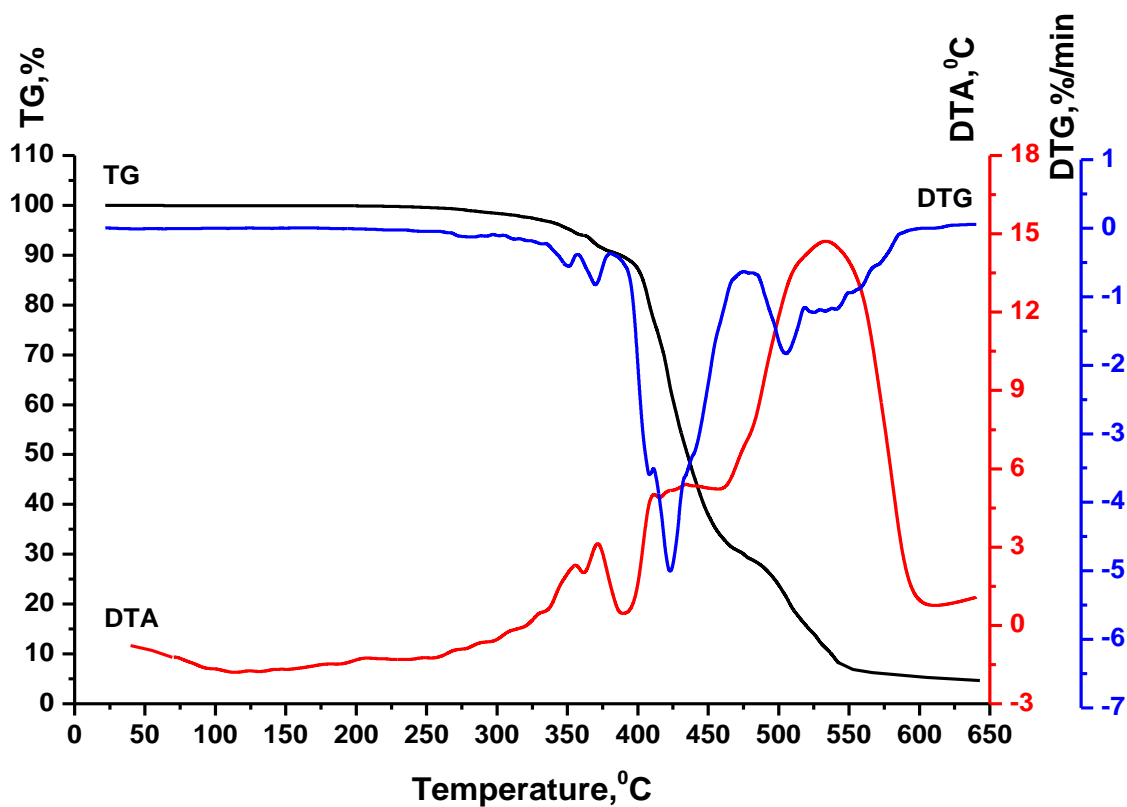


Рис. 3.5. Термограма БНД 60/90 після 10-ти год прогріття (зразок 3)

Таблиця 3.4

Залежність втрати маси зразків окисненого бітуму,
одержаних до та після прогріття від температурного інтервалу

БНД 60/90 ПАТ «Укртатнафта» (окиснений)	Температурний інтервал	Межі температурного інтервалу, °С	Втрата маси, %
до прогріття (зразок 1)	I	20–206	–
	II	206–333	2,19
	III	333–414	23,50
	IV	414–490	46,36
	V	490–650	23,67
після 5-ти год прогріття (зразок 2)	I	20–238	–
	II	238–371	4,58
	III	371–432	39,98
	IV	432–474	25,16
	V	–	–
після 10-ти год прогріття (зразок 3)	I	20–242	–
	II	242–385	9,35
	III	385–436	42,36
	IV	436–472	17,88
	V	472–600	30,07

Термогравіметричні криві (TG) ілюструють втрату маси зразків, диференціальні термогравіметричні криві (DTG) вказують на швидкість, з якою відбувається втрата, в той час, як криві диференціального термічного аналізу (DTA) відображають теплові ефекти на різних стадіях термолізу.

Термоліз усіх 3-ох зразків відбувається впродовж п'яти стадій. На першій стадії, яка протікає в температурному інтервалі 20-242 °С та супроводжується появою ендотермічного ефекту на кривій DTA, відбувається розм'якшення зразків. Цей процес протікає без втрати маси. Слід відзначити, що для зразка бітуму одержаного після 10-ти годин прогріття, ендоефект є найбільш глибоким, що свідчить про найбільшу щільність структури зразка.

На другій стадії термолізу, в температурному інтервалі 232-385 °С, відбувається термоокиснення нестійких структур, присутніх в зразках бітуму. Цей процес супроводжується незначною втратою маси зразків. Для вихідного бітуму в

даному температурному інтервалі спостерігається відхилення каналу ДТА в область екзотермічного ефекту. Для зразків після 5-ти та 10-ти годин прогріття на кривій ДТА з'являються чіткі екзотермічні ефекти.

Варто зазначити, що початкові термоокисні процеси є більш інтенсивними для вихідного зразка. Дане положення підтверджується більшою втратою маси зразка 1 у порівнянні зі зразками 2 та 3. Інтенсивніше протікання процесів термоокиснення для зразка 1 на другій стадії термолізу можна пояснити наявністю в ньому більшої кількості нестійких структур.

На третій стадії термолізу, яка протікає в температурному інтервалі 333-436 °С, відбувається термоокисна деструкція парафінових вуглеводнів та бокових парафінових ланцюгів, присутніх в нафтових та ароматичних вуглеводнях. Дані процеси супроводжуються стрімкою втратою маси зразків та появою яскравих екзотермічних ефектів на кривих ДТА. У зразках прогрітого бітуму на цій стадії відбувається розклад, а у вихідному зразку – термоокиснення термічно нестійких нафтових структур вищого ступеня конденсації. Втрата маси при цьому складає: 2,19 % – для першого зразка; 39,98 % – для другого та 42,36 % – для третього зразка.

Варто зазначити, що для зразків, одержаних після прогріття бітуму, температурний інтервал третьої стадії термолізу зміщений в область вищих температур, що свідчить про зменшення кількості термічно малостійкої парафінової складової у зразках.

На IV стадії, в температурному інтервалі 414–490 °С, відбувається розщеплення зв'язків нафтових компонентів та найбільш коротких бічних ланцюгів циклічних вуглеводнів, яке завершується згоранням продуктів розкладу. Даний процес супроводжується незначним екзотермічним ефектом на кривій ДТА, що свідчить про протікання глибоких деструктивних процесів в найбільш стабільних циклічних структурах бітуму. Менша втрата маси зразків 2 (25,16 %) та 3 (17,88 %), у порівнянні із зразком 1 (46,36 %), свідчить про присутність в них більшої кількості циклічних структур нижчого ступеню конденсації, які відзначаються вищою термостійкістю. Водночас для прогрітих зразків згорання

залишків деструкції супроводжується формуванням найбільшого за масою піролітичного залишку (25,16 % – для зразку 2 та 30,07 % – для зразку 3) у порівнянні з вихідним зразком (23,67 %).

На V стадії термолізу в температурному інтервалі 472–650 °C відбувається згорання піролітичного залишку зразків та горіння асфальтенових структур. Даному процесу відповідають яскравий екзотермічний ефект на кривих ДТА та стрімка втрата маси зразків.

Таким чином, здійснюючи аналіз термічної стійкості зразків окисненого бітуму можна зробити висновки, що у зразках, одержаних після прогріття спостерігається зменшення кількості термічно малостійкої парафінової складової, а також спостерігається зростання кількості циклічних структур нижчого ступеню конденсації, що свідчить про ущільнення структури та перегрупування компонентів бітуму в результаті зістарювання.

3.2. Дослідження залишкового бітуму за його опірністю до твердіння при прогрітті в стаціонарному шарі.

3.2.1. Зміна основних характеристик залишкового бітуму при прогрітті в стаціонарному шарі. Виходячи із міркувань, що для залишкових бітумів характерною є висока стійкість до старіння, в деяких країнах ЄС їх активно застосовують для забезпечення довговічності асфальтобетонних покриттів [137]. З цієї ж точки зору, зацікавлення викликають бітуми, одержані з високопарафінистого залишку переробки західноукраїнських нафт, зокрема – орховицької.

Таким чином, внаслідок проведених досліджень були отримані результати для залишкового бітуму за способом виробництва [138], що наведені в табл. 3.5.

Як і у випадку з окисненим в'язучим, залишковий бітум також втрачає свої властивості в результаті прогріття. Найбільше це помітно за зростанням температури розм'якшеності та зниженням проникності голки, значення яких суттєво відрізняються від встановлених вимог.

Таблиця 3.5

Фізико-механічні властивості залишкового бітуму, одержаного внаслідок прогріття впродовж 5-ти та 10-ти годин за температури 163 °С

Назва показника	Вимоги до БД 130/200 згідно [116]	БД 130/200 АТ «Укргазвидобування» (орховицька нафта)		
		до прогріття	після 5-ти год прогріття	після 10-ти год прогріття
Глибина проникності голки (пенетрація) за 25 °С, 0,1 мм	131-200	195	78	51
Темп. розм'якшеності за «КіК», °С	37-43	40,8	49,2	50,8
Розтяжність (дуктильність), см, за 25 °С	≥ 100,0	150,0	150,0	150,0
Зміна властивостей після прогріття:				
- зміна маси, %	≤ 1,0	–	0,38	1,5
- зміна температури розм'якшеності, °С	≤ 6	–	8,4	10,0
- залишкова пенетрація, %	≥ 50	–	40,0	26,1
Температура крихкості, °С	≤ (–15)	–27,8	–22,9	–20,9
Індекс пенетрації	(–1,9) – (+0,8)	+0,2	–0,3	–1,0

Водночас стрімке зростання теплостійкості та твердості даного дистиляційного бітуму пояснюються значним вмістом парафінової складової, що є характерною для нафт західноукраїнських родовищ.

Порівнюючи властивості обох бітумів до та після прогріття можна побачити, що на відміну від окисненого бітуму у дистиляційного показник дуктильності залишається на високому рівні навіть після 10-ти годин прогріття, що вказує на високі пластичні властивості даного бітуму.

Для кращого розуміння перетворень, що протікають в бітумі під час прогріття було також проведено структурно-груповий аналіз, результати якого наведені в табл. 3.6.

Таблиця 3.6

Структурно-груповий аналіз залишкового бітуму, одержаного внаслідок прогріття впродовж 5-ти та 10-ти годин за температури 163 °С

Назва компоненту	Вміст компонентів в бітумі БД 130/200 (орховицька нафта) АТ «Укргазвидобування»		
	до прогріття	після 5-ти год прогріття	після 10-ти год прогріття
оливи	50,88	50,67	48,91
смоли	23,39	22,27	18,04
асфальтени	25,73	27,06	33,05
Тип бітуму	гель (I)	гель (I)	~ гель (I)

Порівнюючи отримані результати із даними табл. 3.2. можна зробити висновок, що за своєю структурою залишковий бітум належить до I типу гель, оскільки містить понад 25 % асфальтенів, менше 24 % смол і більше 50 % олив.

В'яжуче такої структури складається з коагуляційної сітки асфальтенів, що перебуває в слабоструктурованому смолами дисперсійному середовищі, яке, в свою чергу, складається із суміші парафіно-нафтових та ароматичних вуглеводнів. На зовнішній поверхні асфальтенів адсорбовані смоли, що мають у тонкому плівковому стані підвищені механічні властивості. Асфальтени, перебуваючи в такій структурі сольватуються, набухають та розчиняються в ароматичних вуглеводнях. Попри низьку механічну міцність та деформаційну стійкість, серед переваг I-го структурного типу бітумів можна виділити:

- високу еластичність та пластичність за низьких температур;

- високу в'язкість незруйнованої структури, здатність до тиксотропного відновлення в пружно-пластичному стані;
- здатність забезпечувати міцне та стійке зчеплення з мінеральними матеріалами карбонатних та основних порід [133].

3.2.2. Спектральний аналіз зразків залишкового бітуму, одержаних внаслідок прогріття. Результати, одержані після проведення інфрачервоної спектроскопії наведені на рис. 3.6 та 3.7.

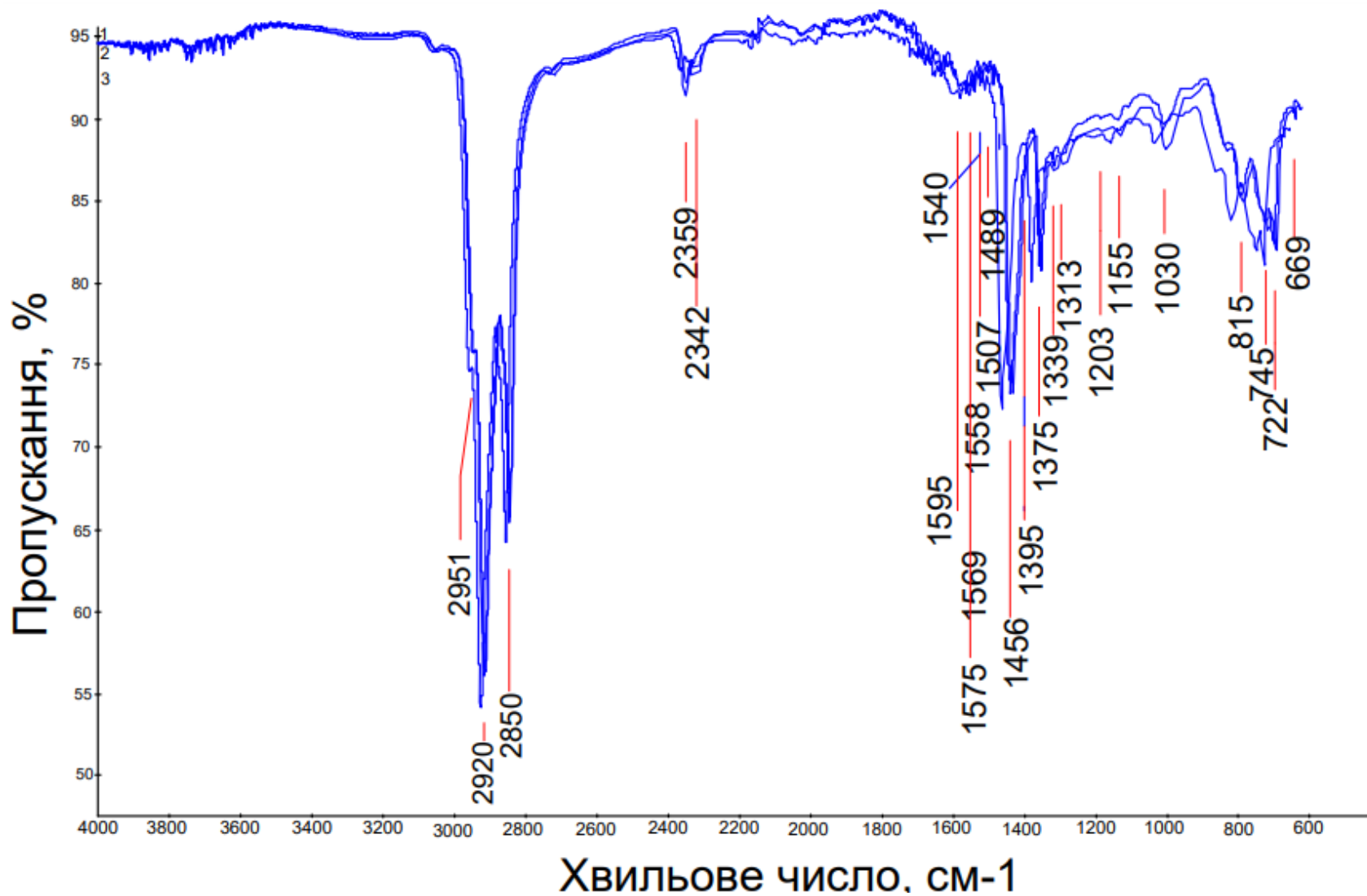
Зміни, які спостерігалися під час проведення структурно-групового аналізу, а саме перетворення одних груп компонентів в інші внаслідок зістарювання, чітко простежуються і при накладанні одержаних спектрів. Окрім того, на відміну від окисненого бітуму, де спостерігалися нормальні парафінові, моноядерні ароматичні та поліядерні ароматичні групи вуглеводнів, а також вдалося ідентифікувати смуги поглинання аміно- та нітрогруп, в залишковому бітумі додатково було виявлено кисневмісні групи та сполуки сірки [134-136].

Характеристичні смуги поглинання нормальних парафінових вуглеводнів, пов'язані з характеристичними частотами C–H (метильні $\nu_s\text{CH}_3$ та метиленові $\nu_s\text{CH}_2$) знаходяться в області 3000-2800 cm^{-1} та проявляються у вигляді складної полоси, в якій пік при 2951 cm^{-1} належить до антисиметричних коливань метильної групи ($\nu_{as}\text{CH}_3$), а піки при 2920 cm^{-1} та 2850 cm^{-1} відносяться до валентних коливань метиленової групи ($\nu_{as}\text{CH}_2$ та $\nu_s\text{CH}_2$). Окрім того, метильна група CH_3 також має як симетричні, так і антисиметричні деформаційні коливання. Смуга при 1456 cm^{-1} відповідає антисиметричному деформаційному коливанню метильних груп $\delta_{as}\text{CH}_3$, в той час як симетричне коливання проявляється при 1375 cm^{-1} ($\delta_s\text{CH}_3$). Маятникові коливання метиленових груп знаходяться в діапазоні 720-790 cm^{-1} , чому відповідає пік при 722 cm^{-1} (ρCH_2). Розташування смуг вказує на довжину вуглеводневого ланцюга. В даному випадку, смуга знаходиться в межах 725-720 cm^{-1} , тобто $n = 4$.

Маятникові коливання зв'язку C–H в групі CH_2 також вказують на наявність поліметиленових ланцюгів. Характеристичні смуги поглинання циклоалканів проявляються в межах 1060–800 cm^{-1} (піки при 1030, 815 cm^{-1}).

Наявність ароматичних вуглеводнів може бути встановлена за поглинаннями в трьох областях: за валентними коливаннями зв'язку C–H ($\nu_{\text{CH}} \approx 3000 \text{ см}^{-1}$), скелетними коливаннями ароматичних вуглеводневих зв'язків та за інтенсивними смугами поглинання нижче 900 см^{-1} . При ідентифікації моноядерних ароматичних вуглеводнів найбільш інтенсивними та інформативними є смуги, що спостерігаються в області низьких частот між 900 та 675 см^{-1} (в даному випадку спостерігаються піки при 815 та 745 см^{-1}). Такі сильні смуги поглинання виникають внаслідок позаплощинних деформаційних коливань зв'язків C–H циклу. Смуги площинних коливань проявляються в області 1300 - 1000 см^{-1} (піки при 1155 та 1030 см^{-1} перекриті смугою валентних коливань C–N, 1020 - 1250 см^{-1}). Поглинання в області 1600 - 1500 см^{-1} в спектрах ароматичних вуглеводнів може проявитись у вигляді смуг при 1600 , 1580 , 1500 та 1450 см^{-1} (в даному випадку піки при 1595 , 1575 , 1558 , 1456 см^{-1} перекриваються деформаційними коливаннями аміногрупи, що також розташована в діапазоні 1650 - 1500 см^{-1}).

Специфічні смуги поглинання аміногруп в ІЧ-спектрах проявляються у вигляді смуг 1650 - 1500 см^{-1} та 1360 - 1000 см^{-1} . До того ж поглинання в областях 1650 - 1500 см^{-1} та 960 - 650 см^{-1} вказує саме на деформаційне коливання аміногрупи. Первинні аміни мають досить інтенсивну смугу антисиметричних плоских деформаційних коливань аміногрупи в інтервалі 1650 - 1580 см^{-1} , яка часто зливається з поглинанням ароматичного кільця. Смуга деформаційних коливань NH-групи вторинних амінів, розташована в області 1600 - 1500 см^{-1} , зазвичай слабка та визначається важко. В ароматичних амінах вона захищена за скелетними коливаннями кільця та перекривається смугою валентних коливань групи CO, яка також розташована в даному діапазоні за 1540 см^{-1} . Область 900 - 650 см^{-1} характеризується широкою смугою деформаційних коливань групи NH_2 . На спектрах їм відповідають піки при 815 , 745 , 722 та 669 см^{-1} . Смуга середньої інтенсивності аліфатичних амінів спостерігається в інтервалі 1230 - 1020 см^{-1} , пік при 1203 см^{-1} .



Примітка: 1-вихідний зразок, 2-зразок після прогріття впродовж 5-ти годин, 3-зразок після прогріття впродовж 10-ти годин.

Рис. 3.6. ІЧ-спектри зразків бітуму БД 130/200 (орховицька нафта) АТ «Укргазвидобування», одержані внаслідок прогріття впродовж 5-ти та 10-ти годин за температури 163 °С

Спостерігаються також смуги поглинання нітрогрупи R-NO₂, які знаходяться у інтервалах 1650-1500 см⁻¹ та 1390-1250 см⁻¹, (піки за 1375, 1339 та 1313 см⁻¹) відповідають антисиметричним та симетричним валентним коливанням, які до того ж перекриваються сполуками сірки в інтервалі 1325-1310 см⁻¹ та валентними коливаннями зв'язків в групі SO₂ у вигляді RSO₃H (асиметричними за 1420-1330 см⁻¹ та симетричними за 1200-1195 см⁻¹).

Використовуючи інфрачервону спектроскопію в якості методу аналізу для оцінювання перетворень, які відбуваються при короткочасному старінні, можна лише опосередковано спостерігати за кількісними змінами, як це було зазначено раніше. Водночас зниження пропускнуої здатності для піків, що відповідають за поліадерні ароматичні вуглеводні та зростання пропускнуої здатності для нормальних парафінових вуглеводнів для зразків 2 та 3 наведено на рис. 3.7. Дані перетворення вказують на ущільнення структури відповідних зразків у порівнянні з вихідним зразком бітуму.

