

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»**

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**ВОЛЛІС ОЛЕКСІЙ ЄВГЕНОВИЧ**


УДК 625.7/8

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**ДОРОЖНІ КАТІОННІ БІТУМНІ ЕМУЛЬСІЇ НА**  
**ОРТОФОСФОРНІЙ КИСЛОТІ З ПОКРАЩЕНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ**

192 – Будівництво та цивільна інженерія  
19 – Архітектура та будівництво

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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

  
/ О.Є. Волліс /

Науковий керівник: Сідун Юрій Володимирович, к.т.н., доцент

ЛЬВІВ – 2023

## АНОТАЦІЯ

Волліс О.Є. Дорожні катіонні бітумні емульсії на ортофосфорній кислоті з покращеними властивостями. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступені доктора філософії за спеціальністю 192 - Будівництво та цивільна інженерія (19 – Архітектура та будівництво). – Національний університет «Львівська політехніка», Львів, 2023.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню актуального завдання щодо розроблення та вивчення спеціальних складів катіонних бітумних емульсій з ортофосфорною кислотою, які характеризуються покращеними властивостями в контексті потреб дорожніх бітумно-емульсійних технологій, а саме технологій литих емульсійно-мінеральних сумішей, поверхневих обробок, холодного ресайклінгу.

У розділі 1 «Критичний огляд літературних джерел з проблеми використання катіонних бітумних емульсій з ортофосфорною кислотою» проведений огляд літературних джерел засвідчив, що використання ортофосфорної кислоти для катіонних бітумних емульсій є не дослідженим в Україні та недостатньо дослідженим у світовому масштабі. В основному закордоном застосовують спеціальні склади емульсій із ортофосфорною кислотою виключно для тонкошарових дорожніх покриттів за технологією литих емульсійно-мінеральних сумішей, а використання в таких популярних дорожніх технологіях, як поверхнева обробка та холодний ресайклінг є не дослідженим. Відтак актуальність дисертаційних досліджень полягає в розширенні спектру застосування бітумної емульсії із ортофосфорною кислотою для технологій поверхневої обробки та холодного ресайклінгу та удосконаленні технології литих емульсійно-мінеральних сумішей. Адже внаслідок правильного добору складу емульсії на ортофосфорній кислоті можна добитись більш безпечного та менш корозійного технологічного процесу виготовлення емульсії та покращення властивостей самої емульсії для конкретної бітумно-емульсійної технології.

Крім того, заміна традиційної соляної кислоти на ортофосфорну в складі емульсії може забезпечити покращення властивостей бітумних емульсій без застосування модифікаторів чи спеціальних добавок різної дії.

У розділі 2 «Методи дослідження» наведені методи дослідження заповнювачів, які підбирали в залежності від дорожніх технологій: литих емульсійно-мінеральних сумішей, поверхневої обробки та холодного ресайклінгу. В загальному заповнювачі досліджували за зерновим складом, маркою за дробильністю, формою зерен (вміст зерен пластинчастої та голкоподібної форми), вмістом пилюватих та глинистих частинок (для литих емульсійно-мінеральних визначали «реактивність» за показником адсорбції метилену синього). Окремо для холодного ресайклінгу встановлювали реакцію використаних щебенево-піщаних сумішей та фрезерованого матеріалу із соляною та ортофосфорною кислотою та встановлювали вміст органічного в'язучого у фрезерованому матеріалі. Також окремо для щебенево-піщаної суміші для технології холодного ресайклінгу та щебню для технологія поверхневої обробки визначали елементний та мінералогічний склад. Для визначення елементного складу кам'яного матеріалу, застосовували рентгенфлуоресцентний аналізатор, для визначення мінералогічного складу, застосовували рентгенівський дифрактометр. Методи досліджень бітумів підбирали згідно з технічними вимогами до окиснених та дистиляційних бітумів. Запропоновано досліджувати емульсії за фізико-технічними показниками згідно з методами описаними у ДСТУ Б В.2.7-129:2013 та методами контролю згідно з відповідними стандартами ДСТУ EN. Контроль зовнішнього вигляду емульсії запропоновано проводити за допомогою нової експрес методики оцінки бітумної емульсії скляною паличкою в ємності. Ця експрес методики дає змогу оперативно дізнатись про наявність у бітумній емульсії: розчинної/нерозчинної плівки, осаду, орієнтовний вміст бітуму в емульсії та умовну в'язкість, «агресивність», однорідність, стійкість під час зберігання емульсії. Для литих емульсійно-мінеральних сумішей підібрано наступні методи досліджень:

визначення розпаду суміші, когезійної міцність та втрати матеріалу за волого зносу, для поверхневої обробки: визначення зчеплюваності в'язучого, виділеного з емульсії, з поверхнею щебню за двома методами високих температур, ударним методом із застосуванням плити Vialit за експлуатаційних температур, для холодного ресайклінгу: визначення середньої густини, водонасичення, границі міцності під час стискання за різних температур (20 та 50 °C) на 3, 7 та 28 добу, показники зміни маси зразків. Наведено загальну послідовність проведення досліджень у вигляді блок-схеми, що наглядно ілюструє ідею дослідження.

У розділі 3 «Дослідження властивостей сировинних матеріалів та підібраних в'язучих» для дослідження фізико-механічних властивостей бітумно-емульсійних технологій використано кам'яні матеріали із 9 кар'єрів та фрезерований матеріал відпрацьованого асфальтобетонного покриття. Досліджені мінеральні складові характеризуються особливостями породи, зернового складу та іншими фізико-механічними показниками в залежності від технології в якій вони запропоновані для застосування. Підібрано п'ять бітумних в'язучих, які відрізнялись походженням, сировинною нафтою (легка, важка). Встановлено, що всі підібрані бітуми відповідають маркам відповідних нормативних документів та придатні для виготовлення бітумних емульсій. Під час дослідження бітумних емульсій виявлено, що виготовлення стабільних емульсій не можливо із технічними ортофосфорними кислотами концентрації 75%, незалежно від їх виробництва. Натомість можливість використання харчової ортофосфорної кислоти 85% різних виробників було підтверджено на різних емульгаторах і за використання бітумів різного походження. Також досліджено, що зчеплюваність емульсій із соляною та ортофосфорною кислотою та широкоживаними гранітними заповнювачами є схожою, але за використання не оптимального за критерієм зчеплюваності Мокрянського кам'яного матеріалу вищий показник зчеплюваності демонструє емульсія із ортофосфорною кислотою. Встановлено, що емульсія із ортофосфорною кислотою за відсутності

в дорожній суміші портландцементу буде демонструвати дуже повільний розпад (надстабільні емульсії), що дасть змогу розширити часові рамки до розпаду (схоплювання) самої суміші. Це забезпечить запас часу для транспортування таких сумішей. Визначено, що за використання в дорожніх сумішах портландцементу із емульсією з ортофосфорною кислотою дасть змогу скоротити розпад суміші і як наслідок пришвидшити темпи набору когезійної міцності суміші.

*У розділі 4 «Дослідження властивостей матеріалів із застосування бітумних емульсій із ортофосфорною кислотою»* приділено багато уваги технології литих емульсійно-мінеральних сумішей через високу чутливість такого матеріалу не тільки до складників самої суміші, а і до компонентів безпосередньо бітумної емульсії. Як наслідок, запроектовано склади литих сумішей за різного вмісту компонентів суміші на різних емульсіях для визначення впливу кожного з компонентів емульсії та суміші на час розпаду суміші та її когезійну міцність. Визначено вплив складників литої емульсійно-мінеральної суміші, а саме: вмісту портландцементу, регулятора розпаду та вмісту та типу самої емульсії, на час розпаду, когезійну міцність та втрати матеріалу під час вологого зносу литої суміші. Встановлено, що розпад суміші із бітумною емульсією на ортофосфорній та соляній кислотах за різного вмісту портландцементу характеризується параболічною залежністю із направленими гілками параболі донизу. Проте ступінь крутизни параболі для суміші із портландцементом та емульсією на ортофосфорній кислоті є вищим ніж у емульсій на соляній кислоті, через швидшу реакцію портландцементу з емульсією на ортофосфорній кислоті. Визначено, що включення в склад емульсії 85% ортофосфорної кислоти та спеціального емульгатора дає змогу використовувати для литих сумішей неоптимальні окиснені бітуми з легкої нафти різних виробників та заповнювачі не залежно від значень показника метилену синього за критеріями когезійної міцності та втрати матеріалу за вологого зносу. Набір необхідної когезійної міцності литої емульсійно-мінеральної суміші на емульсії із ортофосфорною

кислотою відбувається за 30 хв, а втрати матеріалу за вологого зносу становлять не більше  $100 \text{ г/м}^2$  в порівнянні із литої сумішшю із емульсією на соляній кислоті і оптимальним в'язучим до 30 хв та до  $50 \text{ г/м}^2$  відповідно, із неоптимальним в'язучим більше за 420 хв (7 годин) та  $1066 \text{ г/м}^2$  відповідно. Для технології поверхневої обробки досліджено адгезійну активність емульсії із ортофосфорною кислотою за двома методиками високих температур та ударним методом із застосуванням плити Vialit за експлуатаційних температур. Встановлено, що зчеплюваність за високих температур у емульсії із ортофосфорною кислотою і карбонатним заповнювачем є вищою на 0,5 бала ніж у емульсії із соляною кислотою. Щодо механічної адгезії за експлуатаційних температур (метод Vialit) із гранітним щебнем, то вона кількісно та масово є дещо вищою у емульсії із ортофосфорною кислотою ніж з соляною. Для технології холодного ресайклінгу підібрано суміш на основі фрезерованого матеріалу, двох ЩПС (магматичної та карбонатної породи) та комбінованого в'язучого в двох варіантах (портландцементу та емульсій на соляній та ортофосфорній кислотах). Визначено фізико-механічні показники зразків (середню густину, водонасичення, границю міцності за  $20^\circ\text{C}$  та  $50^\circ\text{C}$  на 3, 7 та 28 добу, водостійкість за тривалого водонасичення). Встановлено, що за характеристиками міцності та водостійкості зразків суміші емульсії на ортофосфорній кислоті доцільно застосовувати у технології холодного ресайклінгу за використання заповнювачів із магматичних та карбонатних порід. Проте використання останнього заповнювача є ефективнішим, адже границя міцності за  $20^\circ\text{C}$  та  $50^\circ\text{C}$  на 28 добу вища на 10% у двох випадках, а водостійкість за тривалого водонасичення вища на 9,3% ніж у зразків на соляній кислоті.

У розділі 5 «Дослідно-промислова апробація результатів досліджень» наведено результати промислового впровадження використання емульсій на ортофосфорній кислоті для технології литих емульсійно-мінеральних сумішей. На сьогодні більше 10 компаній вже використали розроблені в дисертаційній роботі склади емульсій для литих сумішей, для відновлення дорожніх покриттів

та забезпечення їх необхідної рівності. Чотири з них надали акти впровадження, за якими виготовлено 1863,67 т бітумної емульсії. Результати дисертаційної роботи використовуються і впроваджені в навчальний процес кафедри автомобільних доріг та мостів Національного університету «Львівська політехніка» для студентів спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія», освітньо-професійної програми «Автомобільні дороги та аеродроми», в лекційних та лабораторних заняттях з дисципліни «Сучасні матеріали та технології в дорожньому будівництві». Приведена економічна ефективність розроблених складів бітумних емульсій із ортофосфорною кислотою в порівнянні із складаними на оптимальному дистиляційному бітумі з важкої нафти та традиційній соляній кислоті для литих сумішей. Не зважаючи, на більшу вартість ортофосфорної кислоти (в 4,2 рази) у порівнянні з соляною, загальна вартість 1 т емульсії для литої емульсійно-мінеральної суміші на не оптимальному бітумі з ортофосфорною кислотою на 32,7 % менша за вартість готової емульсії на оптимальному дистиляційному бітумі із важкої нафти на соляній кислоті. Також, важливо, що сукупна вартість емульгатора та необхідної кислоти для його активації у системі на ортофосфорній кислоті менша ніж на соляній на 14%, що свідчить про економічну доцільність системи навіть у випадку використання рівнозначного за ціною бітуму. Представлено розрахунок вартості складів бітумних емульсій для технології поверхневої обробки та холодного ресайклінгу. Наведені загальні рекомендація щодо виготовлення, транспортування та використання бітумних емульсій та зокрема і емульсій із ортофосфорною кислотою.

Ключові слова: дорожній нафтовий бітум, катіонна бітумна емульсія, ортофосфорна кислота, соляна кислота, портландцемент, литі емульсійно-мінеральні суміші, поверхнева обробка, холодний ресайклінг.

## ABSTRACT

Vollis O.E. Road cationic bitumen emulsions on orthophosphoric acid with improved properties. – Qualifying scientific work on manuscript rights.

PhD thesis (Doctor of Philosophy) in Engineering sciences by specialty 192. “Construction and civil engineering” (19 – Architecture and Construction). – Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine. – Lviv, 2023.

Dissertation work is dedicated to solution of the topical problem on development and studying of special formulations for cationic bitumen emulsions on orthophosphoric acid characterized by improved properties in context of the needs of pavement-grade bitumen emulsion technologies, namely of slurry surfacing, surface dressing and cold recycling.

In the *Article 1* “Critical review of literature sources on the problem of orthophosphoric-acid bitumen emulsions application” the literature sources review has witnessed that usage of orthophosphoric acid for cationic bitumen emulsions is not studied in Ukraine and not enough studied in a world-scale. Those ones mainly applied abroad are certain emulsions’ formulations on orthophosphoric acid exclusively for slurry surfacing technologies, while their application in such popular road-paving technologies as surface dressing and cold recycling is not studied at all. Therefore, the topicality of dissertation-studies consists in broadening of the application range for bitumen emulsions on orthophosphoric acid for road paving technologies of both surface dressing and cold recycling, as well as in improvement of slurry surfacing technology. It is because of the fact that due to the proper phosphoric-acid-based emulsion formulation development the opportunity appears for more safe and less corrosive technological process of emulsion production and properties improvement for the emulsion itself (with regard to certain specific bitumen emulsion technology). Besides of that, the substitute of traditional hydrochloric acid by orthophosphoric acid in emulsion formulation may lead to improvement of bitumen emulsion properties without the usage of modifiers or special additives of various effects.



In the *Article 2* «Studying methods» the aggregates studying methods are presented, chosen depending upon the road-paving technologies: slurry surfacing, surface dressing and cold recycling. (The aggregates were studied by their grading in general, grade by divisibility, chips' shape (either plate-like or needle-like shape), percentage of dusty and clayish particles (for slurry surfacing mixes the reactivity was determined by index of methylene blue adsorption). Apart of that, for the cold recycling there was determined the reaction of the used chips-sand mixes and milled aggregate with hydrochloric and orthophosphoric acid, while there was also determined the percentage of organic binder in the milled aggregate. Moreover, separately for the chips-sand mix for cold recycling technology, as well as for the chips for surface dressing technology – there was determined the elemental and mineralogical content. For determination of the elemental content of aggregate there was used the x-ray-fluorescent analyzer, while for determination of the mineralogical content there was used the x-ray diffractometer. The bitumen studying methods were chosen by physical-technical indices in accordance with both the methods, described in State Standard DSTU B V.2.7-129:2013 (ДСТУ Б В.2.7-129:2013), and control methods according to DSTU and EN standards. It was suggested to check the emulsion appearance by means of the new express-methods of bitumen emulsion evaluation by glass stick in a flask. This express-method provides for operative learning on presence of soluble/insoluble film, sediment, approximate bitumen-in-emulsion content and funnel viscosity of emulsion, as well as its “aggressiveness”, homogeneity and storage stability. There were chosen the following studying methods: for slurry surfacing mixes – determination of mix breakage, cohesion strength and wet abrasion chips loss; for surface dressing – determination of binder-to-chips adhesion for the emulsion-extracted binder (by two methods: high-temperature method and impact method with Vialit plate at operation temperatures); for cold recycling – determination of average density, water-saturation, compressive tensile strength at various temperatures (at 20°C and 50°C) on the 3<sup>rd</sup>, 7<sup>th</sup> and 28<sup>th</sup> day, as well as samples' mass variation indices. The

general sequence of studies is presented as a flowchart, while it clearly illustrates the idea of the studies.

In the *Article 3* «Studies of raw materials' and chosen binders' properties» for determination of physical-mechanical properties of bitumen-emulsion technologies there were used the aggregates originating from 9 quarries, as well as the milled aggregate of spent / reclaimed asphalt concrete pavement. The mineral components studied are remarkable for specific features of the rock, aggregate grading and other physical-mechanical indices – depending upon the technology suggested for application. There were chosen some five bitumen binders, distinguished by origin and crude oil used (light or heavy). It was determined that all the chosen bitumens correspond to the grades presented in the appropriate regulatory documents and are suitable for bitumen emulsion production. When studying bitumen emulsions it became apparent that production of stable emulsions is impossible with industrial grade orthophosphoric acids of 75% concentration, regardless of their origin/manufacturer. There was however confirmed the usability of various manufacturers' edible grade orthophosphoric acid of 85% concentration – on various emulsifiers and with usage of various-origin bitumens. It was also studied and shown that adhesion of both hydrochloric-acid-based and orthophosphoric-acid-based emulsions with widely used granite aggregates is similar. Still, upon the usage of non-optimum (by adhesion criterion) Mokrianskiy-quarry aggregate, it was shown that for orthophosphoric-acid-based bitumen emulsion the adhesion index is higher. It was ascertained that orthophosphoric-acid-based emulsions (upon the absence of Portland-cement in the paving-mix) will show very slow setting (over-stable emulsions), while that will provide for extending the time-frame for breakage (setting/stiffening) of the mix itself. That will ensure the time buffer for transportation of such mixes. It was ascertained that, upon usage (in paving mixes) of Portland-cement with orthophosphoric-acid-based emulsion, it will provide for shortening of mix breakage and (as a consequence) for increase of cohesion strength build-up rate for the mix. It was shown that (upon the usage of Portland-cement with orthophosphoric-acid-based emulsion in the paving-

mix) it will give an opportunity to shorten the mix breakage and (as a consequence) to increase the cohesion strength build-up rate.

In the *Article 4* «Studies of properties for aggregates with orthophosphoric-acid-based bitumen emulsions applied” much attention is paid to slurry surfacing technology – due to the high sensitivity of such aggregate not only to the components of the mix itself, but also directly to the bitumen emulsion components. As a consequence, the mix design was done for slurry surfacing mixes having different content of mix-components on various emulsions – to estimate the influence (for each of the emulsion- and mix- components) on both the mix breaking time and mix cohesion strength. There was defined the influence of slurry surfacing mix components (namely, the influence of Portland cement content, content of the dope (breaking control additive) and content & type of emulsion itself) upon the mix breaking time, cohesion strength and wet abrasion aggregate loss in pavement made of slurry surfacing mix. It was ascertained that breakage of the mix containing an emulsion on either orthophosphoric or hydrochloric acid at different Portland cement content is characterized by parabolic dependence with parabola branches directed downwards. Still, the rate of parabola curve slope for the Portland-cement-containing mix and orthophosphoric-acid-based bitumen emulsion is higher than that one for the case of hydrochloric-acid-based emulsion – due to the faster reaction of Portland cement with orthophosphoric-acid-based emulsion. There was defined that inclusion (into the emulsion formulation) of 85%-concentration orthophosphoric acid and special emulsifier gives an opportunity to use for slurry surfacing mixes non-optimum oxidized bitumens obtained from light crude oil of various manufacturers, as well as aggregates regardless of methylene blue values by criteria of cohesion strength and wet abrasion aggregate loss. The required cohesion strength build-up for slurry surfacing mix on orthophosphoric-acid-based emulsion with non-optimum binder used occurs during 30 minutes, while aggregate loss due to wet abrasion constitutes not more than 100 g/m<sup>2</sup>. In its turn, slurry surfacing mix on hydrochloric-acid-based emulsion with optimum binder used has shown the corresponding indices’ values up to 30 min and

up to 50 g/m<sup>2</sup>, while with non-optimum binder used – correspondingly more than 420 min (7 hours) and 1066 g/m<sup>2</sup>. For surface dressing technology the studies were done on adhesion activity of orthophosphoric-acid-based emulsion (by two methods: high-temperature method and impact method with Vialit plate at operation temperatures). It was found that adhesion at high temperatures for orthophosphoric-acid-based emulsion and carbonate aggregate is by 0.5 points higher comparatively to hydrochloric-acid-based emulsion. As regards the mechanical adhesion at operation temperatures (Vialit method) with granite chips, it is (quantitatively and by mass) somewhat higher for orthophosphoric-acid-based emulsion (if to compare it with hydrochloric-acid-based emulsion). For cold recycling technology the mix design was done based on milled asphalt concrete, two chips-sand mixes (magmatic one and carbonate one) and combined binder in two versions (Portland cement and hydrochloric-acid-based / orthophosphoric-acid-based emulsion). There were determined the samples' physical-mechanical indices (average density, water-saturation, tensile strength at 20°C and 50°C on the 3rd, 7th and 28th day, water resistance at prolonged water-saturation). It was found that (by indices of strength and water resistance of mix samples) it is expedient to use orthophosphoric-acid-based emulsion in cold recycling when magmatic and carbonate aggregate is applied. Still, the application of the latter aggregate is more efficient, as far as tensile strength at 20°C and 50°C on the 28<sup>th</sup> day is 10% higher, while water resistance at prolonged water-saturation is by 9.3% higher comparative to the hydrochloric-acid-based samples.

In the *Article 5* «Experimental-industrial approbation of the studies result» the results are presented for the industrial implementation of orthophosphoric-acid-based emulsion application for slurry surfacing mixes technology. By the present time those are already more than 10 companies which have used presented in this dissertation emulsions formulations / mix design for slurry surfacing technologies, to restore road surfaces and ensure road pavement evenness. Four companies from among the above-mentioned have submitted the acts of implementation according to which 1863.67 tons of bitumen emulsion were produced. Results of dissertation work are in use and are

implemented into the education process in the Department of Motor Roads and Bridges at Lviv Polytechnic National University for the students having studies by specialty 192 “Construction and Civil Engineering”, under education-professional program “Motor-roads and aerodromes”, as well as in lectures and laboratory sessions on the topic “Modern materials and technologies in motor-road construction”. Presented in this document is calculated economic efficiency of the developed formulations for orthophosphoric-acid-based emulsions (in comparison with that one of the formulations, based both on the optimum distillation bitumen, originating from heavy crude oil, and on the usage of traditional hydrochloric acid) – for slurry surfacing technologies. Regardless of the higher cost of orthophosphoric acid (4.2 time higher) in comparison with hydrochloric acid, the overall cost of 1 ton of emulsion (intended for slurry-surfacing mix) on non-optimum bitumen and with orthophosphoric acid used is for 32.7% lower comparatively to the cost of ready emulsion on optimum distilled bitumen from heavy crude oil and with hydrochloric acid used. It is also important point that the total cost of emulsifier and necessary quantity of acid for its activation in the system on orthophosphoric acid is lower by 14% than in that one on hydrochloric acid, while it witnesses about the economic efficiency of the first above-mentioned system even for the case when equal-by-price bitumen would be used. Calculation was done for the cost of bitumen emulsion formulations for the technologies of surface dressing and cold recycling. General recommendations were presented as for the production, transportation and application of bitumen emulsions in general and orthophosphoric-acid-based emulsions in particular.

Key words: pavement-grade crude-oil bitumen, cationic bitumen emulsion, orthophosphoric acid, hydrochloric acid, Portland cement, slurry-surfacing mixes, surface dressing, cold recycling.

## Список публікацій здобувача за темою дисертації

I. Список публікацій в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

1. Pyshyev S., Grytsenko Yu., Solodkyu S., Sidun Iu., **Vollis O.** Using bitumen emulsions based on oxidated, distillation and modified oxidated bitumens for Slurry Seal production // Chemistry & Chemical Technology. 2015. Vol. 9, № 3. P. 359–366. <https://doi.org/10.23939/chcht09.03.359>  
(НМБД Scopus, фахове видання України в галузі хімічні та технічні науки) *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
2. Sidun I., Solodkyu S., Gunka V., **Vollis O.** Cohesion of slurry surfacing mix with slow setting bitumen emulsions // Lecture Notes in Civil Engineering. 2020. Vol. 47: Proceedings of CEE 2019. Advances in resource-saving technologies and materials in civil and environmental engineering. P. 420–427. <https://doi.org/10.23939/chcht14.02.251>  
(НМБД Scopus, ISSN: 2366-2557; 2366-2565 Country: Switzerland) *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
3. Sidun I., **Vollis O.**, Gunka V., Ivasenko V. Hydrochloric and orthophosphoric acids use in the quick-traffic slurry surfacing mix // Chemistry & Chemical Technology. 2020. Vol. 14, № 3. P. 380–385.  
<https://doi.org/10.23939/chcht14.03.380>. (НМБД Scopus, фахове видання України в галузі хімічні та технічні науки) *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
4. Sidun I., Solodkyu S., Gunka V., **Vollis O.** Cohesion of slurry surfacing mix on bitumens of different acid numbers at different curing temperatures // Lecture

Notes in Civil Engineering. – 2020. – Vol. 100: Proceedings of 2nd International scientific conference on EcoComfort and Current issues of civil engineering EcoComfort, Lviv; Ukraine, 16–18 September 2020. – P. 429–435. doi:10.1007/978-3-030-57340-9\_52

(НМБД Scopus, ISSN: 2366-2557; 2366-2565 Country: Switzerland)  
*Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*

5. Sidun I., **Vollis O.**, Hidei V., Bidos V. Quick-traffic slurry surfacing mix with orthophosphoric acid // Production Engineering Archives. 2021. Vol. 27, iss. 3. P. 191–195. <https://doi.org/10.30657/pea.2021.27.25>

(НМБД Scopus, ISSN: 2353-5156; 2353-7779 Country: Poland) *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*

6. Sidun I., **Vollis O.**, Bidos V., Turba Y. Versions of orthophosphoric acids for slurry surfacing mix // Lecture Notes in Civil Engineering. 2023. Vol. 290: Proceedings of the 3rd International scientific conference EcoComfort and current issues of civil engineering. EcoComfort 2022, Lviv, 14–16 September 2022. P. 399–407. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-14141-6\\_40](https://doi.org/10.1007/978-3-031-14141-6_40)

(НМБД Scopus, ISSN: 2366-2557; 2366-2565 Country: Switzerland)  
*Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*

7. Солодкий С. Й., Сідун Ю. В., **Волліс О. Є.** Шляхи підвищення швидкості набору когезійної міцності литих емульсійно-мінеральних сумішей // Автомобільні дороги і мости. 2016. № 1 (17). С. 55–61. (ISSN: 2225-9082 Country: Belarus) *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*

8. Solodkyu S., Sidun Iu., **Vollis O.** Acids in bitumen emulsions // Czasopismo Inżynierii Łądowej, Środowiska i Architektury. 2018. T. 35, z. 65, № 3. S. 83–

90. doi:10.7862/rb.2018.45

(НМБД Index Copernicus, ISSN: 2300-5130; 2300-8903 Country: Poland)

*Особистий внесок здобувача полягає у обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*

9. **Vollis O.** Cold recycling with Redicote E-11 and E-4875 NPF emulsions - a big success in Ukraine // Asphalt Matters. 2020. № 1. P. 4–5. *Особистий внесок здобувача полягає у підготовці матеріалів до публікації.*
10. Череватюк В. А., Кушнір І. М., **Волліс О. Є.** Система антикорозійного покриття на основі бітумно-полімерної композиції // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2013. № 761. С. 261–264.  
(Фахове видання України в галузі хімічних та технічних наук) *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
11. Солодкий С. Й., Сідун Ю. В., **Волліс О. Є.** Кінетика набору когезійної міцності холодних литих емульсійно-мінеральних сумішей на бітумах різного походження // Автошляховик України. 2013. № 3. С. 36–40.  
(Фахове видання України в галузі технічних наук) *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
12. Сідун Ю. В., **Волліс О. Є.**, Солодкий С. Й. Підбір оптимального складу литої емульсійно-мінеральної суміші за критерієм її розпаду // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Серія: Теорія і практика будівництва. 2013. № 755. С. 406–410. (Фахове видання України в галузі технічних наук). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень та підготовці матеріалів до публікації.*
13. Солодкий С. Й., Сідун Ю. В., **Волліс О. Є.** Вплив складу холодної литої асфальтобетонної суміші на її розпад і початок набору когезійної міцності // Вісник Одеської державної академії будівництва та



архітектури. 2014. Вип. № 53. С. 347–354. (Фахове видання України в галузі технічних наук). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*

14. Солодкий С. Й., **Волліс О. Є.**, Сідун Ю. В. Можливості використання фосфорних кислот в технологіях ЛЕМС // Наукові нотатки: міжвузівський збірник (за галузями знань "Технічні науки"). 2014. – Вип. 45. С. 529–534. (фахове видання України в галузі технічних наук). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
15. Солодкий С. Й., Сідун Ю. В., **Волліс О. Є.** Прискорювачі швидкості набору когезійної міцності для литих емульсійно-мінеральних сумішей // Наукові нотатки: міжвузівський збірник (за галузями знань "Технічні науки"). 2014. Вип. 46. С. 516–521. (Фахове видання України в галузі технічних наук). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
16. Солодкий С. Й., **Волліс О. Є.**, Сідун Ю. В. Визначення швидкості набору когезійної міцності литої емульсійно-мінеральної суміші на ортофосфорній кислоті // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Серія: Теорія і практика будівництва. 2015. № 823. С. 293–297. (Фахове видання України в галузі технічних наук). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
17. Солодкий С. Й., Сідун Ю. В., **Волліс О. Є.** Вплив складових литої емульсійно-мінеральної суміші на кінетику її когезійної міцності // Автомобільні дороги і дорожнє будівництво. 2016. Вип. 98. С. 256–265. (Фахове видання України в галузі економічних та технічних наук).

*Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*

18. Сідун Ю. В., **Волліс О. Є.** Надстійкий емульгатор для катіонних бітумних емульсій // Вісник Харківського національного автомобільно-дорожнього університету. 2017. Вип. 79. С. 62–65. (фахове видання України в галузі технічних наук). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
19. Солодкий С. Й., Сідун Ю. В., **Волліс О. Є.** Вплив температурного режиму на процес твердіння литої емульсійно-мінеральної суміші // Автомобільні дороги і дорожнє будівництво. 2017. Вип. 100. С. 85–90. (Фахове видання України в галузі економічних та технічних наук) *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
20. Sidun I., Solodkyu S., **Vollis O.**, Gunka V., Pyryk R., Shits I. Ortho-phosphoric acid as an alternative to hydrochloric acid – for cationic bitumen road emulsions. Review // Theory and Building Practice. 2020. Vol. 2, № 1. P. 88–93. (НМБД Index Copernicus) *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
21. Sidun I., Solodkyu S., **Vollis O.**, Bidos V. Adhesion of bituminous binders with aggregates in the context of surface dressing technology for road pavements treatment // Theory and Building Practice. 2021. Vol. 3, № 1. P. 92–99. (Фахове видання України в галузі технічних наук). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
22. Sidun I., **Vollis O.**, Bidos V., Helon D., Stanchak S. Adhesion of road bitumen emulsions on both hydrochloric and orthophosphoric acids for the technology of surface dressing // Theory and Building Practice. 2022. Vol. 4, № 1. P. 27–34.