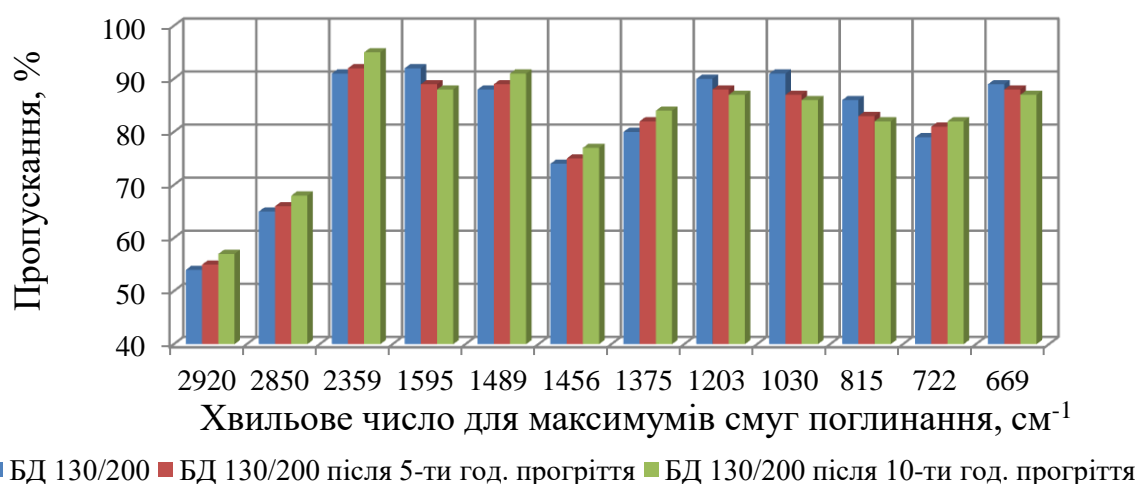


Рис. 3.7. Поглинання в максимумах смуг пропускання зразків дистиляційного бітуму одержаних до та після прогріття у стаціонарному шарі

Поруч із цим, поява характеристичних смуг, властивих для кисневмісних сполук у зразках бітуму 2 та 3 дозволяє зробити висновок, що окрім реакцій ущільнення під час короткочасного старіння внаслідок впливу високих температур особливо інтенсивно протікають також реакції окиснення, які призводять до незворотніх змін у структурі в'язучого.

3.2.3. Аналіз термічної стійкості зразків залишкового бітуму, одержаних внаслідок прогріття. Результати аналізу вихідного бітуму та зразків, одержаних внаслідок прогріття, здійсненого згідно методики, наведеної в підрозділі 2.3.3. наведені в табл. 3.7 та на рис. 3.8-3.10.

Таблиця 3.7

Залежність втрати маси зразків залишкового бітуму,
одержаних до та після прогріття від температурного інтервалу

БД 130/200 АТ «Укргазвидобування» (орховицька нафта)	Температурний інтервал	Межі температурного інтервалу, °C	Втрата маси, %
до прогріття (зразок 1)	I	20-195	-
	II	195-332	16,73
	III	332-448	18,52
	IV	448-575	34,94
після 5-ти год прогріття (зразок 2)	I	20-197	-
	II	197-344	12,18
	III	344-447	14,51
	IV	447-580	35,05
після 10-ти год прогріття (зразок 3)	I	20-242	-
	II	242-385	9,35
	III	385-436	42,36
	IV	436-472	17,88

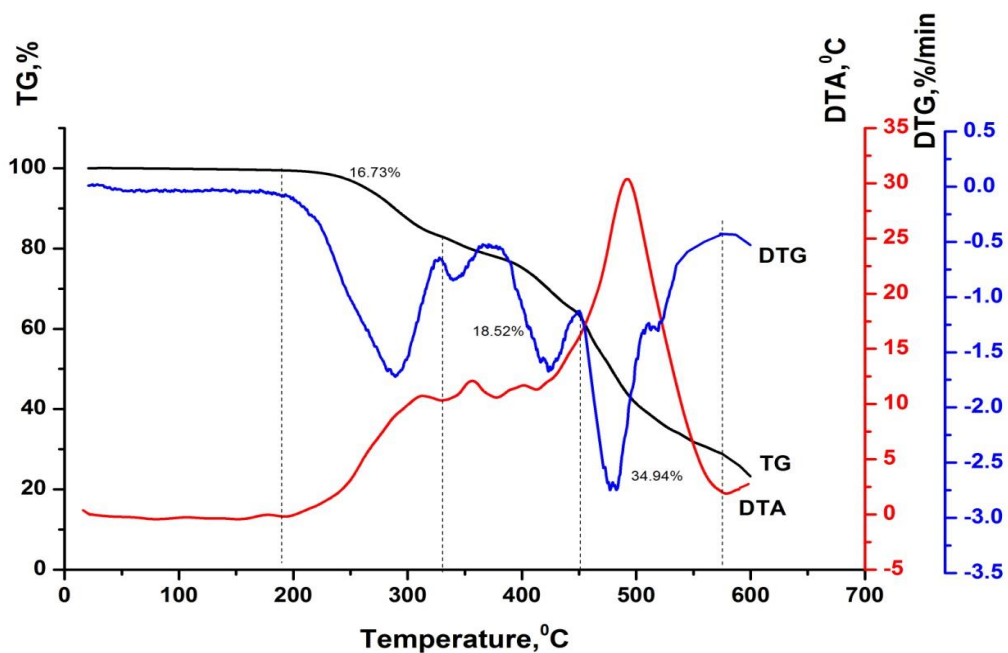


Рис. 3.8. Термограма БД 130/200 до прогріття (зразок 1)

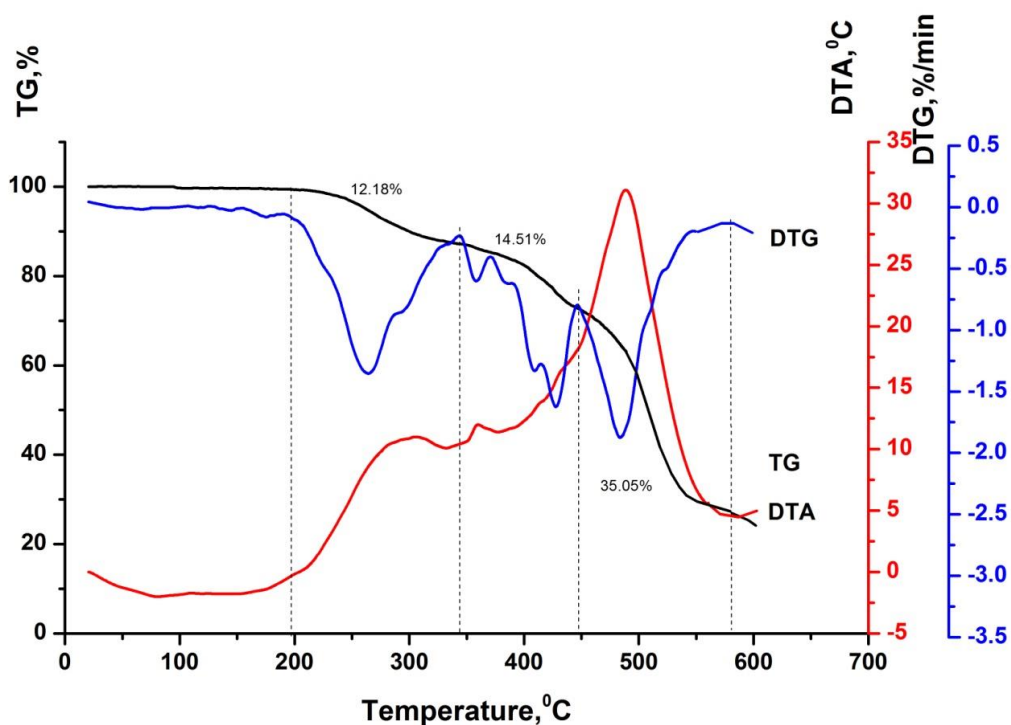


Рис. 3.9. Термограма БД 130/200 після 5-ти год прогріття (зразок 2)

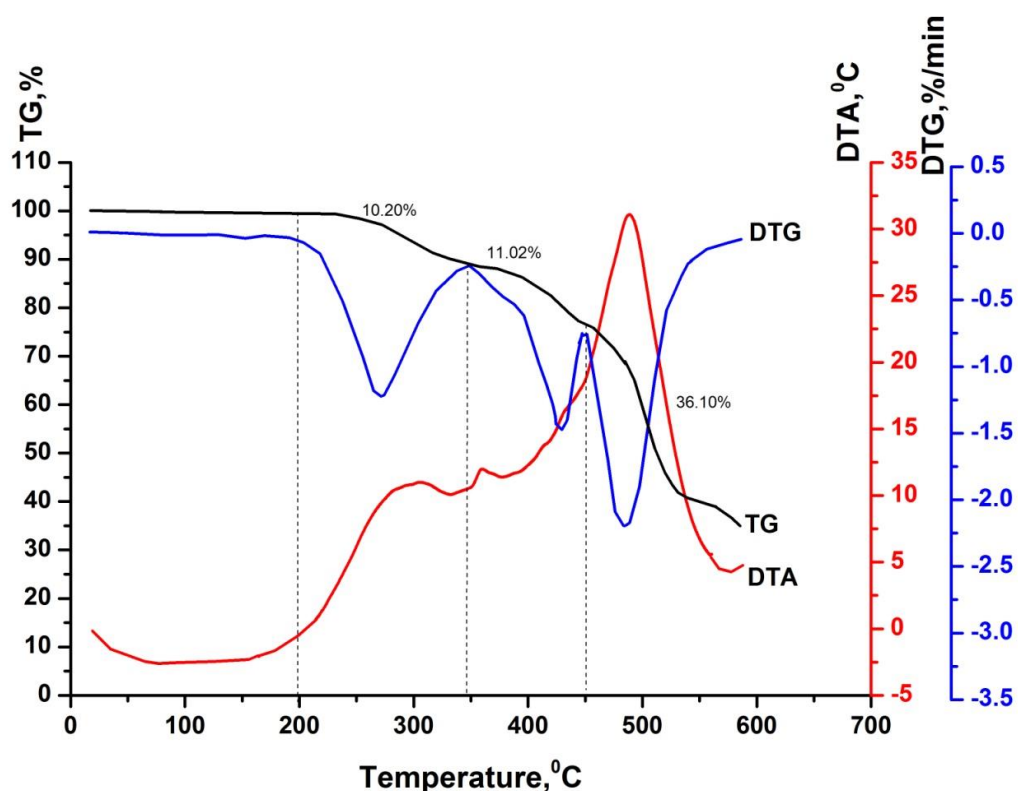


Рис. 3.10. Термограма БД 130/200 після 10-ти год прогріття (зразок 3)

На першій стадії термолізу, яка протікає в температурному інтервалі 20-198 °C відбувається розм'якшення зразків. Цей процес протікає без втрати маси і супроводжується появою неглибокого ендотермічного ефекту на кривій

DTA. Варто відзначити, що для зразків прогрітого бітуму ендоефект є більш глибоким, що свідчить про більшу щільність структури цих зразків.

На другій стадії термолізу, в температурному інтервалі 195-347 °С, відбувається термоокисна деструкція найменш термічно стійких компонентів бітуму – парафінових вуглеводнів. Цей процес супроводжується втратою маси зразків, появою чітких екстремумів на кривих DTG та екзотермічних ефектів на кривих DTA.

Варто відзначити, що початкові термоокисні процеси в зразках вихідного бітуму протікають більш інтенсивно, ніж у зразках зістареного бітуму. Про це свідчить більш інтенсивна втрата маси зразка 1 (16,73 %) у порівнянні із зразками 2 (12,18 %) та 3 (10,20 %) на другій стадії термолізу. Активніше протікання деструктивних та термоокисних процесів у зразку вихідного бітуму можна пояснити присутністю в ньому більшої кількості термічно нестійких структур.

На третій стадії термолізу в температурному інтервалі 332-451 °С відбувається термоокисна деструкція бокових парафінових ланцюгів нафтових, ароматичних та циклічних вуглеводнів бітуму. Цей процес супроводжується втратою маси зразків та появою екзотермічних ефектів на кривих DTA. Більш інтенсивна втрата маси зразка вихідного бітуму (18,52 %), у порівнянні із зразками 2 (14,51 %) та 3 (11,02 %) прогрітого бітуму, пояснюється більшим вмістом парафінових вуглеводнів у цьому зразку.

На четвертій стадії термолізу в температурному інтервалі 447-580 °С відбувається розщеплення зв'язків у парафінових, ароматичних та циклічних вуглеводнях, присутніх у бітумі, яке завершується згоранням продуктів деструкції. Даний процес супроводжується інтенсивною втратою маси зразків та появою чітких екстремумів на кривих DTG. На кривих DTA зразків з'являються стрімкі екзотермічні ефекти.

Варто відзначити, що на четвертій стадії термолізу зразки 2 (35,05 %) і 3 (36,10 %) прогрітого бітуму більш інтенсивно втрачають масу у порівнянні зі зразком вихідного бітуму (34,94 %). Це пояснюється присутністю в зразках 2 і 3 більшої кількості нафтових структур вищого ступеню конденсації,

сформованих в процесі прогріття зразків. Сформовані структури відзначаються невисокою термічною стійкістю.

На п'ятій стадії термолізу за температур, вищих 575 °С, відбувається згорання піролітичного залишку зразків та горіння асфальтенових структур. Варто зазначити, що зразки зістареного бітуму відзначаються вищим вмістом термостійкої компоненти у порівнянні із зразком вихідного бітуму. Залишкова маса зразка 1 складає 29,81 %, залишкова маса зразка 2 рівна 38,26 %, залишкова маса зразка 3 становить 42,68 %.

Виходячи із отриманих результатів термічного аналізу можна зробити висновок, що як і у випадку з окисненим бітумом, для дистиляційного характерними є ущільнення структури та перегрупування компонентів бітуму в результаті зістарювання.

3.3. Дослідження окисненого та залишкового бітумів за їх опірністю до твердіння при прогрітті в динамічному режимі.

Поруч із тим, що використання методу прогріття в'язучого в тонкому стаціонарному шарі дозволило змодельовати та дослідити перетворення, які протікають в бітумі внаслідок впливу температури, існують певні побоювання стосовно того, що даний вплив здійснювався лише на поверхневі шари, тоді як бітум, що знаходився в об'ємі не зазнав необхідних перетворень. Відтак, важливим етапом на шляху до дослідження перебігу старіння є моделювання процесів, які відбуваються за дії тепла та повітря на увесь зразок в'язучого, тобто в динамічному режимі. За такого підходу, прогріття найкраще здійснювати в колбах, що обертаються та забезпечують безперервне перемішування бітуму, що в свою чергу, запобігає додатковому утворенню плівки на поверхні зразка. З огляду на це, в якості методики було використано метод RTFOT.

В результаті проведених експериментів було одержано дані, що відображають закономірності зміни основних характеристик бітумів марки

БНД 60/90 виробництва ПАТ «Укратавнафта» та БД 130/200 виробленого на АТ «Укргазвидобування» з орховицької нафти, що наведені в табл. 3.7. та 3.8.

Отримані внаслідок прогріття за методом RTFOT результати демонструють незначну зміну маси для окисненого зразка (0,06 %) та більше значення зміни маси (0,45 %) для дистиляційного бітуму, водночас обидва показники знаходяться у межах встановлених вимог. Вимогам відповідають також і значення залишкових пенетрацій для обох зразків. Попри це, зміна температури розм'якшеності дещо перевищує встановлені межі для окисненого бітуму та відповідає стандарту для залишкового в'язучого.

Таблиця 3.7

Фізико-механічні властивості окисненого бітуму БНД 60/90,
до та після прогріття за методом RTFOT

Назва показника	Вимоги до БНД 60/90 згідно [115]	Значення показників	
		до прогріття	після прогріття
Глибина проникності голки (пенетрація) за 25 °С, 0,1 мм	61-90	63	38
Температура розм'якшеності за «КіК», °С	47-53	48,0	54,2
Розтяжність (дуктильність), см, за 25 °С	≥ 55,0	62,3	15,4
Зміна властивостей після прогріття:			
- зміна маси, %	≤ 0,8	–	0,06
- зміна температури розм'якшеності, °С	≤ 6	–	6,2
- залишкова пенетрація, %	≥ 60	–	60,3
Температура крихкості, °С	≤ (-12)	-30,4	-21,5
Розчинність в органічному розчиннику	≥ 99,0	99,9	99,9
Індекс пенетрації	від -2,0 до +1,0	-1,2	-0,8

Таблиця 3.8

Фізико-механічні властивості залишкового бітуму БД 130/200,
до та після прогріття за методом RTFOT

Назва показника	Вимоги до БД 130/200 згідно [116]	Значення показників	
		до прогріття	після прогріття
Глибина проникності голки (пенетрація) за 25 °С, 0,1 мм	131-200	195	99
Температура розм'якшеності за «КіК», °С	37-43	40,8	46,4
Розтяжність (дуктильність), см, за 25 °С	≥ 100,0	150,0	150,0
Зміна властивостей після прогріття: - зміна маси, %, - зміна температури розм'якшеності, °С - залишкова пенетрація, %	≤ 1,0 ≤ 6 ≥ 50	– – –	0,45 5,6 50,8
Температура крихкості, °С	≤ (-15)	-27,1	-26,3
Розчинність в органічному розчиннику	≥ 99,0	99,5	99,5
Індекс пенетрації	від -1,9 до +0,8	0,2	-0,4

Водночас враховуючи, що результати після прогріття згідно методу RTFOT для обох зразків не нормуються згідно чинного стандарту, то з метою оцінювання відносних змін та для співставлення даної методики із прогріттям у тоншому стаціонарному шарі, порівняння здійснювалось із вимогами, що висувались до результатів, отриманих внаслідок прогріття в стаціонарному шарі згідно [115] та [116] для окисненого та залишкового бітумів відповідно.

Таким чином, порівнюючи обидві використані методики, що застосовувались для визначення опірності бітумів до старіння можна стверджувати, що зміни, які відбуваються з окисненим бітумом більш інтенсивно

протікають саме при використанні методу RTFOT, водночас залишковий бітум зазнає більших змін при прогрітті у стаціонарному шарі. Вказані перетворення можна пояснити виходячи із наступних міркувань:

- при прогрітті окисненого бітуму в стаціонарному шарі на в'язучому відбувається утворення плівки, яка перешкоджає доступу повітря та прогріванню всього об'єму бітуму. Водночас активні перетворення, що відбуваються з дистиляційним бітумом можуть бути спричинені стрімким випаровуванням летких компонентів із поверхні шару в'язучого при досягненні температури початку досліду, оскільки їх є більше в даному зразку та подальшим утворенням плівки на його поверхні, на що вказує менша зміна маси зразка для даного методу прогріття.
- як це вказувалось також і автором [104], можна припустити, що характер утворення захисної окиснювальної плівки залежить також від стійкості бітуму до старіння. Зокрема, чим більш стійким до старіння буде бітум, тим меншою буде швидкість утворення даної плівки, і навпаки, із зменшенням стійкості бітуму до технологічного старіння, швидкість утворення захисної окиснювальної плівки буде зростати, що спотворюватиме результати випробування. Тобто, теоретично нестійкі до окиснення бітуми за результатами випробування у стаціонарному шарі будуть вважатися стійкими.

Виходячи із наведеного можна зробити висновок, що при прогріванні бітуму навіть у тоншому стаціонарному шарі, на ньому все ж утворюється захисна плівка, що перешкоджає адекватному оцінюванню перетворень і, виходячи з цього, більш стійким до старіння є дистиляційний бітум, тоді як окиснений зазнає сильніших змін у процесі зістарювання.

Відповідно, більш наближеною до реальних умов, за яких перебуває бітум на етапі приготування та укладання асфальтобетонної суміші слід вважати методику прогріття бітуму в динамічному режимі, тобто метод RTFOT.

Окрім більш правдивих результатів досліджень у порівнянні з прогрітням у стаціонарному шарі, використання даного методу також дозволяє значно пришвидшити випробування, оскільки вже після одного експерименту можна одержати зістарене в'язуче у кількості, достатній для проведення наступних досліджень, в той час як для накопичення необхідної кількості прогрітого бітуму згідно першої методики необхідно проводити ідентичні дії кілька разів поспіль.

Виходячи із вказаних міркувань було прийнято рішення щодо використання методу RTFOT як ключового для проведення всіх подальших досліджень окисненого та дистиляційного бітумів.

3.4. Аналіз змін складу та властивостей нафтових бітумів внаслідок прогріття.

Згідно отриманих результатів, які наведені у підрозділах 3.1-3.3, внаслідок старіння спостерігається погіршення основних експлуатаційних властивостей нафтових бітумів, зокрема:

- збільшується тугоплавкість (теплостійкість) бітуму, що характеризується показником «температура розм'якшеності за «КіК»;
- збільшується твердість бітуму, що характеризується показником «пенетрація»;
- зменшується пластичність, що характеризується показником «дуктильність»;
- зменшується морозостійкість, що характеризується показником «температура крихкості».

На діаграмі (рис. 3.11) показані відносні зміни основних показників нафтових бітумів (окисненого БНД 60/90 і залишкового БД 130/200), що спостерігаються в результаті прогріття зразків у стаціонарному шарі, а на діаграмі (рис. 3.12) – за методом RTFOT.

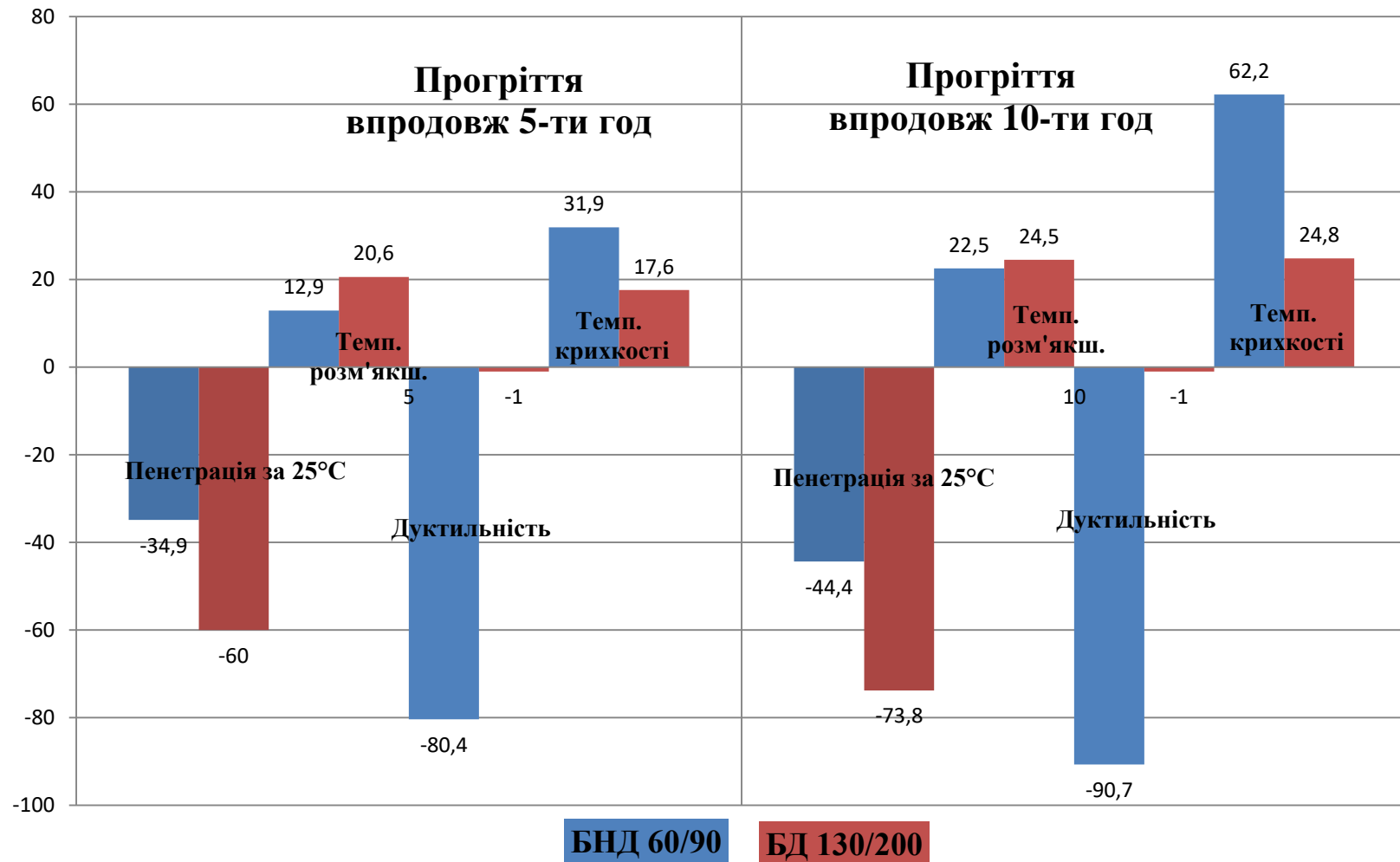


Рис. 3.11. Відносна зміна основних показників нафтових бітумів
 (1 – окисненого БНД 60/90; 2 – залишкового БД 130/200)
 після прогріття в стаціонарному шарі впродовж 5-ти та 10-ти год.

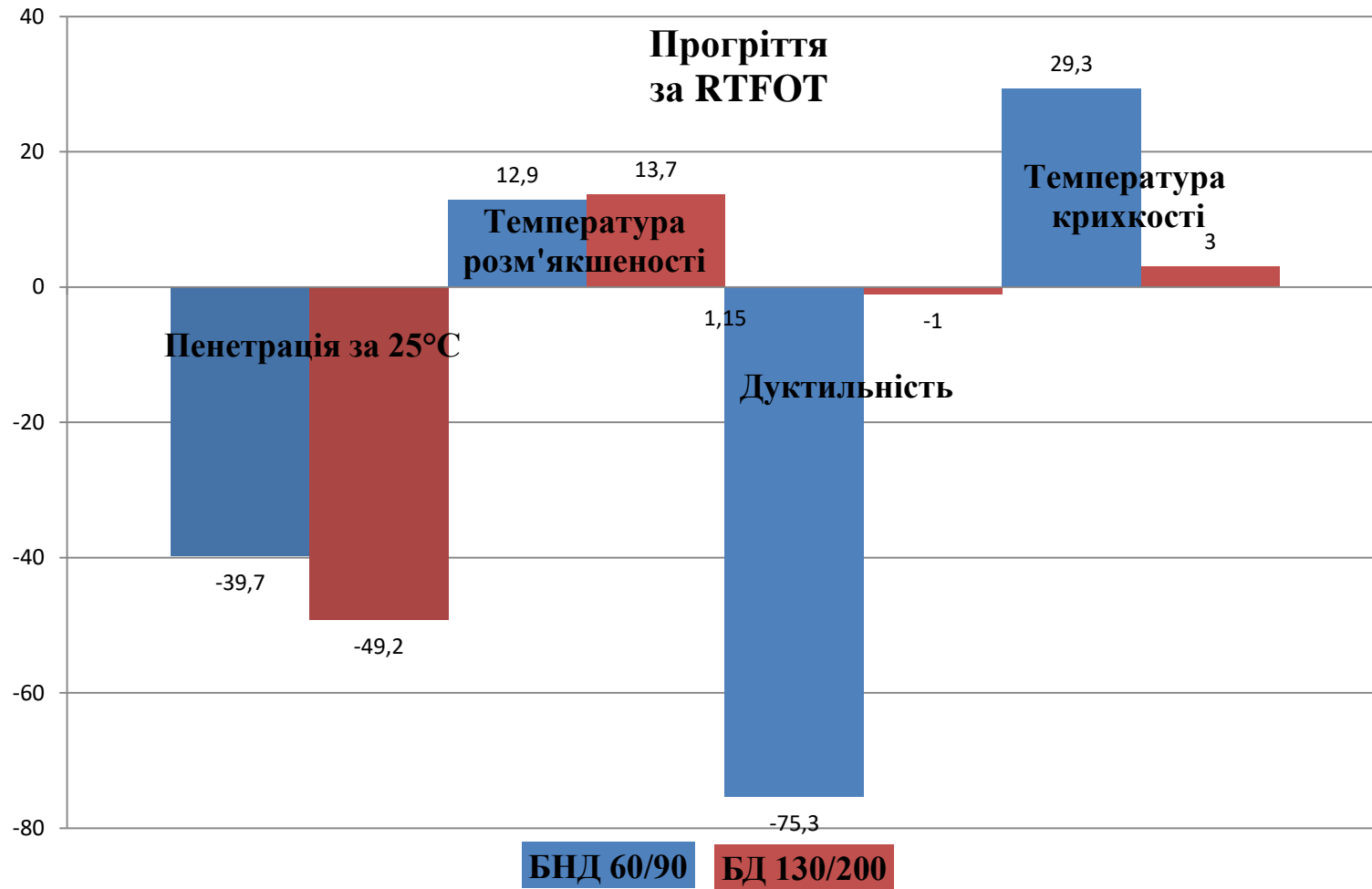


Рис. 3.12. Відносна зміна основних показників нафтових бітумів
(1 – окисненого БНД 60/90; 2 – залишкового БД 130/200) після прогріття за методом RTFOT

Встановлено, що ступінь зміни penetрації та температури розм'якшеності внаслідок прогріття для залишкового бітуму є вищою, ніж для окисненого. Однак температура крихкості та дуктильність для залишкового бітуму внаслідок старіння змінюється значно менше порівняно з окисненим бітумом. Крім того, ці показники навіть після прогріття залишаються в межах норми для залишкового бітуму марки БД 130/200. Дані результати підтверджують той факт, що залишкові бітуми є стійкішими до старіння у порівнянні з окисненими.

Також, оскільки зміна температури розм'якшеності після прогріття бітуму протягом 10-ти годин у стаціонарному шарі зростає більш ніж на 10 °С, то можна стверджувати, що даний метод прогріття переходить межі виключно технологічного старіння та створює більш жорсткіші умови, аніж це необхідно, включаючи також і експлуатаційне старіння. Таким чином, це ще раз підтверджує доцільність використання методу RTFOT у якості основного.

Очевидно, що зміна показників бітумів внаслідок їхнього старіння пов'язана зі зміною групового складу. Це було описано в підрозділах 3.1-3.2.

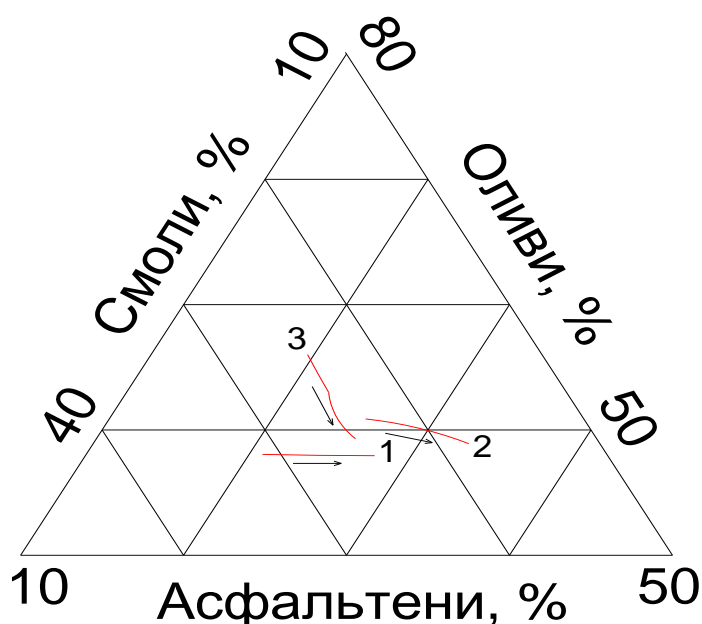


Рис. 3.13. Діаграма зміни групового складу бітумів в процесі старіння:

- 1 – окиснений бітум БНД 60/90; 2 – залишковий БД 130/200;
- 3 – гудрон в процесі одержання окисненого бітуму.

На трикутній діаграмі (рис. 3.13) зображена зміна групового складу окисненого БНД 60/90 (крива 1) і залишкового БД 130/200 (крива 2). Для порівняння наведено зміну групового складу гудрону в процесі одержання окисненого бітуму (крива 3).

Встановлено, що внаслідок старіння в обох нафтових бітумах вміст оливних компонентів змінюється незначно. Натомість спостерігається зменшення вмісту смол та збільшення вмісту асфальтенів. Це цілком узгоджується зі зміною властивостей бітумів в результаті старіння – збільшення твердості та зниження пластичності. На відміну від старіння бітумів, при окисненні гудронів під час одержання бітумів груповий склад змінюється по-іншому – вміст оливних компонентів зменшується, вміст асфальтенів збільшується, а вміст смол змінюється незначно. Це і є основною відмінністю процесу окиснення гудрону та процесу старіння бітумів.

3.5. Висновки до розділу 3.

Здійснюючи аналіз отриманих у даному розділі результатів було встановлено, що внаслідок процесів, які протікають під час короткочасного старіння, насамперед зростає твердість зразків та відбувається випаровування найбільш летких компонентів суміші. В чисельному еквіваленті це виражається в падінні залишкової пенетрації нижче встановлених вимог (40,0 %) та зростанні температури розм'якшеності за межі стандарту (8,4 °C). Про це, зокрема, свідчать вказані результати, які були одержані при прогріванні залишкового бітуму в стаціонарному шарі протягом 5-ти годин. Окрім того, було встановлено, що при прогріванні бітуму навіть у тоншому стаціонарному шарі, на ньому все ж утворюється захисна окиснювальна плівка, що перешкоджає адекватному оцінюванню перетворень і, виходячи з цього, більш стійким до старіння є дистиляційний бітум, тоді як окиснений зазнає сильніших змін у процесі зістарювання.

Відповідно, більш наближеною до реальних умов, за яких перебуває бітум на етапі приготування та укладання асфальтобетонної суміші слід вважати методику прогріття бітуму в динамічному режимі, тобто метод RTFOT. Це також підтверджується і іншими характеристиками даного методу, зокрема завдяки постійному перемішуванню вдається забезпечувати рівномірний контакт зразка із повітрям, в той час, як термоокисні процеси протікають в усьому об'ємі, а не лише у поверхневих шарах. Також товщина плівки, що утворюється при обертанні колби є меншою, аніж в нерухомому стані, що забезпечує рівномірний вплив температури на увесь зразок.

Виходячи із вищенаведених положень встановлено, що метод RTFOT вибрано у якості ключового для подальших досліджень.

Поруч із цим, в результаті проведених випробувань вдалось також наочно встановити відмінності, які є характерними для перебігу процесів старіння різної за походженням сировини та для різних технологій одержання бітуму [139,140].

Так, розбіжності в структурі обох зразків дозволяють віднести окиснений бітум до III-го структурного типу (золь-гель), який в процесі старіння переходить до I-го типу (гель). Відповідно дистиляційний бітум можна зарахувати до I-го типу, що не змінює своєї структури під час прогріття, а перетворення, що протікають, відбуваються здебільшого за рахунок реакцій окиснення, що особливо інтенсифікуються внаслідок дії високих температур.

Враховуючи, що з точки зору доцільності для використання в дорожньому будівництві найкраще підходять в'язучі типу золь-гель, то такі перетворення є небажаними.

Поруч із цим, зміна групового складу бітумів призводить до підвищення температури розм'якшеності та крихкості. Причиною такого явища є зменшення кількості олив, що, в свою чергу, призводить до погіршення зчеплюваності бітуму з поверхнею кам'яних матеріалів [141].

Підтверджено факт, що залишкові бітуми є стійкішими до старіння у порівнянні з окисненими. Температура крихкості та дуктильність для

залишкового бітуму внаслідок старіння змінюється значно менше порівняно з окисненим бітумом.

Встановлено, що принциповою відмінністю процесу окиснення гудрону для одержання бітуму і процесу старіння бітумів є зміна групового складу бітуму. Зокрема, при старінні бітумів спостерігається зменшення вмісту смол та збільшення вмісту асфальтенів, а вміст оливних компонентів змінюється незначно. При окисненні гудронів під час одержання бітумів груповий склад змінюється по-іншому – вміст оливних компонентів зменшується, вміст асфальтенів збільшується, а вміст смол змінюється незначно. Це і є основною відмінністю процесу окиснення гудрону та процесу старіння бітумів.

Матеріали, наведені в даному розділі опубліковані у фаховому виданні України, а також у науковому періодичному виданні, що індексується в міжнародних наукометричних базах даних (Scopus та Web of Science) [166,167], а також апробовані на наукових конференціях [168-172].

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ МОДИФІКАТОРІВ ЗА ЇХ ЗДАТНІСТЮ СПОВІЛЬНЮВАТИ ПРОЦЕСИ ТЕХНОЛОГІЧНОГО СТАРІННЯ БІТУМІВ

Як вже було описано вище, зокрема в п.п. 1.2, на сьогодні існує досить широкий перелік речовин, що безпосередньо використовуються як інгібітори процесів старіння, що протікають в нафтових бітумах. Окрім цього, використовуються також модифікатори іншого спрямування, що демонструють позитивний ефект і на уповільнення вказаних процесів. Водночас можна стверджувати, що вирішення даної проблеми є лише частковим. Зокрема, з огляду на те, що існує цілий ряд недоліків, пов'язаних із використанням тих чи інших додатків до бітумів.

Так, основним негативним явищем є те, що більшість ефективних інгібіторів старіння є важкодоступними, або ж їх виробництво є малотоннажним, що не дозволяє у повній мірі забезпечити потреби дорожньої галузі. Окрім того, досить часто, затрати на закупівлю певних додатків у кількостях, що дозволять якісно протидіяти процесам старіння бітуму значно перевищують встановлені межі для даної статті витрат. Іншою особливістю певних модифікаторів є те, що їх позитивний вплив було доведено лише на конкретних марках бітумів, виготовлених із певної сировини, тоді як їх дія при додаванні до бітумів іншого походження, як от одержаних із парафіністих чи високо парафіністих нафт, що найбільше використовуються в Україні, досі не вивчена.

Поруч із цим, існує значна кількість додатків, одержаних з побічних продуктів, або ж відходів виробництв. До таких, зокрема, належать модифікатори, що були розроблені на кафедрі ХТНГ та зарекомендували себе як ефективні адгезійні, полімерні добавки тощо, які водночас не досліджувались раніше за їх здатністю сповільнювати власне процеси старіння.

З огляду на таке різноманіття, було обрано ряд сполук різних класів, загальна характеристика яких наведена у п.п. 2.1, задля вивчення здатності модифікованих бітумів протистояти процесам технологічного старіння.

4.1. Застосування продуктів піролізу вуглеводнів як інгібіторів технологічного старіння нафтових бітумів.

4.1.1. Нафтополімерні смоли з функційними групами. Як зразки для дослідження було обрано нафтополімерні смоли з карбоксильними НПС(К) та гідроксильними НПС(Г) функційними групами, синтезовані на основі фракції C_8-C_9 , що є побічним продуктом у процесі піролізу дизельного палива чи бензину до етилену.

Окрім того, що на сьогодні НПС широко використовуються як заміник олій для лако-фарбової промисловості, заміник каніфолі при виробництві паперу, у виробництві гумово-технічних виробів, а також антикорозійних та інших захисних покриттів, встановлено, що нафтополімерні смоли можуть також використовуватись як модифікатори нафтових бітумів [123, 142].

Зокрема попереднє використання даних продуктів засвідчило, що в результаті додавання у різних співвідношеннях їх до бітуму можна отримати бітум-полімерні композиції, що відповідають вимогам стандарту [143]. При чому, внаслідок зміни кількості НПС, що вводиться в товарний бітум БНД 60/90 можна отримувати наступні бітуми, модифіковані полімерами (БМПА):

- БМПА 60/90-53 – при введенні в бітум 3,0-7,0 % мас. НПС(К);
- БМПА 40/60-57 – при введенні в бітум 10,0 і більше % мас. НПС(К) [142].

Окрім цього, згідно [143], у вказаних марках БМПА нафтополімерна смола з карбоксильними групами виконує функції термопластичного полімеру, а також адгезійної добавки. Схожими є і результати, одержані при додаванні НПС із гідроксильними групами.

Водночас досі не було встановлено, як впливають нафтополімерні смоли на процеси технологічного старіння бітумів. З огляду на це були проведені подальші дослідження. Зокрема, проводили модифікування зразків бітуму за температури 190 ± 5 °C протягом 2-ох годин. Оптимальна кількість модифікатора становила 5 % мас. Таке дозування добавки дозволило чітко відстежувати закономірності, що протікають при дослідженні опірності бітумів до твердіння в динамічному

режимі. В результаті проведених експериментів з додаванням смол до окисненого та залишкового бітумів, були отримані результати, наведені в табл. 4.1. та 4.2. відповідно.

Таблиця 4.1

Фізико-механічні властивості зразків окисненого бітуму, одержаних при додаванні НПС(Г) та НПС(К) після прогріття за методом RTFOT

Назва показника	БНД 60/90 ПАТ «Укртатнафта»		
	Без добавок	+ 5 % НПС(Г)	+ 5 % НПС(К)
Глибина проникності голки (пенетрація) за 25 °С, 10^{-4} (0,1 мм)	63	44	40
Температура розм'якшеності за «кільцем» і «кулею», °С	48,0	51,4	53,2
Розтяжність (дуктильність), m^{-2} (см): за 25 °С	62,3	34,6	15,3
Зміна властивостей після прогріття: - зміна маси, %, - залишкова пенетрація, % - зміна температури розм'якшеності, °С	0,06 60,3 6,2	0,26 36,0 4,2	0,49 27,0 8,2
Температура крихкості, °С	-30,4	-26,6	-23,3
Індекс пенетрації	-1,2	-1,1	-0,9

Як видно із одержаних даних, додавання нафтополімерних смол в кількості 5 % мас. позитивно впливає лише на теплостійкість отриманих зразків окисненого бітуму. Водночас, стрімко понижуються показники проникності голки за 25 °С та розтяжність. Зміна властивостей після прогріття вказує на зростання втрати маси у порівнянні з вихідним зразком та подальше зниження пенетрації для обох зразків. Результатом введення нафтополімерної смоли з гідроксильними групами є лише покращення зміни температури розм'якшеності, яка зменшується з 6,2 до 4,2 °С. Таким чином можна стверджувати, що використання нафтополімерних

смола як інгібіторів старіння окисненого бітуму є недоцільним. Водночас протилежна ситуація спостерігається при додаванні вказаних смол до бітуму залишкового, що особливо помітно при введенні НПС(Г).

Таблиця 4.2

Фізико-механічні властивості зразків залишкового бітуму, одержаних при додаванні НПС(Г) та НПС(К) після прогріття за методом RTFOT

Назва показника	БД 130/200 АТ «Укргазвидобування» (орховицька нафта)		
	Без добавок	+ 5 % НПС(Г)	+ 5 % НПС(К)
Глибина проникності голки (пенетрація) за 25 °С, 10 ⁻⁴ (0,1 мм)	195	92	102
Температура розм'якшеності за «кільцем» і «кулею», °С	40,8	45,6	45,2
Розтяжність (дуктильність), м ⁻² (см): за 25 °С	150,0	150,0	125,0
Зміна властивостей після прогріття: - зміна маси, %, - залишкова пенетрація, % - зміна температури розм'якшеності, °С	0,45 50,8 5,6	0,41 72,8 4,4	0,64 60,8 5,2
Температура крихкості, °С	-27,1	-30,4	-29,5
Індекс пенетрації	0,2	-0,9	-0,7

Поруч із тим, що відбувається зростання твердості обох зразків при додаванні смол, помітно покращується їх теплостійкість, а також на високому рівні знаходяться пластичні властивості вихідних зразків.

Зміна властивостей після прогріття демонструє позитивний вплив для НПС(Г), для якого зменшується втрата летких компонентів у порівнянні з вихідним зразком – 0,41 % замість 0,45 %, а також незначно зростає твердість, що підтверджується зростанням залишкової пенетрації до 72,8 % та зменшеною

зміною температури після прогріття до 4,4 °С. Додавання НПС(К) також демонструє позитивний вплив на сповільнення процесів старіння залишкового бітуму, хоча описаний ефект є меншим, аніж при введенні НПС(Г). Зокрема, зростає втрата маси до 0,64 %, зміна теплостійкості для модифікованого зразка є лише на 0,4 °С меншою у порівнянні із вихідним зразком та спостерігається зростання залишкової пенетрації на 10 % від вихідних даних.

Відповідно, можна зробити висновок, що у випадку із залишковим бітумом, кращі результати за опірністю до старіння демонструють нафтополімерні смоли з гідроксильними групами, тоді як додавання НПС із карбоксильними групами не виявляє такого ж помітного ефекту щодо сповільнення вказаних процесів.