(Фахове видання України в галузі технічних наук). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*

II. Список публікацій, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

23. Сідун Ю. В., **Волліс О. Є.** Гідрофільні речовини в бітумі та їх вплив на дорожні бітумні емульсії // Дорожня галузь України. – 2016. – № 2. – С. 36. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
24. Солодкий С. Й., Сідун Ю. В., **Волліс О. Є.** Когезійна міцність литих емульсійно-мінеральних сумішей на окислених бітумах // Сучасні технології будівництва й експлуатації автомобільних доріг: матеріали міжнародної науково-технічної конференції, Харків, 14-16 листопада 2013 р. – 2013. – С. 282–286. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
25. Сідун Ю. В., **Волліс О. Є.**, Савицький А. В. Вимоги до кам'яного матеріалу для литих холодних емульсійно-мінеральних сумішей // Покращення конструктивних, технологічних та експлуатаційних показників автомобільних доріг і штучних споруд на них в дослідженнях студентів і молодих науковців: матеріали міжнародної науково-практичної конференції, Харків, 17-18 травня 2014 р. – 2014. – С. 288–291. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
26. Сідун Ю. В., **Волліс О. Є.** Підвищений вміст гідрофільних речовин в бітумах та їх негативний вплив на бітумні емульсії // Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції за участю студентів та молодих вчених: Сучасні геоінформаційні та комп'ютерно-інноваційні технології дорожньої галузі, аеродромного будівництва та

- землевпорядкування:.. – Х.: ХНАДУ, 2016. - С.51-53. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
27. Демчук Ю. Я., Гунька В. М., Пиш'єв С. В., Сідун Ю. В., **Волліс О. Є.**, Пирик Р. В., Шіц І. І. Бітумні емульсії для литих емульсійно-мінеральних сумішей на основі бітумів, модифікованих феноло-крезоло-формальдегідною смолою // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: матеріали X Міжнародної науково-технічної конференції, Львів, 18–23 травня 2020 р. – 2020. – С. 77–79. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
28. Сідун Ю. В., Гунька В. М., Демчук Ю. Я., **Волліс О. Є.**, Пирик Р. В., Шіц І. І. Використання ортофосфорної кислоти в дорожніх катіонних бітумних емульсіях // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: матеріали X Міжнародної науково-технічної конференції, Львів, 18–23 травня 2020 р. – 2020. – С. 88–90. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
29. Сідун Ю. В., Гунька В. М., Демчук Ю. Я., **Волліс О. Є.**, Пирик Р. В., Шіц І. І. Варіанти підвищення швидкості твердіння литої емульсійно-мінеральної суміші // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: матеріали X Міжнародної науково-технічної конференції, Львів, 18–23 травня 2020 р. – 2020. – С. 91–94. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
30. Сідун Ю. В., Бідось В. М., **Волліс О. Є.**, Станчак С., Гунька В. М. Надстійкі катіонні бітумні емульсій – новий вид емульсій для України // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: матеріали XI Міжнародна науково-технічної конференції (Львів, 16–20 травня 2022

р.). – 2022. – С. 91–93. *Особистий внесок здобувача полягає у обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*

31. Сідун Ю. В., **Волліс О. Є.**, Бідось В. М., Бокійчук М. Б. Швидкість формування литих емульсійно-мінеральних сумішей за системою «Redipave» на бітумах різного походження // Впровадження інноваційних матеріалів і технологій при проектуванні, будівництві та експлуатації об'єктів транспортної інфраструктури в рамках програми «Велике будівництво»: міжнародна конференція, 24-25 листопада 2022 р.: тези доповідей. – 2022. – С. 429–432. *Особистий внесок здобувача полягає у підготовці матеріалів до публікації.*

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	25
ВСТУП	26
Розділ 1. КРИТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ З ПРОБЛЕМИ ВИКОРИСТАННЯ КАТІОННИХ БІТУМНИХ ЕМУЛЬСІЙ З ОРТОФОСФОРНОЮ КИСЛОТОЮ	33
1.1. Стан проблеми з використання катіонних бітумних емульсій з покращеними властивостями	34
1.2. Кислотність бітумних емульсій	40
1.3. Огляд літератури щодо використання ортофосфорної кислоти в бітумно-емульсійних технологіях	45
Висновки до розділу 1 та наукова гіпотеза дослідження	53
Розділ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	54
2.1. Методи досліджень сировинних матеріалів	54
2.1.1 Методи досліджень заповнювачів	54
2.1.2 Методи досліджень бітумів	57
2.1.3 Методи досліджень бітумних емульсій	58
2.2. Методи досліджень бітумно-емульсійних технологій	69
2.2.1 Методи досліджень литих емульсійно-мінеральних сумішей	70
2.2.2 Методи досліджень поверхневих обробок	73
2.2.3 Методи досліджень матеріалів виготовлених за методом холодного ресайклінгу	80
2.3 Блок-схема дослідження	81
Висновки до розділу 2	83
Розділ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ПІДБРАНИХ В'ЯЖУЧИХ	85

3.1. Підбір та дослідження властивостей мінеральних матеріалів	85
3.2 Підбір та дослідження властивостей нафтових дорожніх бітумів	92
3.3. Проектування складів та визначення фізико-технічних показників емульсій на ортофосфорній кислоті	95
3.4 Встановлення ефективних складів емульсій з ортофосфорною кислотою для дорожніх технологій	106
Висновки до розділу 3	120
<b>Розділ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛІВ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯ БІТУМНИХ ЕМУЛЬСІЙ ІЗ ОРТОФОСФОРНОЮ КИСЛОТОЮ</b>	122
4.1. Проектування та визначення властивостей ЛЕМС	122
4.2. Дослідження адгезійної активності емульсій для технології поверхневої обробки	147
4.3. Визначення фізико-механічних властивостей матеріалів виготовлених за методом холодного ресайклінгу із ортофосфорною кислотою	155
Висновки до розділу 4	160
<b>Розділ 5. ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВА АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ</b>	164
5.1 Дослідно-виробниче впровадження	164
5.2 Впровадження в навчальний процес результатів дисертаційної роботи	165
5.3 Економічна ефективність розроблених складів бітумних емульсій із ортофосфорною кислотою	166
5.4 Рекомендація щодо виготовлення, транспортування та використання бітумних емульсій	169

Висновки до розділу 5	172
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	174
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	177
ДОДАТКИ	194



## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

### Скорочення

АБЗ –	асфальтобетонний завод
БД –	бітум дистиляційний
БЕ –	бітумна емульсія
БЕТ –	бітумо-емульсійні технології
БНД –	бітум нафтовий дорожній
ВМВЗ –	втрати матеріалу за вологого зносу
ГЗ –	заповнювач із магматичної породи
КЗ –	заповнювач із карбонатної породи
ЛЕМС –	лита-емульсійно мінеральна суміш
МДХР –	матеріал дорожній виготовлений методом холодного ресайклінгу
НПЗ –	нафтопереробний завод
ПАР –	поверхнево активна речовина
ПО –	поверхнева обробка
СХР –	суміш для холодного ресайклінга
ФМ –	фрезерований матеріал
ХР –	холодний ресайклінг
ЩПС –	щебенева піщана суміш
pH –	показників концентрації водневих іонів
МС –	метилен синій
Символи та позначення	
НСІ –	соляна (хлоридна, хлороводнева) кислота
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> –	ортофосфорна кислота
RTFOT –	метод визначення опору до твердіння бітуму під впливом теплоти та повітря за його обертання в тонкій плівці у термокамері

## ВСТУП

**Обґрунтування вибору теми дослідження.** Для створення кислого середовища в катіонній бітумній емульсії, як правило, використовують соляну (хлоридну, хлороводневу, HCl) кислоту, яка за своєю хімічною активністю належить до найсильніших кислот. Внаслідок чого під час виготовлення, бітумної емульсії соляна кислота призводить до значної корозії обладнання та підвищеної небезпеки персоналу бітумно-емульсійних установок та заводів. Заміна соляної кислоти на іншу, менш агресивну, є актуальним рішенням для застосування в бітумно-емульсійних технологіях. Проте через не вивченість процесів взаємодії іншої (не соляної) кислоти із емульгаторами та іншими компонентами, які створюють бітумну емульсію таке рішення залишається лише перспективним. Оскільки потрібно встановити, по-перше, як заміна кислоти вплине на самі властивості бітумної емульсії і, по-друге, як ця заміна проявить себе в бітумно-емульсійних технологіях (змішування із мінеральними поверхнями чи під час влаштування покриття).

Також відомо, що оптимальними в'язучими для виготовлення дорожніх катіонних бітумних емульсій є бітуми дистиляційні з високими кислотними числами, які виробляються із важкої (густина  $>0,88\text{г/см}^3$ ) високосмолистої мало парафіністої нафти з нафтенно-ароматичною основою. Такі дистиляційні бітуми є дорого вартісними і не завжди доступними для використання через їх дефіцитність. Тому здебільшого для виготовлення бітумних емульсій використовують неоптимальні окиснені низько кислотні бітуми виготовлені з легкої нафти (густина  $<0,83\text{ г/см}^3$ ). Але бітумні емульсії на цих в'язучих не забезпечують необхідного приросту когезійної міцності литих емульсійно-мінеральних сумішей. А сьогодні литі емульсійно-мінеральні суміші є однією з найпрогресивніших технологій влаштування тонкошарових покриттів автомобільних доріг, яка набула широкого розповсюдження закордоном і в Україні.

Окреслені наявні проблеми, що існують сьогодні в бітумно-емульсійних технологіях можна вирішити запропонувавши основи технології виготовлення бітумної емульсії на основі неоптимального бітуму з легкої нафти та нетрадиційної ортофосфорної кислоти. Відтак, дослідження бітумних емульсій із ортофосфорної кислоти є актуальними, адже внаслідок вірного добору складу емульсії на такій кислоті можна добитись більш безпечного та менш корозійного технологічного процесу виготовлення емульсії та покращення властивостей самої емульсії для конкретної бітумно-емульсійної технології.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота відповідає науковому напрямку кафедри «Автомобільні дороги та мости» Інституту будівництва та інженерних систем Національного університету «Львівська політехніка» – «Розробка ефективних технологій і матеріалів для будівництва та ремонту дорожніх одягів». Також відповідала національному проекту «Велике будівництво» – масштабна розбудова інфраструктури України та Державній цільовій економічній програмі розвитку автомобільних доріг загального користування державного значення на 2018-2022 роки, затвердженій Кабінетом Міністрів України».

**Мета і завдання досліджень.** Метою дисертаційної роботи є розроблення та вивчення спеціальних складів катіонних бітумних емульсій з ортофосфорною кислотою, які характеризуються покращеними властивостями в контексті потреб дорожніх бітумно-емульсійних технологій, а саме технологій литих емульсійно-мінеральних сумішей, поверхневих обробок, холодного ресайклінгу.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі **завдання досліджень:**

- вивчити можливість виготовлення бітумних емульсій на ортофосфорних кислотах різного походження та різної концентрації;
- підібрати оптимальні товарні емульгатори для сумісної роботи із ортофосфорною кислотою в бітумній емульсії;

- удосконалити існуючі методики визначення властивостей бітумних емульсій та підібрати методи досліджень для бітумно-емульсійних технологій;
- вивчити зміну властивостей бітумних емульсій із ортофосфорною кислотою в порівнянні із емульсіями на традиційні соляній кислоті;
- довести ефективність застосування ортофосфорної кислоти в бітумній емульсії для литих емульсійно-мінеральних сумішей;
- запроєктувати ефективні склади бітумних емульсій для дорожніх технологій поверхневої обробки та холодного ресайклінгу;
- здійснити впровадження результатів роботи та навести економічну доцільність застосування бітумних емульсій із ортофосфорною кислотою.

**Об'єкт дослідження:** Властивості бітумних емульсій з ортофосфорною кислотою та показники якості дорожніх бітумно-емульсійних матеріалів на їх основі.

**Предмет дослідження:** Бітумні емульсії з ортофосфорною кислотою та дорожні бітумно-емульсійні матеріали на їх основі.

**Методи досліджень:** Бітумні емульсії та матеріали на їх основі досліджували згідно з сучасними національними стандартами (ДСТУ, СОУ), стандартами гармонізованими з нормами Європейського Союзу (ДСТУ EN) та для литих емульсійно-мінеральних сумішей використовували стандарти Міжнародної асоціації будівельників шламкових покриттів (International Slurry Surfacing Association, ISSA). У роботі запропоновано нову експрес методику оцінки бітумної емульсії скляною паличкою в ємності.

Експериментальні дані опрацьовували за допомогою комп'ютерної техніки та прикладних програм (Microsoft Office, Microsoft Excel, Adobe Photoshop CS5, AutoCAD).

**Наукова новизна отриманих результатів:**

- вперше доведено, що походження ортофосфорної кислоти не впливає на якість бітумної емульсії, а визначальним фактором є її концентрація. Відповідно

для виготовлення якісних бітумних емульсій необхідно використовувати ортофосфорну кислоту харчову концентрації 85%, а не технічну – 75%;

- теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено ефективні склади бітумних емульсій із ортофосфорною кислотою на спеціальних емульгаторах з покращеними властивостями для бітумно-емульсійних технологій із застосуванням вітчизняних сировинних матеріалів;

- розкрито закономірність впливу складників литої емульсійно-мінеральної суміші із ортофосфорною кислотою на показник розпаду, когезійної міцності суміші та втрати матеріалу за вологого зносу, що обумовлено маркою та вмістом емульгатора для емульсії, впливом рН водної фази (вмісту кислоти) в емульсії, «реактивністю» кам'яного матеріалу, дозуванням портландцементу, бітумної емульсії;

- дістали подальшого розвитку: методика визначення зовнішнього вигляду емульсії, а саме запропонована експрес методика оцінки бітумної емульсії скляною паличкою в ємності; ударний метод із застосуванням плити Vialit , що був доповнений визначенням зчеплюваності за масою зерен щебню.

- експериментально доведено переваги використання складів бітумних емульсій на ортофосфорній кислоті для поверхневої обробки та холодного ресайклінгу за застосування заповнювачів із карбонатних порід в якості кам'яного матеріалу.

**Практичне значення отриманих результатів** полягає в удосконаленні методів випробувань бітумних емульсій, а саме в обґрунтуванні експрес методика оцінки бітумної емульсії скляною паличкою в ємності, що заснована на практичному досвіді. Також внаслідок проведених досліджень можна стверджувати, що підібрані литі емульсійно-мінеральні суміші на основі бітумних емульсій із окисненим бітумом з легкої нафти, відповідною ортофосфорною кислотою, спеціальним емульгатором та можливості використання «реактивного» кам'яного матеріалу є близькими по ефективності еталонною литою емульсійно-мінеральною сумішшю із дистиляційним бітумом

виготовленим із важкої нафти. Доведена можливість застосування БЕ із відповідною ортофосфорною кислотою для технологій поверхневої обробки та холодного ресайклінгу в залежності від породи кам'яного матеріалу.

**Особистий внесок здобувача в отриманні наукових результатів** полягає в аналізі світового досвіду використання ортофосфорної кислоти в якості компонента для бітумів та бітумних емульсій, загальній постановці завдання, плануванні та особистому виконанні експериментальних досліджень щодо визначення можливості використання для бітумних емульсій різних варіантів ортофосфорної кислоти та оптимізації складів бітумних емульсій для таких дорожніх технологій, як литі емульсійно-мінеральні суміші, поверхнева обробка та холодний ресайклінг, встановленні залежності, щодо фізико-механічних показників сумішей та матеріалів для наведених дорожніх технологій, в залежності від специфікації використаних компонентів та узагальнення отриманих результатів; практичного впровадження результатів досліджень; формулюванні основних висновків.

Визначення мети, завдань та черговості проведення досліджень, планування етапів виконання роботи, обговорення отриманих результатів, написання статей і тез доповідей на конференціях здійснювалося разом з науковими керівниками: д.т.н., проф. Солодким Сергієм Йосифовичем та к.т.н., доц. Сідуном Юрієм Володимировичем.

**Апробація матеріалів дисертації.** Основні положення дисертаційної роботи доповідалися та опубліковані в матеріалах міжнародних і вітчизняних наукових та науково-практичних конференціях: XIV Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми будівництва та інженерії довкілля Львів – Кошице – Жешув» (2013 рік, Львів, НУ «Львівська політехніка», Україна), Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології будівництва й експлуатації автомобільних доріг» (2013 рік, Харків, ХНАДУ, Україна), Міжнародна науково-практична конференція «Покращення конструктивних, технологічних та експлуатаційних показників автомобільних доріг і штучних

споруд на них в дослідженнях студентів і молодих науковців» (2014 рік, Харків, ХНАДУ, Україна), III міжнародна науково-технічна конференція «Науково-прикладні аспекти автомобільної і транспортно-дорожньої галузей» (2014 рік, Луцьк-Світязь, ЛНТУ, Україна), Міжнародна науково-практична конференція за участю студентів та молодих вчених: Сучасні геоінформаційні та комп'ютерно-інноваційні технології дорожньої галузі, аеродромного будівництва та землевпорядкування (2016 рік, Харків, ХНАДУ, Україна), XVII International Scientific Conference Current Issues of Civil and Environmental Engineering Lviv - Košice – Rzeszów (2019 рік, Львів, НУ «Львівська політехніка», Україна), X Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазо-переробній та нафтохімічній промисловості» (2020 рік, Львів, НУ «Львівська політехніка», Україна), 15th International Conference Quality Production Improvement - QPI 2021 HYBRID CONFERENCE (2021 рік, Честохова, Польща), XI Міжнародна науково-технічної конференції Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: (2022 рік, Львів, НУ «Львівська політехніка», Україна), Міжнародна науково-технічна конференція «Органічні і мінеральні в'язучі та дорожні бетони на їх основі» (2022 рік, Харків, ХНАДУ, Україна), Міжнародна конференція «Впровадження інноваційних матеріалів і технологій при проектуванні, будівництві та експлуатації об'єктів транспортної інфраструктури в рамках програми «Велике будівництво» (2022 рік, Київ, НТУ, Україна).

**Публікації.** Основний зміст роботи викладений у 31 друкованих наукових працях з яких: 6 включені до наукометричних баз даних Scopus та Web of Science (2 з яких належать до фахових видань України), 12 у фахових виданнях України та 2 у науково періодичних виданнях інших держав, які не входять до наукометричних баз даних Scopus та Web of Science, та у 9 тезах доповідей на наукових конференціях та матеріалах конференцій та 2 статті у спеціалізованих журналах.

**Структура та обсяг дисертаційної роботи.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел

літератури та 4-ох додатків; містить 56 таблиці та 66 рисунки. Загальний обсяг дисертації – 209 сторінок, (основна частина – 151 ст.). Дисертаційна робота за структурою, мовою та стилем викладення відповідає вимогам МОН України.



## РОЗДІЛ 1

### КРИТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ З ПРОБЛЕМИ ВИКОРИСТАННЯ КАТІОННИХ БІТУМНИХ ЕМУЛЬСІЙ З ОРТОФОСФОРНОЮ КИСЛОТОЮ

Освоєння та впровадження бітумних емульсій (БЕ) розкрило для дорожньої та будівельної галузі світу значну кількість переваг над використанням традиційних бітумів на будівельних майданчиках. Основними перевагами є відсутність потреби нагрівання в'язучого до високих температур за яких бітум переходить у рідкий стан, можливість використання вологих, а в деяких технологіях і мокрих кам'яних матеріалів, відсутність прив'язки до місць виробництв, де виготовляють чи зберігають в'язуче, збільшення відстаней транспортування та охоплення більших площ під час будівництва чи виконання ремонтних робіт, значне прискорення робіт, краща зчеплюваність залишкового в'язучого виділеного з емульсії з кам'яним матеріалом ніж вихідного бітуму. Але ключовою перевагою БЕ, які є основним в'язучим для так званих холодних технологій, над розігрітим до текучого стану нафтовим бітумом – гарячою технологією, є безумовна економія енергоресурсів, значне зменшення викидів в атмосферу шкідливих речовин, які негативно впливають на навколишнє середовище та людей, що контактують або знаходяться поруч з ділянками виконання робіт [1-9].

Питаннями БЕ та бітумно-емульсійними технологіями (БЕТ) займались та займаються багато дослідників, на спеціалізованих конференціях доповідали представники виробників та лабораторій, вітчизняних та закордонних компаній та інституцій, опубліковано багато наукових праць під авторством наступних науковців: Березовський М.В., Бойченко С.В., Валлін Т., Волков М.І., Галкін А.В., Гамеляк І.П., Гринишин О.Б., Гринчук Ю.М., Гриценко Ю.Б., Делмар Р., Джеймс А., Екман Б., Жданюк В.К., Золотарьов В.О., Ільченко В.В., Кирилова Л.О., Кириченко Л.Ф., Кіщинський С.В., Копинець І.В.,

Кудрявцева С.В., Кучма М.І., Лоу К., Мозговий В.В., Нг Т., Островерхий О.Г., Охман Я., Пиріг Я.І., Пиш'єв С.В., Плотнікова І.А., Прусенко Є.Д., Сідун Ю.В., Солодкий С.Й., Такамура К., Новаковська В.Я., Титарь В.С., Хогендурн С. Вони вивчали, як виготовляється, зберігається та застосовується БЕ.

Для кращого розуміння способів та можливостей покращення властивостей бітумних дорожніх емульсій потрібно проаналізувати базові компоненти для їх виготовлення, якими є: бітуми нафтові дорожні (БНД) та бітуми дистиляційні (БД), катіонактивний емульгатор, кислота.

### **1.1 Стан проблеми з використання катіонних бітумних емульсій з покращеними властивостями**

Основною складовою БЕ, вміст якої більше 50% масових є в'язуче. Функції в'язучого матеріалу в БЕ виконує БНД або БД. Саме його характеристики впливають на властивості готової емульсії.

Нафтові бітуми в залежності від технології одержання бувають дистиляційні (залишкові), окиснені та компаундовані [10-13]. Потрібно зауважити, що технології отримання окиснення та дистиляції є більш поширеними в світі, а в колишньому СРСР нафтову сировину окиснювали прямо на асфальтобетонних заводах (АБЗ). Необхідність працювати із різною нафтою і потреба в різних марках бітумів спонукала виробника звернутись до компаундування бітумів. Відтак, до останнього часу цю технологію використовували на нафтопереробних заводах (НПЗ) компанії Nynas (Нінас), Швеція [14] для коригування фізико-механічних показників товарних бітумів. При цьому слід зауважити, що компанія Nynas в більшій мірі в Україні асоціюється із БД виготовленими з важкої високосмолистої нафти. Проте ця компанія продукує і окиснені бітуми. Отже, вибір технології одержання бітумів безпосередньо залежить від сировинної нафти.

Світові науковці [15-22] одноставні в тому, що БД з високими кислотними числами, які виробляються із важкої високосмолистої мало парафінистої нафти з нафтенно-ароматичною основою є найбільш придатними для БЕТ. Одними з таких оптимальних бітумів є продукти компанії Nynas марковані, як Nybit E85 (Нюбіт Є85) та Nynas 70/100 (Нінас 70/100). Різниця у марках бітумів пов'язана з модернізацією виробництва на НПЗ у 2009 році та розподілу призначення бітумної продукції. Бітуми із маркуванням E призначені для БЕ та мають чіткий показник глибини проникності голки (пенетрації), тобто бітуми марок Nybit E85, Nybit E125 мають показник пенетрації бітуму відповідно 85 та 125. Саме варіативність у виборі методики отримання дорожніх бітумів, оснащення заводів компанії Nynas та їх доступ до широкого ринку нафт різного походження дали змогу пропонувати на європейському ринку високоякісні бітуми незамінні у вузькоспеціалізованих технологіях, таких як литі емульсійно-мінеральні суміші (ЛЕМС), в англійській версії Slurry Surfacing (Сларрі Сурфейсінг) [23]. Своєю чергою бітуми марок Nynas різних значень щодо пенетрації в більшій мірі є призначеними для виготовлення гарячих асфальтобетонів. Натомість, бітуми марок Nybit E є дорого вартісними, окрім цього їх дефіцит зріс через ембарго США на поставку нафти із Венесуели, в тому числі і важкої.

У доповідях представників ДерждорНДІ на спеціалізованій виставці АВТОДОРЕКСПО 2021 році звучало, що основним постачальниками бітуму для дорожніх потреб в Україні були: ПАТ «Укртатнафта» (м. Кременчук, Україна), ВАТ «Мозирський нафтопереробний завод», (м. Мозир, Білорусь), ВАТ «Нафтан», (м. Новополицьк, Білорусь), компанія PKN Orlen, (м. Плоцьк, Польща), компанія LOTOS Asphalt, (м. Гданськ, Польща), компанія Motor Oil, (м. Марусі, Греція), компанія Eni SpA, (м. Рим, Італія). Наведені бітуми в залежності від виробника та використаного обладнання виготовлені методом дистиляції або окиснення з легкої нафти і в більшості є придатними для виготовлення емульсій, але не є оптимальними. Крім цього з огляду на удосконалення нафтопереробних заводів та збільшення глибини переробки

нафти, все частіше дорожники стикаються із падінням якісних характеристик бітуму і, як наслідок, БЕ. Тому не тільки вихідний бітум, а й БЕ, потребують додавання покращуючих добавок. Такі «покращувачі» можна розділити на дві групи: модифікатори та спеціальні добавки різної дії.

Для задоволення вимог емульсій для конкретної БЕТ необхідне використання модифікаторів – речовин, що впливають на властивості залишкового в'язучого, але в той самий час модифікатори можуть впливати, або не впливати, на властивості самої БЕ. Спеціальні добавки різної дії позитивно впливають на властивості, характеристики самої БЕ, а саме: процес розпаду, стійкість, стабільність, в'язкість та інші. Своєю чергою їм властивий не тривалий чи не значний вплив на залишкове в'язуче після розпаду БЕ.

До популярних модифікаторів бітумів для виготовлення БЕ та модифікаторів самих емульсій відносяться адгезійні добавки та SBS (СБС – стирол-бутадієн-стирол) чи SBR (СБР – стирол-бутадієн-рабер) полімери. Сьогодні більшість бітумів характеризуються низькими адгезійними властивостями до гранітних та інших кам'яних матеріалів отриманих із магматичних (вивержених) гірських порід [6], а катіоноактивний емульгатор, який присутній в емульсії в різних кількостях, може не в повній мірі забезпечити необхідну адгезію залишкового в'язучого із цим заповнювачем. Тому модифікація бітумів адгезивами стає дедалі необхіднішою операцією перед виготовленням емульсії. Галкіним А.В., Копинцем І.В., Новаковською В.Я., Пирогом Я.І., Романом П.С. [24, 25] припущено, що адгезиви можуть виступати інгібіторами старіння бітуму через покращення показників залишкової penetрації після старіння згідно методу RTFOT [26].

Основними адгезійними модифікаторами бітумів для БЕ на українському ринку є адгезиви із так званою активною адгезією: Diamine OLBS (Діамін ОЛБС), АДБІТ-Н, Карбозолін АК-Е та пасивною адгезією: Wetfix BE (Ветфікс БЄ), Antrocelbond (Антроселбонд), АДБІТ-Р, Карбозолін АК, Stardope 130P (Стардоп 130П) [27]. Адгезиви із «пасивною адгезією»

використовують у гарячих технологіях, де в'язуче має низьку в'язкість і як «рідина» може добре покривати кам'яний матеріал. Під «активною адгезією» розуміється формування та утримування міцного хімічного зв'язку між щебнем та бітумним в'язучим за низьких температур у присутності води, що є ключовою відмінністю перед пасивною адгезією. Завдяки дії поверхнево-активної речовини (ПАР) відбувається витіснення води з поверхні кам'яного матеріалу із заміщенням її бітумним в'язучим [2, с.29, 28-29]. Модифікація адгезійними добавками можлива лише до емульгування, шляхом гомогенізації бітуму та ПАР у модифікуючих ємностях або дозуванням у бітумний потік у трубопроводах із наступною гомогенізацією у статоміксерах.

Полімерна модифікація бітумів для виготовлення емульсій має на меті покращити його теплостійкісні та тріщиностійкісні властивості, надати в'язучому еластичності. Модифікація БЕ полімером може проводитись до, під час та після виробництва емульсії. До виробництва – модифікація бітуму проводиться, як правило термоеластопластичними полімерами типу SBS (СБС). На ринку України вони представлені наступними торговими марками: Kraton (Кратон), Calprene (Кальпрен), СН1301 (СіЕйч1301), КТР (КТР) [28]. Модифікація бітуму такими полімерами можлива у модифікуючих ємностях за допомогою механічних мішалок та/або у колоїдних млинах. У випадку виготовлення емульсії на бітумополімерному в'язучому заводське емульсійне обладнання має бути дообладнане теплообмінниками для зниження температур БЕ на виході. Справа в тому, що необхідна текучість бітумополімерного в'язучого досягається за температури вище за 180°C, а це стає причиною перевищення виготовленої емульсіїю максимально допустимої температури 95°C. У цьому випадку відбувається закипання БЕ із втратою ПАР своїх емульгуючих властивостей, що своєю чергою є не припустимим [6, 26, с. 26-29].

Під час виробництва та після виробництва БЕ – модифікація виконується SBR полімерами – латексами, що є водними розчинами, які містять 63-65% полімеру, наприклад: Toptex В (Топтекс Бі), Toptex Ultra (Топтекс Ультра),

Butonal NS 198 (Бутонал НС 198). Введення латексу під час виробництва у середовище із температурою більше  $100^{\circ}\text{C}$  призведе до кипіння води дисперсного середовища латексу, тому умови такої модифікації повинні враховувати майже миттєве збільшення об'єму модифікованого матеріалу, а відповідно і тиску. Введення ж латексу в готову БЕ потребує зниження температури емульсії нижче  $70^{\circ}\text{C}$ . У цьому випадку процес додавання латексу довільний (автоматизований, механізований або вручну), зокрема така модифікація може бути застосована на частині партії під час або після відвантаження.

В будь-якому випадку, модифікована латексами емульсія має підвищені вимоги до умов зберігання. Через меншу густину полімер спливатиме та концентруватиметься на поверхні об'єму, що призводитиме до розшаруванню БЕ та потребуватиме її обов'язкового періодичного перемішування [30-31].

До спеціальних добавок різної дії відносять розріджувачі, стабілізатори, згущувачі, піногасники [5, 6, 32-35].

В якості розріджувачів зазвичай використовують економічно доступні розчинники нафтового походження, що мають високі показники температур спалаху та переходу в газоподібний стан та не пошкоджують структури бітуму (дизельне паливо, гас (керосин), уайт-спірит) [28, 36]. Метою введення розріджувачів є зменшення в'язкості бітуму. Внаслідок цього проемульгований розріджений бітум буде демонструвати більшу пластичність за низьких температур навколишнього середовища. Введення розріджувачів у бітум виконують до емульгування із врахуванням їх легко займистості та вибухонебезпечності. Це може бути ємність, що не допускатиме небезпечної концентрації вибухонебезпечних парів, або навпаки система повинна виключати доступ кисню (наприклад ін'єкційне дозування розчинника безпосередньо в бітумну лінію).

Стабілізатори дають змогу підвищити густину та в'язкість дисперсного середовища емульсії, що своєю чергою покращує показники однорідності та

стійкості під час зберігання та транспортуванні емульсії. У якості стабілізаторів використовують розчини солей  $\text{CaCl}_2$  та  $\text{KCl}$  [6]. Виробники емульгаторів рекомендують додавання стабілізаторів до водної фази до емульгування у наступних випадках: коли вміст бітуму в БЕ менше 50 % мас., БЕ буде транспортуватись на значні відстані, та у випадках тривалого зберігання (більше 14 діб) [6].

Згущувачі (загусники) для БЕ також додаються у водну фазу до емульгування і діють за принципом емульгатора створюючи підвищений заряд на поверхні диспергованого бітуму та піднімають в'язкість дисперсного середовища (в значно більшій мірі ніж стабілізатори). Вони застосовуються для досягнення більшої в'язкості емульсії із меншим вмістом бітуму ніж потрібно для цього. Можливими згущувачами на вітчизняному ринку України є Redivis ET02 (Редівіс ET02), Alcozum SL-827 (Алкогам СЛ-827), Alcozum L-265 (Алкогам Л-265), CELLOSIZЕ QP 100MH-V (Целлосайз К'юП 100МЕйч-Ві) [32, 33].

Піногасники або добавки проти спінювання використовують для зменшення піноутворення. Друга назва водної фази БЕ – мильний розчин (soap solution), що часто зустрічається на бітумно-емульсійному обладнанні іноземного виробництва, нагадує нам, що основа більшості емульгаторів це жирні аміни. А поєднання таких речовин і води характеризується значним піноутворенням. Відповідно під час перемішування або перевантаження емульсії може виникати значна кількість піни і для зниження піноутворення у емульсії вводять наступні речовини ПМС-200, СКТН, SILFOAM SE4260 (Сілфом СІ4260), SILFOAM SC120 (Сілфом С120) [32-34]. Добавки подаються у водну фазу до емульгування.

В більшості покращуючі добавки використовують під час виготовлення швидкорозпадних емульсій для поверхневої обробки (ПО), ямкового ремонту та повільнорозпадних для ЛЕМС. Це пов'язано із безпосереднім контактом продуктів таких технологій із рухомою складовою транспорту та впливом навколишнього середовища, а саме: температурою, сонячною радіацією та

ультрафіолетовим випромінюванням, атмосферними опади та різного виду речовинами, що можуть потрапити на дорожнє покриття.

Одним з шляхів отримання катіонних БЕ з покращеними властивостями є додавання описаних в цьому підрозділі так званих покращуючих добавок. Але іншим можливим методом отримання якісних емульсій є заміна основних компонентів емульсії на їх аналоги. Відтак вибір кислоти для катіонної емульсії може відкрити спектр нових можливостей для покращення її властивостей, але на сьогодні це питання не є вивченим.

## **1.2 Кислотність катіонних бітумних емульсій**

На території України поширені магматичні кислі гірські породи, які виступають сировиною для виготовлення щебеневого матеріалу для потреб дорожньої галузі. Тому з огляду на адгезійні особливості в більшій мірі застосовують катіонні БЕ, що містять у своєму складі катіоноактивну ПАР (емульгатор). Сама ж кислотність катіонних емульсій залежить від типу та кількості емульгатора, кислоти та бітуму.

В основному катіоноактивні емульгатори це нітросполуки із довгими вуглеводневими ланцюгами, як алкіламіни – ПАР із сильним впливом на поверхневий натяг. Для досягнення різного ефекту алкіламіни можуть бути модифіковані до моноамінів, діамінів, четвертинних амоніосполук, амидоамінів тощо, для отримання емульгаторів різного стану (рідких, густих, пастоподібних) та призначення (швидко-, середньо-, повільного розпаду) [5, 6]. Зазвичай емульгатор складається з довгого вуглеводневого ланцюжка (парафінова частина), який закінчується катіонною функціональною групою. В процесі приготування водної фази, а саме додаванні кислоти, функціональна група вступає в реакцію з кислотою в наслідок чого виникає позитивно заряджені іони амонію. За емульгування парафінова частина іону емульгатору орієнтується відносно поверхні бітумної краплини, в результаті чого парафінова частина



міцно зв'язується із бітумом, а іонна частина – розміщується на поверхні бітумної краплини. Таким чином краплина стає позитивно зарядженою і емульсія носить назву катіонної [6]. Для активації іонної частини згідно ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7] можна використовувати кислоти: соляну, ортофосфорну, оцтову. Більшість виробників емульгаторів рекомендують використовувати соляну кислоту.

Соляна кислота (хлоридна або хлороводнева кислота, HCl) – сильна хімічна неорганічна кислота, що є водним розчином різної концентрації. За хімічною активністю соляна кислота відноситься до найсильніших кислот. Концентрована соляна кислота має густину  $1,19 \text{ г/см}^3$  та містить 37% мас. HCl. Серед дорожників за останні роки популярності набув 12% мас. розчин соляної кислоти, оскільки він не потребує ліцензії, як концентрована, на роботу з прекурсором, але зрозуміло, що його розхід є більшим ніж концентрованої за для досягнення потрібного рівня рН водної фази. Недоліком використання соляної кислоти є її рівень небезпеки. Відкрита кислота має різкий запах і візуально «димить» на повітрі через виділення газоподібного хлороводню, що може стати причиною хімічних отруєнь та кислотних опіків дихальних шляхів людини. Також це є причиною корозії металевих конструкцій, опор, перекрить, навісів тощо у місцях, де кислота зберігається та використовується. Але особливо використання соляної кислоти в БЕ є причиною корозії (рис.1.1) усіх металевих трубопроводів та механізмів (дозаторів, насосів, нагрівальних елементів тощо) на виробництві [37]. Тому небезпека, що несе собою соляна кислота все частіше викликає потребу у пошуку альтернативи.

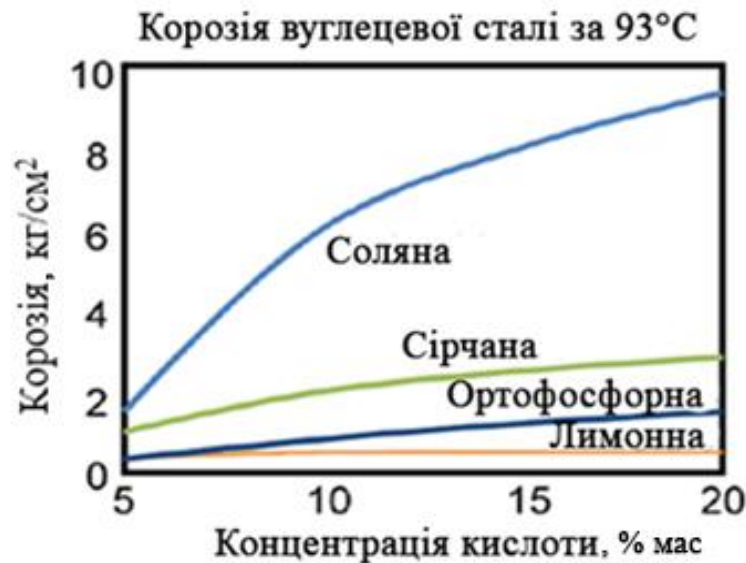


Рис.1.1 Залежність корозії вуглецевої сталі за 93°C від концентрації кислот [37].

Різні емульгатори, через різну кількість та складність функціональної групи можуть потребувати для якісної роботи не тільки різної кількості, а часто різних кислот. При чому ці кислоти мають різні градації чистоти та концентрації. Раніше, саме це стало вирішальним, оскільки саме соляна кислота «активувала» емульгатор, тобто за рекомендаціями від виробників вступала в реакцію із функціональною групою ПАР найкраще [38]. Кількісно соляної кислоти потрібно менше в порівнянні із іншими, а побічні продукти взаємодії із емульгаторами жодним чином не впливали на однорідність та стабільність виготовлених БЕ. Крім рекомендацій від виробників, здебільшого на словах, до сьогодні не має чітких причин у виборі типу кислоти для активації емульгатора у водній фазі для виробництва емульсій.

Емульгатор та кислота значно впливають на кислотність емульсії, але разом їх вміст складає до 2 % мас. готової БЕ, тому нехтувати показниками кислотності бітуму та води є недопустимим.

До води для приготування БЕ за ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7] встановлена вимога лише до вмісту солей жорсткості згідно з ДСанПіН2.2.4-171 [39]. Відповідно загальна жорсткість повинна становити не більше 7,0-10,07 ммоль/л для водопровідної води та не більше 10,0 ммоль/л для води з колодязів та каптажів джерел. Стосовно кислотності води (загальної лужності) то цей

показник не визначається для обидвох джерел отримання води. Своєю чергою, водна фаза БЕ, яка в більшості складається з води, кислоти та емульгатору доводиться до певного значення показника концентрації водневих іонів (рН) додаванням саме кислоти, тому вихідною кислотністю води, як і зазначено у ДСанПіН2.2.4-171 [39], можна нехтувати.

А от із бітумами ситуація інша. Вміст бітуму у дорожній емульсії, як правило, складає більше 50% мас., окрім специфічних технологій, наприклад Fog Sill (Фог Сілл), де вміст бітуму складає 40%, мас [6]. Отже, бітум складає основну масу БЕ, і нехтувати його значенням кислотності не варто.

По суті бітум, це суміш органічних високомолекулярних сполук: асфальтенів, смол, масел (олив) та інших компонентів. В залежності від вихідної сировини (нафти) та процесу її переробки визначається співвідношення вмісту цих складників в бітумі [13, 21], яке дозволяє поділити їх на три типи: гель, золь та золь-гель. Аналіз за критерієм групового хімічного складу Сідунюм Ю.В. та Солодким С.Й. [22, 28] структурних типів бітумів та моніторинг вітчизняних бітумів Кіщинським С.В. [18, 19] показали, що для емульгування використовують в більшості бітуми Кременчуцького (Україна), Мозирського (Білорусь), Новополоцького (Білорусь) НПЗ. Ці бітуми можна віднести до окиснених бітумів III структурної групи золь-гель, в Європі їх часто називають низько кислотними бітумами через низьке кислотне число 0,5-0,6 мг КОН/г [22, 40-44]. Натомість дослідження вітчизняних та закордонних науковців [42-48] доводять, що використання дистиляційних високо кислотних бітумів, кислотне число, яких більше 3,5 мг КОН/г, є оптимальним для виготовлення БЕ та застосуванню у сучасних БЕТ.

Отже, з огляду на те, що кислотність водного середовища формується додаванням кислоти, а кислотність бітумів різна - змішування таких середовищ неодмінно впливатиме на значення рН готової емульсії. За ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7] регламентується значення кислотності БЕ в широких межах від 1,5 до 6,5. На відміну від українських норм [7] за інформацією від виробника

емульгаторів шведської компанії Nouryon за досягнення емульсіїю кислотності значення рН більше 5 призводитиме або свідчитиме про нестабільність такої емульсії [6]. Тому використання кислоти для створення кислотного середовища у водній фазі необхідне навіть за використання емульгаторів, що не потребують додавання кислот.

Своєю чергою значення кислотності впливає на такі властивості БЕ, як адгезія, швидкість розпаду, в'язкість та однорідність. Від зміни кислотності ці властивості матимуть наступні залежності:

- в'язкість – за збільшення кислотності незначно зростатиме;
- однорідність – за великої та за малої кислотності буде мати гірші показники ніж за середнього оптимального значення;
- швидкість розпаду – за зростання кислотності зростатиме, але і емульсія буде «агресивнішою», можливі налипання в'язучого на стінки ємностей, «блокування» такого робочого обладнання, як форсунки, насоси, витратоміри тощо;
- адгезія – за великої кислотності БЕ адгезія буде висока, а за малого вмісту кислоти – різко падатиме [6, 8].

Отже, чим більша кислотність емульсії, тим більше на поверхні кам'яного матеріалу буде утворено нерозчинних комплексних з'єднань і тим швидше відбудеться розпад БЕ. Відповідно, чим міцніше з'єднання буде утворене, тим більшу адгезію в'язучого із заповнювачем отримаємо. Аналогічно низька кислотність (високий рН емульсії) свідчитиме про недостатній заряд на краплині бітуму та її нестабільність. Отже, вміст кислоти її тип може призвести до зміни показників стабільності БЕ, появи елементів (наслідок реакції кислоти та катіоноактивного емульгатору) які можуть втрутитись у процес розпаду та вплинути на адгезійні властивостей емульсії. Взагалі кислота сама може вступити в реакцію із заповнювачем бітумно-емульсійної суміші. Саме через складність усіх процесів взаємодії іншої (не соляної) кислоти із широкоживаними емульгаторами, кам'яними матеріалами та іншими

можливими складниками БЕ, що використання альтернативної кислоти в дорожній галузі є обмеженим. Відповідно використання інших кислот (в тому числі і ортофосфорної) за для виготовлення БЕ та застосування таких емульсій у БЕТ залишається невивченим.

### **1.3 Огляд літератури щодо використання ортофосфорної кислоти в бітумно-емульсійних технологіях**

Ортофосфорна чи ортофосфатна, фосфатна кислота ( $H_3PO_4$ ), сполука що відноситься до фосфоровмісних неорганічних кислот, що утворені фосфором [49].

Дослідження саме ортофосфорної кислоти, як складники певного матеріалу в БЕТ в Україні є доволі обмеженим, але велись та ведуться дослідження споріднених до неї сполук (поліфосфорна кислота, фосфоліпід) [50-58], як основного або додаткового компоненту під час модифікації бітуму. В Україні у 2014 році було розроблено тимчасовий технологічний регламент [51] про комплексну модифікацію бітумів поліфосфорною кислотою і латексом. Поліфосфорна кислота, що є лінійною неорганічною кислотою загального складу  $H-(OPO_2H)_n-OH$  [49], яка за додавання в дорожній бітум реагує з асфальтенами, утворюючи більш ефективні асфальтенові сітки [52]. Завдяки цьому була змога отримати покращені бітуми за показниками: твердості, температуростійкості та адгезії. Ефективність такої модифікації спостерігалась на звичайному дорожньому бітумі та на бітумах модифікованих полімерами [53, 54]. Поліфосфорна кислота виробництва компанії із США ICL Advanced Additives з концентрацією 105 та 115 %, що пропонується в Україні [27, 55] дає можливість розширити інтервал пластичності бітумів та значно покращити їх адгезію, завдяки цьому дорожнє покриття стає більш жорстким, внаслідок цього показники водонасичення та стійкості до колієутворення кінцевого продукту асфальтобетону покращуються. Під час її використання в комбінації з різними

полімерами, кислота дає змогу покращувати реологічні властивості бітумів за рахунок ефективнішого використання полімерної структури. Це дає змогу знижувати кількість полімеру в суміші без втрати властивостей модифікованого бітуму. Бітум, модифікований поліфосфорною кислотою (менше 1 % від маси бітуму), стабільний за тривалого зберігання і високих температур (7 діб за температури 176°C) без погіршення його реологічних властивостей. Рекомендоване дозування поліфосфорної кислоти складає 0,3–1,5% від маси бітуму в залежності від вхідної якості бітуму та вимог кінцевого продукту. Ще одним варіантом поліфосфорної кислоти на українському ринку є Starphos 04 компанії StarAsphalt (США). Ця кислота також є ефективною за використання в комплексі з терполімерами для збільшення ефекту модифікації [28].

Модифікація дорожніх бітумів поліфосфорною кислотою в якості хімічного реагента-модифікатора згадано у Р В.2.7-03450778-840:2014 [56], де зазначено, що цей процес не потребує додаткового обладнання у порівнянні із модифікацією бітумів полімерами, що своєю чергою дає змогу виробнику можливість вибору.

Також поліфосфорна кислота служить основою під час виготовлення адгезійних добавок до бітумів, але такі добавки, як відомо, є менш ефективними ніж адгезиви на основі органосилану чи амінів [57]. Проте, Пиріг Я.І. та Галкін А.В. [58] провели порівняльний аналіз впливу адгезійних добавок основою яких були аміни, ефіри поліфосфорної кислоти та амінокислота, на реологічні властивості бітуму. І за результатами досліджень авторами встановлено перевагу ПАР на ефірах поліфосфорної кислоти після термо-окиснення методом RTFOT та крім цього визначенні показники зчеплюваності зі склом були вищими ніж в інших адгезивів. Це може свідчити про ефективність використання адгезивів на ефірах поліфосфорної кислоти для бітумів, які будуть піддаватись впливу високих температур [58]. У роботі Лаврова І.О. [50] лабораторно було доведено, що за додавання фосфоліпідів (складні ефіри, що

містять залишки фосфорної кислоти) у дорожній бітум, покращуються показники адгезії та температури розм'якшеності.

Враховуючи вищенаведене ефективність використання для дорожніх бітумних технологій фосфоровмісних неорганічних сполук має багато перспектив та потребує подальшого дослідження.

Огляд закордонних літературних джерел [1, 16, 17, 59-64], виявив, що ортофосфорну кислоту, використовують, як компонент для приготування БЕ під час застосування її у технології ЛЕМС. В свій час компанія «Akzo Nobel Surface Chemistry», тепер Nouryon, (Швеція) після низки ґрунтовних досліджень, проведених її лабораторіями та представниками по всьому світі, запропонувала використовувати систему ЛЕМС, де заміст соляної кислоти у рецепті бітумної емульсії на швидкорозпадному емульгаторі Redicote EM-44 використати нетрадиційну, для активації цього емульгатора, ортофосфорну кислоту із збільшеним вмістом ПАР. Пізніше рецептура через зацікавленість замовниками була доопрацьована появою спеціальних емульгаторів. Така система ЛЕМС на швидкорозпадному емульгаторі отримала назву Redipave (Редіпейв). Перевагою системи Redipave стала можливість використання окисненого неоптимального бітуму з легкої нафти для технології ЛЕМС та змога використовувати «реактивні» (поверхнево-активні) кам'яні матеріали. Як наслідок, швидкість формування шару зносу з ЛЕМС стала вищою, що давало змогу зменшити вплив таких чинників, як температура повітря, вологість, час доби, на час формування готового тонкошарового покриття [65-70].

Поява такої технології спонукала до повторного розгляду варіантів щодо вибору кислоти для виготовлення БЕ в Україні. Серед інших можливих для використання кислот згідно ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7] наводять ортофосфорну та оцтову кислоти. Огляд літературних джерел та світового досвіду виявив більшу зацікавленість в можливості використання саме ортофосфорної кислоти, а не оцтової в ролі альтернативи для соляної кислоти [1,16,17, 63, 66-70]. В Україні застосуванням ортофосфорної кислоти цікавились різні виробники БЕ у

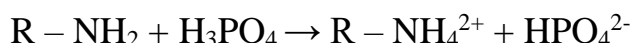
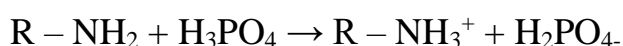
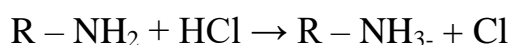
продовж більш 15 останніх років намагаючись нею замінити соляну кислоту. Але проблемою такого впровадження було відсутність наукового підходу, оскільки до початку цієї роботи в нашій державі ґрунтовні дослідження щодо БЕ з ортофосфорною кислотою були відсутні, але запитання та коментарі від виробників емульсій під час проведення наукових спеціалізованих конференції мали місце. Згідно українського стандарту [7] щодо бітумних дорожніх катіонних емульсій потрібно використовувати ортофосфорну кислоту згідно з морально застарілим нормативним документом [71]. В ньому вказано, що масова доля ортофосфорної кислоти повинна бути не менше 73% мас. На ринку України популярними для вжитку є технічна 75%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  та харчова 85 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Більшим попитом користується ортофосфорна кислота у водному розчині із концентрацією 85%, в такому стані вона є прозорою або мутною рідиною без запаху, але вона є дорожчою ніж  $\text{H}_3\text{PO}_4$  концентрації 75% яка може мати зелене, коричневе та жовте забарвлення.

В сучасній історії застосування ортофосфорної кислоти у ЛЕМС мало місце у Німеччині, а пізніше у Скандинавії, Великобританії та Австралії. Відтак у доповіді на Міжнародному симпозіумі з БЕТ у Вірджинії, менеджер з технічного розвитку Stephanie Hogendoorn, Akzo Nobel підсумувала наукову діяльність компанії у використанні ортофосфорної кислоти з початку 2000-х років до 2016. Вона зазначила, що розроблення емульгаторів та нових рецептур із використанням ортофосфорної кислоти дозволило використання окиснених бітумів в якості в'язучого у системах ЛЕМС за низьких температур. Також було представлено вдале вкладання ЛЕМС на мості у Онтаріо, Канада у 2005 та у 2015 році (через 10 років). Особливістю такого влаштування було те, що вкладання проводилось у складних температурних умовах із використанням регулятора розпаду у широкому діапазоні дозування, що показало гнучкість такої системи до температурних змін без втрати швидкості набору когезії. Система показала себе придатною до використання за температур нижче  $25^\circ\text{C}$ , що є рекомендованою температурною межею для якісного застосування систем на



соляній кислоті з БД з важкої нафти компанії Nynas. Швидкість набору когезійної міцності суміші була високою навіть за температури 16°C та фінальне тонкошарове покриття мало виразний чорний колір [37, 69, 72-73].

Під час дослідження ЛЕМС науковці приділяють особливу увагу часу відкриття руху транспортних засобів по влаштованому шарі тобто визначенню приросту когезійної міцності суміші. Для вирішення цього питання у 2006 на Всесвітньому конгресі по емульсіях американцями Аланом Джеймсом та його колегою з науково дослідного інституту «Кротон Рівер» Хг Т. було запропоновано та представлено результати досліджень компанії Akzo Nobel по системах ЛЕМС із використанням емульсій на ортофосфорній кислоті. Згодом у листопаді 2008 року у Вашингтоні на міжнародному симпозиумі з технологій БЕ, було окреслено високу чутливість таких систем до вмісту цементу в складі ЛЕМС [74]. Для кращого розуміння чутливості системи до вмісту цементу в складі ЛЕМС необхідно зрозуміти процес розпаду БЕ, який зазвичай відбувається при змішуванні емульсії із кам'яним матеріалом. Процес розпаду це процес повного відокремлення бітуму від води. Причиною розпаду є адсорбція заповнювачем на своїй поверхні іонів емульгатору. Цей процес досконало не є вивченим і науковцями пропонується дwoяке розуміння причин розпаду (фізична та хімічна причина) [1, 4, 6, 7, 68, 75, 76]. Причиною хімічного розпаду є хімічна реакція між складовими мінерального матеріалу та іонами емульгатору. Оскільки дисперсне середовище БЕ це вода, а кам'яний матеріал у своїй більшості є «кислим» то на його поверхні, за теорією Рамона Г. відбувається іонізація кам'яної породи [4, 6, 64]. Після чого на поверхні катіонами емульгатору та аніонами кремнію утворюються нерозчинні комплексні з'єднання. У випадку використання соляної та ортофосфорної кислоти під час розпаду емульсії відбуваються реакції за наступними схемами:



В цей час вміст вільних іонів водню впливатиме на швидкість розпаду самої емульсії: чим більше буде іонів водню тим меншою буде інтенсивність хімічної реакції тобто повільнішим розпад. Другою причиною розпаду катіонної бітумної емульсії є фізична, або фізико-хімічна, оскільки вище викладений процес супроводжується випаровуванням води та дією самого емульгатору. БЕ містить іони емульгатору, як у водній фазі, так і на поверхні бітумних краплинок. Наявність у середовищі однозарядних краплинок призводить до того, що за наближення їх одна до одної вони відштовхуються, як однополюсні магніти. Тож причиною стабільного існування БЕ зводиться до створення на поверхні краплин бітуму однойменного рівноцінного заряду (рис. 1.2 а), щоб краплинки не змогли доторкнутись одна до одної, інакше природня липкість бітуму призводила б до їх коалесценції (об'єднання краплин у глобули). Якщо іонів емульгатору більше ніж адсорбуються поверхнею бітумних краплинок, то вільні іони у водному середовищі утворюють міцели (рис.1.2 б). У стабільній емульсії вільні іони та іони на поверхні краплинок існують в рівновазі [6]. З рівноваги середовище виводить негативно заряджений кам'яний матеріал, що стягує на свою поверхню, крім вільних іонів, також іони з поверхні краплинок бітуму, змінюючи таким чином електричний заряд на поверхні (рис.1.3 в) [4-6].

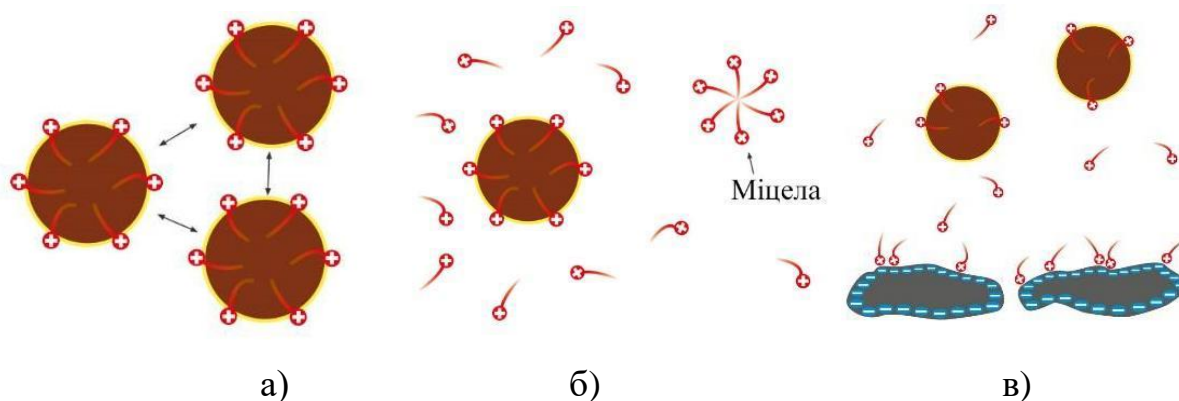


Рис.1.2 Стан емульгатору у БЕ: а) створення однойменного рівноцінного заряду на поверхні краплі бітуму; б) «вільний емульгатор» та міцели емульгатора у стабільному стані; в) притягання та адсорбція вільного емульгатора до кислої поверхні мінеральної складової [6]

Саме на цьому етапі зі слів Алана Джеймса [74]: «Кислота й цемент утворюють іони кальцію, але рівень розчинних іонів кальцію в системі ортофосфорної кислоти нижчий. Іони кальцію знижують адсорбцію емульгаторів мінеральними речовинами, що вимірюються показником метиленом синім (МС), тому мінеральна складова стає більш реактивною у системах із ортофосфорною кислотою. В доповнення, заряд самого цементу стає позитивним в системах на соляній кислоті та від'ємним у системах з ортофосфорною кислотою. Це було визначено з допомогою електрокінетичного методу вимірювання. Тому цемент безпосередньо сам може реагувати із позитивно зарядженими іонами емульгатора». Таким чином А. Джеймсом було окреслено розуміння чому системи на ортофосфорній кислоті активує цемент та направляє його на реакцію до катіоноактивного емульгатора та в меншій мірі знижує реактивність кам'яного матеріалу на відміну від систем на соляній кислоті. Крім того було згадано про значно більш чорну, матову плівку на поверхні після розпаду на системах з ортофосфорною системою ніж у системі на соляній кислоті. Це і є підтвердженням того, що цемент завдяки адсорбції ПАР (катіоноактивного емульгатора) обволікається бітумним в'язучим, що і є причиною утворення такої поверхні [74]. Також на засіданні АЕМА у Мексиці А. Джеймс зазначив, що проведені ним дослідження показали, що ортофосфорна кислота може реагувати з вапняками із утворенням більш від'ємно заряджених поверхонь. Внаслідок цього використання ортофосфорної кислоти покращуватиме адгезію та характеристики розпаду суміші, у порівнянні із катіонними емульсіями на соляній кислоті.

Загалом виробники ПАР пропонують на ринку Європи наступні емульгатори для БЕ, що працюють із ортофосфорною кислотою: амідоміні Redicote EM44 (Редікот ЄМ44), Redicote C-320 (Редікот Сі-320) (Nouryon, Швеція) [38], поліаміні Polyram SL (Полірам СЛ), та змішані емульгатори Polyram L950 (Полірам Л950), Polyram L980 (Полірам Л980), Polyram L80 (Полірам Л80) та Emulsamine GE (Емульсамін) (Arkema, Франція) [77]. Часто ці

емульгатори розроблені для активації соляною кислотою (наприклад Redicote EM44) і лише лабораторні експерименти показали їх придатність до використання з ортофосфорною кислотою за умови збільшення дозування у порівнянні із системами на соляній кислоті. Як згадувалось, що системи ЛЕМС із використанням ортофосфорних кислот із різного роду емульгаторами Redicote компанії Nouyon на окислених бітумах отримали назву Redirave. На противагу системі Redirave і емульгаторів марки Redicote, що працюють з ортофосфорною кислотою французька компанія Arkema пропонує ПАР марок Polygam та Emulsamine GE [77]. Особливістю застосування цих емульгаторів є те, що Emulsamine GE розроблено для швидко- та середньорозпадних емульсій із застосуванням у ПО та підґрунтовці, а Polygam для швидко- та повільнорозпадних емульсій, що використовують у технології ЛЕМС та під час виконання просочування щєбнів емульсією.

Також виявлено патенти, які пропагують застосування емульсії саме з ортофосфорною кислотою. Винахід та патент № FR3056221A1 [78] декларує, що для виготовлення БЕ необхідно використовувати ортофосфорну кислоту. Також в ньому зазначено про конкретні умови приготування емульсії та холодної бітумно-емульсійної суміші із підвищеними показниками до стираності.

В патенті № SU210992A1 [79] зазначено, що додавання ортофосфорної кислоти при приготуванні катіонної БЕ, підвищує міцність та водостійкість бітумно-мінеральної суміші. Це відбувається через активацію глинистої фракції ґрунту ортофосфорною кислотою, а саме через синтез частинок алюмосилікату та заліза.

Огляд літератури щодо використання ортофосфорної кислоти в БЕТ виявив, що в Україні дане питання є не дослідженим. Використання ортофосфорної кислоти для виготовлення БЕ до проведення дисертаційних досліджень носило частковий, не систематичний характер в більшості з негативним кінцевим результатом. У світовому просторі використання ортофосфорної кислоти у БЕ є доволі дослідженим, лише для вузькоспеціалізованої технології ЛЕМС.

Застосування ортофосфорної кислоти у ширшому спектрі для технологій ПО та холодного ресайклінгу (ХР) не розглядається, і виробники продовжують користуватися соляною кислотою, яка має свої недоліки.

### **Висновки до розділу 1 та наукова гіпотеза дослідження**

Літературний огляд засвідчив, що використання ортофосфорної кислоти для БЕ є не дослідженим в Україні та недостатньо дослідженим у світовому масштабі. В основному закордоном застосовують спеціальні склади БЕ із ортофосфорною кислотою виключно для ЛЕМС, а використання в таких популярних технологіях, як ПО та ХР є не дослідженим. Відтак дисертаційні дослідження напрямлені на розширення спектру застосування БЕ із ортофосфорною кислотою для технологій ПО та ХР та удосконалення технології ЛЕМС на таких БЕ.

Заміна традиційної соляної кислоти на ортофосфорну в складі емульсії може призвести до покращення властивостей БЕ без застосування модифікаторів чи спеціальних добавок різної дії.

Отже, науковою гіпотезою дослідження є покращення властивостей БЕ та матеріалів, на їх основі за рахунок використання в складі емульсії ортофосфорної кислоти із спеціальними емульгаторами.

## РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1 Методи досліджень сировинних матеріалів

В роботі проведено дослідження наступних сировинних матеріалів для БЕТ: заповнювачів, в'язучих (бітумів та БЕ).

#### 2.1.1 Методи дослідження заповнювачів

Методи дослідження заповнювачів розділено за використаними матеріалами для певної дорожньої технології: ЛЕМС, ПО та ХР.

Для ЛЕМС [80] були використані наступні методи дослідження заповнювачів:

- за допомогою ситового аналізу згідно з ДСТУ Б В.2.7-71-98 [81] підбір гранулометричного складу суміші;
- «реактивність» кам'яного матеріалу за показником (критерієм) адсорбції метилену синього (МС) за СОУ 42.1-37641918-119 [82] (рис. 2.1), що характеризує якісне оцінювання пилюватих та глинистих часток в кам'яному матеріалі.

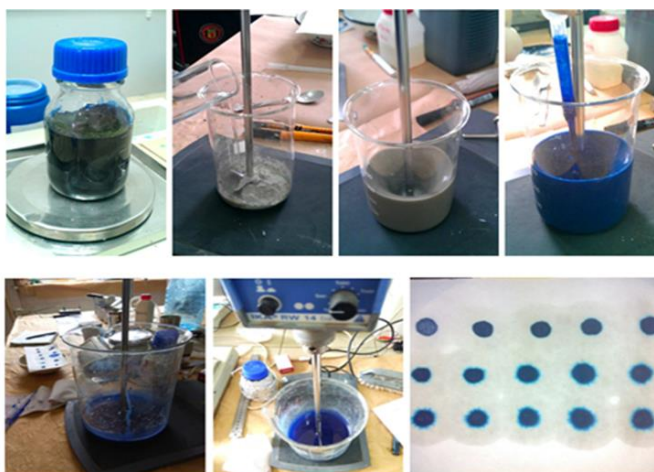


Рис. 2.1 Послідовність визначення показника адсорбції МС

Для ПО за вимогами ДСТУ 9177-1:2022 [83] використано наступні методи дослідження:

- визначення гранулометричного складу щебня за допомогою ситового аналізу згідно з ДСТУ Б В.2.7-71-98 [81];

- марка за дробильністю згідно з ДСТУ Б В.2.7-71-98 [81];

- форма зерен (вміст зерен пластинчастої та голкоподібної форми) згідно з ДСТУ Б В.2.7-71-98 [81];

- контроль вмісту пилюватих та глинистих часток щебня згідно з ДСТУ Б В.2.7-71-98 [81];

- визначення елементного та мінералогічного складу заповнювачів із магматичної та карбонатної порід.

Для технології ХР проводили дослідження фрезерованого матеріалу (ФМ), щебенево піщаної суміші (ЩПС) за наступними методами:

- визначення вмісту органічного в'язучого у ФМ проводили за ДСТУ Б В.2.7-306:2015 [84] методом випалюванням;

- встановлення гранулометрії ЩПС та ФМ, згідно з ДСТУ 8976:2020 [81] та ДСТУ 8977:2020 [85] за допомогою ситового аналізу за стандартом ДСТУ Б В.2.7-71-98 [81];

- визначення реакції ЩПС та ФМ із соляною та ортофосфорною кислотами. Осадкові (карбонатні) гірські породи, зокрема доломіти, вапняки та інші належать до нерудних та частково рудних корисних копалин, породою, а характерною рисою яких є типова реакція з соляною кислотою із виділенням  $\text{CO}_2$ , схожою на кипіння породи. Тому виявлення такої реакції за потрапляння кислоти на зразок кам'яного або фрезерованого матеріалу може свідчити про присутність у зразку кальцитів [86] (рис. 2.2), а отже порода є карбонатною. Оскільки в роботі другою діючою кислотою є ортофосфорна, прийнято рішення визначити додатково реактивність матеріалів не тільки з соляною, але й з ортофосфорною кислотою.

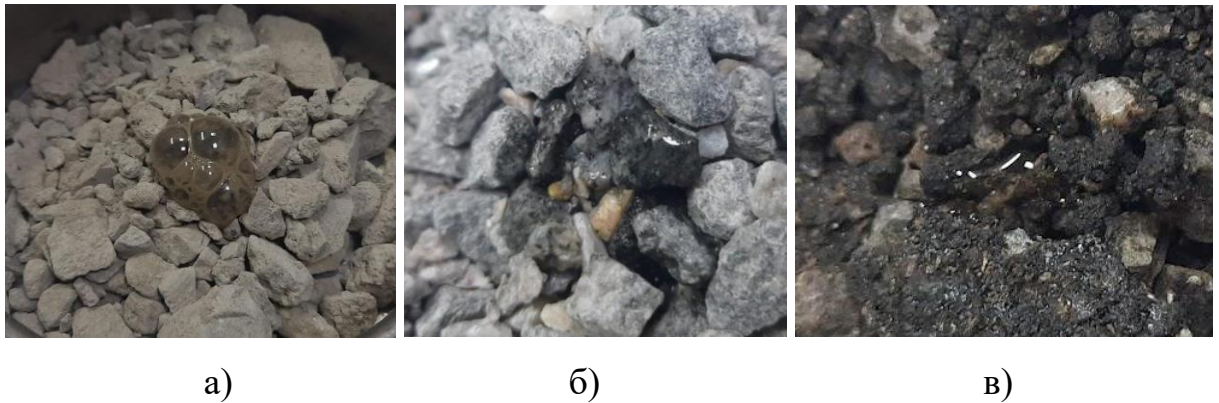


Рис. 2.2 Реакція заповнювачів із соляною кислотою: а) ЩПС із карбонатною породою; б) ЩПС з магматичною породою; в) ФМ

- визначення елементного та мінералогічного складу ЩПС із магматичної та карбонатної порід.

- контроль вмісту пилюватих та глинистих часток в ЩПС згідно з ДСТУ Б В.2.7-71-98 [81];

- визначення марки за дробильністю ЩПС згідно з ДСТУ Б В.2.7-71-98 [81].

Просів проведено на ситах з круглими отворами за допомогою віброустановки Retsch (Німеччина) із автоматизованим контролерами частоти та часу вібрації (рис. 2.3).



Рис. 2.3 Автоматизована віброустановка Retsch

Для визначення елементного складу кам'яного матеріалу, застосовували рентгенфлуоресцентний аналізатор ElvaX Light SDD (рис. 2.4), який призначений для аналізу складу металів, порошоків, рідин, тощо. Для визначення



мінералогічного складу кам'яного матеріалу, застосовували рентгенівський дифрактометр AERIS Research (Malvern PANalytical). AERIS Research – це настільний рентгенівський порошковий дифрактометр для проведення рентгенофазового і рентгеноструктурного аналізу (рис. 2.4).