4.1.2. Важка смола піролізу. Як було описано раніше, зокрема в п.п. 1.2., існують речовини, що здатні сповільнювати або блокувати реакції окиснення, які проходять при нагріванні та/чи контакті в'язучого з киснем повітря, тобто так звані антиоксиданти. Однією з таких речовин є важка смола піролізу (ВСП) – горюча в'язка рідина, що містить значну кількість ароматичних вуглеводнів C_{8+} , а також поліциклічні ароматичні вуглеводні. Дана речовина застосовується як компонент котельного палива, при виробництві технічного вуглецю та нафтополімерних смол, або ж як суперпластифікатор бетонів. Також існує й певний досвід щодо застосування ВСП як модифікатора для нафтових бітумів [144-147].

З огляду на це, було прийнято рішення дослідити вплив ВСП на процеси старіння в'язучих. Характеристики важкої смоли, яка використовувалась при модифікуванні окисненого та залишкового зразків наведені в п.п. 2.1., тривалість модифікування складала 2 год, температура процесу 160 °С. Кількість добавки, що вводилась складала від 5 до 8 % мас. та підбиралась експериментальним шляхом.

Одержані результати наведені в табл. 4.3. та 4.4. для окисненого та залишкового бітумів відповідно.

Таблиця 4.3

Фізико-механічні властивості зразків окисненого бітуму, одержаних при додаванні важкої смоли піролізу після прогріття за методом RTFOT

Назва показника	БНД 60/90 ПАТ «Укртатнафта»			
	Без добавок	+ 5 % ВСП	+ 6 % ВСП	+ 8 % ВСП
Глибина проникності голки (пенетрація) за 25°C, 10 ⁻⁴ (0,1 мм)	63	52	58	59
Температура розм'якшеності за «кільцем» і «кулею», °C	48,0	50,2	49,4	49,0
Розтяжність (дуктильність), м ⁻² (см): за 25 °C	62,3	79,4	41,4	16,2
Зміна властивостей після прогріття:				
- зміна маси, %,	0,06	0,23	0,32	0,96
- залишкова пенетрація, %	60,3	82,7	61,0	50,0
- зміна температури розм'якшеності, °C	6,2	4,4	5,8	6,6
Температура крижкості, °C	-30,4	-27,3	-27,7	-28,5
Еластичність за 25 °C, %	58,0	80,0	88,8	90,5
Індекс пенетрації	-1,2	-1,1	-1,0	-1,0

Аналізуючи одержані результати можна стверджувати, що з огляду на стійкість окисненого бітуму до старіння найкращі показники спостерігаються при введенні 5 % мас. ВСП. За такої кількості добавки, залишкова пенетрація знаходиться на високому рівні (82,7 %), також найменшими з-поміж усіх зразків є зміна маси та зростання температури розм'якшеності.

Додавання важкої смоли в кількості 5 % мас. також демонструє найбільше зростання теплостійкості та пластичності у порівнянні з вихідним зразком. Недоліком, що спостерігається при додаванні такої кількості модифікатору є зниження глибини проникності голки, що зменшується з 63 до $52 \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм).

Таблиця 4.4

Фізико-механічні властивості зразків залишкового бітуму, одержаних при додаванні важкої смоли піролізу після прогріття за методом RTFOT

Назва показника	БД 130/200 АТ «Укргазвидобування» (орховицька нафта)		
	Без добавок	+ 5 % ВСП	+ 8 % ВСП
Глибина проникності голки (пенетрація) за 25 °С, 10^{-4} (0,1 мм)	195	148	191
Температура розм'якшеності за «кільцем» і «кулею», °С	40,8	42,6	43,8
Розтяжність (дуктильність), m^{-2} (см): за 25 °С	150,0	145,0	150,0
Зміна властивостей після прогріття: - зміна маси, %, - залишкова пенетрація, % - зміна температури розм'якшеності, °С	0,45 50,8 5,6	0,86 53,4 5,6	1,57 40,8 6,2
Температура крихкості, °С	-27,1	-29,3	-17,1
Індекс пенетрації	0,2	-0,3	1,3

Водночас введення 6 % мас. ВСП демонструє зниження опірності до твердіння, теплостійкості та пластичності у порівнянні із попереднім зразком. Подальше збільшення концентрації важкої смоли піролізу до 8-ми % мас. вказує на ще більш стрімку втрату в'язучих властивостей у процесі прогріття, що

найбільш помітно за показником зміни маси, який для даної концентрації становить 0,96 %. Відповідно, збільшення дозування вказаної добавки є абсолютно недоцільним.

Виходячи з одержаних результатів при додаванні ВСП до залишкового бітуму можна зробити висновок, що кращою стійкістю до старіння володіє зразок із додаванням 5-ти % мас. ВСП. Водночас залишкова penetрація даного зразка покращується незначно (53,4 % на зміну вихідній 50,8 %). Стосовно вихідних характеристик, то можна стверджувати, що теплостійкість та пластичність модифікованого зразка є дещо кращими, ніж у вихідного, тоді як погіршується його твердість, відповідно вихідний склад суміші потребує певного доопрацювання для його використання як готового модифікатора. Додавання 8-ми % мас. ВСП як інгібітору не може бути рекомендовано через значне погіршення властивостей в результаті прогріття.

4.2. Застосування смол, одержаних з рідких продуктів переробки вугілля як інгібіторів технологічного старіння нафтових бітумів.

Серед сполук, що були запропоновані як ефективні та недорогі модифікатори нафтових бітумів, розроблені на кафедрі ХТНГ, визначне місце посіли феноло-крезоло-формальдегідні смоли (ФіКС-Ф), одержані з фенольної фракції кам'яновугільної смоли. Зокрема, даний вид добавок можна використовувати як полімерний модифікатор або ж адгезійну добавку. До того ж, найбільший ефект спостерігається при додаванні термоеластопласту та пластифікатора для розширення та підсилення спектру дії смол ФіКС-Ф. Одержана в такий спосіб бітум-полімерна композиція відповідає вимогам встановлених нормативних документів до марок БМКА та водночас дозволяє частково замінити більш дорогий промисловий полімерний модифікатор типу СБС [124-127, 148-151].

З метою визначення впливу як самої смоли, так і композиції на її основі на процеси технологічного старіння бітуму було проведено модифікування

окисненого бітуму добавкою ФіКС-Ф у кількості 1 та 2,5 % мас., а також комплексом модифікаторів на основі ФіКС-Ф. Дані модифікації здійснювали за температури 190 °С протягом 60 хв. Співвідношення компонентів при введенні комплексу модифікаторів підбиралось згідно рекомендацій [148-151] та складало:

- бітум БНД 60/90 – 89,5 % мас.;
- ФіКС-Ф – 5,0 % мас.;
- Calprene 501M (СБС) – 1,5 % мас.;
- гудрон – 4,0 % мас.

В результаті таких взаємодій було отримано композиції з характеристиками, наведеними в табл. 4.5 та 4.6.

Таблиця 4.5

Фізико-механічні властивості окисненого бітуму, одержаного при додаванні ФіКС-Ф після прогріття за методом RTFOT

Назва показника	БНД 60/90 ПАТ «Укртатнафта»		
	Без добавок	+ 1,0 % ФіКС-Ф	+ 2,5 % ФіКС-Ф
Глибина проникності голки (пенетрація) за 25 °С, 10 ⁻⁴ (0,1 мм)	63	72	59
Температура розм'якшеності за «кільцем» і «кулею», °С	48,0	51,2	52,4
Розтяжність (дуктильність), м ⁻² (см): за 25 °С	62,3	43,0	39,0
Зміна властивостей після прогріття:			
- зміна маси, %	0,06	0,09	0,11
- залишкова пенетрація, %	60,3	66,7	77,6
- зміна темп. розм'якшеності, °С	6,2	7,6	8,6
Температура крихкості, °С	-30,4	-18,7	-19,1
Еластичність за 25 °С, %	58,0	46,0	53,0
Індекс пенетрації	-1,2	0,1	-0,22

Таблиця 4.6

Фізико-механічні властивості окисненого бітуму, одержаного при додаванні комплексу модифікаторів після прогріття за методом RTFOT

Назва показника	БНД 60/90 ПАТ «Укртатнафта»	
	Без добавок	+ 5 % ФіКС-Ф +1,5 % Calprene 501M +4 % гудрон
Глибина проникності голки (пенетрація) за 25 °С, 10 ⁻⁴ (0,1 мм)	63	62
Температура розм'якшеності за «кільцем» і «кулею», °С	48,0	55,5
Розтяжність (дуктильність), м ⁻² (см): за 25 °С	62,3	12
Зміна властивостей після прогріття:		
- зміна маси, %	0,06	0,3
- залишкова пенетрація, %,	60,3	39,0
- зміна темп. розм'якшеності, °С	6,2	4,0
Температура крихкості, °С	-30,4	-10,1
Еластичність за 25 °С, %	58,0	57,0
Індекс пенетрації	-1,2	0,63

Як видно із отриманих результатів, додавання до бітуму ФіКС-Ф у чистому вигляді дозволяє покращити залишкову пенетрацію у порівнянні з вихідним зразком, а також зовсім незначно зростає випаровування летких компонентів. Водночас, вже при введенні 1 % мас. даної смоли стрімко зростає температура розм'якшеності після прогріття, що не дозволяє рекомендувати вказану добавку у чистому вигляді у якості інгібітору старіння.

Аналіз одержаних даних при додаванні комплексу модифікаторів на основі ФіКС-Ф підтверджує, що отримана бітум-полімерна композиція володіє хорошими вихідними характеристиками, такими як еластичність, твердість та теплостійкість. Зниженою у порівнянні з вихідними даними є розтяжність та

температура крихкості модифікованого зразка. Найбільш важливими, проте, в даному випадку є показники, що характеризують зміни у процесі прогріття. Згідно одержаних результатів, спостерігається різке зростання твердості, а також незначне зростання втрати маси. Враховуючи, що до складу даної суміші вже входить пластифікатор (гудрон), отримані результати є дещо незадовільними. Відповідно, даний адгезив не можна віднести до модифікаторів, які дозволяють суттєво сповільнювати процеси старіння, що протікають на технологічному етапі.

4.3. Застосування технічної сірки як інгібітору технологічного старіння нафтових бітумів.

До речовин, які знайшли широке застосування в дорожньому будівництві належить також технічна сірка. Особливістю даного продукту є те, що застосування сірки дозволяє вирішити цілий ряд завдань, починаючи від ефективної утилізації сірковмісних відходів промисловості та закінчуючи проектуванням сіркоасфальтобенонного покриття. Іншою особливістю використання сірки є те, що вона може використовуватись як в'язуче самостійно, бути компонентом суміші чи бути наповнювачем у поєднанні з бітумом. Окрім того, додавання сірки до бітуму позитивно впливає на його адгезійні та хімічні властивості [152-154]. З огляду на це, було прийнято рішення дослідити вплив даної речовини на процеси старіння, що протікають у в'язучому під час приготування та укладання асфальтобетонної суміші.

Процес модифікування здійснювали за температури 190 °C протягом 1 год. Вміст сірки був визначений дослідним шляхом та складав 5 % мас. Одержані результати для окисненого та залишкового бітумів наведені в табл. 4.7. та 4.8 відповідно.

Як видно із одержаних даних, сіркобітумне в'язуче приготоване із використанням окисненого бітуму володіє хорошою початковою теплостійкістю, водночас незадовільними є значення проникності голки, що знаходиться на дуже низькому рівні ($28,0 \cdot 10^{-4}$ мм.) та пластичні властивості.

Таблиця 4.7

Фізико-механічні властивості окисненого бітуму, одержаного при додаванні технічної сірки після прогріття за методом RTFOT

Назва показника	БНД 60/90 ПАТ «Укртатнафта»	
	Без добавок	+ 5% S
Глибина проникності голки (пенетрація) за 25 °С, 10 ⁻⁴ (0,1 мм)	63	28
Температура розм'якшеності за «кільцем» і «кулею», °С	48,0	55,0
Розтяжність (дуктильність), м ⁻² (см): за 25 °С	62,3	21,2
Зміна властивостей після прогріття:		
- зміна маси, %	0,06	0,36
- залишкова пенетрація, %,	60,3	85,7
- зміна темп. розм'якшеності, °С,	6,2	13,0
Температура крихкості, °С	-30,4	-23,7
Еластичність за 25 °С, %	58,0	10,0
Індекс пенетрації	-1,2	-1,2

В процесі зістарювання отриманого модифікованого в'язучого його твердість зростає незначно, однак стрімко змінюється показник температури розм'якшеності, що зростає до 13,0 °С та призводить до значного погіршення властивостей в'язучого.

Аналізуючи зразок, що був приготований шляхом додавання сірки до залишкового бітуму, можна виділити хороші вихідні значення теплостійкості та розтяжності, водночас помітно також певне зростання твердості у порівнянні з вихідним зразком. Поруч із цим, у процесі зістарювання стрімко збільшується втрата маси та збільшується твердість зразка.

Таблиця 4.8

Фізико-механічні властивості залишкового бітуму, одержаного при додаванні технічної сірки після прогріття за методом RTFOT

Назва показника	БД 130/200 АТ «Укргазвидобування» (орховицька нафта)	
	Без добавок	+ 5 % S
Глибина проникності голки (пенетрація) за 25 °С, 10 ⁻⁴ (0,1 мм)	195	143
Температура розм'якшеності за «кільцем» і «кулею», °С	40,8	44,2
Розтяжність (дуктильність), м ⁻² (см): за 25 °С	150,0	142,0
Зміна властивостей після прогріття:		
- зміна маси, %	0,45	1,21
- залишкова пенетрація, %,	50,8	48,2
- зміна темп. розм'якшеності, °С,	5,6	4,4
Температура крихкості, °С	-27,1	-24,6
Індекс пенетрації	0,2	0,2

З огляду на одержані результати, можна стверджувати, що використання технічної сірки у вказаному співвідношенні є нераціональним та потребує подальшого доопрацювання складу сумішей як для окисненого, так і для залишкового бітумів для того, щоб їх можна було використовувати як інгібітори процесів старіння.

4.4. Застосування гумової крихти як інгібітору технологічного старіння нафтових бітумів.

Як і у випадку з технічною сіркою, використання гумової крихти при проектуванні дорожнього покриття є одним із способів вирішення проблеми

утилізації відпрацьованих відходів, у даному випадку – автомобільних шин. Враховуючи, що рентабельність такого повторного використання є досить високою у порівнянні із купівлею свіжих модифікаторів, а зростання фізико-механічних показників в'язучих є досить суттєвим, все актуальнішим постає питання щодо використання гумової крихти при прокладанні нових автомобільних доріг.

Так, на сьогодні вже відомі певні результати досліджень щодо оптимального розміру частинок гуми, діаметр яких не повинен перевищувати 1 мм та температури, за якої варто здійснювати перемішування крихти з бітумом. Характерно, що даний показник не повинен бути більшим ніж 160 °С, оскільки за вищих температур відбувається незворотна деградація властивостей бітуму.

Окрім цього, встановлено, що при введенні гумової крихти в бітум відбуваються наступні процеси: набухання крихти, яке супроводжується зміною маси гуми та вимивання із неї розчинних компонентів, а також термодеструкція гумового порошку з відривом частини лінійних макромолекул каучука та подальший рівномірний розподіл продуктів деструкції в середовищі бітуму. До того ж, швидкість та ступінь протікання даних процесів регулюється значеннями температури та тривалості перемішування [155-158].

Стосовно вмісту гумової крихти, яку варто додавати, тут погляди досить відрізняються, оскільки важливим показником, що впливає на якість резино-бітумного в'язучого є природа сировини, з якої виготовляється бітум, а також ті властивості, які очікує отримати від готового продукту виробник.

З огляду на це, для вивчення опірності резино-бітумного в'язучого до процесів старіння було проведено модифікування окисненого та залишкового бітумів за температури 160 °С протягом 2-ох годин. Діаметр крихти становив 0-1 мм, кількість добавки визначалась дослідним шляхом та склала 5 та 8 % мас. Отримані результати наведені в таблицях 4.9 та 4.10 для окисненого та залишкового бітумів відповідно.

Таблиця 4.9

Фізико-механічні властивості окисненого бітуму, одержаного при додаванні гумової крихти після прогріття за методом RTFOT

Назва показника	БНД 60/90 ПАТ «Укртатнафта»		
	Без добавок	+ 5% ГКр.	+ 8% ГКр.
Глибина проникності голки (пенетрація) за 25 °С, 10^{-4} (0,1 мм)	63	49	67
Температура розм'якшеності за «кільцем» і «кулею», °С	48,0	52,6	51,8
Розтяжність (дуктильність), m^{-2} (см): за 25 °С	62,3	6,4	14,5
Зміна властивостей після прогріття: - зміна маси, %, - залишкова пенетрація, % - зміна температури розм'якшеності, °С	0,06 60,3 6,2	0,08 73,5 10,9	0,06 66,2 4,0
Температура крихкості, °С	-30,4	-21,8	-18,5
Еластичність за 25°С, %	58,0	92,2	63,8
Індекс пенетрації	-1,2	-0,6	-0,1

Аналізуючи одержані результати, можна побачити, що кращими вихідними властивостями володіє зразок із більшим вмістом гумової крихти, а саме 8 % мас. За такого вмісту в'яжуче володіє високою глибиною проникності голки, а саме – $67 \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм) та вищою теплостійкістю у порівнянні з вихідним зразком – 51,8 °С. Щоправда нижчими, аніж у вихідного зразка, є показники розтяжності та температури крихкості. Зміна властивостей після прогріття також є кращою для даної концентрації гумової крихти у окисненому бітумі. Так, втрата маси становить 0,06 %, а зміна температури розм'якшеності – 4,0 °С.

Таблиця 4.10

Фізико-механічні властивості залишкового бітуму, одержаного при додаванні гумової крихти після прогріття за методом RTFOT

Назва показника	БД 130/200 АТ «Укргазвидобування» (орховицька нафта)		
	Без добавок	+ 5 % ГКр.	+ 8 % ГКр.
Глибина проникності голки (пенетрація) за 25 °С, 10 ⁻⁴ (0,1 мм)	195	125	110
Температура розм'якшеності за «кільцем» і «кулею», °С	40,8	45,2	45,4
Розтяжність (дуктильність), м ⁻² (см): за 25 °С	150,0	19,5	22,8
Зміна властивостей після прогріття: - зміна маси, %, - залишкова пенетрація, % - зміна температури розм'якшеності, °С	0,45 50,8 5,6	0,29 49,6 5,2	0,48 52,7 7,0
Температура крижкості, °С	-27,1	-24,7	-27,2
Індекс пенетрації	0,2	0,1	-0,4

Для зразка із вмістом крихти 5 % мас. власне зміна температури розм'якшеності є занадто різкою та становить 10,9 °С, що не дозволяє рекомендувати цю концентрацію для застосування в бітумі без подальшого покращення вихідного складу суміші.

Як видно із наведених даних, обидва одержані зразки залишкового бітуму при введенні гумової крихти демонструють зростання твердості, яке посилюється зі збільшенням її концентрації. Також, на невисокому рівні знаходиться показник розтяжності обох зразків. Дещо вищою є їх теплостійкість, що спостерігається при порівнянні зразків із вихідним бітумом. Аналіз отриманих даних внаслідок прогріття вказує на незначну втрату легких компонентів у обох зразків, проте

зростання твердості є досить помітним. Можна стверджувати, що кращою опірністю володіє зразок із додаванням 5-ти % мас. гумової крихти, що зокрема проявляється і за зміною температури розм'якшеності, яка становить 5,2 °С. Таким чином, можна стверджувати, що добавляння гумової крихти дещо сповільнює процеси старіння дистиляційного бітуму, проте оптимізації потребує вихідний склад суміші.

4.5. Застосування солей гумінових кислот як інгібіторів технологічного старіння нафтових бітумів.

З-поміж органічних сполук, які також можуть бути використані як модифікатори нафтових бітумів, окремо варто виділити цілий клас добавок, до яких належать гумінові речовини.

Виходячи із того, що відомо на сьогодні, гумінові речовини – це складна суміш природних органічних з'єднань, що утворюються при біохімічному розкладанні відмерлих рослин та їх подальшій гуміфікації. Зокрема, їх поділяють на кілька груп:

- гумінові кислоти, розчинні лише у лужних розчинах;
- гіматомеланові кислоти, що екстрагують з гумінових кислот етиловим спиртом;
- фульвокислоти – частина гумінових речовин, які розчинні у воді, кислотних та лужних розчинах;
- гумін – майже нерозчинна органічна речовина, яку неможливо вилучити з торфу чи компостів.

Гумінові речовини містять в собі великий набір різних функціональних груп, зокрема: карбоксильних, карбонільних, амінних тощо [159].

З точки зору модифікування нафтових бітумів, особливу цінність представляють гумінові кислоти або ж їх солі, зокрема – гумат калію. В залежності від вихідної сировини, дана сіль може бути вилучена за допомогою слабкого розчину луку з торфу, бурого вугілля чи леонардиту.

Власне, від типу сировини залежить вміст гумату калію у вихідній продукції. Так, його вміст у бурому вугіллі становить не більше 25 % мас., в торфі – від 20 до 70 % мас. та в леонардиті, де вміст гумату є найвищим, може досягати більше 80 % мас. [160].

На даний час основною сферою застосування відповідної сполуки є сільське господарство, де гумат калію використовують як високоефективний стимулятор росту рослин. Водночас активно використовують добавку і як пластифікатор при виробництві цементних розчинів; при бурінні свердловин та навіть як сировину при виготовленні певних видів лікарств [161].

З огляду на те, що леонардит також є природнім мінеральним комплексом фенольних вуглеводнів, які, як відомо, виявляють дію антиоксидантів, а також на широкий спектр властивостей, якими володіє гумат калію, було прийнято рішення дослідити дану сполуку як інгібітор старіння бітуму.

Для порівняння було обрано гумат калію, одержаний з торфу (вміст гумінових кислот 30 % мас.) – ГК-1 та зразки гумату, одержані з леонардиту: у першому вміст гумінових кислот складав 80 % мас. (ГК-2), у другому – 85 % мас. (ГК-3). Температура, за якої проводилось модифікування, складала 120 °С, тривалість процесу становила 1 год. Концентрації гумату калію підбирались дослідним шляхом і складали від 1 до 5 % мас. Одержані результати із використанням окисненого бітуму наведені у табл. 4.11, з використанням дистиляційного – в табл. 4.12.