а)

б)

Рис. 2.4 Прилади для визначення елементного та мінералогічного складу кам'яних матеріалів: а) рентгенфлуоресцентний аналізатор ElvaX Light SDD; б) рентгенівський дифрактометр AERIS Research.

### 2.1.2 Методи досліджень бітумів

Випробування бітумів проводили за наступними нормативними документами: ДСТУ 4044:2019 [87] для окиснених бітумів, СОУ 45.2-00018112-069:2011 [88] для дистиляційних бітумів та ДСТУ EN 12591:2017 [89] за наступними фізико-механічними показниками: глибина проникності голки (пенетрація) за температури 25°C згідно з ДСТУ EN 1426 [90], температура розм'якшеності згідно з ДСТУ EN 1427 [91], температура крихкості відповідно до ДСТУ EN 12593 [92], розтяжність (дуктильність) за температури 25°C та 0°C згідно з ДСТУ 8825 [93], температура спалаху у відкритому тиглі згідно з ДСТУ ГОСТ 4333:2018 [94], розчинність в органічному розчиннику згідно з ДСТУ EN 12592:2018 [95], зміна властивостей після прогрівання (зміна маси,

залишкова penetрація, зміна температури розм'якшеності) згідно з ДСТУ EN 12607-2 [96], еквіпенетраційну температуру (температура, за якої penetрація дорівнює  $800 \times 0,1$  мм) та індекс penetрації за еквіпенетраційної температуру визначали згідно з ДСТУ 8859:2019 [97], динамічну в'язкість за  $135^\circ\text{C}$  згідно з ДСТУ EN 13302:2019 [98], зчеплюваність зі щебнем та склом визначали за ДСТУ 8787:2018 [99] та ДСТУ 9169:2021 [100] відповідно.

### 2.1.3 Методи досліджень бітумних емульсій

БЕ досліджені за фізико-технічними показниками згідно методів описаних у ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7]. Методи контролю деяких показників були доповнені та вдосконалені згідно з стандартами ДСТУ EN [101-107].

Визначення зовнішнього вигляду емульсій визначали за ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7] із наступними правками та доповненнями, які засновані на лабораторному та практичному досвіді робітників дорожніх лабораторій та пусконалаштувачів бітумно-емульсійного обладнання різних країн Європи. За ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7] визначення зовнішнього вигляду емульсії проводять лише за допомогою скляної палички або фарфорового шпателя. Для якісного оцінювання зовнішнього вигляду БЕ необхідно також проконтролювати стан БЕ в ємності в якій вона відібрана та зберігається. Це є важливим оскільки лабораторна ємність в певній мірі імітує виробниче обладнання для зберігання та транспортування готової БЕ. Відтак контроль зовнішнього вигляду БЕ запропоновано проводити за допомогою експрес методики оцінки БЕ скляною паличкою в ємності. Суть методики полягає у дослідженні особливостей зразка емульсії органолептично лише за допомогою скляної палички. Експрес методика оцінки БЕ розпочинається, з відбору зразка БЕ у ємність із широким зливним отвором (рекомендований діаметр отвору 4 см) для майбутнього візуального огляду поверхні БЕ. Для цього скляну паличку обережно підводять до поверхні бітумної емульсії та торкаються її, визначаючи таким чином наявність на

поверхні «вершків», що є утворенням концентрованої бітумної плівки (рис.2.5 а), яка після перемішування повинна розчинятись. Після огляду поверхні емульсії паличку опускають на дно, де штиковими рухами виявляють наявність чи відсутність осаду. Наступним кроком є дотики палички до стінок ємності з метою визначення частинок (плівки) бітуму, які могли на ній утворитись (налипнути). Лише після цього БЕ перемішують до однорідного стану.



а)

б)



в)

Рис. 2.5 Експрес методики оцінки БЕ скляною паличкою в ємності:  
а) наявність «вершків»; б) оцінювання умовної в'язкості через товщину шару БЕ; в) однорідність крапель в'язучого після розмивання

Під час перемішування необхідно також приділити увагу відчуттям від палички. Якщо в емульсії присутні крупні часточки бітуму або інші часточки

(звичайний бруд) то при ударах палички по ним відчуватиметься вібрація. Після паличка виймається для оцінювання умовної в'язкості та товщини шару БЕ на паличці (рис. 2.5 б). Для кращої оцінки, скляну паличку повільно промивають під протічною водою, у процесі промивання концентрація бітуму на паличці зменшується і набагато простіше оцінити колір емульсії, однорідність крапель бітуму та наявність вкраплень не проемульгованого в'язучого (рис. 2.5 в).

Таким чином експрес методика оцінки БЕ за допомогою скляної палички дає змогу опосередковано дізнатись про:

- наявність розчинної/нерозчинної плівки, осаду, що вказує на необхідність перемішування емульсії з якої було відібрано пробу;
- орієнтовний вміст бітуму в емульсії та умовну в'язкість емульсії по товщині шару емульсії на паличці та її стіканню з неї;
- «агресивність» емульсії, що проявляється в непридатній для якісної емульсії, здатності вступати в реакцію (розпадатись) на скляних (та інших пластикових, металевих) поверхнях, що може бути свідченням меншого ніж потрібно значення рН емульсії;
- наявність крупних та неоднорідних частинок в емульсії або виявлення таких на паличці під час промивання її під проточною водою, свідчитиме про необхідність ретельніше дослідити емульсію на однорідність або стійкість під час зберігання.

Своєю чергою у ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7] зазначено, що визначення зовнішнього вигляду проводиться після попереднього ретельного перемішування та проціджування БЕ через сито 1,25 мм. Перемішування БЕ перед випробуванням не дає змоги дослідити утворення у свіжовиготовлених емульсіях так званих вершків у вигляді плівки та можливого осаду внизу ємності. В БЕ наявність нерозчинної плівки спричиняє її налипання на стінках чи лопастях мішалок в бітумно-емульсійних ємностях чи у трубопроводах, плівки бітуму, створюючи проблеми застосування таких емульсій. Своєю чергою проціджування через сито 1,25 мм призводить до не врахування краплин не

проемульгованого бітуму більше 1,25 мм, наявність яких може свідчити про коагуляційні процеси в емульсії (рис. 2.7 б).

Тому підготовка емульсій до випробувань згідно ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7] зазнала змін та полягала у:

- витримуванні зразка БЕ перед випробуваннями за кімнатної температури  $20\pm 2^{\circ}\text{C}$  не менше 12 годин;

- проціджування БЕ через сито не проводилось на стадії підготовки, а лише на етапі визначення однорідності (залишку на ситі №014) за ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7] із контролем розміру та форми краплин бітуму;

- визначення зовнішнього вигляду БЕ відбувалось за експрес методикою оцінки БЕ скляною паличкою в ємності.

Визначення рН проводили за існуючим методом згідно з ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7] без внесення змін чи доповнень, рН емульсії визначають за допомогою рН-метра (рис. 2.6).

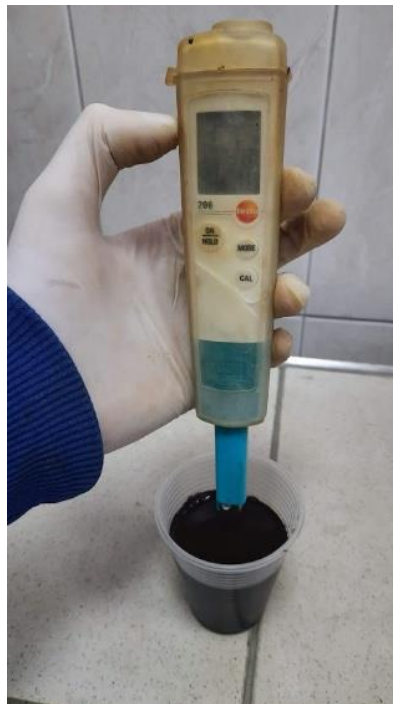


Рис.2.6 Визначення рН-метром показника концентрації водневих іонів

Однорідність БЕ визначали за ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7] із правками та доповненнями відповідно до рекомендацій пусконалаштувачів бітумно-емульсійного обладнання та персоналу дослідницьких лабораторій виробників

емульгаторів компаній Nouryon (Швеція) та ICSO Chemical Production (Польща). Однорідність бітумної емульсії визначають по кількості бітуму який залишається на ситі 0,14 мм (рис.2.7 а). В ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7] прописано, що в якості промивної рідини використовують 1% мас. розчин соляної кислоти, але використання таких розчинів є причиною швидкого пошкодження сита через корозію. Для запобігання цього, виробники емульгаторів рекомендують замість розчину кислоти використовувати водну фазу, що була використана для виготовлення досліджуваної емульсії на виробництві. Оскільки всі емульсії були виготовлені на лабораторній бітумно-емульсійній установці SEP-03R компанії DenimoTech (Данія) то в якості промивання використовували водні фази, які створювали на ситі однойменний заряд, як і на краплинах бітуму в емульсії. Додатково завдяки використанню водної фази краплинки бітуму, що не пройшли через сито, довший час не об'єднуються у бітумні глобули і вільно рухаються по поверхні сита, що додатково дає змогу дослідити крупність, однорідність та сферичність форм краплинок, що не пройшли крізь сито (рис 2.7 б).



Рис. 2.7 Встановлення однорідності БЕ: а) промивання БЕ; б) оцінка крупності та однорідності краплинок бітуму в БЕ

Через використання водної фази виникає необхідність промивання сита звичайною водою, для змивання її залишку. Після цього просушування сита та його зважування проводили за методом згідно ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7].

Визначення вмісту бітуму з емульгатором проводили за існуючою методикою згідно з ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7] без внесення змін чи доповнень. Вміст бітуму з емульгатором або вміст залишкового в'язучого встановлюють за методом випаровування (рис. 2.8), хоча з лабораторного досвіду більшу точність має європейський метод за EN 1431:1999 [108] із використанням металевої банки з кришкою, оскільки він повністю виключає розприскування БЕ при її кипінні. У 2009 році новіша редакція цього стандарту повністю змінила підхід до визначення вмісту бітуму, зробивши його значно складнішим та менш доступним. Через це метод по визначенню вмісту в'язучого описаний у ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7], є найбільш доступним та практичним.



Рис. 2.8 Процес випаровування води з емульсії методом за ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7]

Визначення умовної в'язкості бітумної емульсії проводили за існуючим методом згідно з ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7] без внесення змін чи доповнень. Умовну в'язкість емульсії визначають за допомогою віскозиметра. Дослід полягає у визначенні часу в секундах за який через отвір 4 мм витече 50 мл БЕ за температури 25°C (рис. 2.9).



Рис. 2.9 Визначення умовної в'язкості емульсії віскозиметром «Matest»

Визначення характеристик розпаду катіонних БЕ регулює ДСТУ EN 13808:2020 [107]. В ньому зазначено, що існує три можливих методи визначення характеристик розпаду: за ДСТУ EN 13075-1:2020 [102], ДСТУ EN 13075-2:2020 [103] та ДСТУ EN 12848:2020 [106]. БЕ швидкого та середнього розпаду повинні досліджуватись за методом згідно з ДСТУ EN 13075-1:2020 [102] за показником індексу розпаду за методом мінерального наповнювача. Якщо БЕ повільного розпаду або надстабільна (надстійка) – згідно з ДСТУ EN 13075-2:2020 [103] за показником часу до розпаду (стану розпаду) за допомогою визначення часу перемішування із заповнювачем тонких фракцій та ДСТУ EN 12848:2020 [106] за показником стійкості бітумних емульсій під час змішування з цементом. Також в Україні характеристики розпаду визначають згідно з ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7] за показником: індексу розпаду та змішуваності БЕ із сумішами пористого та щільного зернових складів для всіх типів емульсії, окрім надстабільних емульсій, адже такий тип БЕ не наведений в [7].

ДСТУ EN 13075-1:2020 [102] регламентує дві методики контролю індексу розпаду: напівавтоматичну та ручну. Справа в тому, що напівавтоматичний



метод потребує спеціальної лопатевої мішалки із визначеними швидкістю обертання з регламентованими розміром і формою лопатей мішалки та відповідним дозатором наповнювача, який із регульованою швидкістю подає заповнювач тонких фракцій під час проведення досліду. Ручний метод не потребує мішалки та дозатору наповнювача, адже весь процес виконується вручну.

Суть методу в ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7] (в частині визначення індексу розпаду) та ДСТУ EN 13075-1:2020 [102] щодо визначення характеристики розпаду зводиться до наступного: еталонний наповнювач з постійною швидкістю додають до БЕ за постійного її перемішування. Після того, як відбудеться розпад емульсії, зважуванням визначають масу доданого наповнювача.

В роботі скомбіновано напівавтоматичний та ручний методи згідно з ДСТУ EN 13075-1:2020 [102] та ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7]: перемішування виконувалось за ручною методикою, а дозування за напівавтоматичною – віброживильником Retsch DR (рис. 2.10). Розпад емульсії визначали за допомогою стандартного наповнювача кварцового піску (Forshammer) визначеного хімічного та гранулометричного складу. Загальна послідовність випробування наступна: в металеву посудину наливають 100 мг БЕ, яка попередньо перебувала не менше 90 хв у кліматичній шафі, за температури 25°C. Термостатовану БЕ переливають у ємність (емальовану або керамічну) та починають перемішування зі швидкістю 1 оберт на секунду. Запускають секундомір та починають дозувати наповнювач зі швидкістю  $0,35 \pm 0,1$  г/с (рис. 2.10).



Рис. 2.10 Дозування наповнювача дозатором Retsch DR

В процесі змішування наповнювача із БЕ відбувається розпад. Особливістю досліду є те, що розпад візуально визначається безпомилково – БЕ просто перестає змішуватись з наповнювачем і перетворюється з густої рідкої на крихку вологу субстанцію. В цей момент вимикають секундомір та після зважування перевіряють чи швидкість дозування відповідала вимогам стандарту, якщо ні – дослід повторюють.

Індекс розпаду для всіх БЕ визначали у відсотках за формулою 2.1:

$$BV = \frac{m_1}{m_e} \times 100\% \quad (2.1)$$

де  $m_1$  – маса доданого наповнювача, г, а  $m_e$  – маса БЕ до змішування з наповнювачем.

Крім того отримане значення індексу розпаду множать на коефіцієнт для приведення до показника “еквівалент Forshammer”. Та як в роботі використаний стандартний наповнювач Forshammer для якого коефіцієнт становить 1, визначений показник індексу розпаду відповідатиме істинному.

Для повільнорозпадних БЕ додатково проводили досліди за ДСТУ EN 13075-2:2020 [103], змішуючи розчин емульсії (100,0±0,5 г емульсії та 50,0±0,5 г води) з стандартним мінеральним наповнювачем (Forshammer), який дозують по 10 г за 5 с в розчин, що перемішується зі швидкістю 1 об/с, таким

чином в розчин необхідно додати 150±1 г наповнювача за 75 с. З моменту додавання наповнювача запускається відлік за секундоміром і перемішування продовжується до моменту розпаду емульсії (розпад описано у методі згідно ДСТУ EN 13075-1 [102] вище), коли і фіксується час розпаду. Час в секундах з заокругленням до цілого знаку і є показником який визначається. Якщо час до розпаду перевищує 300 с, то випробування припиняють та фіксують показник «більше ніж 300 с» (рис. 2.11).



Рис. 2.11 Змішуваність розчину емульсії з мінеральним наповнювачем

Змішуваність із сумішами пористого та щільного зернових складів згідно ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7] не проводилась оскільки, як наведено в [7] цей показник є взаємозамінним із індексом розпаду і допускається визначати один показників з двох. Крім того для визначення характеристики розпаду було обрано саме індекс розпаду через більшу універсальність методу.

Також для повільнорозпадних емульсій визначали стійкість БЕ під час змішування з цементом за ДСТУ EN 12848:2020 [106]. Метод полягає у визначенні здатності БЕ реагувати із цементом (портландцемент ПЦ II/A-Ш-400). Такий метод є доцільним для використання у БЕТ (ХР та ЛЕМС), де відбувається контакт емульсії із портландцементом. В процесі дослідження в металевій посудині змішують 100 г БЕ з 50 г цементу, попередньо висушеного

до сталої маси та просіяного через сито 0,16 мм, та круговими рухами перемішують впродовж 1 хвилини зі швидкістю 1 об/с. Після цього не затримуючись додають 150 мл води та продовжують перемішування з тією ж швидкістю ще 3 хвилини. Отриману суміш проціджують через сито з отворами 2,0 мм промиваючи проточною водою спочатку ємність, зливаючи все крізь сито, а потім і саме сито з висоти 15 см до тих пір поки вода після сита не стане прозорою (рис. 2.12). Після цього висушують сито з приймачем (дном) до сталої маси та визначають залишок на ситі та приймачі. Це і є показником стійкості БЕ під час перемішування з цементом.



Рис. 2.12 Проходження емульсії з портландцементом крізь сито 2 мм

Стійкість під час зберігання на 7 та 30 добу визначається за методикою згідно ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7] з правками та доповненнями аналогічними, як для визначення однорідності БЕ. Емульсії до випробування зберігались у пластикових пляшках об'ємом 2 л за температури навколишнього середовища  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  у статичному стані. Перемішування емульсій відбувалось шляхом перевертанням пляшок для зберігання догори дном і назад 2-3 хв 1 раз на тиждень. Процес перевертання має бути обережним, щоб запобігти хлюпанню БЕ, що може привести до утворення піни.

Визначення фізико-механічних показників залишкового в'язучого із БЕ здійснювали за ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7].

## 2.2. Методи досліджень бітумно-емульсійних технологій

Кожна БЕТ має свої особливості приготування, застосування та умови використання. Через це для кожної з досліджуваних технологій обрано найраціональніші методи контролю.

Найскладнішою БЕТ є влаштування ЛЕМС, через значний вплив кожного з компонентів на властивості, як самої суміші, так результуючого тонкошарового покриття. Складність полягає у проектуванні оптимальної суміші, яка має залишатись певний час рухливою (час до розпаду суміші), швидко набирати міцність після розпаду (когезійна міцність) та витримувати значні зсувні зусилля через безпосередній контакт шин транспортних засобів за різних погодно-кліматичних умов (втрати матеріалу за вологого зносу). ЛЕМС випробовували за СОУ 42.1-37641918-119:2014 [82], нормативами International Slurry Surfacing Association (ISSA) A105 [109] та A143 [110] та [22].

ПО потребує високої в'язкості БЕ для її не стікання з дороги та максимального занурення в неї заповнювача (умовна в'язкість ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7]) та високого показника зчеплюваності виділеного з БЕ в'язучого з кам'яним матеріалом, що є змодельовано за рахунок методів:

- за двома методами високих температур згідно з ДСТУ 8787:2018 [99] з запропонованими змінами;

- за ударним методом із застосуванням плити Vialit за експлуатаційних температур ДСТУ EN 12272-3:2020 [111];

Суміші виготовлені за технологією ХР випробовували згідно з методами зазначеними у ДСТУ 8977:2020 [85] за показниками: середня густина, водонасичення, границя міцності під час стискання за різних температур (20 та 50°C) та водостійкості за тривалого водонасичення.

Для технології ХР важливим є суцільне покриття БЕ усієї пропонованої суміші, що дає можливість отримати гомогенізований шар за технологією ХР. Суцільне покриття емульсією (в'язучим) заповнювача залежить від її характеристик розпаду.

### 2.2.1 Методи досліджень литих емульсійно-мінеральних сумішей

Дослідження ЛЕМС проводили згідно з СОУ 42.1-37641918-119:2014 [82], та нормативів ISSA A105 [109] та A143 [110] та [22] за наступними методами: визначення розпаду суміші, когезійної міцності та втрати матеріалу за волого зносу (ВМВЗ).

Критерієм розпаду ЛЕМС є визначення часу з моменту виготовлення суміші до втрати її рухливості. Розпад ЛЕМС дозволяє імітувати виробництво та вкладання суміші спеціальною машиною шламоукладальником. Визначення розпаду ЛЕМС можна розділити на наступні етапи:

1) змішування у керамічному або емальованому посуді у запроєктованій пропорції складників ЛЕМС: заповнювача, наповнювача (портландцементу ПЦ II/A-III-400), води, регулятора розпаду та БЕ (додавання кожного з складників супроводжується ретельним перемішуванням. Емульсія додається останньою);

2) перемішування суміші виконується безупинно в нахиленій під кутом 45-50° посудині металевим шпателем «за» або «проти» годинникової стрілки. Під час перемішування шпателем суміш піднімається догори та скидається по дну посудини вниз. Таким чином контролюється рухливість суміші (рис.2.13 а);

3) коли суміш втрачає рухливість і її можна повністю піднести на шпатель, де вона триматиметься грудкою хоча б 1-2 сек, відлік часу зупиняється (рис. 2.13 б). Цей момент і вважається розпадом ЛЕМС.



а)

б)

Рис. 2.13 Визначення часу розпаду ЛЕМС: а) перемішування суміші;  
б) втрата рухливості суміші

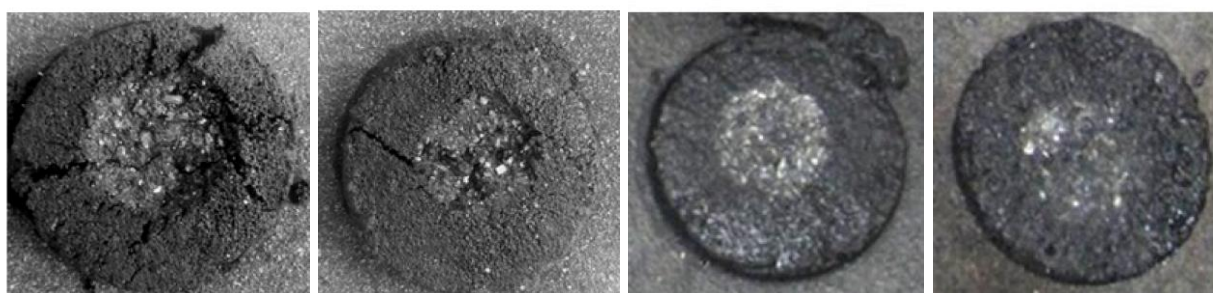
Таким чином згідно з [82, 109, 110] потрібно підібрати такий вміст кожного складника ЛЕМС, щоб розпад ЛЕМС становив 180 с для сумішей типу 1, та 120 с для сумішей типу 2 та 3.

Визначення когезійної міцності (рис.2.14) полягає у визначенні крутного моменту на круглому стрижні під навантаженням 0,2 МПа (2,0 кгс/см<sup>2</sup>), що утворюється за обертання на 90°-120°. Неточність методу полягає в тому, що часто досягти необхідного значення крутного моменту не вдається. Тому метод був доповнений типами руйнування (рис. 2.15) згідно з [22, 109, 110], кожен яких відповідає певному значенню крутного моменту.



Рис. 2.14 Прилад для визначення когезійної міцності із дослідженням зразком ЛЕМС

Тип руйнування «N» інформує, що покриття не сформоване, як наслідок відкривати рух заборонено, «NS» та «S» – відкривати рух допустимо, лише з обмеженнями у швидкості 40 км/год і заборонаю розвороту, повороту транспортного засобу, тип «SS» – дозволено відкриття руху без обмежень. Таким чином цей метод інформує дорожників про час відкриття руху по влаштованому тонкошаровому покриттю з ЛЕМС [112]. Тому під час визначення когезійної міцності вирішено орієнтуватись саме на типи руйнування рис 2.15.



1. «N» - 12-13кг×см    2. «N» - 20-21кг×см    3. «N» - 23кг×см    4. «N» - 26кг×см

Рис. 2.15 Типи руйнування зразків ЛЕМС

Визначення ВМВЗ проводили згідно з СОУ 42.1-37641918-119:2014 [82]. Під час проведення дослідження відбувається імітація пошкодження на вологому тонкошаровому покритті за допомогою спеціального приладу з рухомою частиною, яка забезпечує рух вантажу з резиновою насадкою, що має планетарну криву обертання. Наперед підготовлений зразок ЛЕМС поміщається під рухому частину приладу у форму з бортами, так щоб зразок був покритий водою. Після вмикання приладу в продовж 5 хв відбувається тертя рухомої частини приладу по поверхні зразка ЛЕМС (рис. 2.16). Після завершення випробування визначають втрату зразком матеріалу за формулою 2.2:

$$\text{ВМВЗ} = (m_0 - m_1) \times k \quad (2.2)$$

де ВМВЗ – втрати маси матеріалу за волого зносу;

$m_0, m_1$  – відповідно маса зразка до і після носу;

$k$  – перевідний коефіцієнт, який залежить від марки приладу і змінюється в діапазоні від 29 до 35. В дослідженнях використано прилад Hobart C-100, для якого  $k=32,9$ .





а)

б)

Рис.2.16 Вигляд перед випробуванням ЛЕМС за ВМВЗ: а) формування зразку; б) зразок перед випробування у водному середовищі

Таким чином метод дозволяє, підібрати оптимальний вміст в'язучого та визначити зчеплюваності між в'язучим та заповнювачем.

### 2.2.2 Методи досліджень поверхневих обробок

Найбільше уваги при дослідженні ПО приділяють методам оцінки зчеплюваності БЕ та кам'яного матеріалу. Причина цього є не завжди відмінна адгезія між складовими шару зносу. Як відомо, кращі показники зчеплюваності в'язучого із кам'яним матеріалом будуть у в'язучого, виділеного з БЕ, на відміну від використання гарячого бітуму, оскільки емульсія містять в своєму складі ПАР (емульгатор). Крім цього використання БЕ у технології ПО має ряд технологічних переваг (зручність, безпечність, екологічність, енергозбереження тощо).

Зчеплюваність бітумного в'язучого з кам'яним матеріалом регламентується стандартом ДСТУ 8787:2018 [99]. Метод полягає у оцінці, здатності бітумного в'язучого утримуватись на поверхні кам'яного матеріалу

під дією води за умов високих температур. Відповідно кількість у балах в'язучого, що залишилось на поверхні щебню і є показником зчеплюваності. Даний метод є універсальним з точки зору всіх дорожніх технологій, як гарячих, так і холодних. Відповідно перевагою цього методу є його універсальність, але це і є недоліком.

Технологічно процес влаштування ПО полягає у підготовці поверхні, її очистці, розливі в'язучого (БЕ), розподілі щебню по розлитому в'язучому, ущільненню шару зносу і його очищення від не приживленого щебню. Тобто зусилля котрі прикладені до кам'яного матеріалу та намагаються вирвати його з покриття повинні компенсуватися більшими силами, щоб утримати його на поверхні, якими і є зчеплюваність щебня з бітумом. Ударний методом із застосуванням плити Vialit за ДСТУ EN 12272-3:2020 [111], доволі точно імітує технологію влаштування ПО та певною мірою умови викришування заповнювача з поверхні.

Тому в якості методів дослідження адгезійних властивостей матеріалів для ПО обрано визначення зчеплюваності в'язучого, виділеного з емульсії, з поверхнею щебню згідно з ДСТУ 8787:2018 [99] за двома методами високих температур та згідно з ДСТУ EN 12272-3:2020 [111] ударним методом із застосуванням плити Vialit за експлуатаційних температур.

Визначення зчеплюваності в'язучого, виділеного з БЕ, з поверхнею щебню проведено за двома методиками (№1 та №2), які відрізнялися температурою випробування та середовищем, які поєднують аналогічні методи описані у ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7] та ДСТУ 8787:2018[99].

Випробування за методикою №1 та №2 були ідентичними до етапу кип'ятіння. Випробування починали з відбору зерен щебню, які промивались і очищались від пилу та бруду (рис.2.17), сушилися до досягнення сталої маси у сушильній шафі.



Рис.2.17 Підготовлені гранітні та вапнякові щебні для випробування за методикою №1 та №2

Кожну щебінку обмотували ниткою або тонким дротом і занурювали на 1-2 с в ємність з дистильованою водою (рис.2.18).



Рис.2.18 Занурення щебінки в ємність з дистильованою водою

Вийнявши щебінки із води давали воді стекти протягом  $15 \pm 5$  сек, після чого занурювали тричі на  $1 \div 2$  с з проміжками  $2 \div 3$  с в БЕ (рис. 2.19), опісля підвішували зразки на штативі.

Зерна щебню, оброблені емульсією, зберігали протягом однієї доби при температурі  $20 \pm 5^\circ\text{C}$ , після чого випробовували.



Рис. 2.19 Занурення щєбінки в ємність із БЕ

За методикою №1 скляну колбу заповнювали дистильованою водою з розрахунку, що на кїнець дослїдження товщина шару рїдини пїд та над зразком лишалась не менше 4 см та нагрївали до температури  $95\pm 1^\circ\text{C}$ . Зерна щєбню, обробленї емульсїєю, опускали у нагрїту воду так, щоб вони не торкались посудини, а вїдстань мїж зразками та стїнками ємностї була не менш, як 2 см, і витримували за температури  $95\pm 1^\circ\text{C}$  впродовж 30 хв (рис. 2.20).

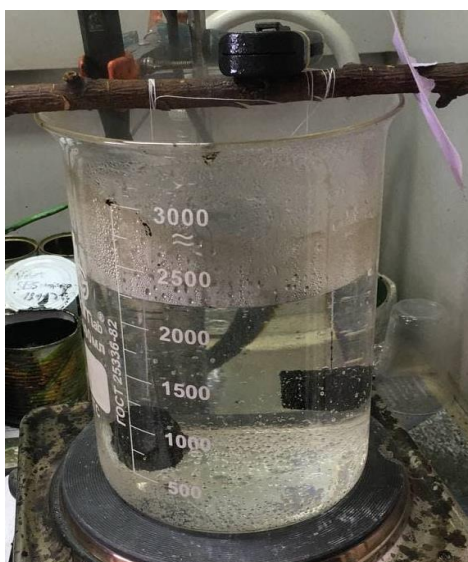


Рис. 2.20 Кип'ятіння щєбню у дистильованїй водї

Методика №2 на відміну від методики №1, була «жорсткішою», через вищу температуру кип'ятіння  $100\pm 1^\circ\text{C}$ . Для запобігання інтенсивного кипіння води, дослід проводили в розчині дистильованої води з гліцерином (у співвідношенні 5 до 1) у продовж 30 хв (рис. 2.21).



Рис. 2.21 Кип'ятіння щебню у розчині дистильованої води з гліцерином

В'язуче, яке спливало на поверхню під час кип'ятіння за методиками №1 та №2, видаляли фільтрувальним папером. Якість зчеплюваності візуально оцінювали за характеристикою плівки в'язучого на поверхні щебню у балах після кип'ятіння з кроком в 0,5 бали згідно ДСТУ 8787:2018 [99].

Випробування ударним методом із застосуванням плити Vialit за експлуатаційних температур відбувались згідно з ДСТУ EN 12272-3:2020 [111] з певними доповненнями, що зведені до визначення додаткової зчеплюваності через характеристику маси щебінок взятих для випробування (методика визначення зчеплюваність за масою щебінок).

Сам ударний метод полягає у визначенні здатності в'язучого утримувати кам'яний матеріал на металевій пластині при ударному впливі. Для проведення досліджень використано фракцію щебню 5-10 мм згідно з ДСТУ EN 12272-3:2020 [111] з якої відбирали для досліджень 100 щебінок на кожну плиту. Щебінь попередньо висушують у сушильній шафі за  $50\pm 1^\circ\text{C}$  у продовж

24±1 годин після чого перекладають у бокс та термостатують за температури 5±1°C ще 24±1 години.

Також необхідно визначити кількість в'язучого, що буде розподілено на плиті Vialit. Для щебню фракції з діапазону 5-10 мм норма витрати в'язучого складає 1,00 кг/м<sup>2</sup>. Розміри ударної плити складає 200×200 мм (0,04 м<sup>2</sup>). Відтак, маса бітуму становитиме: 1,0×0,04=0,04 кг=40 г. Відповідно за використання в якості в'язучого бітуму то його необхідно 40 г для кожної пластини Vialit. У випадку використання в якості в'язучого БЕ необхідно відкоригувати кількість емульсії залежно від відсоткового вмісту залишкового в'язучого. В роботі використані БЕ для ПО з вмістом бітуму 65% мас., відповідно 61,54 г (40×100/65) БЕ необхідно розподілити по пластинах розміром 200×200 мм.

За ДСТУ EN 12272-3:2020 [111] механічна адгезія - це зв'язування між собою зерен щебню в сухому стані разом з їх природним пилом чи дрібними частками, які створюють плівку інгібітора на поверхні зерен.

Для визначення механічної адгезії за використання в якості в'язучого бітуму, він розігрівається до температури 140°C та розподіляється по очищеній пластині та для більш рівномірного розподілу, пластину з бітумом на 5 хв поміщають в сушильну шафу за температури в 50°C, після чого термостатують ще 20±2 хв за 5±1°C. Після чого пластину з в'язучим дістають та розподіляють по поверхні бітуму попередньо підготовлений щебінь та ущільнюють спеціальним катком по 3 проходи у двох напрямках (рис. 2.22). Знов термостатують зразки вже з щебнем 20±2 хв за необхідної температури дослідження (в нашому випадку 5, 10 та 15 °C) після чого зразки в'язучого з щебнем готові до випробування.



Рис.2.22 Ущільнення щебню на пластині Vialit спеціальним катком

Для визначення механічної адгезії за використання в якості в'язучого БЕ, вона розігрівається до 70°C, що складає рекомендовану температуру згідно ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7] для нанесення БЕ на дорозі за влаштування ПО. Після чого вона рівномірно наноситься на попередньо нагріті (впродовж 5 хв до температури 50°C) сталеві плити Vialit. Опісля, неочищені щебінки розміщують рівномірно по площі пластини злегка, утоплюючи їх у емульсію. Зразки не ущільнюють та поміщають на 24 год у сушильну шафу за температури 30°C з примусовою вентиляцією до постійної маси (зміна маси після прогріву впродовж 30 хв не має перевищувати 0,1%). Після чого зразки термостатують 20±2 хв за необхідної температури дослідження (в нашому випадку 5, 10 та 15 °C), після цього зразки в'язучого з щебнем готові до випробування.

Випробування полягає у скиданні на сталеву плиту, що перевернута зернами до низу, та встановлена на спеціальні тримачі, металевої кулі масою 500 г тричі за 10 сек. Після проводять підрахунок кількості щебню залежно від:

- а – кількість не приживлених щебінок, не вкритих в'язучим;
- b – кількість не приживлених щебінок, які частково вкриті в'язучим;
- с – кількість приживлених щебінок.

Для контролю точності кількості досліджуваних щебінок перевіряється арифметичною сумою:  $a + b + c = 100$ .

Так само обчислюються середнє арифметичне значення паралельних випробувань для кожного значення  $a$ ,  $b$  та  $c$ .

Показник механічної адгезії визначається як:

—  $b + c$ , де  $b$  та  $c$  — середні значення паралельних визначень кількості приживлених щєбінок та не приживлених вкритих в'язучим.

Запропоновано визначати показник механічної адгезії за масою щєбінок ( $R$ ). Вона визначається, після впливу ударної сили на плиту із досліджуваним матеріалом, як відношення маси не приживлених щєбінок, не вкритих в'язучим, до загальної маси випробовуваного щєбню у % масових за формулою 2.3:

$$R = \frac{B-E}{B} \times 100 \quad (2.3)$$

де  $B$  – маса щєбню до випробування ( $г$ ).

$E$  – маса не приживлених щєбінок, не вкритих в'язучим після випробування ( $г$ ).

### **2.2.3 Методи досліджень матеріалів виготовлених за методом холодного ресайклінгу**

Фізико-механічні властивості матеріалу дорожнього виготовленого за методом холодного ресайклінгу (МДХР) встановлювали для суміш для холодного ресайклінга (СХР) з використанням комбінованого (комплексного) в'язучого за наступними показниками: середньої густини, водонасичення, границі міцності під час стискання за різних температур (20 та 50 °С) згідно з ДСТУ 8977:2020 [85] на 3, 7 та 28 добу, водостійкості за тривалого водонасичення.

Додатково визначались показники зміни маси зразків виготовлених за технологією ХР. Для цього фіксували масу матеріалу зразка до ущільнення ( $m$ ), після ущільнення ( $m_1$ ).

Зміни маси зразків встановлювали, оскільки під час ущільнення СХР вода, що додається для кращого ущільнення, та вода, що є складовою БЕ витискається із зразку ( $m_1$ ). Внаслідок цього маса зразків СХР та МДХР є різною, що може



бути причиною відмінностей фізико-механічних показників зразків одного проектного складу.

### 2.3 Блок-схема дослідження

Для кращого розуміння послідовності експериментальних досліджень вихідних матеріалів, БЕ та БЕТ розроблено блок-схему дослідження (рис 2.23).

На першому рівні блок-схеми (I) наведені дорожні матеріали, що необхідні для проведення досліджень. Основними матеріалами є заповнювач та в'язуче. Визначені властивості заповнювачів залежать від БЕТ, де вони будуть використані. Заповнювач для ЛЕМС потрібно дослідити щодо його гранулометрії та «реактивності» за показником МС, для ПО – щодо гранулометрії, марки за дробильністю, формою зерен (вміст пилоподібних та глинистих часток), для ХР – за гранулометриєю та за приналежністю до магматичної чи карбонатної гірської породи. Також ФМ для ХР досліджують на вміст органічного в'язучого та за гранулометриєю. Окрім цього кам'яні матеріали для ПО та ХР досліджували за елементним та мінералогічним складом. Бітуми для приготування БЕ досліджують за основними фізико-механічними властивостями.

На умовному другому рівні блок-схеми (II) проектуємо склади БЕ, варіюючи вміст бітумів БД та БНД (різних виробників), тип кислоти та її концентрацію, варіанти емульгаторів та модифікаторів. Далі виготовляємо БЕ та ґрунтовно досліджуємо зміну фізико-технічних властивостей БЕ згідно з прийнятими чинниками варіювання. Після аналізу отриманих результатів підбираємо ефективні склади БЕ для кожної з обраних БЕТ (ЛЕМС, ПО, ХР) із використанням соляної та ортофосфорної кислоти. На умовному третьому рівні дослідження (III) на основі ефективних складів БЕ запроектовано та досліджено суміші та зразки для кожної запропонованої БЕТ за їх фізико-механічними

властивостями. Визначено оптимальні склади БЕ та сумішей для кожної із досліджених БЕТ за відповідними критеріями.

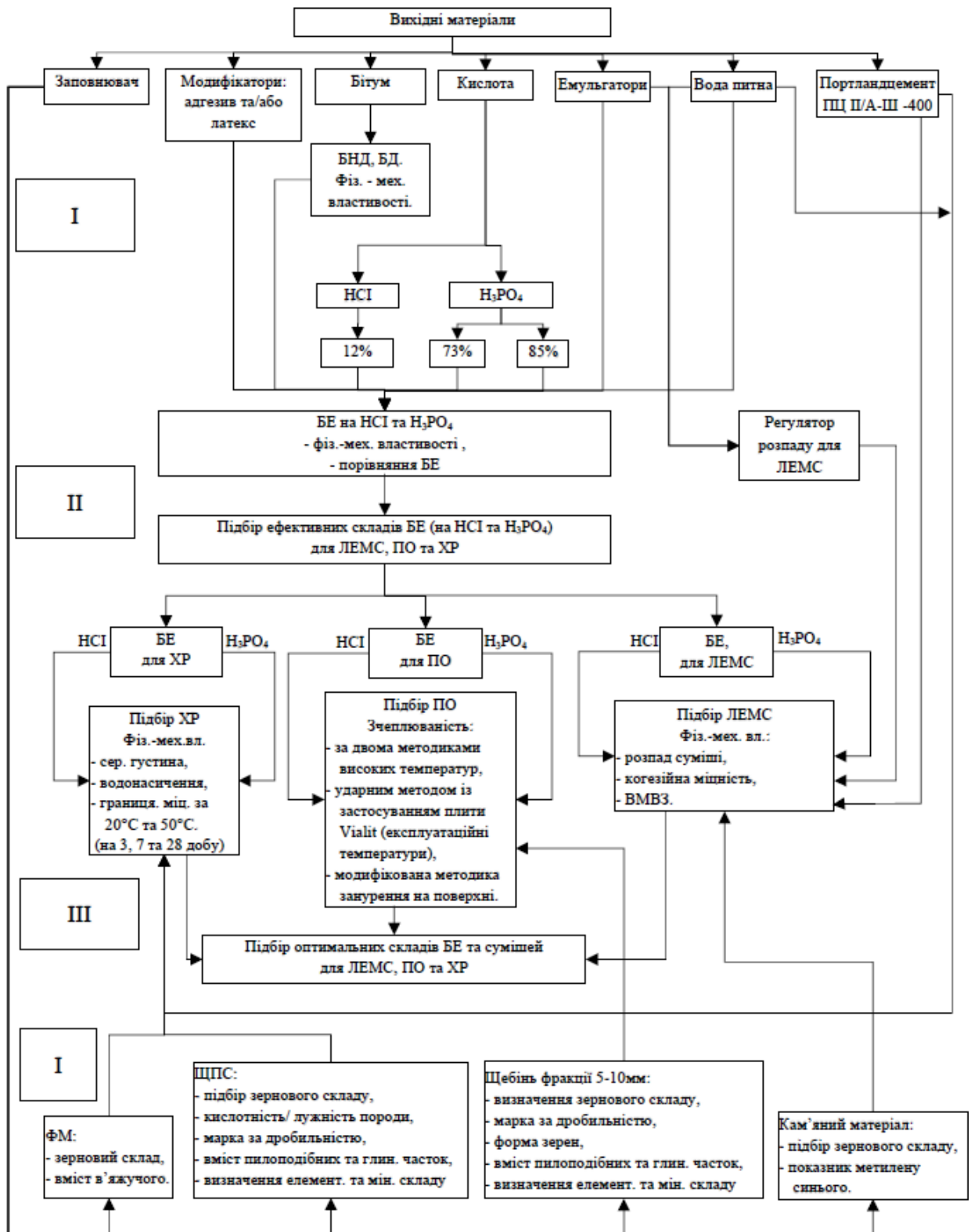


Рис. 2.23 Блок-схема досліджень

## Висновки до розділу 2

1. Підібрано методи дослідження заповнювачів в залежності від дорожніх технологій: литих емульсійно-мінеральних сумішей, поверхневої обробки та холодного ресайклінгу. В загальному заповнювачі досліджували за зерновим складом, маркою за дробильністю, формою зерен (вміст зерен пластинчастої та голкоподібної форми), вмістом пилюватих та глинистих часток (для ЛЕМС визначали «реактивність» за показником адсорбції метилену синього). Для холодного ресайклінгу встановлювали реакцію використаних ЩПС та фрезерованого матеріалу із соляною (ортофосфорною) кислотою та встановлювали вміст органічного в'язучого у ФМ. Також окремо для ЩПС (технологія ХР) та щебню (технологія ПО) визначали елементний та мінералогічний склад.

2. Вибрані методи досліджень бітумів, а саме: глибина проникності голки (пенетрація) за температури 25°C, температура розм'якшеності, температура крижкості, розтяжність (дуктильність) за температури 25°C та 0°C, температура спалаху у відкритому тиглі, розчинність в органічному розчиннику, зміна властивостей після прогрівання (зміна маси, залишкова пенетрація, зміна температури розм'якшеності), еквіпенетраційна температура (температура, за якої пенетрація дорівнює 800×0,1 мм) та індекс пенетрації за еквіпенетраційної температури, динамічну в'язкість за 135°C, зчеплюваність зі щебнем та склом.

3. Запропоновано досліджувати БЕ за фізико-технічними показниками згідно методів описаних у ДСТУ Б В.2.7-129:2013 та методів контролю згідно з стандартами ДСТУ EN. Контроль зовнішнього вигляду БЕ запропоновано проводити за допомогою нової експрес методики оцінки БЕ скляною паличкою в ємності.

4. Підібрано методи дослідження для БЕТ, а саме для ЛЕМС дослідження проводили за наступними методами: визначення розпаду суміші, когезійної міцності та втрати матеріалу за волого зносу, для ПО: визначення зчеплюваності

в'яжучого, виділеного з емульсії, з поверхнею щебню за двома методами високих температур, ударним методом із застосуванням плити Vialit за експлуатаційних температур, для ХР: середньої густини, водонасичення, границі міцності під час стискання за різних температур (20 та 50 °С) на 3, 7 та 28 добу та показники зміни маси зразків, водостійкість за тривалого водонасичення.

5. Розроблена Блок-схема дослідження, що наглядно ілюструє послідовність проведення досліджень.

### **РОЗДІЛ 3**

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ПІДБРАНИХ В'ЯЖУЧИХ**

Виготовлення БЕ полягає у процесі гомогенізації певних складників. Серед яких є так званий мінімум для виготовлення стабільної катіонної бітумної дорожньої емульсії це: дорожній бітум, емульгатор, кислота, вода [39]. Також для покращення властивостей в'язучого в БЕ її модифікують адгезійними та полімерними добавки [7].

Проектування складу БЕ напряму залежить від її застосування в певній БЕТ. Одними з найпоширеніших БЕТ де емульсія виконує функції в'язучого: ЛЕМС, ПО, та ХР. Своєю чергою окреслені БЕТ потребують певного заповнювача із регламентованим зерновим складом: щебню фракції: 3-5 мм, 5-10мм, 10-15 мм, 15-20 (25) мм для ПО [112-114], щебню фракції 5-10 мм, 10-15 мм, щебеневого відсіву 0-5 мм для ЛЕМС [82, 114], та, як правило, ЩПС С5, С6, С7, С8, С9, С10 та ФМ для ХР [81].

БЕТ ЛЕМС та ХР окрім заповнювача та БЕ також потребують інших складників. ЛЕМС додатково для виготовлення робочої суміші потребує: мінерального наповнювача (портландцементу), води та регулятора розпаду (розчин ПАР). ХР додатково потребує портландцементу за використання комбінованого (комплексного) в'язучого, води та СХР.

### **3.1. Підбір та дослідження властивостей мінеральних матеріалів**

Для дослідження фізико-механічних властивостей досліджуваних БЕТ використано щебінь наступних підприємств:

- Кар'єр ПАТ Ушицький комбінат будівельних матеріалів (Житомирська область);

- ТОВ «Вирівський кар'єр» (Рівненська область) ;

- Виноградівський кар'єр (Закарпатська область);
- Клесівський кар'єр (Рівненська область) ;
- ВАТ Полонський гірничий комбінат (Хмельницька область) ;
- ТОВ «Новоград-Волинський каменедробильний завод» (Житомирська область);
- ТОВ «Мокрянський кам'яний кар'єр» (Запорізька область);
- Монастирський вапняковий щебінь (Тернопільська область);
- ТОВ Бурдяківський спецкар'єр (Тернопільська область).

Також використали ФМ асфальтобетонного покриття вул. Наукової у м. Львів, який виготовлений із суміші гарячої, дрібнозернистої, щільної, типу А, на немодифікованому бітумі марки БНД 60/90 (сьогодні БНД 70/100).

Для технології ЛЕМС обрано кам'яні матеріали наведені в табл.3.1. Спершу, через чутливість ЛЕМС до «реактивності» заповнювача визначили показники МС (табл. 3.1). Самим «реактивним» із обраних виявився Ушицький, а найнижчі показники МС спостерігаються на Вирівському та Клесівському кам'яному матеріал. Норма показника МС за СОУ 42.1-37641918-119:2014 [82] становить не більше 10 мл. В подальшому для дослідження застосовували всі щебні [115], які наведені в табл. 3.1 для вивчення взаємодії БЕ з ортофосфорною кислотою з кам'яними матеріалами з різною реактивною здатністю [116].

Таблиця 3.1

Показник МС заповнювачів для ЛЕМС

Назва кар'єру	Показник МС, мл
Вирівський	10
Полонський	10
Ушицький	20
Виноградівський	15
Клесівський	10

Через різноманітну гранулометрію кам'яних матеріалів з різних кар'єрів та для виключення складностей підбору зернового складу ЛЕМС та впливу його на

подальші досліді прийнято рішення використати розрахункові грансклади для сумішей типу 1 та 2 відповідно до [9, 22, 116, 117], які наведені в табл. 3.2 та табл. 3.3.

Таблиця 3.2

## Розрахунковий грансклад 0-5 мм для суміші типу 1

Діаметр отворів сит круглої форми, мм	Середній гран склад 0-5 для суміші типу 1	
	Часткові залишки на ситах	Повні проходи через сита
	% за масою	
дно	45	0
0,5	25	45
1	25	70
2	5	95
5	0	100

Таблиця 3.3

## Розрахунковий грансклад 0-10 мм для суміші типу 2

Діаметр отворів сит круглої форми, мм	Середній гран склад 0-10 для суміші типу 2	
	Часткові залишки на ситах	Повні проходи через сита
	% за масою	
дно	30	0
0,5	40	30
2	20	70
5	10	90
10	0	100

Для дослідження адгезійних властивостей бітумів, БЕ (виділеного в'язучого з БЕ) для ПО використано щебінь наступних підприємств:

- ТОВ «Новоград-Волинський каменедробильний завод» (Житомирська область);
- ТОВ «Мокрянський кам'яний кар'єр» (Запорізька область)

- Монастирський вапняковий щебінь (Тернопільська область).

Вибір зупинився саме на цих щебнях оскільки, Новоград-Волинський щебінь є доволі поширений в західному регіоні України, Мокрянський щебінь регламентується використовувати згідно з СОУ 45.2-00018112-067:2011 [118] під час проведення порівняльних випробувань. Оскільки проведений огляд літератури [119] свідчить, що БЕ із ортофосфорною кислотою може проявляти відмінну зчеплюваність із вапняками для дослідження було взято Монастирський вапняк.

Відповідність обраних щебнів вимогам до фізико-механічних показників за ДСТУ 9177-1:2022 [83] наведено в табл. 3.4.

Таблиця 3.4

## Фізико-механічні показники щебнів для ПО

Показники	Щебінь			Вимоги за ДСТУ 9177-1:2022 для доріг IV та V категорії
	Мокрянський (граніт)	Новоград-Волинський (граніт)	Монастирський (вапняк)	
Марка за дробильністю	1200	1200	600	*не менше 800 (600)
Форма зерен	Поліпшена	Кубовидна	Поліпшена	Поліпшена
Вміст пилюватих та глинистих часток %, мас	0,8	0,7	0,9	Не більше 1%

\*800 для щебню з вивержених гірських порід та щебню з гравію, 600 для щебню з осадових та метаморфічних гірських порід.

За допомогою щебнів наведених трьох кар'єрів була визначена зчеплюваність із БЕ (наведено в підрозділі 4.2).



Опісля для подальшого випробування за допомогою плити Vialit було обрано Новоград-Волинський щебінь через стабільність показників зчеплюваності отриманих на різних складах БЕ (наведено в підрозділі 4.2). Для цього відібрано фракції 5-10 мм з якої виключали пластинчасті та голчасті зерна для проведення випробування за допомогою плити Vialit [111]. Також визначена відповідність зерновому складу щебню для ПО згідно з ДСТУ 9177-1:2022 [83] (табл. 3.5).

Таблиця 3.5

## Відповідність зерновому складу щебню для ПО

Діаметр отвору контрольних сит, мм	2,5	5	10
Повні залишки на контрольних ситах, % мас.	99,7	97,1	0
Вимоги ДСТУ 9177-1:2022, % мас	98-100	90-100	0-10

Після проведення аналізу табл. 3.5 визначено, що фракції 5-10 мм Новоград-Волинського щебня придатна для використання у тесті Vialit [111] згідно вимог ДСТУ 9177-1:2022 [83].

Для проектування та можливості дослідження фізико-механічних властивостей МДХР обрано ЩПС 0-20 мм наступних підприємств:

- ТОВ Бурдяківський спецкар'єр (Тернопільська область) ;
- ТОВ «Новоград-Волинський каменедробильний завод» (Житомирська область).

В основному ЩПС виготовляють із гранітної та базальтової порід, але також зустрічається ЩПС із міцних карбонатних порід. Аналогічно, як для ПО в роботі запропоновано використати ЩПС з карбонатної породи для дослідження взаємодії такої породи з БЕ на ортофосфорній кислоті.

Для підтвердження типу породи наданої з кар'єрів та виявлення наявності карбонатних включень у ФМ проведено тест на реакцію із соляною та ортофосфорною кислотами (табл. 3.6).

Таблиця 3.6

## Реакції заповнювачів для ХР із соляною та ортофосфорною кислотами

№ з/п	Заповнювач	Реакція із	
		HCl	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
1	ЩПС Бурдяківського спецкар'єру	присутня	присутня
2	ЩПС Новоград-Волинського кар'єру	відсутня	відсутня
3	ФМ	відсутня	відсутня

Аналіз табл. 3.6 вказує на те що ЩПС Бурдяківського спецкар'єру можна віднести до карбонатних порід, а ЩПС Новоград-Волинського кар'єру до так званих кислих магматичних порід, а у ФМ не виявлено за цією методикою породи яка б взаємодіяла з кислотами. Для більш точного встановлення породи використаних ЩПС провели визначення елементного та мінералогічного складу кам'яних матеріалів (Додаток А). Результати, що наведені в додатку А підтверджують висновки до табл.4.4, адже в Новоград-Волинському матеріалі присутній в достатній кількості кварц, а у Бурдяківському кальцит та доломіт.

Для можливості проведення проектування складу СХР проведено дослідження заповнювача за допомогою ситового аналізу за ДСТУ 8976:2020 [121]. Значення гранулометрії обраних ЩПС 0-20 мм наведені в табл. 3.7

Таблиця 3.7

## Гранулометричний склад ЩПС

ЩПС		Повні залишки на ситах, % мас							
		20	10	5	2,5	0,63	0,16	0,05	Дно
Бурдяківського спецкар'єру		0	48,24	80,87	90,50	98,20	99,83	99,99	100,00
Новоград-Волинського кар'єру		0	53,22	92,55	97,69	98,86	99,56	99,81	100,00
Вимоги для типу суміші за ДСТУ 9177-2:2022	С9	0-20	25-40	40-65	55-80	75-95	90-100	95-100	
	С10	0-20	15-30	30-55	40-70	65-97	85-95	95-100	

Оскільки обидві суміші наведені в таблиці 3.7 за гранулометричним складом не можуть бути класифіковані, як ЩПС для основ, згідно з ДСТУ 9177-2:2022 [120], надалі вони марковані за типом породи, як карбонатний заповнювач (КЗ) Бурдяківського спецкар'єру та магматичний гранітний заповнювач (ГЗ) Новоград-Волинського кар'єру.

Дослідження заповнювачів КЗ та ГЗ щодо марки за дробильністю наведено в табл. 3.8. Обидва заповнювача відповідають вимогам діючого нормативу ДСТУ 8976:2020 [121] щодо марки за дробильністю.

Таблиця. 3.8

## Дробильність заповнювачів для ХР

Показники	Заповнювач	
	КЗ	ГЗ
Марка за дробильністю	600	1200
Вимоги до відповідних заповнювачів за ДСТУ 8976:2020 [121], не менше	600	800

Результати визначення вмісту в'язучого у ФМ наведені в табл. 3.9.

Таблиця 3.9

## Вміст органічного в'язучого у ФМ методом випалювання

Заповнювач	Вміст в'язучого, % мас. понад 100% мінеральних складових			
	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3	Середнє значення
ФМ	6,70	6,76	6,81	6,76

Також після випалювання визначали гранулометричний склад ФМ за ДСТУ 8976:2020 [121] наведено в табл. 3.10

Таблиця 3.10.

## Гранулометричний склад ФМ

Заповнювач	Сита, мм та повні залишки на ситах, % мас									
	15	10	5	2,5	1,25	0,63	0,315	0,14	0,071	Дно
ФМ	0	1,04	8,15	19,32	34,26	51,53	70,59	91,85	92,90	100,00

Результати вмісту пилюватих та глинистих часток показали придатність використання наведених матеріалів у табл. 3.11 для технології ХР.

Таблиця 3.11

## Вмісту пилюватих та глинистих часток матеріалів для ХР

Заповнювач для ХР	Вмісту пилюватих та глинистих часток, % мас	Вимога ДСТУ 8976:2020 [121]
КЗ	2,8	не більше 3,0
ГЗ	0,8	
ФМ	1,2	

### 3.2 Підбір та дослідження властивостей нафтових дорожніх бітумів

В роботі задіяно бітуми нафтові дорожні наступних марок та виробників (табл. 3.12):

- бітум нафтовий дистиляційний марки БД 70/100 (Nybit E85), виробник Nynas (Швеція);

Таблиця 3.12

## Фізико-механічні показники бітумів

№ п/п	Показник	Походження та вимоги до марок БД 60/90 (70/100), БНД 70/100, 70/100 відповідно							
		Ньюбіт	Вимога	Мозир	Українафта	Орлен	Мотор Оїл	Вимоги	
			СОУ 45.2-00018112-069:2011					ДСТУ 4044	ДСТУ EN 12591:2017
1	Глибина проникності голки (пенетрація) за температури 25°C, 0,1 мм	85	61-90	75	82	90	72	71÷100	70÷100
2	Температура розм'якшеності, °C	46,0	44-52	48,2	47,2	46,2	47,6	45÷51	43÷51
3	Температура крихкості по Фраасу, °C	-13	Не вище -10	-14	-13	-14	-13	Не вище -13    -10	
4	Розтяжність (дуктильність) за температури 25 °C, см	>100	Не менше 100	>100	>100	>100	>100	Не менше 60	-
5	Зчеплюваність із поверхнею скла, %	26,0	Не менше 20	22,6	20,3	24,3	25,9	Не менше 18	-
6	Температура спалаху у відкритому тиглі, °C	268	Не нижче 230	295	287	290	304	Не нижче 230    230	
7	Розчинність в органічному розчиннику, %	99,90	Не менше 99,00	99,90	99,95	99,90	99,85	Не менше 99,00    99,00	
8	Зміна властивостей після прогрівання:								
8.1	зміна маси після прогрівання, %	0,2	Не більше 0,5	0,06	0,13	0,11	0,18	Не більше 0,9    -	
8.2	залишкова пенетрація, %	78	Не менше 60	75,2	59,0	78,9	77,8	Не менше 59    -	
8.3	зміна температури розм'якшеності, °C	2,8	Не більше 5	4,0	5,8	4,7	4,3	Не більше 6    -	
9	Індекс пенетрації	-0,80	-1,9÷0,8	-0,68	-0,71	-0,74	-0,95	-2,0÷1,0	-1,5÷0,7
10	Розтяжність (дуктильність) за температури 0°C, см	6,4	Не менше 1,0	9,0	4,9	7,3	1,8	Не менше 3,8	-
11	Температура, за якої пенетрація дорівнює 800·0,1 мм, °C	47,8	-	49,6	48,6	48,6	48,6	45÷51	-
12	Індекс пенетрації за температури T 800	-0,44	-	-0,30	-0,32	-0,04	-0,71	-2,0÷1,0	-
13	Динамічна в'язкість за 135°C, Па·с	0,308	-	0,317	0,304	0,358	0,342	-	-
14	Сировинна нафта (важка – густ. >0,88г/см <sup>3</sup> , легка – густ. <0,83г/см <sup>3</sup> ) [7, 22]	важка	-	легка	легка	легка	легка	-	-

- бітум нафтовий окиснений дорожній марки БНД 70/100, виробник ВАТ «Мозирський НПЗ» (Білорусь);

- бітум нафтовий окиснений дорожній марки БНД 70/100, виробник ПАТ «Укртатнафта» (Україна);

- бітум нафтовий окиснений дорожній марки БНД 70/100, виробник PKN Orlen (Польща);

- бітум нафтовий окиснений дорожній марки БНД 70/100, виробник Motor OIL (Греція).

В подальшому введено наступне скорочення щодо назв бітумів: Nybit E85 (Швеція) – Ньюбіт, БНД 70/100 ВАТ «Мозирський НПЗ» (Білорусь) – Мозир, БНД 70/100 ПАТ «Укртатнафта» (Україна) – Укртатнафта, БНД 70/100 PKN Orlen (Польща) – Орлен, БНД 70/100 Motor OIL (Греція) – Мотор Оіл.

Оскільки бітуми пропонувані для дослідження належать до однієї марки БНД 70/100 за ДСТУ 4044 [87] то в подальшому значення марок в більшості випадків не зазначатимемо. Дослідження фізико-механічних властивостей обраних бітумів наведені в табл. 3.12 та їх основні показники на рис. 3.1

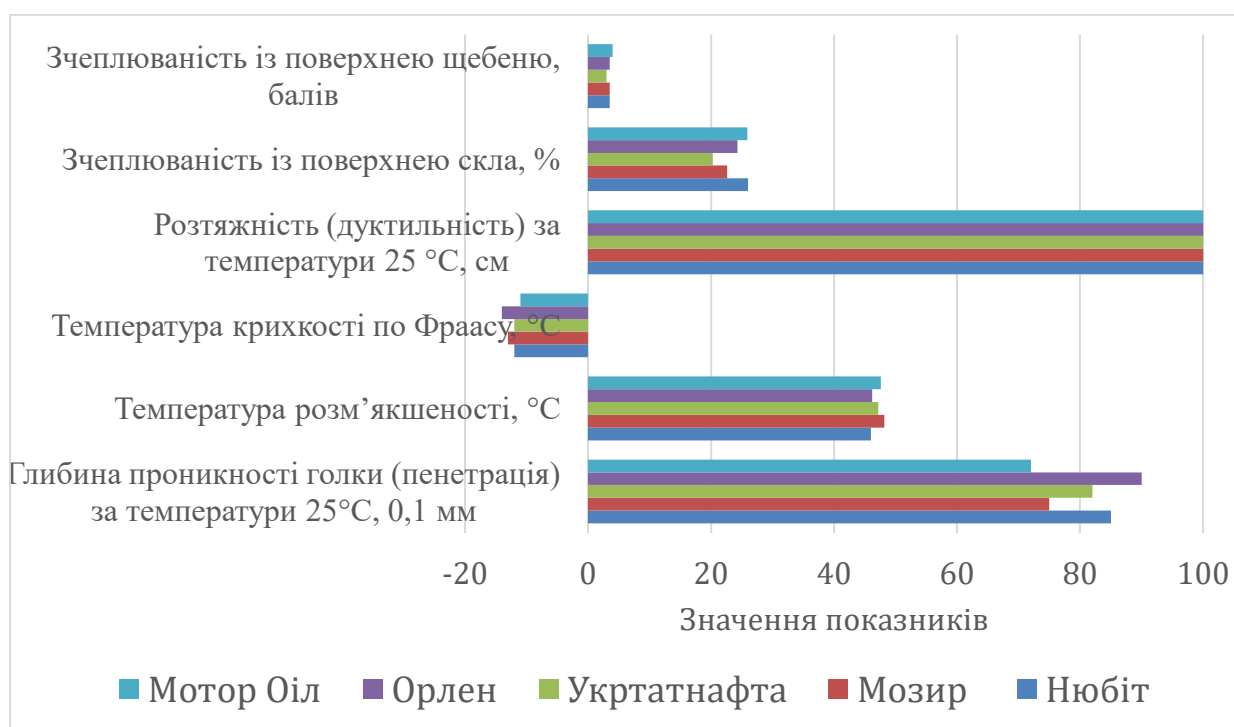


Рис. 3.1 Основні фізико-механічні показники досліджуваних бітумів

В подальшому для досліджень були використані усі запропоновані бітуми, оскільки вони відповідають вимогам нормативів для відповідних марок. Особливості вибору [122, 123] того чи іншого бітуму описано безпосередньо під час виготовлення БЕ (зокрема для певної БЕТ).

### 3.3. Проектування складів та визначення фізико-технічних показників емульсій на ортофосфорній кислоті

Окрім бітумного в'язучого включено в склади БЕ наступні компоненти: емульгатори, кислоти, воду, модифікатори. Для емульгування бітуму в БЕ використали ПАР на основі жирних амінів: Redicote EM44, Redicote C-320E, Redicote 404, Redicote E-11 Nouryon (Швеція), Polyram L950, Polyram L980 Arkema (Франція) [38, 77].

Таблиця 3.13

#### Властивості катіоноактивних емульгаторів

№ з/п	Показник	Емульгатор					
		EM44	C-320E	404	E-11	L950	L980
1	Зовнішній вигляд	Рідина					
2	Точка текучості, °С	<5	0	-7	-20	4	4
3	Точка спалаху, °С	>100	>100	>100	18	>100	>100
4	В'язкість, МПа	450	48	430	52	571	571
5	Густина г/см <sup>3</sup> за 20°С	0,93	0,88	0,95	0,90	0,93	0,93
6	Вміст азотовмісних основ	5,6-6,4	-	-	-	6,31	6,31
7	Амінне число, мг КОН/г	-	315-355	310-340	-	-	-
8	Рекомендовано рН водної фази	1,5-3,0	2,0-3,5	1,0-2,5	2,5-6,0	2,0-2,3	2,0-2,5
9	Рекоменд. дозування, %	0,18-1,5	0,8-1,5	0,8-1,5	0,6-1,5	0,6-1,5	0,8-1,5
10	Рекомендована кислота для активації	HCl H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	HCl	HCl	HCl H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	HCl H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>

Для створення водної фази в БЕ використано питну воду згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 [39]. А для створення кислого середовища у водній фазі БЕ використано наступні кислоти: соляна (хлоридна, хлороводнева, HCl), не прекурсорний 12% розчин вітчизняного виробництва (густина 1,07 г/см<sup>3</sup>, масова частка хлористого водню 11,97%), ортофосфорна (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) придбана на заході та сході України (75% розчин, технічний), китайського виробництва (85% розчин, харчовий), польського виробництва (85% розчин, харчовий). Технічні характеристики використаних ортофосфорних кислот наведено в табл. 3.14.

Таблиця 3.14

## Технічні характеристики ортофосфорних кислот

Назва показника	Походження ортофосфорної кислоти			
	Польща	Китай	Захід України	Схід України
Концентрація, % мас	85,2		75	
Кваліфікація	харчова		технічна	
Колір	прозора		зелена	коричнева
Фториди	0,0002		0,5	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	61,80		55	
Густина	1,812		1,634	

Надалі походження кислоти додаватиметься за першими буквами в дужках, відповідно: Польща – (П), Китай – (К), Захід України – (ЗУ), Схід України – (СУ).