Порівнюючи дані, одержані в результаті модифікування окисненого бітуму, можна зробити наступні висновки – починаючи від введення гумату калію з найменшим вмістом гумінових кислот, тобто одержаного з торфу та за подальшого збільшення концентрації вказаних кислот спостерігається сповільнення процесів старіння в зразках бітуму. До того ж, найкращі результати спостерігаються при введенні ГК-2 в кількості 3 та 5 % мас., а також при додаванні ГК-3 в кількості 1 та 3 % мас. Для всіх перелічених зразків на високому рівні знаходиться залишкова penetрація, що свідчить про незначне зростання твердості в результаті прогріття, яке також підтверджується невеликим

збільшенням температури розм'якшеності. З огляду на це, для вибору оптимального вмісту даної речовини в окисненому бітумі варто проаналізувати вихідні показники зазначених зразків. Так, за глибиною проникності голки найкращі результати демонструють зразки із додаванням 5 % мас. ГК-2 та 3 % мас. ГК-3. На високому рівні знаходиться і розтяжність обох цих зразків. Вихідні значення температури розм'якшеності також зростають для зазначених зразків, практично незмінними залишаються лише показники температури крихкості та еластичності.

Таким чином, можна стверджувати, що використання гумату калію є найбільш ефективним з-поміж інших добавок, оскільки вихідні властивості в'язучого зростають, як і значно зростає опірність до технологічного старіння. До того ж, найбільш оптимальними варто вважати концентрації 5 % мас. гумату калію в окисненому бітумі з вмістом гумінових кислот 80 %, а також 3 % мас. гумату калію з вмістом гумінових кислот 85 %.

При добавлянні гумату калію до дистиляційного бітуму також спостерігається позитивний ефект у сповільненні процесів старіння. До того ж, найбільш ефективним є введення невеликої кількості добавки, зокрема 1 та 3 % мас. гумату калію з вмістом гумінових кислот 85 % мас. Так, добавляння 1 % мас. даної солі демонструє найменшу втрату маси внаслідок прогріття та зростання залишкової пенетрації на майже 15 % у порівнянні з вихідним дистиляційним бітумом. Температура розм'якшеності зростає на 1,2 °C менше у порівнянні з вихідним зразком. Добавляння 3-ох % модифікатору демонструє подальше зростання залишкової пенетрації та зниження температури розм'якшеності після старіння, що в даному випадку на 1,4 °C менше, аніж для вихідного зразка. Водночас, зростає втрата летких компонентів під час прогріття та знижуються вихідні в'язучі властивості модифікованого бітуму. З огляду на це, введення 5-ти % мас. гумату калію є недоцільним, оскільки вдвічі, у порівнянні з чистим зразком зростає втрата маси під час прогріття та спостерігається різке зменшення пластичності для вихідного модифікованого зразка бітуму.

Таблиця 4.11

Фізико-механічні властивості окисненого бітуму, одержаного при додаванні гумату калію після прогріття за методом RTFOT

Назва показника	БНД 60/90 ПАТ «Укртатнафта»						
	Без добавок	+ 5 % ГК-1	+ 3 % ГК-2	+ 5 % ГК-2	+ 1 % ГК-3	+ 3 % ГК-3	+ 5 % ГК-3
Глибина проникності голки за 25 °С, 10 ⁻⁴ (0,1 мм)	63	53	61	63	59	62	64
Температура розм'якшеності за «кільцем» і «кулею», °С	48,0	49,4	52,0	50,8	51,6	51,4	51,0
Розтяжність за 25 °С, м ⁻² (см)	62,3	56,4	59,4	72,2	54,8	62,6	75,6
Зміна властивостей після прогріття:							
- зміна маси, %	0,06	0,10	0,11	0,21	0,23	0,31	0,46
- залишкова пенетрація, %	60,3	73,6	70,5	86,9	78,0	83,9	84,5
- зміна темп. розм'якш., °С	6,2	4,8	2,4	3,2	2,8	4,8	6,0
Температура крихкості, °С	-30,4	-31,2	-25,1	-33,8	-29,7	-30,5	-30,6
Еластичність за 25 °С, %	58,0	47,0	54,0	49,0	57,5	56,0	54,6
Індекс пенетрації	-1,2	-1,5	-0,7	-1,5	-1,2	-1,2	-1,2

Таблиця 4.12

Фізико-механічні властивості залишкового бітуму, одержаного при додаванні гумату калію після прогріття за методом RTFOT

Назва показника	БД 130/200 АТ «Укргазвидобування» (орховицька нафта)			
	Без добавок	+ 1 % ГК-3	+ 3 % ГК-3	+ 5 % ГК-3
Глибина проникності голки за 25 °С, 10 ⁻⁴ (0,1 мм)	195	158	156	153
Температура розм'якшеності за «кільцем» і «кулею», °С	40,8	46,8	46,6	46,4
Розтяжність (дуктильність), м ⁻² (см): за 25 °С	150,0	150,0	102,0	73,0
Зміна властивостей після прогріття: - зміна маси, %, - залишкова пенетрація, % - зміна температури розм'якшеності, °С	0,45 50,8 5,6	0,37 64,6 4,4	0,44 67,3 4,2	0,86 75,2 3,0
Температура крихкості, °С	-27,1	-26,7	-27,8	-29,1
Індекс пенетрації	0,2	0,1	-0,1	-0,2

4.6. Дослідження відповідності модифікованого бітуму вимогам стандарту.

В табл. 4.13-4.16 наведено порівняння характеристик модифікованих зразків, які виявили найкращі властивості у сповільненні процесів технологічного старіння з нормами відповідних їм стандартів для окисненого та залишкового бітумів відповідно. Даний підхід дозволяє зробити висновки, які з перелічених модифікаторів найбільш доцільно використовувати в промисловості за допомогою безпосереднього додавання їх до бітуму, а для яких необхідним технологічним аспектом буде покращення вихідного складу суміші.

Таблиця 4.13

Фізико-механічні властивості зразків
окисненого бітуму після прогріття за методом RTFOT

Назва показника	БМПА за [143]			БНД 60/90 ПАТ «Укртатнафта»		
	БМПА 40/60-57	БМПА 60/90-53	БМПА 90/130-50	+ 5 % ВСП	+ 5 % ГК-2	+ 3 % ГК-3
Глибина проникності голки за 25 °С, 0,1 мм	40-60	61-90	91-130	52	63	62
Температура розм'якшеності за «КіК», °С	≥ 57	≥ 53	≥ 50	50,2	50,8	51,4
Розтяжність, м ² (см): за 25 °С	≥ 12	≥ 15	≥ 20	79,4	72,2	62,6
Зміна властивостей після прогріття: - зміна маси, %, - залишкова пенетрація, % - зміна температури розм'якшеності, °С	- ≥ 80 ≤ 5,0	- ≥ 75 ≤ 5,0	- ≥ 65 ≤ 6,0	0,23 82,7 4,4	0,21 86,9 3,2	0,31 83,9 4,8
Температура крихкості, °С	-18/-12	-20/-14	-22/-16	-27,3	-33,8	-30,5
Еластичність за 25°С, %	≥ 55	≥ 55	≥ 55	80,0	49,0	56,0

Таблиця 4.14

Фізико-механічні властивості окисненого бітуму, одержаного при додаванні гумової крихти після прогріття за методом RTFOT

Назва показника	Значення показників	
	БМГ 60/90-49 за [162]	БНД 60/90 + 8 % ГКр.
Глибина проникності голки (пенетрація) за 25 °С, 10 ⁻⁴ (0,1 мм)	61-90	67
Температура розм'якшеності за «кільцем» і «кулею», °С	≥ 49	51,8
Розтяжність (дуктильність), м ⁻² (см): за 25 °С	≥ 8	14,5
Зміна властивостей після прогріття: - зміна маси, %, - залишкова пенетрація, % - зміна температури розм'якшеності, °С	- ≥ 75 ≤ 5,0	0,06 66,2 4,0
Температура крихкості, °С	-20/-14	-18,5
Еластичність за 25 °С, %	≥ 40,0	63,8

Порівнюючи відповідні добавки, що виявили сповільнюючий вплив на процеси старіння окисненого бітуму з вимогами стандартів можна стверджувати наступне:

- введення важкої смоли піролізу не дозволяє отримати модифіковане в'язуче, яке б відповідало вимогам стандартів до марок бітуму. Зокрема, спостерігаються дещо занижені результати за показниками: глибина проникності голки та температура розм'якшеності до прогріття, а також за значенням показника температури крихкості. Відповідно, склад суміші потребує введення додаткових компонентів для забезпечення відповідності одержуваного бітуму необхідним вимогам.

- додавання гумату калію демонструє дещо знижене значення температури розм'якшеності у порівнянні з БМПА 60/90-53, водночас різниця між показниками, одержаними при додаванні 5-ти % мас. ГК-2 та 3-ох % мас. ГК-3 є несуттєвою за винятком еластичності. З точки зору технології, доцільніше добавляти 3 % ГК-3, що також дозволить отримати і кращий економічний ефект від використання даної добавки.
- додавання гумової крихти в кількості 8 % мас. не задовільняє вимог стандарту щодо залишкової пенетрації після прогріття, яка становить 66,2 % у одержаного зразка замість необхідних 75,0 %. Таким чином, використання даної добавки для сповільнення процесів старіння слід вважати недостатньо ефективним.

Таблиця 4.15

Фізико-механічні властивості залишкового бітуму, одержаного при додаванні гумової крихти після прогріття за методом RTFOT

Назва показника	Значення показників		
	БМГ 90/130-46 за [162]	БМГ 130/200-42 за [162]	БД 130/200 + 5% ГКр.
Глибина проникності голки (пенетрація) за 25°C, 10 ⁻⁴ (0,1 мм)	91-130	131-200	125
Температура розм'якшеності за «кільцем» і «кулею», °C	≥ 46	≥ 42	45,2
Розтяжність (дуктильність), м ⁻² (см): за 25°C	≥ 10,0	≥ 12,0	19,5
Зміна властивостей після прогріття:			
- зміна маси, %	-	-	0,29
- залишкова пенетрація, %	≥ 65	≥ 60	49,6
- зміна температури розм'якшеності, °C	≤ 6,0	≤ 6,0	5,2
Температура крихкості, °C	-22/-16	-24/-18	-24,7

Таблиця 4.16

Фізико-механічні властивості зразків
залишкового бітуму після прогріття за методом RTFOT

Назва показника	БМПА за [143]		БД 130/200 АТ «Укргазвидобування» (орховицька нафта)		
	БМПА 90/130-50	БМПА 130/200-48	+ 5 % НПС(Г)	+ 5 % ВСП	+ 1 % ГК-3
Глибина проникності голки (пенетрація) за 25 °С, 10 ⁻⁴ (0,1 мм)	91-130	131-200	92	148	158
Температура розм'якшеності за «КіК», °С	≥ 50	≥ 48	45,6	42,6	46,8
Розтяжність (дуктильність), м ⁻² (см): за 25 °С	≥ 20	≥ 25	150,0	145,0	150,0
Зміна властивостей після прогріття:					
- зміна маси, %	-	-	0,41	0,86	0,37
- залишкова пенетрація, %	≥ 65	≥ 60	72,8	53,4	64,6
- зміна темп. розм'якш., °С	≤ 6,0	≤ 6,0	4,4	5,6	4,4
Температура крижкості, °С	-22/-16	-24/-18	-30,4	-29,3	-26,7
Еластичність за 25 °С, %	≥ 55,0	≥ 55,0	38,2	62,0	55,6

Аналізуючи сповільнюючий вплив, що виявляється при добавлянні модифікаторів до залишкового бітуму, можна стверджувати, що найкращий ефект спостерігається при введенні 5 % мас. НПС(Г) та 1 % мас. ГК-3. Водночас аналіз вихідних показників отриманих зразків чітко демонструє кращі початкові властивості в зразку із додаванням гумату калію. Єдиним недоліком, що спостерігається при використанні даної добавки є дещо понижене значення температури розм'якшеності вихідного зразка, що може бути покращене шляхом створення бітумної композиції з додаванням компонентів для підвищення вихідної теплостійкості.

Водночас результати, отримані при додаванні гумату калію є відносними. Для об'єктивної оцінки впливу даної добавки на уповільнення процесів, що протікають під час технологічного етапу, доцільно прорахувати коефіцієнти старіння.

Так, охарактеризувати перетворення, що протікають у в'язучому можна за коефіцієнтами, що характеризують основну зміну властивостей під час прогріття – коефіцієнтом глибини проникності голки за 25 °С (K_{Π}^c) та коефіцієнтом температури розм'якшеності (K_T^c), розрахованими по модулю [163].

$$\text{Зокрема } K_{\Pi}^c = \frac{(\Pi_c^{25} - \Pi_{\text{вих.}}^{25})}{\Pi_{\text{вих.}}^{25}} \cdot 100 \%,$$

де Π_c^{25} – глибина проникності голки зістареного зразка, визначена за 25 °С, ·0,1 мм.;

$\Pi_{\text{вих.}}^{25}$ – глибина проникності голки зразка до старіння, визначена за 25 °С, ·0,1 мм.;

$$\text{Та } K_T^c = \frac{(T_c - T_{\text{вих.}})}{T_{\text{вих.}}} \cdot 100 \%,$$

де T_c – температура розм'якшеності зразка після старіння, °С;

$T_{\text{вих.}}$ – температура розм'якшеності зразка до старіння, °С.

Розраховані коефіцієнти для окисненого та залишкового зразків вихідного бітуму та отриманих при додаванні гумату калію в оптимальних співвідношеннях наведені в табл. 4.17.

Таблиця 4.17

Коефіцієнти старіння нафтових бітумів
до та після додавання гумату калію

Найменування зразка	Значення показників	
	$K_{П}^c$, %	$K_{Т}^c$, %
БНД 60/90	39,7	12,9
БНД 60/90 + 3 % ГК-3	16,1	9,3
БД 130/200	49,2	13,7
БД 130/200 + 1 % ГК-3	35,4	9,4

Отримані дані наочно демонструють стрімке сповільнення процесів старіння при додаванні гумату калію. Так, введення вказаного модифікатора до окисненого бітуму демонструє уповільнення процесів старіння в 2,5 разів, для залишкового зразка – в 1,4 рази. Порівняння коефіцієнтів температури розм'якшеності вказує в свою чергу на уповільнення процесів у 1,4 рази для окисненого та 1,5 рази – для залишкового бітумів при додаванні гумату калію.

Відповідно, можна стверджувати, що даний позитивний ефект від введення гумату калію дозволить продовжити термін служби відповідних автомобільних покриттів щонайменше в 1,5, а то й в 2,5 рази довше у порівнянні з терміном служби дорожніх покриттів, без введення відповідної добавки.

Таким чином, для отримання нафтових бітумів, стійких до технологічного старіння рекомендовано вводити гумат калію з вмістом гумінових кислот 85 % мас. в кількостях: 3 % мас. для окисненого бітуму та 1 % мас. для залишкового бітуму.

4.7. Висновки до розділу 4.

Проведено дослідження щодо здатності сполук різних класів впливати на процеси, які протікають у нафтових бітумах під час технологічного старіння.

Зокрема, особливу увагу було зосереджено на модифікаторах, одержаних із побічних продуктів, або ж відходів виробництв, що дозволяють хоча б частково замінити дороговартісні та важкодоступні добавки, які сьогодні використовуються для сповільнення відповідних процесів.

Так, з-поміж інших було досліджено продукти піролізу вуглеводнів, зокрема нафтополімерні смоли з різними функційними групами та важку смолу піролізу; смоли, одержані з рідких продуктів переробки вугілля; технічну сірку; гумову крихту та солі гумінових кислот, одержані з різної сировини.

В ході вивчення їх впливу на процеси старіння було виявлено наступне:

- кращі результати за опірністю до старіння демонструють нафтополімерні смоли з гідроксильними групами, тоді як додавання НПС із карбоксильними групами не виявляє такого ж помітного ефекту щодо сповільнення вказаних процесів. Водночас значне погіршення властивостей зразків окисненого бітуму, модифікованих нафтополімерними смолами у процесі прогріття робить їх непридатними для використання в дорожньому покритті.
- введення 5-ти % ВСП до окисненого бітуму дозволяє зберегти залишкову пенетрацію на високому рівні, також це стосується і зміни температури розм'якшеності. Єдиним недоліком отриманого модифікованого бітуму є низька вихідна теплостійкість отриманого зразка. При цьому використання ВСП як інгібітору старіння для залишкового бітуму без доопрацювань складу суміші буде не надто ефективним.
- використання смол, одержаних з рідких продуктів переробки вугілля у чистому вигляді призводить до значного зростання теплостійкості в процесі зістарювання, тоді як використання їх у комплексі з іншими модифікаторами призводить до різкого зростання твердості отриманого зразка внаслідок прогріття. Відповідно, ні зазначений комплекс модифікаторів, що виявляє хороші адгезійні властивості, ані власне смоли, одержані з рідких продуктів переробки вугілля не можна віднести до інгібіторів, які б дозволяли зменшувати вплив старіння на в'язучі.

- використання технічної сірки в запропонованому співвідношенні є нераціональним та потребує подальшого доопрацювання складу сумішей як для окисненого, так і для залишкового бітумів.
- додавання гумової крихти до окисненого бітуму демонструє задовільні властивості за вмісту крихти 8 % мас. За такого дозування в'яжуче володіє необхідними твердістю та теплостійкістю, щоправда нижчими, аніж у вихідного зразка, є показники розтяжності та температури крихкості. З огляду на зміну властивостей внаслідок прогріття, можна спостерігати, що зміна температури розм'якшеності, а також втрата маси є незначними. При додаванні крихти до залишкового бітуму найкращою опірністю володіє зразок із додаванням 5 % мас. гумової крихти, проте оптимізації потребує вихідний склад суміші.
- найкращі з-поміж усіх добавок результати після прогріття спостерігаються при введенні солей гумінових кислот. Зокрема, найкращий ефект спостерігається при додаванні до окисненого бітуму 5-ти та 3-ох % мас. гумату калію за відповідної концентрації гумінових кислот 80 та 85 % мас. Також, введення зазначеної сполуки дозволяє на високому рівні зберегти вихідні в'яжучі властивості окисненого бітуму. Сповільнюючий ефект спостерігається і при додаванні гумату калію до дистиляційного бітуму, до того ж найбільш ефективним є введення гумату калію в кількості 1 та 3 % мас. за вмісту гумінових кислот 85 % мас. Водночас, порівняння отриманих показників з вимогами стандарту дозволяє зробити висновок, що найбільш оптимальним є введення 3 % мас. гумату калію до окисненого бітуму та 1 % мас. для залишкового бітуму за відповідного вмісту гумінових кислот 85 % мас. Таке модифікування дозволить продовжити термін експлуатації дорожнього покриття в 1,5-2,5 рази.

Матеріали, описані в даному розділі опубліковані у міжнародному періодичному виданні [173], а також апробовані на наукових конференціях [174-178].

РОЗДІЛ 5

ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ НАФТОВИХ БІТУМІВ, СТІЙКИХ ДО ТЕХНОЛОГІЧНОГО СТАРІННЯ

Виходячи з результатів досліджень, описаних в розділі 4, здійснено розрахунок матеріальних балансів процесу одержання бітумів, стійких до технологічного старіння; розроблено принципову технологічну схему та запропоновано технологічну карту процесу з урахуванням найбільш оптимальних умов, які б дозволили отримувати бітум із заданими характеристиками та найбільш вигідним економічним ефектом від його реалізації.

5.1. Розрахунок матеріального балансу установки.

Виходячи з результатів аналізу ринку споживання бітуму в Україні встановлено, що за 2021 р. українськими НПЗ було випущено близько 300 000 т відповідного продукту. Очевидно, що вказана кількість є недостатньою для забезпечення потреб дорожньо-будівної галузі нашої держави, відтак основну частину бітуму, що використовувався, було імпортовано з інших держав у кількості 1 500 000 т бітуму [164].

Враховуючи, що пошук ефективного модифікатора для сповільнення процесів технологічного старіння здійснювався задля покращення якості власне українського бітуму, основні розрахунки проводились, виходячи із продуктивності бітумних установок українських заводів.

Як це було встановлено в попередніх розділах, модифікатором, що виявляє найкращу стійкість до сповільнення процесів старіння є гумат калію. До того ж, оптимальна кількість модифікатору становить: 3 % мас. для окисненого бітуму та 1 % мас. – для залишкового. При перерахунку на відповідну кількість окисненого (50 тис. т/рік) та залишкового (50 тис. т/рік) бітуму, вміст добавок складає 1500 т/рік та 500 т/рік відповідно.

Матеріальні баланси установок наведено в табл. 5.1. та 5.2.

Таблиця 5.1.

Матеріальний баланс установки одержання окисненого бітуму,
стійкого до технологічного старіння

Найменування статті	Кількість		
	% мас. на сировину	тис. т/рік	т/цикл
Надійшло			
Бітум БНД 60/90	100,00	50,00	38,46
Гумат калію	3,00	1,50	1,15
Всього	103,00	51,50	39,61
Отримано			
Модифікований бітум	103,00	51,50	39,61
Всього	103,00	51,50	39,61

Таблиця 5.2.

Матеріальний баланс установки одержання залишкового бітуму,
стійкого до технологічного старіння

Найменування статті	Кількість		
	% мас. на сировину	тис. т/рік	т/цикл
Надійшло			
Бітум БД 130/200	100,00	50,00	38,46
Гумат калію	1,0	0,50	0,38
Всього	101,00	50,50	38,84
Отримано			
Модифікований бітум	101,00	50,50	38,84
Всього	101,00	50,50	38,84

Модифікування бітуму у вказаних кількостях дозволить отримувати в'язуче, яке відповідатиме вимогам нормативів та дозволить продовжити термін експлуатації дорожнього покриття від 1,4 до 2,5 разів.

5.2. Обґрунтування вибору та опис принципової технологічної схеми.

Враховуючи, що процес одержання бітумів, стійких до технологічного старіння передбачає введення до бітуму модифікатора, який схильний до спінювання, основним апаратом у запропонованій схемі є реактор періодичної дії об'ємного типу. Перевагою даного типу апарату є можливість проведення повного циклу та легкий перехід на інший режим роботи для вказаної марки продукту.

Задля рівномірного перемішування, реактор оснащено листовим перемішувальним пристроєм. Даний тип мішалок є простий за конструкцією та здатний забезпечувати рівномірне перемішування при роботі із в'язким середовищем. Задля зменшення опору середовища та кращого перемішування в листах мішалки зроблені додаткові отвори [165].

Окрім основного апарату на установці передбачені також ємності, оснащені підігрівом, для зберігання бітуму, що надходить, а також ємності з підігрівом задля зберігання готової продукції. Додатково на установці розташовано вертикальну ємність з нижнім конічним днищем для плавного виведення твердого модифікатора.