Для покращення фізико-механічних властивостей залишкового в'язучого з БЕ використано наступні модифікатори: активну адгезійна добавку Diamine OLBS Nouryon (Швеція) надалі ПАР01 та синтетичний катіонний латекс Torptex B, ALGOL CHEMICALS (Фінляндія) надалі СЛ. ПАР01 – це рідина з густиною 0,92 г/см<sup>3</sup>, загальним аміним числом 140-155 HCl/г, точкою текучості 5°C, точкою спалаху >100°C. Вона додається у бітум із подальшою гомогенізацією у ньому за робочої температури 120-160°C до емульгування. Вона зменшує



контактний кут на поверхні розділу «бітум/кам'яний матеріал» і дозволяє бітуму заміщати воду з обгорненням зволоженої або мокрої поверхні заповнювача [124].

СЛ є водною дисперсією полімеру із рН 4,0-4,5 та вмістом полімеру  $64\pm 1\%$  та густиною  $0,95\pm 2$  г/см<sup>3</sup>. Він розроблений саме для модифікації БЕ із введенням, як на стадії виготовлення, так і з додаванням в готову та охолоджену до 70°C і нижче емульсію [125].

Виробництво БЕ виконано на данській лабораторній установці SEP-03R компанії Денімотех порційного типу (рис.3.2), яка працює за схемою відображеній на рис.3.3.



Рис. 3.2 Дослідницька лабораторна установка з виробництва БЕ SEP-03R

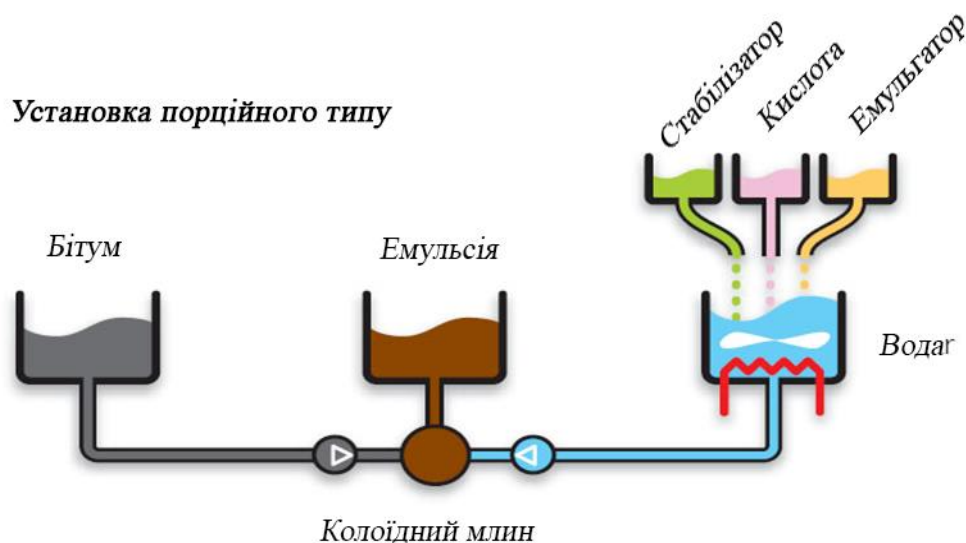


Рис.3.3 Схеми виготовлення бітумних емульсій на установці SEP-03R

Обмежений практичний досвід науковців та виробників БЕ (через відсутність належного лабораторного обладнання та часто невдалі спроби промислового виробництва) засвідчив проблематичність застосування ортофосфорної кислоти для виготовлення БЕ. Тому спочатку необхідно практично визначити можливість використання доступних на ринку ортофосфорних кислот в якості активатора іонів катіоноактивного емульгатору. Для цього використали універсальний емульгатор EM44, який дає змогу виготовляти різні типи емульсії (швидко-, середньо- та повільнорозпадні) в залежності від його дозування та може бути активованим соляною та ортофосфоруною кислотами. В якості базового в'язучого для БЕ із EM44 обрано найрозповсюдженіший в Україні у 2020-2021 роках білоруський бітум марки БНД 70/100 ВАТ «Мозирського НПЗ» (табл.3.4). Для можливості порівняння якості запроєктованих складів до табл. 3.15 включені склади із використанням соляної кислоти, що широко використовуються в Україні на тому ж емульгаторі [126].

Таблиця 3.15

## Склади емульсій на різних кислотах з ЕМ44

№ з/п	Бітум		Емульгатор		Кислота		рН у водній фазі	Можл. вигот. стабіл. БЕ
	Виробник	Вміст, % мас	Тип	Вміст, % мас	тип	конц, %		
1	Мозир	62	ЕМ44	0,25	HCl	12	2,5	Так
2				0,25	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (П)	85		Так
3				0,25	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (К)	85		Так
4				0,25	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (ЗУ)	75		Ні
5				0,25	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (СУ)	75		Ні
6				0,35	HCl	12		Так
7				0,35	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (П)	85		Так
8				0,35	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (К)	85		Так
9				0,35	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (ЗУ)	75		Ні
10				0,35	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (СУ)	75		Ні
11				1,1	HCl	12		Так
12				1,1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (П)	85		Так
13				1,1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (К)	85		Так
14				1,1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (ЗУ)	75		Ні
15				1,1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (СУ)	75		Ні

Виготовлені БЕ оглянуто за допомогою експрес методики оцінки БЕ склянню паличкою в ємності. Емульсії на соляній 12 % та ортофосфорній 85% кислотах є однорідними, тільки у емульсіях на харчовій ортофосфорній кислоті зафіксовано плівку бітуму на поверхні, яка після розмішування розчинилась та більше не утворювалась. Натомість, БЕ в складі яких присутня ортофосфорна кислота із концентрацією 75% розпадались відразу після виробництва, або на наступний день. Тому вирішено перевірити придатність 75% ортофосфорної

кислоти у бітумно-емульсійному виробництві із іншими емульгаторами та на бітумах інших виробників (табл. 3.16).

Таблиця 3.16

Склади емульсій на технічній 75% ортофосфорній кислоті

№ з/п	Бітум		Емульгатор		Кислота		рН у водній фазі	Можлив. виготов. стабіл. БЕ
	Виробник	Вміст, % мас	Тип	Вміст, % мас	тип	конц, %		
1	Нюбіт	62	404	1,1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (ЗУ)	75	2,5	Ні
2	Мозир	62	Е-11	1,1				
3	Укртатнафта	62	Е-11	1,1				
4	Мозир	62	С-320Е	1,1				
5	Укртатнафта	62	С-320Е	1,1				
6	Орлен	62	С-320Е	1,1				
7	Мозир	61	L950	1,1				
8	Укртатнафта	61	L950	1,1				
9	Мозир	61	L980	1,1				
10	Укртатнафта	61	L980	1,1				
11	Нюбіт	62	404	1,1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (СУ)	75	2,5	
12	Мозир	62	Е-11	1,1				
13	Укртатнафта	62	Е-11	1,1				
14	Мозир	62	С-320Е	1,1				
15	Укртатнафта	62	С-320Е	1,1				
16	Орлен	62	С-320Е	1,1				
17	Мозир	61	L950	1,1				
18	Укртатнафта	61	L950	1,1				
19	Мозир	61	L980	1,1				
20	Укртатнафта	61	L980	1,1				

Виготовлені БЕ оглянуто за допомогою експрес методики оцінки БЕ склянню паличкою в ємності. Всі виготовлені емульсії на технічній ортофосфорній кислоті розпались впродовж доби. Розпад супроводжувався

утворенням значної нерозчинної плівки на поверхні зразка та нерозчинного осаду на дні. Тому використання технічної ортофосфорної кислоти концентрацією 75% є не допустимим [126].

Неможливість виробництва БЕ з 75% розчином ортофосфорної кислоти спонукало до перевірки придатності використання 85% харчової ортофосфорної кислоти різних виробників (табл.3.17) з різними емульгаторами.

Таблиця 3.17

## Склади БЕ на 85% ортофосфорній кислоті різного походження

№ з/п	Бітум		Емульгатор		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		рН у водній фазі	Можлив. виготов. стабіл. БЕ
	Виробник	Вміст, % мас	Тип	Вміст, % мас	Походження	конц, %		
1	Мозир	60	EM44	0,25	К	85	2,5	Так
2		60	EM44	0,25	П		2,5	
3		61	C-320E	1,3	К		2,0	
4		61	C-320E	1,3	П		2,0	
5		61	L950	1,1	К		2,0	
6		61	L950	1,1	П		2,0	
7		61	L980	1,1	К		2,0	
8		61	L980	1,1	П		2,0	

Після перевірки за експрес методикою оцінки БЕ скляною паличкою в ємності у емульсії на харчовій ортофосфорній кислоті (табл.3.17) спостерігалась незначна плівка, що розміщувалась та розчинялась.

Відтак, усі БЕ на технічній ортофосфорній кислоті (75%) розпались після виготовлення та охолодження, утворивши товсту плівку зверху та нерозчинний залишок у низу ємності. Тому в подальших дослідженнях такий вид ортофосфорної кислоти не задіяно.

Оскільки випробування емульсій виготовлених за складами, що наведені в табл. 3.17 експрес методикою оцінки БЕ за допомогою скляної палички виявились позитивними, вони були досліджені на відповідність фізико-

технічних властивостей згідно з вимогами ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7] результати яких наведено в табл. 3.18 та частково на рис.3.4. Зчеплюваність залишкового в'язучого усіх досліджуваних емульсій крім тих, що запроєктовано для ПО, визначено на щєбні з Вирівського кар'єру за ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7].

Таблиця 3.18

Фізико-технічні властивості емульсій на ортофосфорній кислоті різного походження згідно з вимогами ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7]

Склад БЕ згідно таблиці 3.16	Показник концентрації водневих іонів, рН	Однорідність (залишок на ситі № 014), %, %	Вміст залишкового в'язучого, %	Умовна в'язкість, с, при 20°С на апараті з діаметром отвору 4 мм	Зчеплюваність залишкового в'язучого з поверхнею щєбно	Індекс розпаду, %
1 ЕМ44 (К)	2,91	0,02	60,10	6,8	5	117
2 ЕМ44 (П)	2,82	0,03	59,86	7,0	5	113
3 С-320Е (К)	2,15	0,01	60,98	7,4	5	227
4 С-320Е (П)	2,10	0,01	60,95	7,6	5	225
5 L950 (К)	2,20	0,02	60,99	8,0	4,5	196
6 L950 (П)	2,19	0,02	60,90	8,0	5	190
7 L980 (К)	2,29	0,01	60,94	8,2	4,5	204
8 L980 (П)	2,22	0,01	60,92	8,0	5	201

Аналізуючи табл. 3.18 та рис. 3.4 походження харчової ортофосфорної кислоти з Польщі чи Китаю не впливає на фізико-технічні показники БЕ [126]. Проаналізувавши показники рН, однорідності, умовної в'язкості, зчеплюваності залишкового в'язучого з поверхнею щєбно та індексу розпаду БЕ робимо висновок, що вплив походження кислоти на ці показники практично відсутній. Він помітний лише в незначній відмінності показника рН та індексу розпаду.

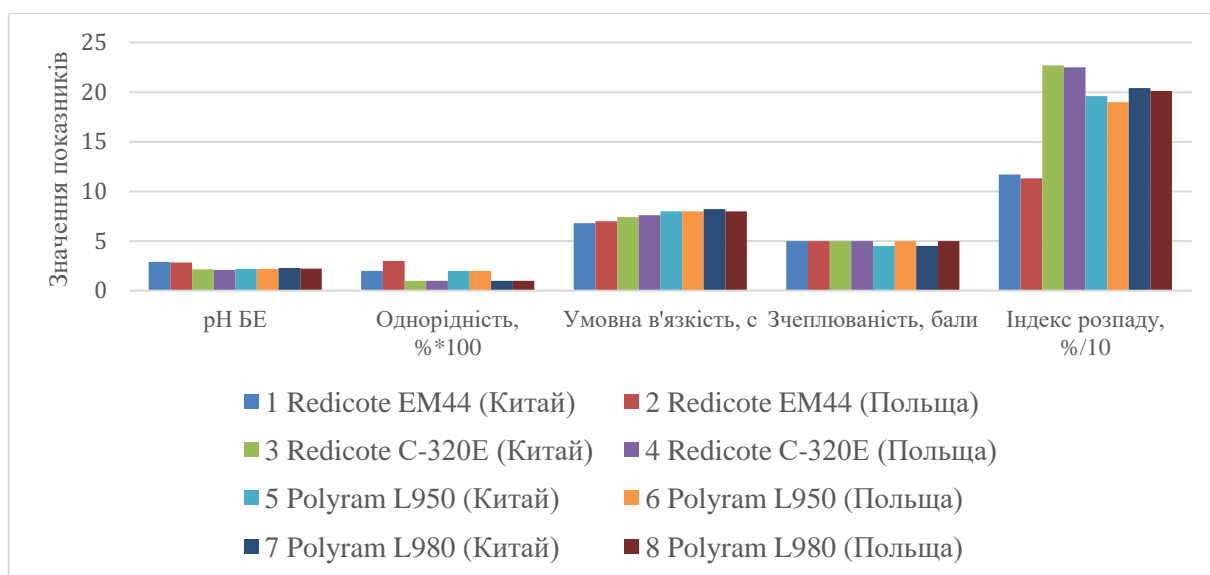


Рис.3.4 Фізико-технічні властивості емульсій на ортофосфорній кислоті різного походження

Стосовно відмінності у табл. 3.18 таких показників БЕ, як індекс розпаду та однорідність умовна в'язкість, припускаємо, що така відмінність зумовлена маркою та дозуванням використаного емульгатору оскільки чітко простежується збіжність властивостей БЕ (рис. 3.4), на одному й тому ж емульгаторі з використанням кислот різного походження. Також присутня відмінність між показниками умовної в'язкості БЕ, це своєю чергою зумовлено в основному через дещо різний вміст бітуму в БЕ.

Оскільки маркування катіонної БЕ згідно ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7] залежить в першу чергу від вмісту бітуму та індексу розпаду, то потрібно переконатись, що вміст бітуму суттєво не впливатиме на індекс розпаду за використання ортофосфорної кислоти. Для цього спроектовано склади БЕ на ортофосфорній кислоті (табл. 3.19), що містять однаковий вміст використаного емульгатору та значення рН водної фази (згідно рекомендацій до типу емульгатора) для цього обрано широко діапазонний EM-44 та спеціалізований C-320E, за різних в'язучих та із відмінним вмістом бітуму в БЕ. Фізико технічні властивості цих емульсій наведені в табл. 3.20 та зображено на рис. 3.5

Таблиця 3.19

Склади БЕ на ортофосфорній кислоті з різним вмістом та виробником бітуму

№ з/п	Бітум		Емульгатор		Кислота тип	рН у водній фазі	
	Виробник	Вміст, % мас	Тип	Вміст, % мас			
1	Мозир	60	EM44	0,25	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,5	
2	Мозир	65					
3	Укртатнафта	60					
4	Укртатнафта	65					
5	Мозир	60	С-320Е	1,2		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,3
6	Мозир	62					
7	Укртатнафта	60					
8	Укртатнафта	62					

З табл. 3.20 та рис. 3.5 видно що вміст в'язучого має вплив на показник індексу розпаду. Проте цей вплив не призводить до зміни марки БЕ за показником індексу розпаду, а отже зміна вмісту бітуму в межах 1-2% не створюватиме значних відхилень у показниках індексу розпаду чи інших властивостей, окрім показника умовної в'язкості за яким чітко видно, що збільшення вмісту бітуму призводить до зростання показника умовної в'язкості. Аналогічно використання бітумів різного походження не призводить до значних змін у властивостях готової БЕ.

Спираючись на вищенаведене однією з умов проектування базових складів БЕ для такої БЕТ, як ПО, вміст в'язучого буде основним фактором. Стосовно інших БЕТ то зміна вмісту в'язучого в межах однієї марки згідно ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7] та його походження за проектування складів матиме більш економічний ніж науковий зміст.



Таблиця 3.20

## Фізико-технічні властивості емульсій з різним вмістом бітуму

Склад БЕ згідно таблиці 3.3 із скороченим складом	Показник концентрації водневих іонів, рН	Однорідність (залишок на ситі № 014), %, %	Вміст залишкового в'язучого, %	Умовна в'язкість, с, при 20°С на апараті з діаметром отвору 4 мм	Зчеплюваність залишкового в'язучого з поверхнею щебню, балів, не менше	Індекс розпаду, %
1 Мозир 60% Redicote EM44	2,91	0,02	59,88	7,8	5	92
2 Мозир 65% Redicote EM44	2,96	0,03	65,14	15,8	5	84
3 Укратат. 60% Redicote EM44	2,94	0,01	60,22	8,0	5	102
4 Укратат. 65% Redicote EM44	3,00	0,02	65,41	15,2	5	83
5 Мозир 60% Redicote C-320E	2,69	0,02	59,97	7,6	5	188
6 Мозир 62% Redicote C-320E	2,64	0,02	62,30	8,0	5	175
7 Укратат. 60% Redicote C-320E	2,72	0,01	60,14	8,2	5	192
8 Укратат. 62% Redicote C-320E	2,69	0,03	61,95	8,6	5	183

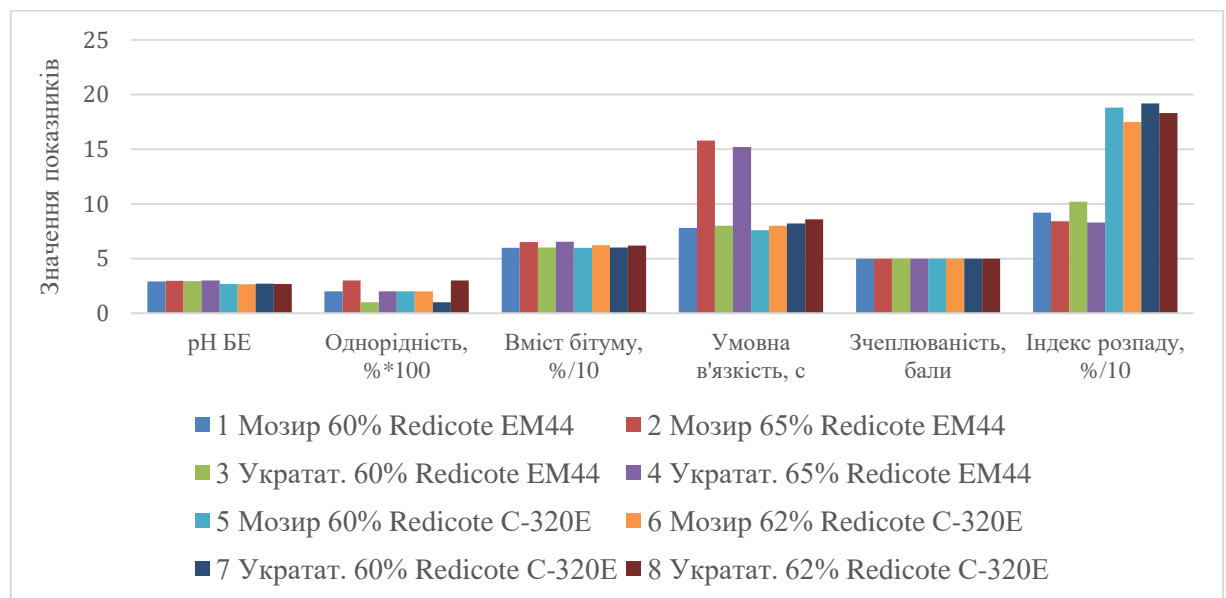


Рис. 3.5 Фізико-технічні властивості емульсій з різним вмістом бітуму

Визначення фізико-механічних показників залишкового в'язучого із БЕ здійснювали за допомогою випаровування за ДСТУ Б В.2.7-129:2013. Внаслідок проведення випаровування не модифікованих БЕ і отримання залишкового

в'язучого за цим методом отримували не адекватні значення показників глибини проникності голки та температури розм'якшеності не залежно від особливостей складу БЕ (походження бітуму, тип кислоти, варіант емульгатора, інше). Глибина проникності голки залишкового в'язучого виділеного з БЕ було нижчою ніж у вихідних бітумів орієнтовно на 20 градусів пенетрації, а температура розм'якшеності вищою в середньому на 4 °С. Відповідно за методикою отримання залишкового в'язучого з БЕ за допомогою випаровування ми отримуємо в'язуче, що є в певній мірі зістареним і яке характеризується підвищеною твердістю, а отже і крихкістю.

### **3.4 Встановлення ефективних складів емульсій з ортофосфорною кислотою для дорожніх технологій**

Використання тої чи іншої БЕТ вимагає певного наперед заданого складу БЕ. Відтак в подальшому проектування БЕ відбувалось окремо для кожної із пропонованих для дослідження БЕТ: ЛЕМС, ПО та ХР. Для порівняння аналогічні БЕ виготовлялись з використанням соляної (12%) та ортофосфорної (85%) кислот.

Щодо проектування БЕ для ЛЕМС, то необхідно врахувати особливі вимоги литої суміші до складу та властивостей емульсій та її складників. Особливу увагу необхідно приділити типу використаного бітуму та вмісту і типу емульгатора. Інформація про продукти кількох емульгаторів містить згадування про можливість використання БЕ для систем ЛЕМС із ортофосфорною кислотою, це: EM44, C-320E, L950, L980, крім того на соляних кислотах для ЛЕМС використовують 404 та E-11. Для порівняння властивостей БЕ із ортофосфорною кислотою, проектувались склади із соляною, а саме на основі оптимального в'язучого із важкої нафти для БЕ та ЛЕМС бітумі Нюбіт та неоптимальних – окиснених бітумах із легкої нафти Мозир та Укртатнафта [46, 47, 127, 128].

Запроектовано склади наведені в табл. 3.21 з однаковим вмістом в'язучого різних виробників, однакового вмісту ПАР різних виробників та марок і однаковим значення рН водної фази. Такий підбір БЕ дає змогу визначити вплив бітумів різних виробників на БЕ для ЛЕМС за використання різних кислот. Щодо СЛ то у всіх варіантах він додавався у готову та охолоджену до температури навколишнього середовища емульсію для всіх наведених нижче складів.

Таблиця 3.21

Склади БЕ для ЛЕМС на різних бітумах, емульгаторах на соляній та ортофосфорній кислоті

№ з/п	Бітум		Емульгатор		Кислота	рН у водній фазі	Вміст СЛ, % мас
	Виробник	Вміст, % мас	Тип	Вміст, % мас	тип		
6	Нюбіт	61	Е-11	1,1	НСІ	2,5	3,0
9	Нюбіт		404		НСІ		
7	Мозир		Е-11		НСІ		
10	Мозир		404		НСІ		
8	Укртатнафта		Е-11		НСІ		
11	Укртатнафта		404		НСІ		
01	Мозир		ЕМ44		НСІ		
02	Мозир		С-320Е		НСІ		
12	Мозир		ЕМ44		Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub>		
14	Мозир		С-320Е		Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub>		
23	Мозир		Л980		Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub>		
03	Укртатнафта		ЕМ44		НСІ		
13	Укртатнафта		ЕМ44		Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub>		
15	Укртатнафта		С-320Е		Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub>		
24	Укртатнафта		Л980		Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub>		

Через громісткість складів БЕ та задля виключення складностей з їх використанням, введено скорочення складів БЕ. У скороченому складі

зазначено: виробник бітуму та його вміст, марка емульгатору та його вміст, використана для активації емульгатору кислота, значення рН водної фази, наявний модифікатор та його вміст. Значення рН водної фази записується після відповідного скорочення кислоти, а відсоткові вміст бітуму та емульгатору через «/». Своєю чергою кожне наступне скорочення відокремлюватиметься від попереднього крапкою. Відповідно скорочення, щодо назв матеріалів для БЕ виглядатиме наступним чином:

1. Бітуми марки БД 70/100 та БНД 70/100 відповідних виробників:

- Нюбіт – Н;
- Мозир – М;
- Укртатнафта – У;
- Орлен – О.
- Мотор Оіл – МО

2. Катіоноактивні емульгатори:

- ЕМ44 – 44;
- С-320Е – 320;
- 404 – 404;
- Е-11 – 11;
- L950 – 950
- L980 – 980.

3. Кислота:

- Розчин соляної кислоти концентрації 12% - HCl
- Ортофосфорна кислота концентрації 85% - H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

4. Модифікатори:

- Адгезійна активна добавка Diamine OLBS за дозування 0,25% мас від кількості бітуму – ПАР01;
- Полімерний катіонний латекс Torpex B за дозування 3% мас від кількості готової емульсії – СЛ.

Приклади умовної позначки складу БЕ: М/62.320/1,1.Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub>/2,0.СЛ – бітумна емульсія виготовлена з бітуму нафтового окисленого дорожнього марки БНД 70/100, виробництва ВАТ «Мозирський НПЗ» (Білорусь), вміст в'язучого в БЕ складає 62% мас, використано катіоноактивний емульгатор С-320Е в кількості 1,1% мас із додаванням ортофосфорної кислоти концентрацією 85% до показника рН водної фази 2,0, готова БЕ модифікована синтетичним латексним полімером Torplex В із дозуванням 3,0% мас. понад масу емульсії.

Таблиця 3.22

Фізико-технічні властивості БЕ для ЛЕМС на різних бітумах, емульгаторах на соляній та ортофосфорній кислоті.

Склад БЕ	Показник концентрації водневих іонів, рН	Однорідність (залишок на ситі № 014), %,	Вміст залишкового в'язучого, %	Умова в'язкість, с, при 20°С на апараті з діаметром отвору 4 мм	Стійкість при зберіганні: залишок на ситі №014, %, не більше:		Зчепленість залишкового в'язучого з поверхнею щебню,	Індекс розпаду, %
					- після 7 дн	- після		
6. Н/61.404/1,1.НСІ2,5	2,52	0,01	61,08	7,0	0,07	0,12	5	189
9. Н/61.404/1,1.НСІ2,5	2,60	0,01	61,01	7,8	0,06	0,14	5	191
7. М/61.11/1,1.НСІ2,5	2,95	0,01	60,84	6,4	0,06	0,14	5	196
10. М/61.404/1,1.НСІ2,5	2,99	0,01	61,24	6,8	0,04	0,12	5	201
8. У/61.11/1,1.НСІ2,5	2,83	0,01	60,74	6,6	0,05	0,14	5	204
11. У/61.404/1,1.НСІ2,5	2,82	0,01	60,99	7,2	0,06	0,15	5	198
01. М/61.44/1,1.НСІ2,5	3,01	0,01	60,88	7,2	0,06	0,16	5	200
02. М/61.320/1,1.НСІ2,5	2,94	0,02	60,96	7,2	0,08	0,14	5	197
12. М/61.44/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5	3,42	0,02	61,31	7,6	0,12	0,28	5	228
14. М/61.320/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5	3,23	0,03	61,24	7,4	0,13	0,29	5	215
23. М/61.980/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5	3,37	0,02	61,12	7,6	0,14	0,26	4,5	219
03. У/61.44/1,1.НСІ2,5	3,04	0,01	60,93	7,2	0,05	0,13	5	196
13. У/61.44/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5	3,24	0,02	61,05	7,0	0,14	0,28	5	226
15. У/61.320/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5	3,26	0,01	60,81	6,8	0,12	0,26	5	215
24. У/61.980/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5	3,32	0,02	61,23	7,2	0,11	0,29	5	217

Відповідно до запропонованих скорочень фізико-технічні властивості складів БЕ (табл. 3.21) наведені у табл. 3.22 та окремі значення відображено на рис. 3.6. Аналізуючи табл. 3.22 прослідковуємо різницю між значеннями рН БЕ на дистиляційному бітумі з важкої нафти та окиснених бітумах з легкої із соляною кислотою та значенням індексу розпаду на емульсіях на соляній та ортофосфорній кислотах. Також на рис. 3.6 можна простежити погіршення показників однорідності та особливо показників стійкості емульсії за зберігання на БЕ із ортофосфорною кислотою. Так само визначені індекси розпаду за ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7], мають відмінність – емульсії на ортофосфорній кислоті мають повільніший розпад. Зокрема у БЕ на ортофосфорній кислоті помічено підвищену липкість та темніше забарвлення поверхні зразків БЕ після їх розпаду [47, 129].

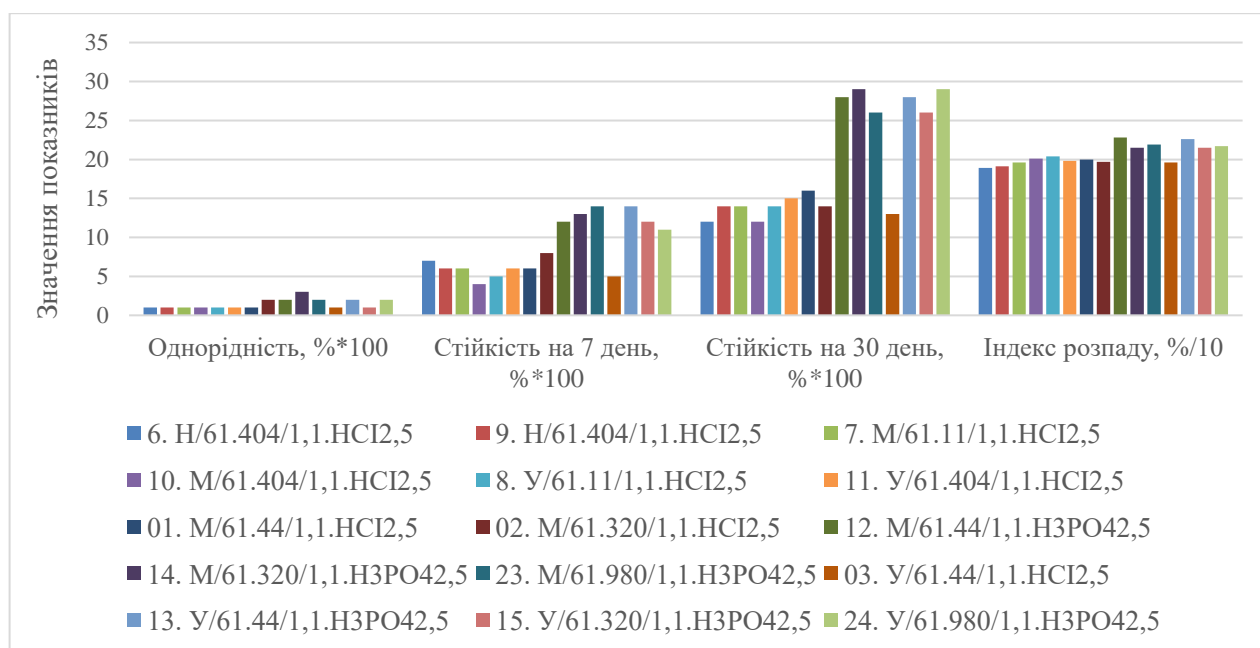


Рис. 3.6 Окремі фізико-технічні властивості БЕ для ЛЕМС на різних бітумах, емульгаторах на соляній та ортофосфорній кислоті.

Після визначення особливого впливу ортофосфорної кислоти на показник стійкості за зберігання БЕ постає необхідність підвищення стійкості таких емульсій [127]. Найпростішим рішенням є збільшення дозування ПАР – емульгатору. Для цього запроєктовано склади БЕ (табл. 3.23) на ортофосфорній кислоті з в'язучим одного виробника (з більшим його вмістом оскільки вміст бітуму теж впливає на стабільність БЕ [6]) та різного підвищеного вмісту емульгатору [130]. Оскільки збільшення вмісту дозування емульгатору очікувано призведе до значного зростання індексу розпаду для порівняння в табл. 3.23 додано емульсію широкого застосування на емульгаторі Redicote E-11 та соляній кислоті.