З метою здійснення контролю за витратою компонентів, технологічна лінія, якою подається бітум обладнана витратоміром, а та, якою подається модифікатор – дозатором. Задля охолодження модифікованого бітуму, що виходить із реактора на установці передбачено апарат повітряного охолодження.

Обігрів оболонки реактора та ємностей для зберігання бітуму проводитиметься за рахунок циркуляції рідкого теплоносія, який нагріватиметься за допомогою трубчастої печі та подаватиметься в систему за допомогою циркуляційного насоса.

Розроблена технологічна схема установки із врахуванням вказаних положень наведена на рис. 5.1.

Немодифікований бітум з ємності Є-1 насосом Н-1 подається у реактор Р-1. На шляху до реактора встановлено витратомір ВМ-1 задля контролю витрати в'язучого. У реакторі здійснюється нагрів окисненого або ж залишкового бітуму завдяки подачі в нагрівну оболонку гарячого теплоносія та подальше перемішування компонентів суміші. При досягненні необхідної температури з ємності Є-2 внаслідок різниці рівнів, самоплином подається твердий модифікатор, витрата якого регулюється за допомогою дозатора Д-1.

По завершенню процесу перемішування, отриманий модифікований бітум насосом Н-2 направляється в ємність Є-3 після додаткового охолодження в холодильнику АПО-1. За необхідності готовий продукт можна подавати в ємність Є-3 без попереднього охолодження, для чого передбачена додаткова байпасна лінія. Циркуючий теплоносій, що виконує функцію підігріву реактора Р-1, а також сировинної ємності Є-1 та ємності для зберігання готової продукції Є-3 після того, як віддає своє тепло, насосом Н-3 подається в трубчасту піч П-1, де нагрівається до необхідної температури та повертається до вказаних апаратів для наступного обігріву їх оболонок.

5.3. Технологічні аспекти процесу одержання нафтових бітумів, стійких до технологічного старіння.

На основі наведеної технологічної схеми та із врахуванням особливостей модифікування бітумів гуматом калію було складено технологічну карту процесу, наведену в табл. 5.3.

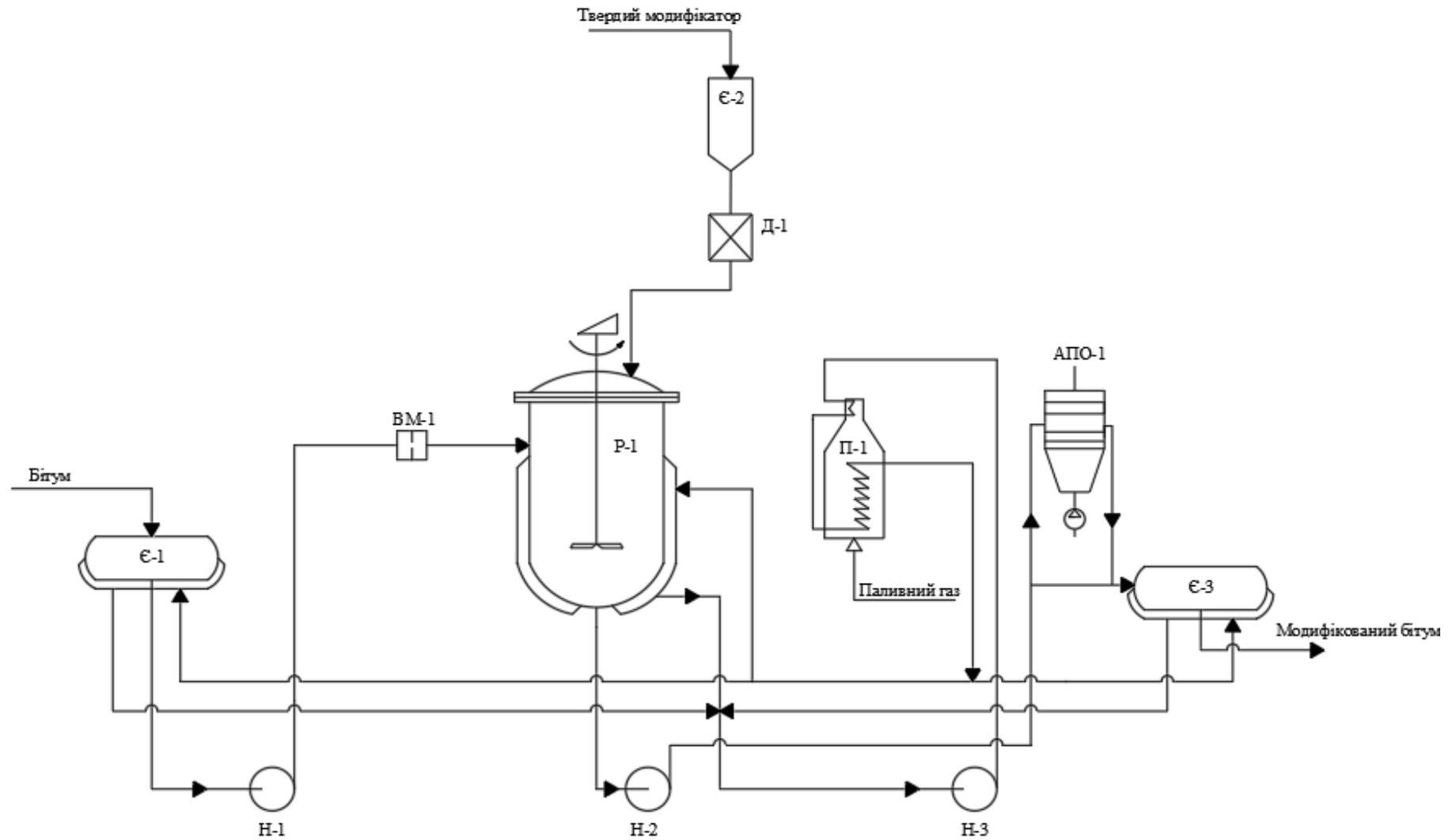


Рис. 5.1. Принципова технологічна схема установки одержання нафтових бітумів, стійких до технологічного старіння

Таблиця 5.3.

Технологічна карта процесу одержання
нафтових бітумів, стійких до технологічного старіння

Параметр процесу	Одиниці вимірювання	Номінальне значення
Температура в реакторі Р-1	°С	130
Температура бітуму в Є-1	°С	90
Температура бітуму в Є-3	°С	100
Тиск в реакторі Р-1	МПа	0,1
Тривалість 1-го циклу	год	3,0
Кількість циклів в добу	–	5

Виходячи із заданої продуктивності основного апарату, а також із врахуванням того, що установка працюватиме у 2 зміни по 8 год за відповідної тривалості циклу, можна здійснити підбір необхідного об'єму реактору, який становитиме 40 м³.

Інші характеристики відповідного апарату становлять: D – 3,2 м., Н – 5,7 м. Виконання реактора суцільнозварне з еліптичним днищем та кришкою, в сорочці та із нижнім спуском.

5.4. Оцінка економічної доцільності процесу модифікування бітумів гуматом калію.

Розрахунок балансу робочого часу на рік.

Календарний фонд робочого часу ($T_{\text{кал.}}$) – 365 днів; вихідні дні – 81.

Номінальний фонд робочого часу: $365 - 81 = 284$ дні.

Невиходи, в т.числі:	Кількість днів
- чергова тарифна відпустка	14
- додаткова тарифна відпустка	5
- лікарняні	5

Ефективний фонд робочого часу ($T_{\text{еф.}}$) – 260 днів.

Розрахунок чисельності технологічної бригади. Загальна явочна чисельність робочих на добу Аяв. визначають за формулою 5.1:

$$A_{\text{яв.}} = A \cdot K_{\text{зм.}}, \quad (5.1)$$

де A – число робочих на зміну, $K_{\text{зм.}}$ – число змін.

$$A_{\text{яв.}} = 2 \cdot 2 = 4$$

Коефіцієнт списковості: $K_c = \frac{T_{\text{кал.}}}{T_{\text{еф.}}} = \frac{365}{260} = 1,4$.

Розміщення штату наведено у табл.5.4.

Таблиця 5.4

Розміщення штату

Посада	Розряд	Кількість на зміну	Кількість змін	Явочна чисельність	Коеф. перерахунку на облікову чисельність	Середньо-спискова кількість
Старший оператор	VI	1	2	2	1,4	3
Оператор	V	1	2	2		3
Разом	–	2	–	4	–	6

Розрахунок річного фонду заробітної плати виробничого персоналу технологічної установки.

Вартість годинної тарифної ставки становить: $\frac{6500}{20 \cdot 8} = 40,6$ грн.

Коефіцієнт перерахунку – 1,18.

I	40,6
II	$40,6 \cdot 1,18 = 47,91$
III	$47,91 \cdot 1,18 = 56,53$
IV	$56,53 \cdot 1,18 = 66,71$
V	$66,71 \cdot 1,18 = 78,71$
VI	$78,71 \cdot 1,18 = 92,88$

Оплата за тарифом:

$$L_{\text{тар.}} = 92,88 \cdot 260 \cdot 8 = 193\,190 \text{ грн.}$$

Доплата за роботу в нічний час складає 40 % від годинної тарифної ставки:

$$L_{\text{нічні}} = 193190 \cdot 0,4 = 77\,276 \text{ грн.}$$

Заробітна плата за відпрацьований час:

$$L = L_{\text{тар}} + L_{\text{нічні}} = 193\,190 + 77\,276 = 270\,466 \text{ грн.}$$

Середня заробітна плата: $\frac{270\,466}{260} = 1\,040$ грн.

Зарплата за невиходи: $1040 \cdot 24 = 24\,960$ грн.

Повний фонд заробітної плати: $270\,466 + 24\,960 = 295\,426$ грн.

Річний фонд заробітної плати робітників технічної установки:

$$\text{ЗП} = \text{ПФЗП} \cdot \text{К}$$

$$\text{К} = \frac{78,71 \cdot 3 + 92,88 \cdot 3}{92,88} = 5,5$$

$$\text{ЗП} = 295\,426 \cdot 5,5 = 1\,620\,378 \text{ грн.}$$

Середньорічна зарплата одного робітника технологічної бригади:

$$\text{ЗП}_p = \frac{\text{ЗП}}{6}$$

$$\text{ЗП}_p = \frac{1\,620\,378}{6} = 270\,063 \text{ грн.}$$

Середньомісячна заробітна плата одного робітника:

$$\text{ЗП}_{\text{ср.міс}} = \frac{\text{ЗП}_p}{12}$$

$$\text{ЗП}_{\text{ср.міс}} = \frac{270\,063}{12} = 22\,505 \text{ грн.}$$

Зарплата інженерно-технічних працівників

Посада	Чисельність	Оклад
Начальник зміни	2	25 000
Технолог	1	22 000

Доплата начальникам зміни за роботу в нічний час:

$$25\,000 \cdot 0,4 = 10\,000 \text{ грн.}$$

За рік: $12 \cdot (22000 + 2 \cdot (25000 + 10000)) = 1\,104\,000$ грн.

Річний фонд заробітної плати усіх працівників:

$$1\,620\,378 + 1\,104\,000 = 2\,724\,378 \text{ грн.}$$

Розрахунок вартості будівель і споруд наведено в табл.5.5.

Таблиця 5.5

Розрахунок вартості будівель і споруд

Назва	Площа, м ²	Вартість, грн/м ²	Загальна вартість, грн	Норма амортизації, %	Амортизаційні відрахування, грн
Виробничий цех	1 300	2 400	3 120 000	6	187 200
Адмін.- побутові будівлі	500	2 400	1 200 000	6	72 000
Разом	–	–	4 320 000	–	259 200

Розрахунок амортизаційних відрахувань наведений в табл.5.6

Таблиця 5.6

Розрахунок амортизаційних відрахувань

Основні фонди	Вартість, грн	Річні норми амортизації, %	Амортизаційні відрахування, грн
Технологічне обладнання	23 340 000	12	2 800 800
Електродвигуни	2 334 000	17	389 210
КВПіА	8 001 000	17	585 990
Разом	29 121 000	–	3 776 000

Кошторис на обслуговування обладнання наведений в табл.5.7.

Таблиця 5.7

Кошторис на обслуговування обладнання

Статті	Сума, грн
1) амортизація на обладнання	3 776 000
2) затрати на обслуговування обладнання (10% від вартості обладн.)	2 912 100
3) Інші витрати (17% від суми попередніх 2-ох статей)	1 136 900
Разом	7 825 000

Кошторис виробничих витрат наведений в табл.5.8.

Таблиця 5.8

Кошторис виробничих витрат

Статті	Сума, грн
Амортизація будівель та споруд	259 200
Витрати на експлуатацію, обслуговування будівель та споруд, 10% від вартості будівель і споруд	432 000
Охорона праці, 10%	272 437
Інші витрати	251 363
Разом	1 215 000

Розрахунок собівартості готового продукту – модифікованого бітуму здійснено із врахуванням орієнтовних ринкових цін на енергоносії та із врахуванням максимальної кількості використаного модифікатора. Відповідна калькуляція наведена в табл. 5.9.

Формування ціни на одиницю продукції:

$$P = 19\,020,50 \cdot 1,3 = 24\,726,65 \text{ грн за 1 т.}$$

Валовий дохід:

$$D_v = P \cdot Q = 24\,726,65 \cdot 50\,000 = 1\,236\,332\,450 \text{ грн.}$$

Очікуваний прибуток:

$$P_v = D_v - TC = 1\,236\,332\,450 - 951\,024\,962 = 285\,307\,489 \text{ грн,}$$

де TC – загальна вартість витрат на весь випуск продукції, грн.

Термін окупності:

$$T_{ок.} = TC / P_v = 951\,024\,962 / 285\,307\,489 = 3,3 \text{ р.}$$

Виходячи з отриманої ціни за одиницю продукції, можна зробити висновок, що вартість бітуму, стійкого до технологічного старіння є дещо вищою від вартості бітуму, модифікованого полімерами (21 500 ÷ 22 600 грн/т).

Попри це, виробництво бітуму, модифікованого гуматом калію дозволить не лише підвищити термін експлуатації дорожнього покриття до 2,5 разів, але й отримати прибуток вже за досить короткий період від початку його виробництва.

Таблиця 5.9.

Калькуляція собівартості модифікованого окисненого бітуму

Статті витрат	Од. виміру	На 1 тону продукції			На весь випуск	
		Норма витрати	Ціна, грн	Сума, грн	Норма витрати	Сума, грн
1. Сировина (бітум)	т	1	14 500	14 500,00	50 000	725 000 000
2. Модифікатор (гумат калію)	т	0,03	25 000	750,00	1 500	37 500 000
3. Енергоносії: - газ (паливо)	м ³	3,10	42,00	129,20	153 840	6 461 297
- електроенергія	кВт/год	18,00	2,80	50,50	900 000	2 520 000
4. Заробітна плата основних робітників	грн	–	–	54,50	–	2 724 378
5. Соц. відрахування, (ЄСВ 22%)	грн	–	–	12,00	–	599 363
6. Витрати на обладнання і амортизацію	грн	–	–	156,50	–	7 825 000
7. Виробничі витрати	грн	–	–	24,30	–	1 215 000
Виробнича собівартість	грн	–	–	15 676,90	–	783 845 038
8. Адміністративно- господарські витрати	грн	–	–	1 567,69	–	78 384 504
9. Невиробничі витрати	грн	–	–	1306,40	–	65 320 420
10. Затрати на збут	грн	–	–	469,50	–	23 475 000
Повна собівартість	грн	–	–	19 020,50	–	951 024 962

5.5. Висновки до розділу 5.

На основі проведених в даному розділі розрахунків встановлено наступне:

- виходячи з загальної кількості бітуму, який виробляється на українських НПЗ здійснено підбір оптимальної продуктивності установки, який становить 50 тис. т / рік;
- основним апаратом в наведеній технологічній схемі є реактор періодичної дії об'ємного типу, оснащений листовим перемішувальним пристроєм;
- визначені основні технологічні аспекти процесу одержання нафтових бітумів, стійких до технологічного старіння, зокрема тривалість та кількість циклів в добу, технологічні температури та характеристики основного апарату;
- проведено розрахунок собівартості готового продукту та основних економічних показників, визначено термін окупності, який складає 3,3 роки.

Матеріали даного розділу опубліковано у фаховому виданні України [179], а також апробовано на наукових конференціях [180, 181].

Результати проведених досліджень впроваджено в навчальний процес на кафедрі хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка» для студентів спеціальності 161 – хімічні технології та інженерія (спеціалізація «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів») в теоретичних заняттях з дисципліни «Технологія додатків, реагентів і допоміжних продуктів», що підтверджується актом впровадження (додаток А), а їх ефективність підтверджено актом випробування бітумної композиції, модифікованої гуматом калію (додаток Б).

ВИСНОВКИ

1. Вирішено важливе науково-практичне завдання, яке полягало в одержанні високоякісних дорожніх нафтових бітумів, стійких до технологічного старіння.
2. Підтверджено той факт, що залишкові бітуми є більш стійкими до процесів старіння у порівнянні з окисненими. Даний висновок було зроблено виходячи зі змін показників обох бітумів при прогрітті, а також при порівнянні процесів, що спостерігались при використанні різних методик прогріття.
3. Встановлено, що принциповою відмінністю процесу окиснення гудрону для одержання бітуму та процесу технологічного старіння бітумів є зміна групового складу бітуму. Так, під час старіння бітумів спостерігається зменшення вмісту смол та збільшення вмісту асфальтенів, а вміст оливних компонентів змінюється незначно. Тоді як при окисненні гудронів під час одержання бітумів груповий склад змінюється по-іншому – вміст оливних компонентів зменшується, вміст асфальтенів збільшується, а вміст смол змінюється незначно. Це і є основною відмінністю процесу окиснення гудрону та процесу технологічного старіння бітумів.
4. Наведено порівняльний аналіз методів лабораторного визначення опірності в'язучих до твердіння, що проводилось у стаціонарному шарі та в динамічному режимі. Встановлено, що найбільш наближеним до умов виготовлення асфальтобетонних сумішей є метод прогріття в колбах, що прокручуються, тобто метод RTFOT. Відповідно, вказаний метод використовувався для подальшого порівняння стійкості до старіння модифікованих зразків.
5. Виявлено, що при прогрітті окисненого бітуму в стаціонарному шарі на в'язучому відбувається утворення плівки, яка перешкоджає доступу повітря та прогріванню всього об'єму бітуму. Водночас активні перетворення, що відбуваються з дистиляційним бітумом можуть бути

спричинені стрімким випаровуванням летких компонентів із поверхні шару в'язучого при досягненні температури початку дослідів, оскільки їх є більше в даному зразку та подальшим утворенням плівки на його поверхні, на що вказує менша зміна маси зразка для даного методу прогріття. Встановлено, що характер утворення захисної окиснювальної плівки залежить від стійкості бітуму до старіння.

6. Вивчено вплив модифікаторів різних класів на процеси технологічного старіння нафтових бітумів, в результаті чого можна стверджувати, що такі модифікатори, як важка смола піролізу, гумова крихта, нафтополімерна смола з гідроксильними функційними групами та солі гумінових кислот різної відсоткової концентрації виявляють позитивний ефект на сповільнення вказаних процесів. Зокрема ефективними при сповільненні процесів технологічного старіння виявились концентрації 5 % мас. важкої смоли піролізу та 8 % мас. гумової крихти для окисненого бітуму, а також 5 % мас. нафтополімерних смол з гідроксильними функційними групами – для залишкового. Водночас додавання вказаних сполук потребує покращення вихідного складу модифікованої суміші.
7. Встановлено, що для збільшення опірності нафтових бітумів до технологічного старіння найкраще підходить модифікатор – гумат калію, отриманий з леонардиту з відповідним вмістом гумінових кислот 85 % мас. Оптимальна кількість вказаного модифікатора для окисненого бітуму складає – 3 % мас., тоді як для залишкового – 1 % мас.
8. Визначено, що модифікування бітуму зазначеною добавкою найкраще проводити за температури, яка становить 130 °С. Дана температура дозволяє повністю розчинити добавку у в'язучому без наступної деградації властивостей бітуму внаслідок дії високих температур. Встановлено, що в результаті добавляння до бітуму гумату калію, термін експлуатації дорожнього полотна зростає від 1,5 до 2,5 разів.
9. Розроблено принципову технологічну схему установки модифікування бітуму гуматом калію, а також технологічну карту процесу, розраховано

матеріальний баланс та собівартість готової продукції для різних типів сировини. Визначено термін окупності установки, який складає 3,3 роки від моменту запуску.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://enkorr.com.ua/a/news/Mirovomu_sprosu_na_neft_ugrozhayut_elektrokar_i_i_zelenie_toplivnie_tehnologii_%E2%80%94%94_MEA/234610
2. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%B2%D1%82%D0%BE%D0%BC%D0%BE%D0%B1%D1%96%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D0%B0_%D0%B4%D0%BE%D1%80%D0%BE%D0%B3%D0%B0#%D0%9A%D0%BE%D0%BD%D1%86%D0%B5%D0%BF%D1%86%D1%96%D1%8F_%D1%80%D0%BE%D0%B7%D0%B2%D0%B8%D1%82%D0%BA%D1%83_%D0%B0%D0%B2%D1%82%D0%BE%D0%B4%D0%BE%D1%80%D1%96%D0%B3
3. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://bigbud.kmu.gov.ua/>
4. Беляев К.Б. Пути повышения эксплуатационных свойств асфальтобетона / Беляев К.Б // Сборник научных трудов II Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – СибАДИ. – 2017. – С.466.
5. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://reins.com.ua/typy-asfaltobetonu-perevagy-i-korysna-informatsiya.html>
6. Пермяков В.Б. Анализ негативных факторов и накопление дефектов в асфальтобетонных слоях дорожных одежд в течении жизненного цикла / Пермяков В.Б. // Известия КазГАСУ, Строительные материалы и изделия. – 2010. – № 2 (14). – С.261-265.
7. Гун Р.Б. Нефтяные битумы / Гун Р. Б. // М.: Химия. – 1973. – С.432.
8. Ерофеев В.Т. Дорожные битумоминеральные материалы на основе модифицированных битумов (технология, свойства, долговечность) / Ерофеев В.Т., Баженов Ю.М, Калгин Ю.И. и др. // Саранск: Изд-во Мордов. ун-та. – 2009. – С.276.

9. Дошлов О.И. Взаимосвязь плотности, состава и свойств окисленных и модифицированных битумов / Дошлов О.И., Алексеенко В.В., Спешилов Е.Г. // Вестник ИрГТУ – 2014. – №5 (88). – С.144-147.
10. Каргин В.А. Некоторые проблемы науки о полимерах. Высокомолекулярные соединения / Каргин В.А. // М., «Наука». Т. XIII (серия А). – 1971. – №2. – С.231.
11. Колбановская А.С. Дорожные битумы / Колбановская А.С., Михайлов В.В. // Москва. – 1973. – С.263.
12. Шестоперов С.В. Дорожно-строительные материалы / Шестоперов С.В // М.: Высшая школа. – 1969. – С.671.
13. Волков М.И. Дорожно-строительные материалы / Волков М.И., Борщ И.М., Грушко И.М., Королев И.В. // М.: Транспорт. – 1975. – С.528.
14. Печеный Б.Г. Долговечность битумных и битумоминеральных покрытий / Печеный Б.Г // М.: Стройиздат. – 1981. – С.123.
15. Руденская И.М. Органические вяжущие для дорожного строительства / Руденская И.М., Руденский А.В. // М.: Транспорт. – 1984. – С.229.
16. Рыбьев И.А. Строительное материаловедение: Учеб. пособие для строит. спец. вузов / Рыбьев И.А. // М.: Высш. шк. – 2003. – С.701.
17. Нгок Н.Ф. Причины разрушения асфальтобетонных покрытий и методы повышения их деформативной устойчивости в условиях Вьетнама / Нгок Н.Ф. // Научный вестник Воронежского ГАСУ – 2015. – № 2 (38). – С.75-83.
18. Cong P. Effects of aging on the properties of modified asphalt binder with flame retardants / Cong P. Chen S, Yu J, Wu S. // Construction and Building Materials – 2010. – Vol.24, Is.12. – P.2554-2558.
19. Vargas X.A. Asphalt rheology evolution through thermo-oxidation (aging) in a rheo-reactor / Vargas X.A., Afanasjeva N., Álvarez M., Marchal P.H., Choplin L. // Fuel – 2008. – Vol.87, Is. 13-14. – P.3018-3023.
20. Chávez-Valencia L.E. Estado del Arte y Perspectiva del Envejecimiento de los Pavimentos Asfálticos / Chávez-Valencia L.E., Hernández-Barriga C. // Acta Universitaria – 2009. - № 19 (1). P.30-39.

21. Wu S. Laboratory study on ultraviolet radiation aging of bitumen / Wu S., Pang L., Liu G., Zhu J. // Mater. Civ. Eng. – 2010. – Vol.22. – P.767-772.
22. Tauste R. Understanding the bitumen ageing phenomenon: A review / Tauste R., Moreno-Navarro F., Sol-Sánchez M., Rubio-Gámez M.C. // Construction and Building Materials – 2018. – Vol.192. – P.593-609.
23. Гезенцевей Л.Б. Дорожный асфальтобетон / Гезенцевей Л.Б. – М, 1960. – 398с.,
24. Dickinson E.I. The quarry managers / Dickinson E.I., Nicolas I.H. and Boas Traule // Journ. – 1959. – №5. – P.71.
25. Рыбачук Н.А. Старение битумного вяжущего. / Рыбачук Н.А. // Вестник ИрГТУ – 2015. - №2 (97) – С.120-125.
26. Мазиев В.А. Процессы старения асфальтобетона, его долговечность. Усталостные свойства асфальтобетона. Обеспечение соответствия структуры и свойств асфальтобетона реальным условиям эксплуатации / Мазиев В.А. // М.: МАДИ-ГТУ – 2008.
27. Zaidullin I.M. Variation of the composition of asphaltenes in the course of bitumen aging in the presence of antioxidants / Zaidullin I.M., Petrova L.M., Yakubov M.R., Borisov D.N. // Russ. J. Appl. Chem. – 2013. – Vol.86 (7). – P.1070-1075.
28. Bell C.A. Summary Report on Aging on Asphalt-Aggregate Systems / Bell C.A // Oregon State University, Corvallis – 1989.
29. Lu X. Aging of bituminous binders – laboratory tests and field data / Lu X., Talon Y., Redelius P. // Proceedings of the 4th Euroasphalt and Eurobitumen Congress, European Asphalt Pavement Assotiation – 2008. – P.1-12.
30. Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти. / Сергиенко С.Р. // М., «Химия» – 1964. – С.541.
31. Гельфанд С.И. Новости дорожной техники. / Гельфанд С.И. // М., Гушосдор. – 1940. – №23. – С.96.
32. Розен О.Б. Погодоустойчивость нефтяных битумов и битумных кровельных материалов. / Розен О.Б. // М., Стройиздат. – 1941. – С.92.

33. Petersen J.C. A thin film accelerated aging test for evaluating asphalt oxidative aging / Petersen J.C. // *Transp. Res. Board*, Washington, DC – 1989. – Vol.58. – P.220-237.
34. Zupanick M. Characterizing asphalt volatility / Zupanick M., Baselice V. // *Transp. Res. Rec.: J. Transp. Res. Board* 1586 – 1997. – P.1-9.
35. Miró R. Effect of ageing and temperature on the fatigue behaviour of bitumens / Miró R., Martínez A.H., Moreno-Navarro F., Rubio-Gámez M.C. // *Mater. Des.* – 2015. – Vol.86. – P.129-137.
36. Hunter R.N. *The Shell Bitumen Handbook*, Sixth edition / Hunter R.N., Self A., Read J. // *Shell Bitumen UK* – 2015.
37. Petersen J.C. A Review of the Fundamentals of Asphalt Oxidation: Chemical, Physicochemical, Physical Property, and Durability Relationships explores the current physicochemical understanding of the chemistry, kinetics, and mechanisms of asphalt oxidation and its influence on asphalt durability / Petersen J.C. // *TRB Transportation Research Circular E-C140* – 2009.
38. Santagata E. Experimental Investigation on the Combined Effects of Physical Hardening and Chemical Ageing on Low Temperature Properties of Bituminous Binders / Santagata E., Baglieri O., Dalmazzo D., Tsantilis L. // *8th RILEM International Symposium on Testing and Characterization of Sustainable and Innovative Bituminous Materials* – 2016.
39. Frolov I.N. The steric hardening and structuring of paraffinic hydrocarbons in bitumen / Frolov I.N., Bashkirceva N.Y., Ziganshin M.A., Okhotnikova E.S., Firsin A.A. // *Pet. Sci. Technol.* – 2016. – Vol. 34 (20). – P.1675-1680.
40. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики. / Семенов Н.Н. // М., Изд-во АН СССР. – 1958. – С.25.
41. Mertens P. ASTM. Comm. D – 8 Chicago III Meeting. – 1960.
42. Brancky D., Speern. Amer. Chem. Soc. Pat. / Brancky D., Horan I. // *Div'n.* – 1958 – №4 – P.A-5-A-12.
43. Barth E.I. Bitum / Barth E.I. // *Teere. Asph., Peche.* – 1961. – №6. – P.231.

44. Ступишин Л. Ю. Методика определения оптимальных параметров армирования железобетонных оболочек / Ступишин Л.Ю., Никитин К.Е. // – Мн.: Журнал «Промышленное и гражданское строительство». – 2014. – №11 – С.41-44.
45. Суховило Н.П. Особенности структуры и свойств дорожных битумов, полученных по различным технологиям. / Суховило Н.П., Ткачев С.М. // Вестник Полоцкого Государственного Университета. Серия В. – 2016. – № 3. – С. 153-159.
46. Компания «Энергоэффективные битумные технологии». Информационный портал, Москва. 2019 [Электронный ресурс]:. URL: <http://bitumtech.ru>. (дата обращения: 25.01.19).
47. Гришина Л.Н. Дорожный битум и проблема его старения / Гришина Л.Н., Греков А.Д., Бугров Д.С. // ЮРГПУ(НПИ) – 2019. – С.19-25.
48. Марышев Б.С. Асфальтобетонные заводы и технологическое оборудование для их оснащения. / Марышев Б.С., Соловьев Б.Н. // «Дорожная техника». – 2004. – С.96.
49. Иванченко С.Н. Обеспечение качества асфальтобетона с учетом свойств составляющих и технологии уплотнения: Учеб. пособ. / Иванченко С.Н., Ярмолинская Н.И., Парфенов А.А. // Хабаровск: Изд-во ТОГУ. – 2006. – С.237.
50. Высоцкая М.А. Устойчивость модифицированных вяжущих на основе окисленных и остаточных битумов к термодеструкции / Высоцкая М.А., Шеховцова С.Ю., Обухов А.Г., Есипова Ю.Ю. // Вестник СибАДИ. – 2017. – Выпуск 6 (58). – С.140-147.
51. Пактер М.К. Закономірності технологічного старіння нафтових дорожніх бітумів та асфальтобетонних сумішей. / Пактер М.К., Братчун В.І., Стукалов О.А., Беспалов В.Л., Доля А.Г. // Сучасне промислове та цивільне будівництво, т. 10. – 2014. - №4. – С.225-235.

52. Скрипкин А.Д. Оценка старения битума в тонких пленках с применением анализатора тонкой хроматографии «IATROSCAN МК-5» / Скрипкин А.Д., Старков Г.Б., Колесник Д.А. // Вестник ХНАДУ. – 2008. – №40.
53. Мишутин А.В. Факторы, влияющие на устойчивость асфальтобетонного покрытия к образованию колеи. / Мишутин А.В., Заволока М.В., Твердохлеб А.Л. // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – 2017. – №68. – С.76-85.
54. Шестаков Н.И. Модификация асфальтобетона с углеродными нанодобавками: дисс. канд. техн. наук. / Шестаков Н.И. // Улан-Удэ. – 2015. – С.132.
55. Росавтодор продвигает науку. [Электронный ресурс] // transportrussia.ru– Режим доступа: <http://transportrussia.ru/avtomobilnyy-transport/rosavtodor-prodvigaet-nauku.html>
56. Мировой рынок модификаторов битумов. [Электронный ресурс] Режим доступа: http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=5694&cat_id=&pageid=1
57. Li Y. Improving the aging resistance of styrene-butadiene-styrene tri-block copolymer and application in polymermodified asphalt / Li Y., Li L., Zhang Y., Zhao S., Xie L., Yao S. // J. Appl. Polym. Sci. – 2010. – Vol. 116 (2). – P.754-761.
58. Zhu J. Polymer modification of bitumen: advances and challenges / Zhu J., Birgisson B., Kringos N. // Eur. Polym. J. – 2014. – Vol. 54. – P.18-38.
59. Dessouky S. Influence of antioxidant-enhanced polymers in bitumen rheology and bituminous concrete mixtures mechanical performance / Dessouky S., Ilias M., Park D., Kim I.T. // Adv. Mater. Sci. Eng. – 2015.
60. Sun L. Aging mechanism and effective recycling ratio of SBS modified asphalt / Sun L., Wang Y., Zhang Y. // Construction and Building Materials – 2014. – Vol.70. – P.26-35.
61. Dehouche N. Influence of thermo-oxidative aging on chemical composition and physical properties of polymer modified bitumens / Dehouche N., Kaci M., Mokhtar K.A. // Construction and Building Materials – 2012. – Vol.26 (1). – P.350-356.

62. DuPont – світовий лідер інноваційних технологій. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://dorbud.com.ua/>
63. Модифікатори для бітумів Palteh. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.palteh.com/uk/additives/bitumen/>
64. Mohamed A.A. Rheological properties of crumb rubber-modified bitumen containing antioxidant / Mohamed A.A, Hamzah M.O., Ismail H. and Husaini Omar // The Arabian Journal for Science and Engineering. – 2009. – Vol.34, Numb.1.
65. Кіщинський С.В. Фізико-механічні властивості бітумів, модифікованих комплексним модифікатором Полідом. / Кіщинський С.В. // Вестник ХНАДУ. – 2008. – Вып. 40.
66. Cavalcante L.M. Characterization and thermal behavior of polymer-modified asphalt / Cavalcante L.M, Soares S., Soares J. // Materials Research 7.4 – 2004. – P.529-534.
67. Hadi Nahi M. The Utilization of Rice Husks powder as an Antioxidant in Asphalt Binder / Hadi Nahi M., Kamaruddin I., Napiah M. // Applied Mechanics and Materials/ - 2014. – Vol. 567. – P.539-544.
68. Merfy M. Bitumens modified with recycled polymers. / Merfy M., O'Mahony M. // Materials and Structures. – 2000. – №33.
69. Superplast – accreditation of new materials and techniques. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: [https://www.academia.edu/11162770/SUPERPLAST - ACCREDITATION OF NEW MATERIALS AND TECHNIQUES - REV3 final](https://www.academia.edu/11162770/SUPERPLAST_-_ACCREDITATION_OF_NEW_MATERIALS_AND_TECHNIQUES_-_REV3_final)
70. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://chemical-centre.com/magazin/product/titan-honewell> .
71. Кіщинський С.В. Підвищення ефективності модифікації бітумів композиційною добавкою полідом на основі вторинного поліетилену. / Кіщинський С.В. // Автомобільні дороги. Науково-виробничий журнал. – 2013. - №3(233). – С.27-35.

72. Кіщинський С.В. Проблеми якості бітумів та напрямки поліпшення їх властивостей. / Кіщинський С.В. // журн. «Дорожня галузь України» – 2010. – №2. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www.asfalt.kiev.ua/stt_jakist_bitumu.html
73. Cong P. Physical and rheological properties of asphalt binders containing various antiaging agents / Cong P., Wang J., Li K., Chen S. // Fuel – 2012. – Vol.97. – P.678-684.
74. Apeageyi A.K. Laboratory evaluation of antioxidants for asphalt binders / Apeageyi A.K. // Construction and Building Materials – 2011. – Vol.25(1). – P.47-53.
75. Isacsson U. Relationships between bitumen chemistry and low temperature behaviour of asphalt / Isacsson U., Zeng H. // Construction and Building Materials – 1997. – Vol.11(2). – P.83-91.
76. Ghavibazoo A. Evaluation of oxidization of crumb rubber-modified asphalt during short-term aging / Ghavibazoo A., Abdelrahman M., Ragab M. // Transp. Res. Rec.: J. Transp. Res. Board 2505. – 2015. – P.84–91.
77. Cortés C. Envejecimiento foto-oxidativo de betunes asfálticos / Cortés C., Pérez-Lepe A., Feroso J., Costa A., Guisado F., Esquena J., Potti J.J. // Comunicación 21, V Jornada Nacional ASEFMA. – 2010. – P.227-238.
78. Ouyang C. Improving the aging resistance of styrene-butadiene-styrene tri-block copolymer modified asphalt by addition of antioxidants / Ouyang C., Wang S., Zhang Y. // J. Appl. Polym. Sci. – 2006. – Vol. 91 (4). – P.795-804.
79. Banerjee A. The effect of long-term aging on the rheology of warm mix asphalt binders / Banerjee A., Smit A., Prozzi J.A. // Fuel – 2012. – Vol.97. – P.603-611.
80. Dessouky S. Anti-oxidants' effect on bitumen rheology and mixes' mechanical performance / Dessouky S. , Contreras D., Sánchez J., Park D. // Innovative Mater. Des. Sustainable Transp. Infrast. – 2015. – P.8-18.
81. Martin K.G. Laboratory evaluation of antioxidants for bitumen / Martin K.G. // Proc. Aust. Road Res. Board – Part 2. – 1968.

82. Orencio-Marrón J. Comparación del envejecimiento de una mezcla bituminosa fabricada con betunes modificados con polímero y con caucho de NFU / Orencio-Marrón J., García-Carretero J., Rubio B., Jiménez R. // VIII Jornada ASEFMA, Madrid (Spain). – 2013.
83. Lesueur D. A simple test method in order to assess the effect of mineral fillers on bitumen ageing / Lesueur D., Teixeira A., Lázaro M.M., Andaluz D., Ruiz A. // Construction and Building Materials – 2016. – Vol.117. – P.182-189.
84. Kassem E. Retarding aging of asphalt binders using antioxidant additives and copolymers / Kassem E., Khan M.S., Katukuri S., Sirin O., Muftah A., Bayomy F. // Int. J. Pavement Eng. – 2017. –P.1-16.
85. Plancher H. Reduction of oxidative hardening of asphalts by treatment with hydrated lime—a mechanistic study / Plancher H., Green E.L., Petersen J.C. // Proc. Assoc. Asphalt Paving Technol. – 1976. – Vol.45. – P.1-24.
86. Cong P. Effects of long-term aging on the properties of asphalt binder containing diatoms / Cong P., Liu N., Tian Y., Zhang Y. // Construction and Building Materials – 2016. – Vol.113. – P.534-540.
87. Yu J. Effect of organo-montmorillonite on aging properties of asphalt / Yu J., Feng P., Zhang H., Wu S. // Construction and Building Materials – 2009. – Vol.23(7). – P.2636-2640.
88. Zhang J. Evaluation of the improved properties of SBR/weathered coal modified bitumen containing carbon black / Zhang J., Wang J.L., Wu Y.Q., Wang Y.P. // Construction and Building Materials – 2009. – Vol.23. – P.2678-2687.
89. Nare K. Thermorheological Evaluation of Antiaging Behavior of Four Antioxidants in 70/100 Bitumen / Nare K., Hlangothi S.P. // J. Mater. Civ. Eng. – 2019. – Vol. 31(5). – P.1-9.
90. Rossi C.O. Effects of Natural Antioxidant Agents on the Bitumen Aging Process: An EPR and Rheological Investigation / Rossi C.O., Caputo P., Ashimova S., Fabozzi A., D’Errico G. and Angelico R. // Appl. Sci. – 2018. – Vol.8 (8). – P.1-13.

91. Zofka A. Investigation of Rheology and Aging Properties of Asphalt Binder Modified with Waste Coffee Grounds / Zofka A., Yut I. // Transportation Research Circular: Alternative Binders for Sustainable Asphalt Pavements – 2012. - Number E-C165. – P.67-72.
92. Su J.F. Investigation the possibility of a new approach of using microcapsules containing waste cooking oil: In situ rejuvenation for aged bitumen / Su J.F., Qiu J., Schlangen E., Wang Y.Y. // Construction and Building Materials – 2015. – Vol.74. – P.83–92.
93. Asli H. Investigation on physical properties of waste cooking oil – Rejuvenated bitumen binder / Asli H., Ahmadinia E., Zargar M., Karim M.R. // Construction and Building Materials – 2012. – Vol.37. – P.398-405.
94. Битумы нефтяные дорожные вязкие улучшенные. Технические требования (с Изменением № 1) // ГОСТ 11954–66. – 1976. – М.: Издательство стандартов. – С.6.
95. Битумы нефтяные. Методы испытаний // ГОСТ 2400–51. – 1951. – М.: Издательство стандартов. – С.6.
96. Битумы нефтяные. Метод определения изменения массы после прогрева // ГОСТ 18180-72. – 2009. – М.: Стандартиформ. – С.6.
97. Lewis R.H. Report on the properties of the residues of 50–60 and 85–100 penetration asphalts from oven tests and exposure. / Lewis R.H., Welborn J.Y. // Proc., Assn. of Asphalt Paving Technologists – 1940. – Vol. 11. – P. 86–157.
98. Васильев А. В. Анализ динамики современных требований к нефтяным дорожным битумам. / Васильев А. В., Пименов А. А. // Материалы: XV Всероссийская конференция «Химия и инженерная экология» с международным участием. – Казань – 2015. – С.81-85.
99. American Society for Testing and Materials / Standard Test Method for Effect of Heat and Air on Asphaltic Materials (Thin Film Oven Test). // ASTM D1754–94. – 1995. – USA.

100. Airey Gordon D. State of the Art Report on Ageing Test Methods for Bituminous Pavement Materials / Airey Gordon D. // International Journal of Pavement Engineering. – 2003. – Vol. 4(3). – P.165-176.
101. Hveem F.N. Proposed new tests and specifications for paving grade asphalts. / Hveem F.N., Zube E., Skog J. // Proc., Assn. of Asphalt Paving Technologists. – 1963. – Vol. 32. – P. 247–327.
102. Standard Test Method for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test). / ASTM D2872–19. // ASTM International. – 2019. – West Conshohocken.
103. Zupanick M. Comparison of the Thin Film Oven Test and the Rolling Thin Film Oven Test (with Discussion and Closure) / Zupanick M. // Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists – 1994. – Vol. 63. – P. 346–372.
104. Копинець І.В. Підвищення довговічності асфальтобетонного покриття шляхом зменшення технологічного старіння бітумів / Копинець І.В. // Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук – Київ – 2021. – С. 188.
105. Кирюхин Г.Н. Плюсы и минусы системы проектирования асфальтобетона «Суперпейв» / Кирюхин Г.Н., Джуманов Р.Б // Материалы: «Ежегодная XXVI научная сессия». Ассоциация Исследователей асфальтобетона – 2014. – С.1-9
106. Коркмазов А.К. SUPERPAVE – стандарт для асфальтобетона. / Коркмазов А.К., Коркмазов Ш.Р., Кипкеев М.А., Бостанов С.И. // LI Студенческая международная заочная научно-практическая конференция «Молодежный научный форум: технические и математические науки». – Москва – 2017 – №11(51) – С.10-15.
107. Хамад Р.А. Технические требования и методы испытания битумных вяжущих по программе SHRP. / Хамад Р.А. // Вестник ХНАДУ – 2017 – вып. 79. – С.66-72.
108. Bahia H.U. Classification of asphalt binders into simple and complex binders. / Bahia H.U., Hislop W.P., Zhai H., Rangel A. // Proc., Assn. of Asphalt Paving Technologists. – 1998. – Vol. 67. – P. 1–41.