Таблиця 3.23

Склади БЕ для ЛЕМС за різного вмісту емульгатору

№	Бітум		Емульгатор		Кислота	рН у водній фазі
	Виробник	Вміст, %	Тип	Вміст, %	тип	
7	Мозир	61	Е-11	1,1	НСІ	2,5
14	Мозир	61	С-320Е	1,1	Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub>	2,3
18	Мозир	62	С-320Е	1,2	Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub>	2,3
19	Мозир	62	С-320Е	1,6	Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub>	2,3
20	Мозир	62	С-320Е	1,8	Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub>	2,3

За результатами вимірювань (табл. 3.24, рис 3.7) можна зробити висновок, що значне збільшення дозування емульгатора призводить до зростання показника розпаду, але значного покращення показника стійкості за зберігання не відбувається і зміна вмісту бітуму практично не вносить жодних змін у ці показники

Таблиця 3.24

Фізико-технічні властивості БЕ для ЛЕМС за різного вмісту емульгатору

Склад БЕ	Показник концентрації водневих іонів, рН	Однорідність (залишок на ситі № 014), %, %	Вміст залишкового в'язучого, %	Умовна в'язкість, с, при 20°C на апараті з діаметром отвору 4 мм	Стійкість при зберіганні: залишок на ситі №014, %, не більше:		Зчеплюваність залишкового в'язучого з поверхнею щечно, балів,	Індекс розпаду, %
					- після 7 д	- після 30 д		
7. М/61.11/1,1.НСІ2,5	2,71	0,01	60,99	6,8	0,05	0,12	5	183
14. М/61.320/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5	3,02	0,02	60,67	7,0	0,12	0,35	5	245
18. М/62.320/1,2.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5	3,12	0,02	61,88	7,8	0,14	0,34	5	257
19. М/62.320/1,6.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5	3,07	0,01	62,30	7,6	0,15	0,32	5	301
20. М/62.320/1,8.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5	3,09	0,01	62,08	7,8	0,12	0,29	5	320

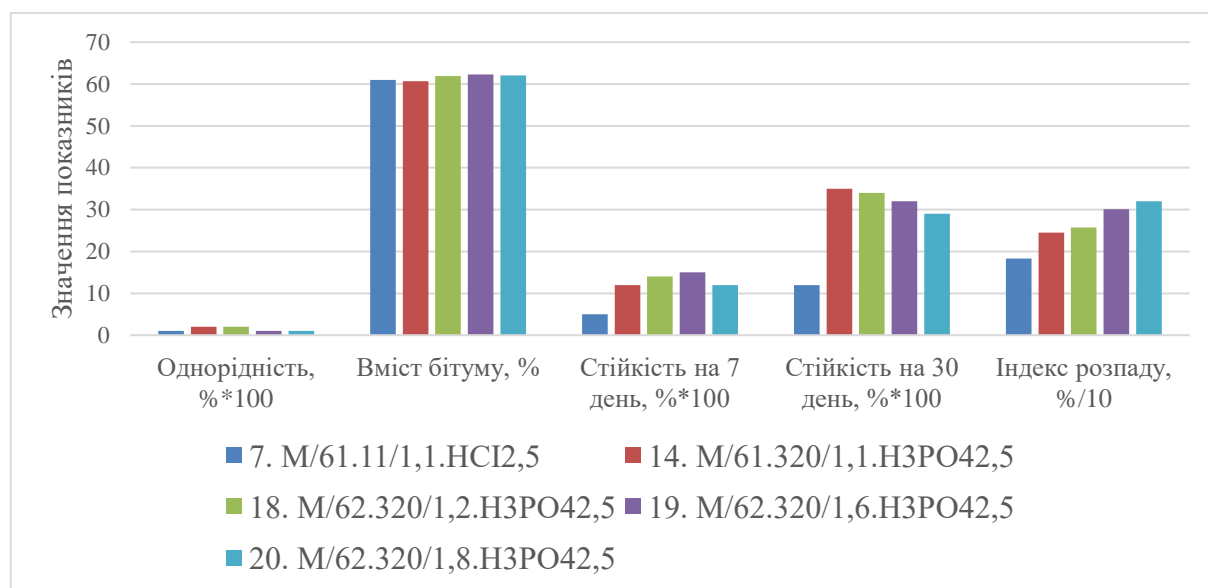


Рис. 3.7 Окремі фізико-технічні властивості БЕ для ЛЕМС за різного вмісту емульгатору

Через те, що показники індексу розпаду БЕ із ортофосфорною кислотою перевищують допустимі межі для повільнорозпадних емульсій (170-230 %) згідно вимог ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7], додатково проведено випробування за ДСТУ EN 13075-2:2020 [103] та ДСТУ EN 12848:2020 [106], як для



повільнорозпадних та надстабільних БЕ [73, 131]. Результати визначення показників наведені в табл. 3.25.

Таблиця 3.25

Випробування повільнорозпадних та надстійких БЕ згідно вимог ДСТУ EN 13808:2020 [107]

Склад БЕ	Характеристики розпаду	
	Час (стан) до розпаду за ДСТУ EN 13075-2:2020, с	Стійкість під час змішування з портландцементом за ДСТУ EN 12848:2020, г
7. М/61.11/1,1.НСІ2,5	207	1,2
14. М/61.320/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5	280	82,2
18 М/62.320/1,2.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5	>300	84,0
19 М/62.320/1,6.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5	>300	59,0
20 М/62.320/1,8.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5	>300	50,0

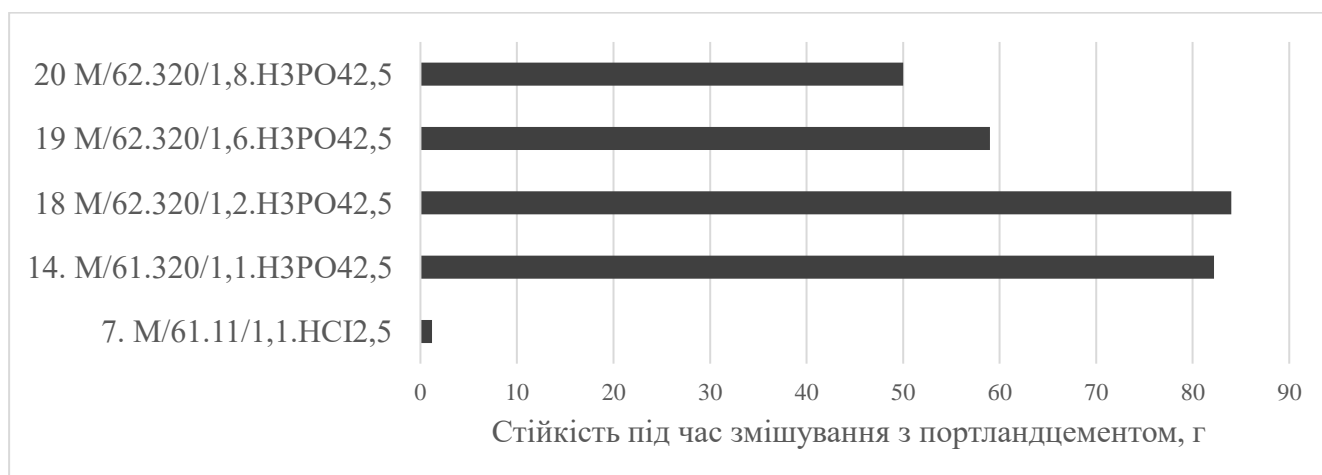


Рис. 3.9 Стійкість БЕ під час змішування з портландцементом за різного вмісту емульгатору

Час до розпаду за ДСТУ EN 13075-2:2020, аналогічно індексу розпаду за ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7], вказує на те що БЕ на ортофосфорній кислоті довше змішуються із стандартним мінеральним заповнювачем. Тобто їх можна віднести до надстабільних БЕ. З іншого боку, визначення стійкості БЕ під час змішування з портландцементом за ДСТУ EN 12848:2020 [106] показало високу реактивність

емульсії на ортофосфорній кислоті з портландцементом (рис 3.8) на відміну від емульсії на соляній кислоті.



Рис 3.8 Залишок на ситі БЕ на ортофосфорній кислоті після змішування з портландцементом

Відтак БЕ із ортофосфорною кислотою за відсутності в суміші портландцементу будуть демонструвати дуже повільний розпад (надстабільні БЕ), що дасть змогу розширити часові рамки до розпаду (схоплювання) самої суміші. Це забезпечить запас часу для транспортування таких сумішей. За використання в сумішах БЕ з ортофосфорною кислотою та портландцемент (рис. 3.9) дасть змогу навпаки скоротити розпад суміші і як наслідок пришвидшити темпи набору когезійної міцності суміші (наприклад ЛЕМС).

Таблиця 3.26

## Склади модифікованої БЕ для ЛЕМС

№ з/п	Бітум		Емульгатор		Кислота	рН у водній фазі	Латекс вміст, % мас
	Виробник	Вміст, %	Тип	Вміст, %	тип		
9	Нюбіт	61	404	1,1	НСІ	2,5	3,0 %
7	Мозир	61	Е-11	1,1	НСІ	2,5	
12	Мозир	61	ЕМ44	1,1	Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub>	2,5	
01	Мозир	61	ЕМ44	1,1	НСІ	2,5	
03	Укртатнафта	61	ЕМ44	1,1	НСІ	2,5	
13	Укртатнафта	61	ЕМ44	1,1	Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub>	2,5	
14	Мозир	61	С-320Е	1,1	Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub>	2,5	
23	Мозир	61	L980	1,1	Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub>	2,5	
15	Укртатнафта	61	С-320Е	1,1	Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub>	2,5	
24	Укртатнафта	61	L980	1,1	Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub>	2,5	
18	Мозир	62	С-320Е	1,2	Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub>	2,3	
19	Мозир	62	С-320Е	1,6	Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub>	2,3	
20	Мозир	62	С-320Е	1,8	Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub>	2,3	
04	Орлен	62	С-320Е	1,2	Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub>	1,5	
05	Укртатнафта	61	С-320Е	1,3	Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub>	1,5	
06	Мозир	62	С-320Е	1,2	Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub>	1,5	
07	Орлен	62	С-320Е	1,2	Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub>	2,5	

За результатами досліджень, враховуючи отримані залежності та досвід проектування ЛЕМС [69, 70, 115-117, 119, 126-131], запроєктовано наступні склади БЕ (табл. 3.26), які модифіковано синтетичним латексом в кількості 3% мас. від готової емульсії (перед дослідженням та використанням). Фізико-технічні властивості вже модифікованих емульсій наведено в табл. 3.27

Таблиця 3.27

## Фізико-технічні властивості БЕ модифікованої СЛ для ЛЕМС

Склад БЕ	Показник концентрації водневих іонів, рН	Однорідність (залишок на ситі № 014), %	Вміст залишкового в'язучого, %	Умовна в'язкість, с, при 20°C на апараті з діаметром отвору 4 мм	Стійкість при зберіганні: залишок на ситі №014, %, не більше:		Зчеплюваність залишкового в'язучого з поверхнею щєбно, балів,	Індекс розпаду, %
					- після 7 д	- після 30 д		
7. М/61.11/1,1.НСІ2,5.СЛ	2,73	0,01	61,01	6,2	0,05	0,13	5	190
12. М/61.44/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ	3,43	0,02	61,32	7,4	0,11	0,28	5	232
01. М/61.44/1,1.НСІ2,5.СЛ	3,04	0,01	60,90	7,0	0,06	0,16	5	207
14. М/61.320/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ	3,04	0,02	60,70	6,8	0,12	0,36	5	257
13. У/61.44/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ	3,28	0,01	61,09	6,8	0,13	0,28	5	237
03. У/61.44/1,1.НСІ2,5.СЛ	3,07	0,01	60,98	7,0	0,06	0,13	5	211
9. Н/61.404/1,1.НСІ2,5.СЛ	2,64	0,01	61,05	7,5	0,06	0,12	5	199
15. У/61.320/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ	3,29	0,01	60,89	6,5	0,12	0,26	5	225
23. М/61.980/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ	3,40	0,02	61,16	7,4	0,19	0,26	4,5	227
24. У/61.980/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ	3,33	0,02	61,22	7,0	0,17	0,32	4,5	230
18. М/62.320/1,2.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ	3,16	0,02	61,89	7,5	0,14	0,33	5	272
19. М/62.320/1,6.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ	3,08	0,01	62,32	7,4	0,15	0,32	5	313
20. М/62.320/1,8.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ	3,12	0,01	62,0	7,5	0,13	0,29	5	324
04. О/62.320/1,2.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 1,5.СЛ	2,58	0,01	62,05	7,4	0,17	0,36	5	227
05. У/61.320/1,3.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 1,5.СЛ	2,70	0,01	60,99	7,3	0,18	0,34	5	233
06. М/62.320/1,2.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 1,5.СЛ	2,75	0,02	62,20	7,7	0,17	0,36	5	219
07. О/62.320/1,2.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ	3,21	0,02	61,92	7,85	0,13	0,32	5	258

Щодо БЕ для ПО, то вона має характеризуватись високою зчеплюваністю із заповнювачем та достатньою еластичністю залишкового в'язучого. Для цього емульсії модифікують адгезійними та полімерними добавками. Також БЕ для ПО потребує високої в'язкості, щоб під час укладання вона не розтікалась, а зерна щєбно могли максимально заглибитись у розподілену по поверхні емульсію.

Необхідний показник умовної в'язкості досягається збільшенням вмісту бітуму в БЕ до значення 65% мас і вище. В якості катіоноактивного емульгатору для цієї технології підходить універсальний емульгатор ЕМ44, який може бути активований, як соляною, так і ортофосфорною кислотами.

Усі склади БЕ із згаданими емульгаторами за використання бітумів різного походження на соляній та ортофосфорній кислоті наведені в табл. 3.28.

Таблиця 3.28

## Склади БЕ для ПО

№ з/п	Бітум		Емульгатор		Кислота	рН у водній фазі
	Виробник бітуму	Вміст, % мас	Тип	Вміст, % мас		
1	Мозир	65	ЕМ44	0,25	HCl	2,5
2	Мозир				H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	
3	Укртатнафта				HCl	
4	Укртатнафта				H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	
5	Мотор Оіл				HCl	
6	Мотор Оіл				H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	

За огляду експрес методикою оцінки БЕ скляною паличкою в ємності у всіх зразках виявлено бітумну плівку на поверхні, яку вдалось розчинити перемішуванням. У зразках з ортофосфорною кислотою плівка була товстішою ніж в емульсії на соляній кислоті. Подальші дослідження емульсії наведено в табл. 3.29

Таблиця 3.29

## Фізико-технічні властивості БЕ для ПО

Склад БЕ	Показник концентрації водневих іонів, рН	Однорідність (залишок на ситі № 014), %	Вміст залишкового в'язучого, %	Умовна в'язкість, с, при 20°С на апараті з діаметром отвору 4 мм	Стійкість при зберіганні: залишок на ситі №014, %, не більше:		*Зчеплюваність залишкового в'язучого з поверхнею щєбню, балів, не менше	Індекс розпаду, %
					- після 7 д	- після 30 д		
М/65.44/0,25.НСІ2,5	3,90	0,01	64,77	14,9	0,12	0,24	3,0	89
М/65.44/0,25.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5	2,96	0,02	65,14	15,8	0,18	0,37	3,5	118
У/65.44/0,25.НСІ2,5	3,61	0,01	64,90	14,8	0,11	0,22	3,5	99
У/65.44/0,25.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5	3,00	0,03	65,41	15,2	0,21	0,42	4,0	115
МО/65.44/0,25.НСІ2,5	4,20	0,01	65,24	12,2	0,13	0,28	3,5	84
МО/65.44/0,25.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5	2,96	0,02	64,97	11,8	0,20	0,39	4,0	125

\*зчеплюваність бітуму визначалась на Мокрянському щєбні, як для бітумів за ДСТУ 8787:2018 [99].

В даному випадку для досліджень було обрано саме Мокрянський щєбінь оскільки він апріорі характеризується низькою зчеплюваність із бітумними в'язучими. Аналізуючи табл. 3.28, зчеплюваність БЕ на ортофосфорній кислоті із Мокрянським щєбнем є вищою ніж на соляній. Проте оскільки зчеплюваність залишкового в'язучого виділеного з емульсії не достатня згідно з нормою ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7] в 5-ять балів, то виготовлено зразки БЕ на бітумі модифікованому адгезійною добавкою ПАР01 за складами наведеними в табл. 3.29.

Після огляду експрес методикою оцінки БЕ скляною паличкою в ємності у всіх зразках (табл. 3.30) виявлено плівку не розчинного бітуму на поверхні. Через це прийнято рішення не модифікувати БЕ для ПО. Зокрема така модифікація могла знівелювати вплив ортофосфорної кислоти на адгезійні властивості БЕ.

Зокрема це стало причиною відмови від модифікації виготовлених емульсій за складами у табл. 3.28 полімерною добавкою (латексом).

Таблиця 3.30

## Склади БЕ для ПО на модифікованому ПАР01 бітумі

№ з/п	Бітум		Вміст ПАР01, % мас	Емульгатор		Кислота	рН у водній фазі
	Виробник бітуму	Вміст, % мас		Тип	Вміст, % мас		
1	Мозир	65	0,25	ЕМ44	0,25	НСІ	2,5
2	Мозир					Н <sub>3</sub> РO <sub>4</sub>	
3	Укртатнафта					НСІ	
4	Укртатнафта					Н <sub>3</sub> РO <sub>4</sub>	
5	Мотор Оіл					НСІ	
6	Мотор Оіл					Н <sub>3</sub> РO <sub>4</sub>	

Щодо проектування БЕ для ХР, то в цьому випадку важливим є такі властивості емульсії, як характеристики розпаду, адже БЕ під час змішування із дрібною фракцією заповнювача для ХР має утворювати однорідну масу [132, 133]. Склади БЕ емульсій для ХР наведені в табл. 3.31, їх фізико-технічні показники у табл. 3.32 (результати дослідження таких емульсій на змішуваність з портландцементом вже наведено в табл. 3.25 та проаналізовано).

Таблиця 3.31

## Склади БЕ для ХР

№ з/п	Бітум		Емульгатор		Кислота тип	рН у водній фазі
	Виробник	Вміст, %	Тип	Вміст, %		
1	Мозир	61	Е-11	1,1	НСІ	2,5
2	Мозир	61	С-320Е	1,1	Н <sub>3</sub> РO <sub>4</sub>	2,5

Таблиця 3.32

## Фізико-технічні властивості БЕ для ХР

Склад БЕ	Показник концентрації водневих іонів, рН	Однорідність (залишок на ситі № 014), %,	Вміст залишкового в'язучого, %	Умовна в'язкість, с, при 20°С на апараті з діаметром отвору 4 мм	Стійкість при зберіганні: залишок на ситі №014, %, не більше:		Зчеплюваність залишкового в'язучого з поверхнею шибню, балів, не менше	Індекс розпаду%
					- після 7 д	- після 30 д		
М/61.11/1,1.НСІ2,5	2,95	0,01	60,84	6,4	0,06	0,14	5	196
М/61.320/1,1.Н <sub>3</sub> Р <sub>0</sub> 42,5	3,02	0,02	60,87	7,0	0,12	0,26	5	245

В загальному БЕ для ХР за складом та своїми фізико-технічними показниками є схожими до відповідних БЕ для ЛЕМС, основною відмінністю є відсутність у складі БЕ СЛ.

## Висновки до розділу 3

1. Підібрано та досліджено властивості мінеральних матеріалів для трьох БЕТ:ЛЕМС, ПО та ХР. Мінеральні складові характеризуються особливостями породи, зернового складу та іншими фізико-механічними показниками в залежності від технології в якій вони запропоновані для застосування.

2. Підібрано та досліджено властивості нафтових дорожніх бітумів для БЕ. Встановлено, що всі бітуми відповідають маркам відповідних нормативних документів та придатні для виготовлення БЕ.

3. Виявлено, що виготовлення стабільних БЕ не можливо із технічними ортофосфорними кислотами концентрації 75%, незалежно від їх виробництва. Натомість можливість використання харчової ортофосфорної кислоти 85% різних виробників було підтверджено на різних емульгаторах і за використання бітумів різного походження.



4. Досліджено, що зчеплюваність БЕ із соляною та ортофосфорною кислотою та широкоживаними гранітними заповнювачами є схожою, але за використання не оптимального за критерієм зчеплюваності Мокрянського кам'яного матеріалу вищий показник зчеплюваності демонструє БЕ із ортофосфорною кислотою.

5. Визначено гіршу однорідність та стійкість під час зберігання БЕ на ортофосфорній кислоті на відміну від емульсій на соляній кислоті. Показники однорідності після виготовлення емульсій на ортофосфорній кислоті гірші ніж ідентичні виготовлені на соляній кислоті на 0,01% або 0,02%, що є не суттєвим. Але значення стійкості за зберігання після 7 та 30 доби для емульсій на ортофосфорній кислоті у середньому в 2 рази гірші за значення БЕ на соляній. Такі показники стійкості за зберігання є свідченням, що БЕ на ортофосфорній кислоті зберігати тривалий час не рекомендовано.

6. Встановлено, що БЕ із ортофосфорною кислотою за відсутності в дорожній суміші портландцементу будуть демонструвати дуже повільний розпад (надстабільні БЕ), що дасть змогу розширити часові рамки до розпаду (схоплювання ) самої суміші. Це забезпечить запас часу для транспортування таких сумішей.

7. Визначено, що за використання в дорожніх сумішах портландцементу із БЕ з ортофосфорною кислотою дасть змогу скоротити розпад суміші і як наслідок пришвидшити темпи набору когезійної міцності суміші. Це відбувається ймовірно через іншу природу реакції портландцементу з БЕ на ортофосфорній кислоті в порівнянні із соляною.

8. Встановлені ефективні склади БЕ на ортофосфорній кислоті, в порівнянні із соляною, для БЕТ, які пропонуються для використання у 4 розділі дисертаційної роботи.

## РОЗДІЛ 4

### ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛІВ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯ БІТУМНИХ ЕМУЛЬСІЙ ІЗ ОРТОФОСФОРНОЮ КИСЛОТОЮ

#### 4.1. Проектування та визначення властивостей ЛЕМС

Влаштування тонкошарових покриттів має підвищену чутливість до зміни складників ЛЕМС та їх дозування, як наприклад: походження бітуму (дистиляційний з важкої нафти або окиснений із легкої), тип та кількість кислоти, емульгатору в емульсії та регулятора розпаду, води в суміші. Також в складі ЛЕМС присутній портландцемент, а як вже визначено у підрозділі 3.4, що БЕ на ортофосфорній кислоті мають підвищену «реактивність» із портландцементом. Тому, спершу розглянуто чутливість ЛЕМС до вмісту портландцементу. Для цього відібрано БЕ, що виготовленні на одному бітумі та емульгаторах, які розроблені саме для ЛЕМС на соляній (Е-11) та ортофосфорній кислотах (С-320Е), та на емульгаторі, що може бути використаний, як із соляною, так і ортофосфорною кислотами (ЕМ44). Для приготування та виготовлення зразків ЛЕМС, окрім БЕ (табл. 4.1 та 4.2), використано оптимальні за показником МС (не більше 10 мл) відсіву Вирівського (МС 10 мл) та Клесівського (МС 10 мл) кар'єрів із розрахунковий гранскладом 0-5 мм для суміші типу 1 ЛЕМС, портландцемент, воду питну та регулятор розпаду (10% розчин емульгатору Е-11) [115, 134]. Визначення впливу портландцементу на склади ЛЕМС відбувались за критерієм розпаду суміші (табл. 4.1). Час розпаду суміші для типу 1 ЛЕМС має бути не менше та максимально близьким до 180 с. Таким чином за фіксованого значення усіх складників ЛЕМС, окрім портландцементу, визначено оптимальні склади ЛЕМС за критерієм розпаду, варіюючи значення мінерального наповнювача.

Результати взаємодії БЕ із різним вмістом портландцементу із заповнювачем Вирівського кар'єру зображено на рис. 4.1.

Таблиця 4.1

Вплив портландцементу на розпад ЛЕМС на відсві Вирівського кар'єру  
(МС 10 мл)

№ складу ЛЕМС	Склад БЕ	Вміст складників, частин					Розпад суміші, с
		Заповнювач	Портланд-цемент	Вода	Регулятор розпаду	Емульсія	
1.1	7. М/61.11/1,1.НСІ2,5.СЛ	100,0	0,5	10,0	2,25	14,0	106
1.2			1,0				159
1.3			1,5				193
1.4			2,0				166
2.1	01. М/61.44/1,1.НСІ2,5.СЛ	100,0	0,5	10,0	2,0	14,0	112
2.2			1,0				161
2.3			1,5				199
2.4			2,0				173
3.1	12. М/61.44/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ	100,0	0,25	12,0	2,0	14,0	90
3.2			0,5				150
3.3			0,75				180
3.4			0,85				160
3.5			0,95				85
3.6			1,0				80
3.7			1,25				80
4.1	14. М/61.320/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ	100,0	0,5	10,0	1,0	14,0	95
4.2			0,75				161
4.3			1,0				181
4.4			1,1				156
4.5			1,2				101
4.6			1,3				84

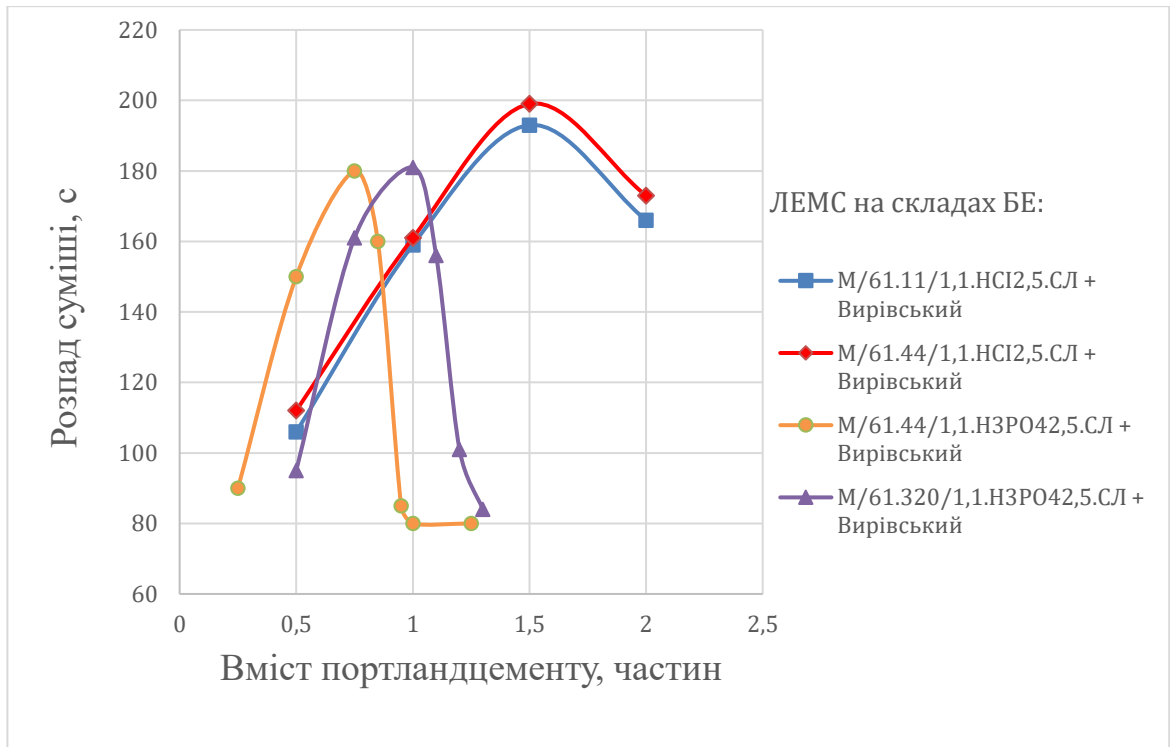


Рис. 4.1 Впливу портландцементу на розпад ЛЕМС на відсіві Вирівського кар'єру (МС 10 мл)

З рис. 4.1 встановлюємо, що залежність часу розпаду ЛЕМС на ортофосфорній кислоті від вмісту портландцементу є іншою на відміну від систем на соляній кислоті. Зміна вмісту портландцементу на 0,5 частин на 100 частин заповнювача у ЛЕМС на соляній кислоті в більшу чи в меншу сторону від оптимальної призводить до зміни часу розпаду в межах 30 с, що не матиме значного впливу на суміш під час виготовлення та укладання. А от виражена параболічна залежність розпаду суміші на емульсії з ортофосфорною кислотою від вмісту портландцементу, свідчить про високу чутливість емульсії до навіть незначної зміни кількості його у складі суміші, що може призвести до передчасного розпаду ЛЕМС. Загалом ЛЕМС із бітумними емульсіями на ортофосфорній та соляній кислотах за різного вмісту портландцементу характеризується параболічною залежністю із направленими гілками параболи до низу. Проте ступінь крутизни параболи для ЛЕМС із портландцементом та бітумними емульсіями на ортофосфорній кислоті є вищим ніж у емульсій на соляній кислоті.

Аналогічно, як для відсіву із Вирівського кар'єру проведено дослідження впливу портландцементу на розпад ЛЕМС на відсвіві із Клесівського кар'єру (табл. 4.2) з таким самим показником МС 10 мл. Для цього обрано БЕ тільки на ортофосфорній кислоті, оскільки саме вони показали підвищену чутливість до вмісту портландцементу [116, 128, 134].

Таблиця 4.2

Вплив портландцементу на розпад ЛЕМС на відсвіві Клесівського кар'єру  
(МС 10 мл)

№ складу ЛЕМС	Склад БЕ	Вміст складників, частин					Розпад суміші, с
		Заповнювач	Портланд-цемент	Вода	Регулятор розпаду	Емульсія	
5.1	12. М/61.44/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ	100,0	0,25	12,0	1,8	14,0	85
5.2			0,5				112
5.3			0,65				168
5.4			0,75				182
5.5			0,85				148
5.6			1,0				115
6.1	14. М/61.320/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ	100,0	0,5	10,0	0,9	14,0	82
6.2			0,75				106
6.3			0,9				167
6.4			1,0				183
6.5			1,1				137
6.6			1,2				115

Отримані результати взаємодії БЕ з ортофосфорною кислотою на Клесівському та Вирівському відсвівах для можливості їх порівняння відображено на рис. 4.2.

Порівняння взаємодії двох сумішей різних кар'єрів (з однаковим значеннями показника МС 10 мл) із БЕ на ортофосфорній кислоті та різних емульгаторах дає змогу простежити схожість результатів та залежностей.

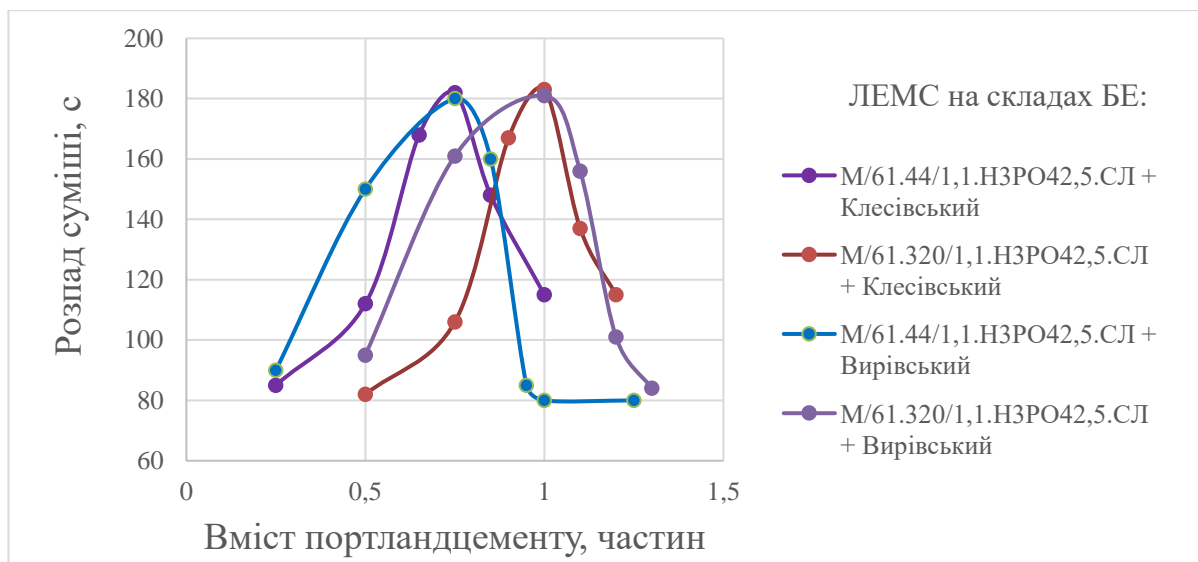


Рис. 4.2 Впливу портландцементу на розпад ЛЕМС на ортофосфорній кислоті на Вирівському та Клесівському кар'єрах

Проаналізувавши результати (рис. 4.2) розуміємо, що дозування портландцементу має набагато більше значення для систем на ортофосфорній кислоті ніж в системах на соляній кислоті, через те, що зміна його вмісту на 20% в суміші з  $H_3PO_4$  призводить до скорочення часу розпаду в два рази (50%), на відміну від системи на  $HCl$ , де зміна вмісту портландцементу на 30% скорочує час розпаду на 20%. Крім того, з рис. 4.2 видно, що БЕ на ортофосфорній кислоті за використання різних емульгаторів мають різні значення оптимального вмісту портландцементу не залежно від заповнювача із ідентичним показником МС. Це говорить про те, що зміна кам'яного матеріалу (із фіксованим показником МС) матиме менший вплив на час розпаду суміші ніж зміна емульгатору.



Рис. 4.3 Заформовані зразки для визначення когезійної міцності ЛЕМС

Наступним кроком дослідження є виготовлення зразків на оптимальних складах за критерієм розпаду (рис. 4.3) для дослідження оптимальних сумішей за показником когезійної міцності [117, 135].

Для досліджень обрані оптимальні складі ЛЕМС 1.3, 2.3, 3.3, 4.3, 5.4, 6.4 (табл. 4.1 та табл. 4.2) для проведення випробувань за критерієм когезійної міцності, результати випробувань наведено у табл. 4.3.

Таблиця 4.3

Когезійна міцність складів ЛЕМС 1.3, 2.3, 3.3, 4.3, 5.4, 6.4 на заповнювачах з показником МС 10 мл

Склад №	Час випробування, год.	Характер руйнування	Прикладений крутний момент, кг×см
1.3 7. М/61.11/1,1.НСІ2,5.СЛ + Вирівський	2:00	N	12
	5:30	N	12
	7:00	S	23
	8:00	SS*	26
2.3 01. М/61.44/1,1.НСІ2,5.СЛ + Вирівський	3:00	N	12
	6:00	N	12
	7:00	S	23
	8:00	S	23
3.3 12. М/61.44/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ + Вирівський	1:00	N	12
	2:00	N	14
	2:30	S	23
	3:00	SS*	26
4.3 14. М/61.320/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ + Вирівський	0:25	S	23
	0:25	S	23
	0:30	SS*	26
	0:30	SS*	26
5.4 12. М/61.44/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ + Клесівський	1:00	N	12
	2:00	N	13
	3:00	NS	20
	4:00	SS*	26
6.4 14. М/61.320/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ + Клесівський	0:20	S	23
	0:20	S	23
	0:25	S	23
	0:30	SS*	26

В процесі досліджень встановлено, що досягнути характеру руйнування SS на зразках ЛЕМС з використанням ортофосфорної кислоти є не завжди можливим через підвищену липкість поверхні таких зразків. Через таку властивість цілісність зразку порушується не через випробування на зсув, а через

прилипання окремих частин зразку до гумового наконечника (рис. 4.4), яким відбувається випробування на зсув [119, 126].