109. Petersen J.C. A thin film accelerated ageing test for evaluating asphalt oxidative ageing. / Petersen J.C. // Proc., Assn. of Asphalt Paving Technologists. – 1989. – Vol.58. – P.220-244.
110. Yan C. Evaluation of the temperature effect on Rolling Thin Film Oven aging for polymer modified asphalt / Yan C., Huang W., Tang N. // Construction and Building Materials – 2017. – Vol.137. – P.485-493.
111. Петрова Л. М. Информативность параметров состава и строения битумов для оценки их сопротивления старению / Петрова Л. М., Зайдуллин И.М., Аббакумова Н.А., Хуснутдинов И.Ш., Кашапова Р.Р. // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №10. – С.131-134.
112. Christensen R. J. Oil production by vacuum pyrolysis of Canadian oil shale and fate of the biological markers / Christensen R. J., Lindberg W. D. // Fuel.-1984.-V. 63(8).-P.1312–1316.
113. Yutai Q. Rapid evaluation of antiageing performances of asphalts by inverse gas liquid chromatography / Yutai Q. et al // Petroleum Chemistry Industry (China). – 1995. – V. 24(1). – P.44
114. Petersen, J.C. Asphalt oxidation – an overview including a new model for oxidation proposing that physicochemical factors dominate the oxidation kinetics / Petersen, J.C. // Fuel Sci. Technol. Int's. – 1993. – V. 11(1). – P.57-58
115. Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Технічні умови : ДСТУ 4044:2001. – [Чинний від 2001-04-27]. – К.: Держстандарт України, 2001. – 15 с. – (Національний стандарт України).
116. Бітуми нафтові дорожні в'язкі дистиляційні. Технічні умови: СОУ 45.2-00018112-069:2011. – [Чинний від 2011-07-19]. – К. : Держстандарт України, 2011. – 24 с. – (Національний стандарт України)
117. Бітум та бітумні в'язучі. Визначення глибини проникності голки (пенетрації): ДСТУ EN 1426:2018. – [Чинний від 2018-08-21]. – К.: Держстандарт України, 2018. – (Національний стандарт України).

118. Бітум та бітумні в'язучі. Визначення температури розм'якшеності за методом кільця і кулі: ДСТУ EN 1427:2018. – [Чинний від 2018-08-21]. – К.: Держстандарт України, 2018. – (Національний стандарт України).
119. Бітум та бітумні в'язучі. Метод визначення розтяжності: ДСТУ 8825:2019. – [Чинний від 2018-02-27]. – К.: Держстандарт України, 2019. – (Національний стандарт України).
120. Бітум та бітумні в'язучі. Визначення опору до твердіння під впливом теплоти та повітря. Частина 1. Метод RTFOT: ДСТУ Б EN 12607-1:2015. – [Чинний від 2016-07-01]. – К.: Мінрегіон України, 2016. – (Національний стандарт України).
121. Бітум та бітумні в'язучі. Визначення температури крихкості за методом Фрааса: ДСТУ EN 12593:2018. – [Чинний від 2018-08-21]. – К.: Держстандарт України, 2018. – (Національний стандарт України).
122. Бітум та бітумні в'язучі. Визначення розчинності : ДСТУ EN 12592:2018. – [Чинний від 2018-08-08]. – К.: Держстандарт України, 2018. – (Національний стандарт України).
123. Братичак М.М. Нафтополімерні смоли з функційними групами. Синтез, властивості, застосування / Братичак М.М., Гринишин О.Б., Присяжний Ю.В., Пушак А.П. // Монографія. Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка» – 2016. – С.170.
124. Gunka V. Application of phenol-cresol-formaldehyde resin as an adhesion promoter for bitumen and asphalt concrete / Gunka V., Demchuk Yu., Sidun Iu. et al. // Road Materials and Pavement Design – 2021. – Vol. 22(12). – P. 2906-2918. <https://doi.org/10.1080/14680629.2020.1808518>
125. Demchuk Yu. Comparison of Bitumen Modified by Phenol Formaldehyde Resins Synthesized from Different Raw Materials / Demchuk Yu., Gunka V., Sidun I., Solodkyu S. // Proceedings of EcoComfort. – 2020. – P. 95-102. https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-3-030-57340-9_12

126. Pyshyev S. Polymer Modified Bitumen: Review / Pyshyev S., Gunka V., Grytsenko Yu. and Bratychak Michael // Ch&ChT. – 2016. – Vol.10 (4s). – P. 631-636. <https://doi.org/10.23939/chcht10.04si.631>
127. Gunka V. Production of Bitumen Modified with Low-Molecular Organic Compounds from Petroleum Residues. 3.Tar Modified with Formaldehyde. / Gunka V., Prysiashnyi Yu., Hrynychuk Yu., Sidun Iu. et al. // Ch&ChT. – 2021. – Vol.15 (4). – P. 608-620. <https://doi.org/10.23939/chcht15.04.608>
128. ДСТУ EN 12607-2:2019 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення опору до твердіння під впливом тепла та повітря. Частина 2. Метод TFOT (EN 12607-2:2014, IDT) – [Чинний від 2020-01-01]. – К.: Мінрегіон України, 2019. – (Національний стандарт України).
129. Бітуми нафтові. Номенклатура показників якості: ДСТУ 4279:2004. – [Чинний від 2005-07-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2005. – (Національний стандарт України).
130. Бітум та бітумні в'язучі. Метод визначення еластичності: ДСТУ EN 13398:2018. – [Чинний від 2019-12-01]. – К.: ДП «УкрНДНЦ», 2019. – (Національний стандарт України).
131. Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Метод визначення показника зчеплення з поверхнею скла і кам'яних матеріалів. Зміна № 1: ДСТУ Б В.2.7-81-98. – [Чинний від 2005-08-25]. – К.: Держстандарт України, 2005. – (Національний стандарт України).
132. Marcusson J. Der chemische Aufbau der Naturasphalte / Marcusson J. // Zeitschrift Für Angewandte Chemie. – 1916. – Vol. 29 (73). – P. 346-351.
133. Кіщинський С.В. Моніторинг якості бітумів, що застосовуються в дорожньому будівництві України / Кіщинський С.В., Кириченко Л.Ф., Юнак А.Л., Копинець І.В., Гудима І.В. // Дороги і мости. – 2014. – Вип.14. – С. 76-84.
134. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. // Издательство «Мир». – 1977. – С.588.

135. Казицына Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. // Учеб. пособие для вузов. М.: Изд. «Высшая школа». – 1971. – С. 264.
136. Браун Д. Спектроскопия органических веществ / Браун Д., Флорид А., Сейнзбери М. // Москва, «Мир». – 1992. – С. 300.
137. Золотарьов В.О. Порівняльне дослідження властивостей окиснених і залишкових бітумів / Золотарьов В.О., Пиріг Я.І., Галкін А.В., Кудрявцева-Вальдес С.В. // Науково-виробничий журнал «Автошляховик України». – 2010. – № 4 (216). – С. 32-37.
138. Ипполитов Е.В. Технология производства битумов / Ипполитов Е.В., Грудников И.Б. // Химия и технология топлив и масел. – 2000. – № 4. – С. 26-33.
139. Кіщинський С.В. Підвищення стійкості окислених бітумів до старіння шляхом їх компаундування з дистиляційними бітумами / Кіщинський С.В., Копинець І.В. // Науково-виробничий журнал «Автомобільні дороги». – 2015. – № 5 (247). – С. 50-52.
140. Золотарев В.А. Физико-химические свойства и структурно-реологический тип битума в зависимости от качества сырья / Золотарев В.А // Сборник статей и докладов ежегодной научной сессии Ассоциации исследователей асфальтобетона. М.: МАДИ (ГТУ). – 2009. – С. 160.
141. Золотарьов В.О. Температурна стабільність властивостей бітумів з поверхнево-активними речовинами / Золотарьов В.О., Писанко А.О. // Автошляховик України. – 2000. – № 1. – С. 36-37.
142. Скібіцький В. Одержання нафтополімерних смол з карбоксильними групами та застосування їх в бітумних композиціях / Скібіцький В., Гринишин О., Дончак В. // Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості: III наук.-техн. конф.: тези доп.– 2004.– С.304-305.
143. Бітуми дорожні, модифіковані полімерами. Технічні умови: ДСТУ Б В.2.7-135:2014. – [Чинний від від 2014-07-09]. – К.: Держстандарт України, 2014. – 14 с. – (Національний стандарт України).

144. Сибгатуллина Р. И. Влияние антиоксидантов на термоокислительную стабильность нефтяных дорожных битумов / Сибгатуллина Р. И., Абдуллин А. И., Емельянычева Е. А., Идрисов М. Р., Бикмухаметова Г. К., Мустафина А. М. // Вестник технологического университета. – 2016. – Т.19, №18. – С. 54-57.
145. Никулишин І. Є. Синтез та дослідження темних нафтополімерних смол у складі бітумних композитів / Никулишин І. Є., Піх З. Г., Шевчук Л. І., Рипка А. М., Чайківська Р. Т. // Technology audit and production reserves. – 2016. – № 2/4(28). – С. 81-87.
146. Fryder I. Usage of pyrolysis heavy resin for the petroleum bitumen production / Fryder I., Grynysyn O., Khlibyshyn Yu. // Proceedings of the National Aviation University. – 2013. – N 4 (57). – P. 135-138.
147. Гнатів З.Я. Використання важкої смоли піролізу у полімеризаційних процесах / Гнатів З.Я., Никулишин І.Є., Хлібишин Ю.Я., Рипка А.М. // «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин» (АРСТОС): тези доп. – 2012. – С.75.
148. Бітуми дорожні, модифіковані комплексами добавок. Технічні умови: ДСТУ Б В.2.7-313:2016. – [Чинний від від 2017-04-01]. – К.: Мінрегіон України, 2017. – 14 с. – (Національний стандарт України).
149. Пиш'ев С.В. Вплив природи полімеру на властивості модифікованих бітумів / Пиш'ев С.В., Гриценко Ю.Б., Хлібишин Ю.Я. та ін. // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2014. – № 2/11 (68). – С.4-8.
150. Пиш'ев С.В. Одержання інден-кумаронових смол для модифікації нафтових дорожніх бітумів / Пиш'ев С.В., Гриценко Ю.Б., Никулишин І.Є. та ін. // УглеХимический журнал. – 2014. – № 5. – С. 41-48.
151. Пиш'ев С.В. Використання інден-кумаронової смоли для одержання модифікованих бітумів, емульсій та тонкошарових емульсійно-мінеральних дорожніх покриттів / Пиш'ев С.В., Гриценко Ю.Б., Солодкий С.Й. та ін. // УглеХимический журнал. – 2015. – № 1-2. – С. 36-43.

152. Wrenczycki J. Bitumen Binders Modified with Sulfur/Organic Copolymers / Wrenczycki J., Demchuk Yu., Bielinski D., Bratychak M., Gunka V., Anyszka R., Gozdek T. // *Materials*. – 2022. – 15. – P. 1774.
153. Мілецький Д.М. Капітальний ремонт ділянки автомобільної дороги ОдесаМелітополь на ділянці 55+000 – км 66+000 з використанням сіркоасфальтобетону / Мілецький Д.М. // дип.робота – 2021. – С.1-64.
154. Tarasova N.P. Elemental sulphur in the synthesis of sulphur-containing polymers: Reaction mechanisms and green prospects / Tarasova N.P., Zanin A.A., Krivoborodov E.G., Mezhuiev Y.O. // *RSC Adv.* – 2021. – 11. – P. 9008-9020.
155. Беляев П.С. Исследование влияния резиновой крошки на физико-механические показатели нефтяного битума в процессе его модификации / Беляев П.С., Забавников М.В., Маликов О.Г., Волков Д.С. // *Вестник ТГТУ*. – 2005. – Том 11. № 4. – С. 923-930.
156. Нагурський А. О. Основні закономірності процесу модифікування бітумів гумовою крихтою / Нагурський А. О., Гринишин О. Б., Хлібишин Ю. Я., Кочубей В. В. // *Науковий вісник НЛТУ України*. – 2017. – т. 27, № 4. – С. 128-132.
157. Гринишин О.Б. Модифікування дорожніх бітумів гумовою крихтою відпрацьованих шин / Гринишин О.Б., Нагурський А.О., Почапська І.Я., Хлібишин Ю.Я. // *Екологічні науки*. – 2015. – № 18-19. – С. 64-70.
158. Sarsam S.I. Contribution of Crumb Rubber in the Aging Process of Asphalt Concrete / Sarsam S.I., Al-Sadik S.M. // *International Journal of Scientific Research in Knowledge*. – 2014. – 2(9). – P. 404-415.
159. Ермак А.А. Перспективы использования гуминовых веществ торфа в качестве компонента присадок к дорожным битумам / Ермак А.А., Бородий И.А., Михайловский Е.В. // *Вестник Полоцкого Государственного Университета. Серия В*. – 2013. – № 11. – С. 101-109.
160. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D1%83%D0%BC%D0%B0%D1%82_%D0%BA%D0%B0%D0%BB%D1%96%D1%8E

161. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D1%83%D0%BC%D0%B0%D1%82%D0%B8>
162. Бітуми дорожні, модифіковані гумовою крихтою. Технічні умови: ДСТУ Б В.2.7-310:2016. – [Чинний від від 2017-01-01]. – К.: Мінрегіон України, 2016. – 15 с. – (Національний стандарт України).
163. Мардиросова И.В. Асфальтовое вяжущее для вибролитых асфальтобетонных смесей с повышенной стойкостью к процессам старения / Мардиросова И.В., Леконцев Е.В., Каклюгин А.В. // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2013. – № 6. – С. 39-42.
164. Братичак М.М. Виконати моніторинг якості бітумів, що застосовуються в дорожньому господарстві України, та провести дослідження нових модифікуючих добавок для дорожніх бітумів та асфальтобетонів / Братичак М.М., Гунька В.М., Присяжний Ю.В., Демчук Ю.Я., Поляк О.Є., Донченко М.І. // Звіт про науково-дослідну роботу. – Договір від 01.09. 2021 р. – № 110-21. – С. 53.
165. Стороженко В.Я. Реактори об'ємного типу з перемішувальними пристроями (розрахунок та конструювання) / Стороженко В.Я., Смирнов В.А. // Навч. посібник. Суми: Сумський державний університет – 2010. – С. 284.
166. Особливості старіння окисненого нафтового бітуму марки БНД 60/90 ПАТ «Укртатнафта» / Донченко М. І., Гринишин О. Б., Кочубей В. В., Хлібишин Ю. Я. // Chemistry, Technology and Application of Substances. – 2020. – Vol. 3, No. 1. – С. 83-89.
167. Investigation of petroleum bitumen resistance to aging / Grynshyn O., Donchenko M., Khlibyshyn Yu., Poliak O. // Chemistry & Chemical Technology. – 2021. – Vol. 15, No. 3. – P 438-442.
168. Методики дослідження процесу старіння нафтових бітумів / Донченко М. І. // Екологічна безпека держави: XIII Всеукраїнська наук.-практ. конф., 18 квітня 2019 р.: матеріали конф. – Київ, 2019. – С. 43.

169. Дослідження процесу старіння бітуму марки БНД 60/90 ПАТ «Укртатнафта» / Донченко М. І., Гринишин О. Б. // Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій: Міжнар. наук.-практ. конф., присвячена 80-річчю каф. хімії ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 7-8 листопада 2019 р.: матеріали конф. – Харків, 2019. – С. 85.
170. Аналіз основних чинників, що зумовлюють старіння дорожніх нафтових бітумів / Донченко М. І. // Екологічна безпека держави: XIV Всеукраїнська наук.-практ. конф., 23 квітня 2020 р.: матеріали конф. – Київ, 2020. – С. 33.
171. Методи зміни групового складу сировини у виробництві бітумів / Хлібишин Ю. Я., Гринишин О. Б., Донченко М. І. // Сучасні технології переробки паливних копалин: III Міжнар. наук.-техн. конф., 16-17 квітня 2020 р.: матеріали конф. – Харків, 2020. – С. 77-78.
172. Дослідження змін властивостей бітуму марки БНД 60/90 ПАТ «Укртатнафта» при експлуатаційному старінні / Донченко М. І., Гринишин О. Б., Хлібишин Ю. Я. // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: X Міжнар. наук.-техн. конф., 18-23 травня 2020 р.: матеріали конф. – Львів, 2020. – С. 176-177.
173. Effect of Modifiers of Different Classes on Bitumen Aging Processes / Donchenko M., Grynyshyn O., Khlibyshyn Yu. // IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC). – 2021. – Vol. 14, Iss.12, Ser. I. – P. 16-21.
174. Specifics of aging of oxidized oil bitumen produced in Ukraine / Donchenko M. I., Grynyshyn O. B. // Education and Science of Today: Intersectoral Issues and Development of Sciences: I International Scientific and Practical Conf., march 19, 2021: materials. – Cambridge, UK., 2021. – P. 47-48.
175. Порівняння окисненого та залишкового бітумів за їх стійкістю до старіння / Донченко М. І., Гринишин О. Б., Хлібишин Ю. Я. // Сучасні технології переробки паливних копалин: IV Міжнар. наук.-техн. конф., 15-16 квітня 2021 р.: матеріали конф. – Харків, 2021. – С. 57-58.

176. Features of Aging of Road Bitumen / Donchenko M. I., Grynysyn O. B., Khlibyshyn Yu. Ya. // Chemical Technology and Engineering: 3rd International Scientific Conf., June 21-24th, 2021: materials. – Lviv, 2021. – P. 87-88.
177. Зміни групового складу бітумів в процесі одержання та в умовах тривалої експлуатації / Гринишин О. Б., Хлібишин Ю. Я., Донченко М. І. // Problems of Chemotology. Theory and Practice of Rational Use of Traditional and Alternative Fuels and Lubricants: VIII International Scientific-Technical Conf., June 21-24th, 2021: materials. – Kyiv – Kamianets-Podilskyi, 2021. – P. 24.
178. Вивчення впливу модифікаторів різної природи на технологічне старіння бітуму / Донченко М. І. // Хімія та сучасні технології: X Ювілейна міжнар. наук.-практ. інтернет-конф., 23-24 листопада 2021 р.: матеріали конф. – Дніпро, 2021. – С. 72-73.
179. Дослідження стійкості модифікованих бітумів до технологічного старіння / Донченко М. І., Гринишин О. Б. // Chemistry, Technology and Application of Substances. – 2022. – Vol. 5, No. 1. – С. 56-60.
180. Дослідження гумату калію в якості інгібітору старіння нафтових бітумів / Донченко М. І., Гринишин О. Б., Хлібишин Ю. Я. // Сучасні технології переробки паливних копалин: V Міжнар. наук.-техн. конф., 14-15 квітня 2022 р.: матеріали конф. – Харків, 2022. – С. 64-66.
181. Дослідження модифікаторів різних класів як інгібіторів старіння нафтових бітумів / Донченко М. І., Гринишин О. Б., Поляк О. Є., Хлібишин Ю. Я. // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: XI Міжнар. наук.-техн. конф., 16-20 травня 2022 р.: матеріали конф. – Львів, 2022. – С. 39-40.

ДОДАТОК А

Акт впровадження в навчальний процес

ЗАТВЕРДЖУЮ



Доктор з науково-педагогічної роботи
 Національного університету
 «Львівська політехніка»
 доц. Давидчак О.Р.
 02 » серпень 2022 р.

АКТ

про впровадження результатів дисертаційної роботи Донченко М.І. «Одержання нафтових бітумів, стійких до технологічного старіння»

Комісія у складі: голови науково-методичної ради Інституту хімії та хімічних технологій д.т.н., проф. Атаманюка В.М., завідувача кафедри хімічної технології переробки нафти та газу д.т.н., проф. Гринишина О.Б., професора кафедри хімічної технології переробки нафти та газу к.т.н., доц. Топільницького П.І., доцента кафедри хімічної технології переробки нафти та газу к.х.н. Червінського Т.І. склала акт про те, що результати дисертаційної роботи Донченко Мирослави Ігорівни на тему «Одержання нафтових бітумів, стійких до технологічного старіння», що подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія, а саме – можливість застосування продукту переробки бурого вугілля (гумату калію) для одержання інгібітору старіння нафтових бітумів, використовується і впроваджена в навчальний процес кафедри хімічної технології переробки нафти та газу для студентів спеціальності 161 – хімічні технології та інженерія (спеціалізація «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів») в теоретичних заняттях з дисципліни:

- «Технологія додатків, реагентів і допоміжних продуктів» відповідно до робочої програми: тема 13 «Бітумні емульсії і композиції». Загальний обсяг вищевказаної дисципліни – 90 год, у т.ч. лекційні заняття – 30.

Використання результатів дисертаційної роботи Донченко М.І. сприяє вдосконаленню підготовки фахівців.

Голова науково-методичної ради ІХХТ

Члени комісії

Атаманюк В.М.
 Гринишин О.Б.
 Топільницький П.І.
 Червінський Т.І.

ДОДАТОК Б

Акт випробування бітумної композиції



Випробування щебенево-мастикового асфальтобетону (ЩМА-15) виготовленого на основі бітумної композиції, модифікованої гуматом калію

Згідно листа 0506№02 від 05.06.2022 року від Національного університету «Львівська політехніка» кафедри хімічної технології переробки нафти та газу ПП «Лабораторія ЗахідДорСервіс» на добровільних засадах провела підбір та випробування щебенево-мастикового асфальтобетону (ЩМА-15) на основі бітумної композиції, модифікованої гуматом калію яка була надана відповідно до дисертаційної роботи Донченко Мирослави Ігорівни на тему: «Одержання нафтових бітумів, стійких до технологічного старіння», що подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія. Склад ЩМА-15 наведений в табл. 1, а фізико-механічні властивості в табл.2 (показник стікання в'язкого для обох варіантів ЩМА-15 був менше 0,2 % за масою).

Таблиця 1

Назва матеріалу	Вміст матеріалу в асфальтобетоні, % мас
Щебінь фр. 10-15 мм	50
Щебінь фр. 5-10 мм	20
Щебешевий відсів 0-5 мм	15
Мінеральний порошок (валняковий, марки МП І)	15
Сумарна кількість, %	100,0
Стабілізуюча добавка Antrocel-G % мас. понад масу мінеральної частини суміші	0,4
БНД 70/100 або БНД 70/100+ 3 % мас. гумату калію	6,5

Таблиця 2

№ п/п	Назва показника	ЩМА-15 із		Вимоги ДСТУ Б В.2.7-127:2015. Зміна 1 для ЩМА-15, кл. район А-1
		БНД 70/100	БНД 70/100+ 3 % мас. гумату калію	
1	Середня густина, г/см ³	2,36	2,36	
2	Водонасичення, % за об'ємом	2,8	2,7	1,0-3,0
3	Границя міцності при стиску, МПа, за температурою: • 20°C • 50°C	2,9	3,5	Не менше 2,1 Не менше 0,6
		0,9	1,1	

Аналізуючи табл.2 встановлюємо, що модифікація бітуму БНД 70/100 гуматом калію в кількості 3 % мас. дає можливість покращити фізико-механічні показники ЩМА-15.

Інженер лаборант _____ Пірик Р.В.

Технік _____ Шіп І.І.