Рис. 4.4 Прилипання окремих частин зразку ЛЕМС до гумового наконечника за визначення когезійної міцності

Тому задля виключення такого ефекту використовували тонкий фільтрувальний папір, який встановлювали поверх зразку для усунення липкості та фіксували характер руйнування (рис. 4.5).



Рис. 4.5 Використання фільтрувального паперу для запобігання високої липкості зразків ЛЕМС

Необхідно зазначити, що тип руйнування за таких модифікацій не змінювався. Для цього додатково проведено порівняльні дослідження на зразках



із соляною кислотою, де підвищена липкість відсутня, які показали, що за використання фільтрувального паперу тип руйнування зразка був ідентичним дослідженим зразкам без нього.

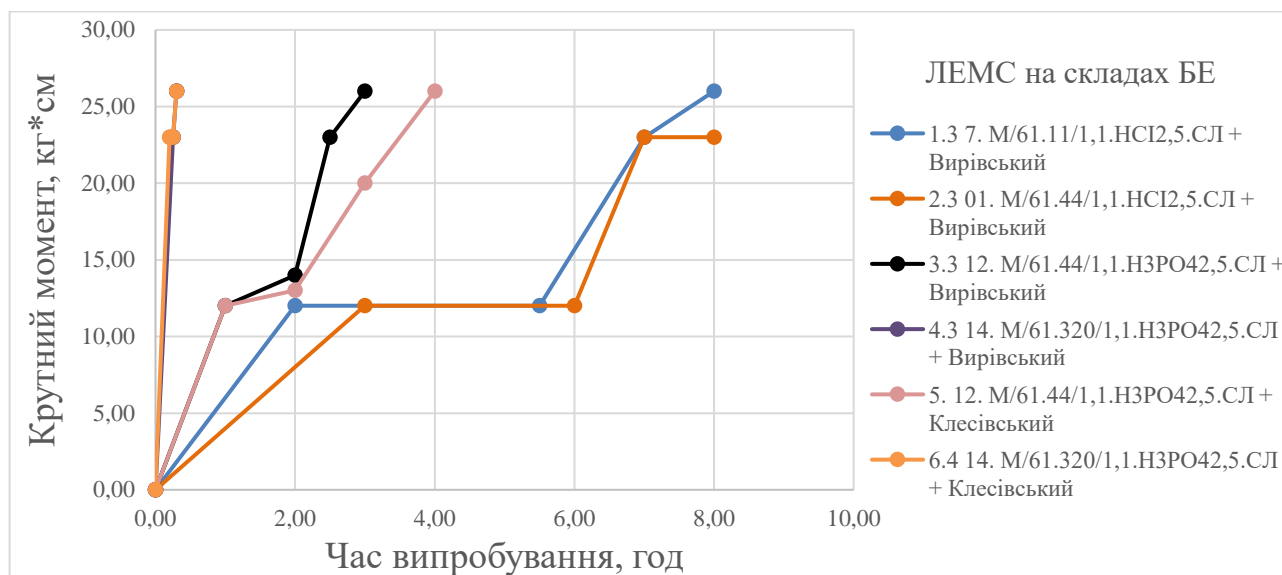


Рис. 4.6 Когезійної міцності сумішей ЛЕМС на заповнювачах з показником МС 10 мл

Результати, що наведені у табл. 4.3 та відображені на рис. 4.6, свідчать про покращені властивості у наборі когезійної міцності зразків ЛЕМС виготовлених з БЕ на ортофосфорній кислоті. Використання таких сумішей дає змогу набагато швидше отримати необхідну міцність у порівнянні із сумішами на соляній кислоті за використання окисненого бітуму з легкої нафти. Для досягнення максимальних показників когезійної міцністю зразки на окисненому бітуму на соляній кислоті потребують 8 годин, зразки на емульгаторі широкого спектру та ортофосфорній кислоті до 4-ох годин, а ЛЕМС на спеціалізованому емульгаторі на ортофосфорній кислоті до 30 хв. За отриманих результатів доцільно дослідити вплив спеціалізованого емульгатору на властивості ЛЕМС за різного його вмісту у емульсії на ортофосфорній кислоті [130]. Звісно збільшення вмісту емульгатору збільшить час розпаду ЛЕМС, тому необхідно відразу дослідити можливість застосування у таких системах більш «реактивного» кам'яного матеріалу. Тому наступним заповнювачем для досліджень обрано відсів із Виноградівського кар'єру із показником МС 15 мл, із розрахунковим

гранскладом 0-5 мм для типу 1 ЛЕМС. Підібрані оптимальні склади ЛЕМС за критерієм розпаду наведені в табл. 4.4 та на рис. 4.7. Для цієї серії зразків також для порівняння було використано склад БЕ №9 на дистиляційному бітумі Нюбіт виготовленому з важкої нафти.

Таблиця 4.4

Вплив вмісту емульгатору в БЕ на час розпаду ЛЕМС на складах із  
Виноградівським заповнювачем (МС 15 мл)

№ складу ЛЕМС	Склад БЕ	Вміст складників, частини					Розпад суміші, с
		Заповнювач	Портланд-цемент	Вода	Регулятор розпаду	Емульсія	
7.1	9. Н/61.404/1,1.НСІ2,5.СЛ	100	0,75	10	1,5	14	176
7.2	01. М/61.44/1,1.НСІ2,5.СЛ		0,75	10	2,0	14	192
7.3	12. М/61.44/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ		0,75	10	2,5	14	183
7.4	18. М/62.320/1,2.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ		1,0	12	1,0	14	180
7.5	19. М/62.320/1,6.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ		1,0	12	-	14	175
7.6	20. М/62.320/1,8.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ		1,0	12	-	14	222

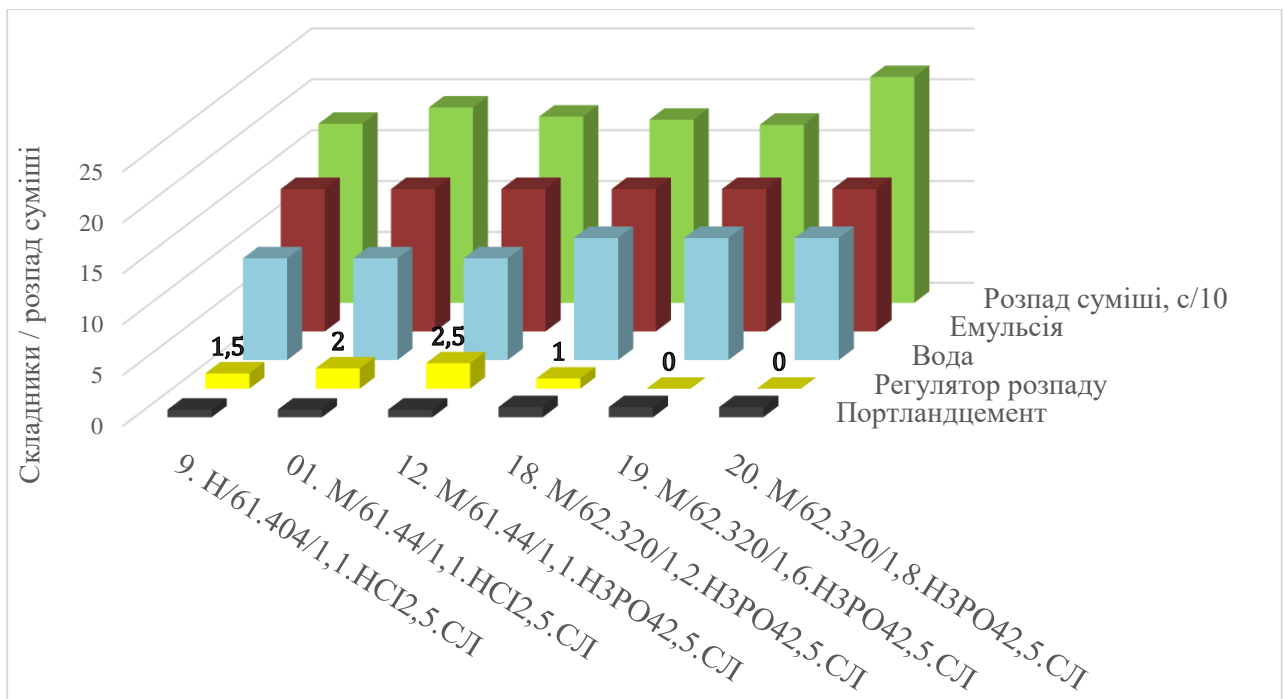


Рис. 4.7 Вплив вмісту емульгатору в БЕ на розпад ЛЕМС на складах із  
Виноградівським заповнювачем (МС 15 мл)

За результатами підборів складів (табл. 4.4) можна простежити, що збільшення дозування емульгатору у самій БЕ дозволяє повністю виключити використання регулятора розпаду. З економічної точки зору це не є доцільним, якщо дозування регулятора розпаду менше 10% від кількості емульсії, у протилежному випадку доцільно збільшувати вміст емульгатору у складі емульсії. Визначення когезійної міцності складів 7.1-7.6 ЛЕМС наведено в табл. 4.5 та відображено на рис. 4.8.

Таблиця 4.5

Когезійна міцність складів ЛЕМС з табл. 4.4 на Виноградівському кар'єрі (МС 15 мл). Вплив вмісту емульгатору в БЕ на час набору когезійної міцності

Склад №	Час випробування, год.: хв.	Характер руйнування	Прикладений крутний момент, кг×см
7.1 9. Н/61.404/1,1.НСІ2,5.СЛ	0:15	N	12
	0:25	S	23
	0:30	S	23
	0:35	SS	26
7.2 01. М/61.44/1,1.НСІ2,5.СЛ	2:00	N	12
	4:00	N	12
	6:30	NS	20
	8:00	NS	20
7.3 12. М/61.44/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ	2:00	N	12
	4:00	N	12
	4:30	NS	20
	5:00	S	23
7.4 18. М/62.320/1,2.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ	0:20	NS	20
	0:30	S	23
	0:40	S	23
	0:45	SS	26
7.5 19. М/62.320/1,6.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ	0:20	S	23
	0:30	S	23
	0:45	SS	26
	0:45	SS	26
7.6 20. М/62.320/1,8.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ	0:20	S	23
	0:30	S	23
	0:45	SS	26
	0:45	SS	26

Як видно використання універсального емульгатора ЕМ44 для виготовлення ЛЕМС на соляній та ортофосфорній кислоті за використання більш «реактивного» кам'яного матеріалу збільшує час формування структури суміші

в обох системах. Причиною цього є збільшений вміст регулятора розпаду через підвищену реактивність кам'яного матеріалу, що призводить до збільшення часу набору міцності зразків, але якщо порівнювати лише ці склади то ЛЕМС на ортофосфорній кислоті має швидший набір когезійної міцності. Інші ЛЕМС на ортофосфорній кислоті мають такий самий час набору когезійної міцності, як і оптимальний склад ЛЕМС на дистиляційному бітумі з важкої нафти (рис. 4.8).

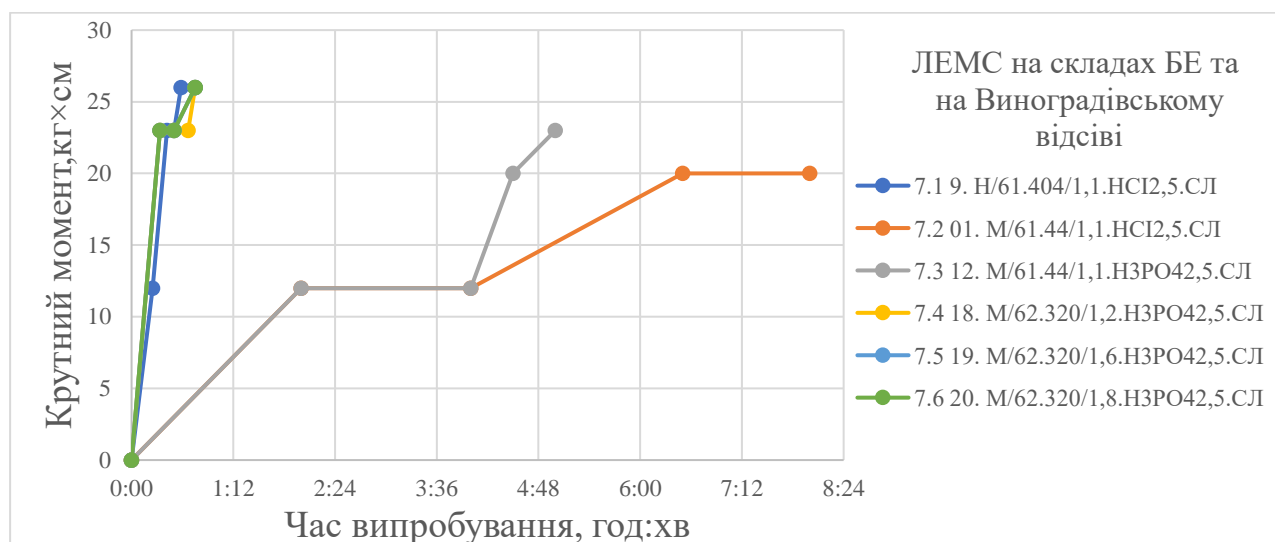


Рис. 4.8 Вплив вмісту емульгатора в БЕ на час набору когезійної міцності складів ЛЕМС на відсіві із Виноградівського кар'єру (МС 15 мл).

Аналізуючи рис. 4.8 встановлюємо, що вміст емульгатора в самій БЕ на ортофосфорній кислоті не впливає на час формування структури зразків. Збільшення вмісту емульгатора у самій БЕ дозволяє виключити використання регулятора розпаду, а в деяких випадках отримувати навіть довший час розпаду суміші ЛЕМС, лишаючи не змінним час набору когезійної міцності на рівні використання емульсії з дистиляційним бітумом з важкої нафти.

За результатами попередніх дослідів встановлюємо, що вміст самого емульгатора у БЕ на ортофосфорній кислоті не впливає на зміну часу набору когезійної міцності. Тому наступним етапом дослідження є визначення впливу вмісту БЕ у складі ЛЕМС на швидкість набору когезійної міцності. Також саме вміст БЕ у складі ЛЕМС є одним з основних чинників, що впливають на показники ВМВЗ. Оскільки суміші із використанням спеціалізованих

емульгаторів для ЛЕМС мають дуже швидкий час набору міцності, що ускладнює можливість більш якісного дослідження цього процесу, тому для дослідження впливу вмісту емульсії в складі ЛЕМС на час формування її структури, обрано БЕ на емульгаторі широкого спектру на соляній та ортофосфорній кислоті. Цього разу з використанням найбільш «реактивного» кам'яного матеріалу серед досліджених із Ушицького кар'єру (МС 20 мл), фракції 0-4 мм [115, 116, 128, 138-138]. Зокрема під час проектування цих складів приділено більше уваги зміні вмісту регулятора розпаду, щоб його вплив був мінімальним на розпад суміші та показник когезійної міцності. Також бітум Мозирського НПЗ змінено на інший окиснений бітум виробництва Укртатнафта.

Таблиця 4.6

Склади ЛЕМС із заповнювачем із Ушицького кар'єру (МС 20 мл) для визначення впливу вмісту БЕ на розпаду суміші

№ складу ЛЕМС	Склад БЕ	Вміст складників, частини					Розпад суміші, с
		Заповнювач	Портланд-цемент	Вода	Регулятор розпаду	Емульсія	
8.1	03. У/61.44/1,1.НСІ2,5.СЛ	100	1,00	15,0	2,00	12	184
8.2			1,00	14,0	2,00	13	187
8.3			1,00	13,25	2,00	14	182
8.4			1,00	12,5	2,00	15	186
8.5			1,00	8,0	2,25	16	190
8.6			1,00	7,5	2,25	17	181
8.7	13. У/61.44/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ		0,75	14,0	2,5	12	180
8.8			0,75	12,5	2,5	13	191
8.9			0,75	12,0	2,5	14	180
8.10			0,75	12,0	2,25	15	182
8.11			0,75	10,0	2,25	16	183
8.12			0,75	9,0	1,75	17	180

Під час аналізу результатів підбору оптимальних складів за критерієм розпаду у табл. 4.6 помічено ще одну відмінність систем на соляній та ортофосфорній кислотах (рис. 4.9). Для досягнення необхідних показників часу розпаду суміші за сталого вмісту регулятора розпаду система на соляній кислоті

за збільшення вмісту емульсії з 12 до 15 частин потребує лише відповідно зменшення вмісту води в складі ЛЕМС. За збільшення вмісту БЕ у ЛЕМС настає момент, коли лише за допомогою зміни вмісту води не можливо досягти необхідного часу розпаду суміші. Тоді потрібно додавати регулятор розпаду (з 2,0 частин до 2,25) після чого відбувається різке зменшення необхідної кількості води на 4 частини замість прогнозованої 1 частини, адже суміш стає занадто рідкою.

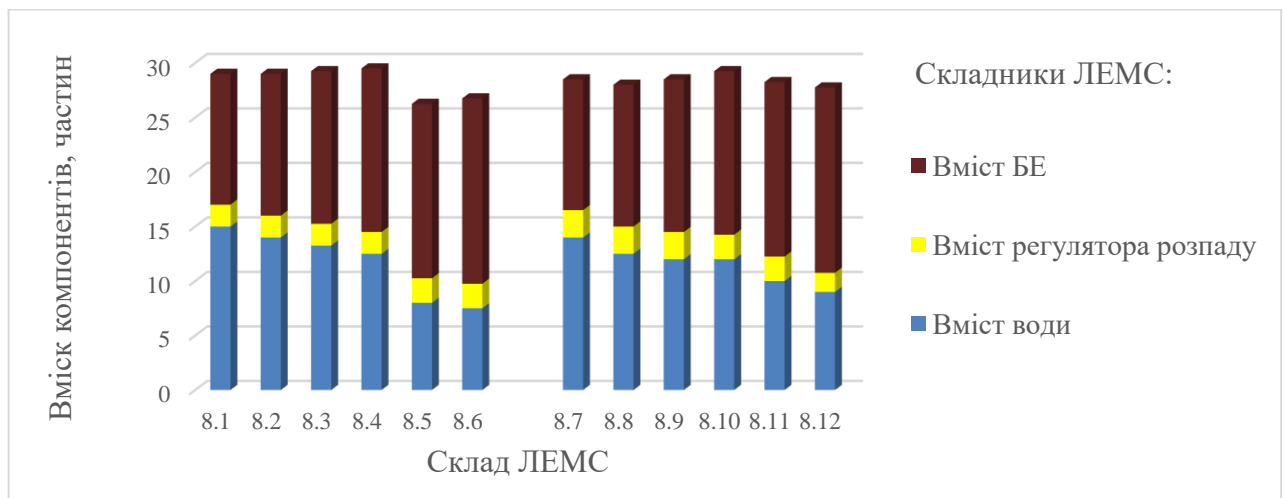


Рис. 4.9 Залежність вмісту води, регулятора розпаду та БЕ у складі ЛЕМС із соляною та ортофосфорною кислотою за критерієм розпаду

Натомість, сумарний вміст води, регулятора розпаду та БЕ у системі на ортофосфорній кислоті лишається часто без змін або варіюється в межах 1,5 частини, що значно спрощує процес проектування складів ЛЕМС [115, 136-138]. Це можна вважати однією з покращуючих властивостей систем ЛЕМС за використання БЕ на ортофосфорній кислоті. Для визначення когезійної міцності обрано суміші із вмістом БЕ 12, 14 та 16 частин обох систем на соляній та ортофосфорній кислоті. Результати випробувань наведено в табл. 4.7. Отримані результати відображено на рис. 4.10.

Таблиця 4.7

Когезійна міцність складів ЛЕМС з різним вмістом БЕ на Ушицькому кар'єрі (МС 20 мл) за різного вмісту БЕ в ЛЕМС

Склад №	Час випробування, год.: хв.	Характер руйнування	Прикладений крутний момент, кг×см
8.1 03. У/61.44/1,1.НСІ2,5.СЛ	3:00	N	12
	4:00	NS	20
	5:00	S	23
	7:00	S	23
8.3 03. У/61.44/1,1.НСІ2,5.СЛ	3:20	N	12
	3:30	NS	20
	4:30	S	23
	6:00	S	23
8.5 03. У/61.44/1,1.НСІ2,5.СЛ	0:30	N	12
	1:00	N	12
	1:30	NS	20
	2:30	SS	26
8.7 13. У/61.44/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ	2:00	N	12
	3:00	N	12
	4:00	N	12
	5:00	N	12
8.9 13. У/61.44/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ	1:00	N	12
	1:30	NS	20
	2:00	S	23
	2:10	SS	26
8.11 13. У/61.44/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ	0:30	NS	20
	1:00	NS	20
	1:30	S	23
	1:45	SS	26

Проаналізувавши табл. 4.7 та рис. 4.10 встановлюємо, що обидві системи на соляній та ортофосфорній кислотах за збільшення вмісту емульсії в складі ЛЕМС демонструють швидший набір когезійної міцності. Загалом це відома залежність, але якщо на соляній кислоті за вмісту 12 та 14 частин емульсії фактично тип руйнування SS не досягається і за 6-7 годин то після збільшення вмісту емульсії до 16 частин цей показник досягається через 2 години 30 хвилин. За розгляду такої ж схеми збільшення вмісту БЕ в складі ЛЕМС на ортофосфорній кислоті, досліджено, що за вмісту 12 частин БЕ за 5 годин формування необхідної структури суміші не зафіксовано (зразки виявились повністю зруйновані). Натомість збільшення БЕ до 14 частин вже показало максимальний набір

когезійної міцності (тип руйнування SS) за 2 години 10 хвилин, а за 16 частин – 1 годину 45 хвилин. Це свідчить, про те, що за умов використання універсальних емульгаторів необхідно збільшувати вміст БЕ в складі ЛЕМС задля досягнення швидшого формування структури тонкошарового покриття [137-140].

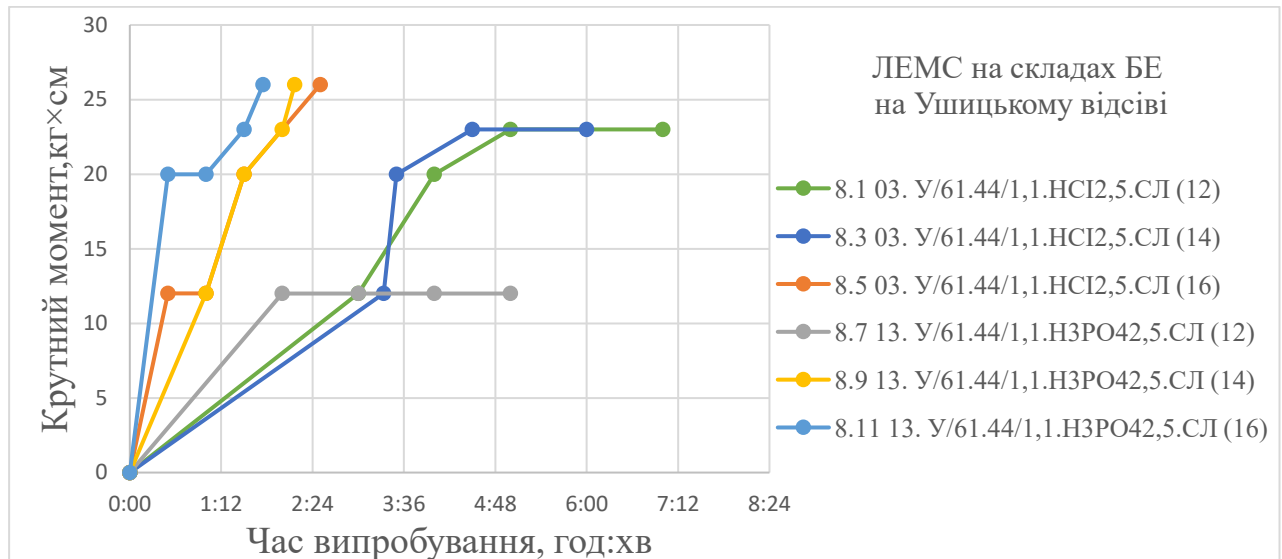


Рис. 4.10 Когезійна міцність складів ЛЕМС з різним вмістом БЕ на Ушицькому кар'єрі (МС 20 мл) за різного вмісту БЕ в ЛЕМС

Відповідно до отриманих результатів, визначено чутливість ортофосфорних систем до вмісту портландцементу, взаємодією із різними, в тому числі «реактивними» кам'яними матеріалами, значення часу розпаду та набору когезійної міцності за різного вмісту емульгатору в БЕ та різного вмісту БЕ у складі ЛЕМС.

Наступним етапом дослідження ЛЕМС є визначення залежності часу розпаду та набору когезійної міцності за зміни у БЕ: бітумів (їх походження), емульгаторів (виробників та марок) та значення рН водної фази (вмісту кислоти). Для цих дослідів обрано ЛЕМС на БЕ наведених у табл. 4.8 із щебеневою сумішшю Полонського комбінату із розрахунковим гранскладом 0-10 мм для суміші типу 2 (розпаду суміші не менше 120 с) із показниками МС 10 мл. Додатково, вміст спеціалізованого емульгатору у БЕ збільшено, через постійну необхідність використання регулятора розпаду для досягнення необхідного часу розпаду ЛЕМС.



Таблиця 4.8

Склади ЛЕМС із БЕ на бітумах різних виробників та різних емульгаторах на щебеневій суміші 0-10 мм Полонського комбінату (МС 10 мл)

№ складу ЛЕМС	Склад БЕ	Вміст складників, частин					Розпад суміші, с
		Заповнювач	Цемент	Вода	Регулятор розпаду	Емульсія	
9.1	9. Н/61.404/1,1.НСІ2,5.СЛ	100	0,75	8,0	0,5	14,0	122
9.2	01. М/61.44/1,1.НСІ2,5.СЛ		0,75	8,0	1,0	14,0	126
9.3	12. М/61.44/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ		0,75	8,0	1,5	14,0	129
9.4	4. М/61.320/1,3.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ		1,0	8,0	-	12,0	125
9.5	15. У/61.320/1,3.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ		1,0	8,0	-	12,0	123
9.6	23. М/61.980/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ		1,0	10,0	0,5	14,0	120
9.7	24. У/61.980/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ		1,0	10,0	0,5	14,0	125
9.8	10. М/61.404/1,1.НСІ2,5.СЛ		0,75	8,0	1,0	14,0	124

З табл. 4.8 встановлюємо, що збільшення дозування емульгатору дозволило виключити додавання регулятора розпаду у суміш та досягнути необхідного часу розпаду ЛЕМС. Зокрема таке виключення дало змогу зменшити вміст самої емульсії в складі ЛЕМС без скорочення часу розпаду суміші. Подальші визначення когезійної міцності відображено у табл.4.9 та на рис. 4.11.

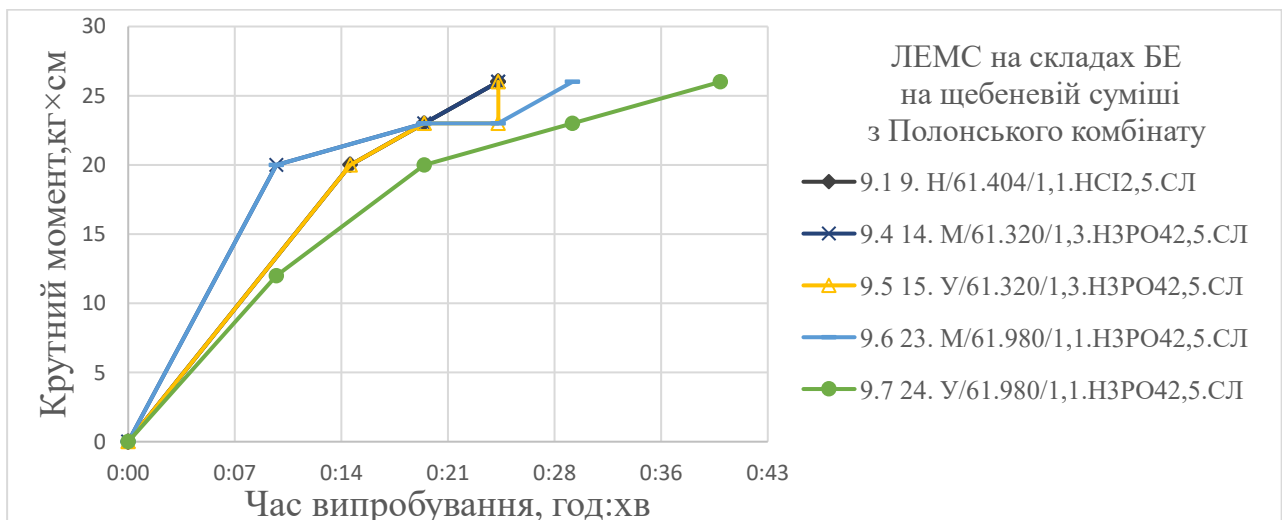


Рис. 4.11 Значення когезійної міцності сумішей ЛЕМС з табл. 4.9 для складів 9.1, 9.4-9.7 на різних бітумах та емульгаторах на щебеневій суміші 0-10 мм Полонського комбінату (МС 10 мл)

Оскільки показники когезійної міцності сумішей №9.2, №9.3 та №9.8 мають значний час набору когезійної міцності (більше 5 годин) їх значення вирішено не відображати на рис. 4.11.

Таблиця 4.9

Когезійна міцність складів ЛЕМС із БЕ на бітумах різних виробників та різних емульгаторах на щебеневій суміші 0-10 мм Полонського комбінату (МС 10 мл)

Склад №	Час випробування, год.: хв.	Характер руйнування	Прикладений крутний момент, кг×см
9.1 9. Н/61.404/1,1.НСІ2,5.СЛ	0:15	NS	20
	0:20	S	23
	0:25	SS	26
9.2 01. М/61.44/1,1.НСІ2,5.СЛ	4:00	N	12
	5:00	NS	20
	6:00	S	23
9.3 12. М/61.44/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ	2:00	N	12
	5:00	NS	20
	6:00	SS	26
9.4.320/1,3.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ	0:10	NS	20
	0:20	S	23
	0:25	SS	26
9.5 15. У/61.320/1,3.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ	0:10	NS	20
	0:20	S	23
	0:25	S	23
	0:25	SS	26
9.6 23. М/61.980/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ	0:10	NS	20
	0:20	S	23
	0:25	S	23
	0:30	SS	26
9.7 24. У/61.980/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ	0:10	N	12
	0:20	NS	20
	0:30	S	23
	0:40	SS	26
9.8 10. М/61.404/1,1.НСІ2,5.СЛ	4:00	N	12
	7:00	NS	20

Із рис. 4.11 та табл. 4.9 встановлено, що показники когезійної міцності системи на ортофосфорній кислоті практично дублюють (графіки накладаються) значення ЛЕМС на оптимальному дистиляційному бітумі з важкої нафти. Це говорить про те, що системи на емульгаторах різних виробників призначених для ЛЕМС на ортофосфорній кислоті мають схожі значення когезійної міцності.

Щодо емульгаторів широкого спектру дії то на соляній кислоті за використання окиснених бітумів виготовлених з легкої нафти різних виробників потребують більшого вмісту емульсії для досягнення кращих показників (рис. 4.10). Іншим словами у ЛЕМС на ортофосфорній кислоті допускається використання окиснених бітумів різних виробників оскільки вони не мають суттєвого впливу на показники часу розпаду та набору когезійної міцності ЛЕМС. Порівняно більшого впливу на когезійну міцність має вибір самого емульгатору.

Останнім складником БЕ, вплив якого ще не визначено є кислота. Від її вмісту залежить показник рН водної фази на етапі приготування емульсії. Для визначення впливу вмісту кислоти на час розпаду та когезійну міцність ЛЕМС використано БЕ з наступними складниками: спеціалізований емульгатор з різним його вмістом у складі емульсії (оскільки саме емульгатор є основною реагуючою речовиною з кислотою), ортофосфорна кислота у різній кількості (визначається за рН водної фази) та бітуми окиснені з легкої нафти. Для виготовлення ЛЕМС використано щебеневу суміш Виноградівського кар'єру із показниками МС 15 мл із розрахунковий гранскладом 0-10 мм для суміші типу 2 ЛЕМС (розпаду суміші не менше 120 с).

Таблиця 4.10

Склади ЛЕМС із БЕ на бітумах різних виробників за різного вмісту ортофосфорної кислоти на щебеневій суміші 0-10 мм Виноградівського кар'єру (МС 15 мл)

№ складу ЛЕМС	Склад БЕ	Вміст складників, частин					Розпад суміші, с
		Заповнювач	Портланд-цемент	Вода	Регулятор розпаду	Емульсія	
10.1	18. М/62.320/1,2.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ	100	1,0	8,0	-	14,0	121
10.2	07. О/62.320/1,2.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ		1,0	8,0	-	14,0	134
10.3	15. У/61.320/1,3.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ		1,0	8,0	-	14,0	125
10.4	06. М/62.320/1,2.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 1,5.СЛ		1,0	10,0	0,5	14,0	123
10.5	04. О/62.320/1,2.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 1,5.СЛ		1,0	10,0	-	14,0	139
10.6	05. У/61.320/1,3.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 1,5.СЛ		1,0	10,0	0,5	14,0	131

Результати підборів оптимальних складів за критерієм розпаду наведено у табл. 4.10 та окремі значення відображено на рис. 4.12.

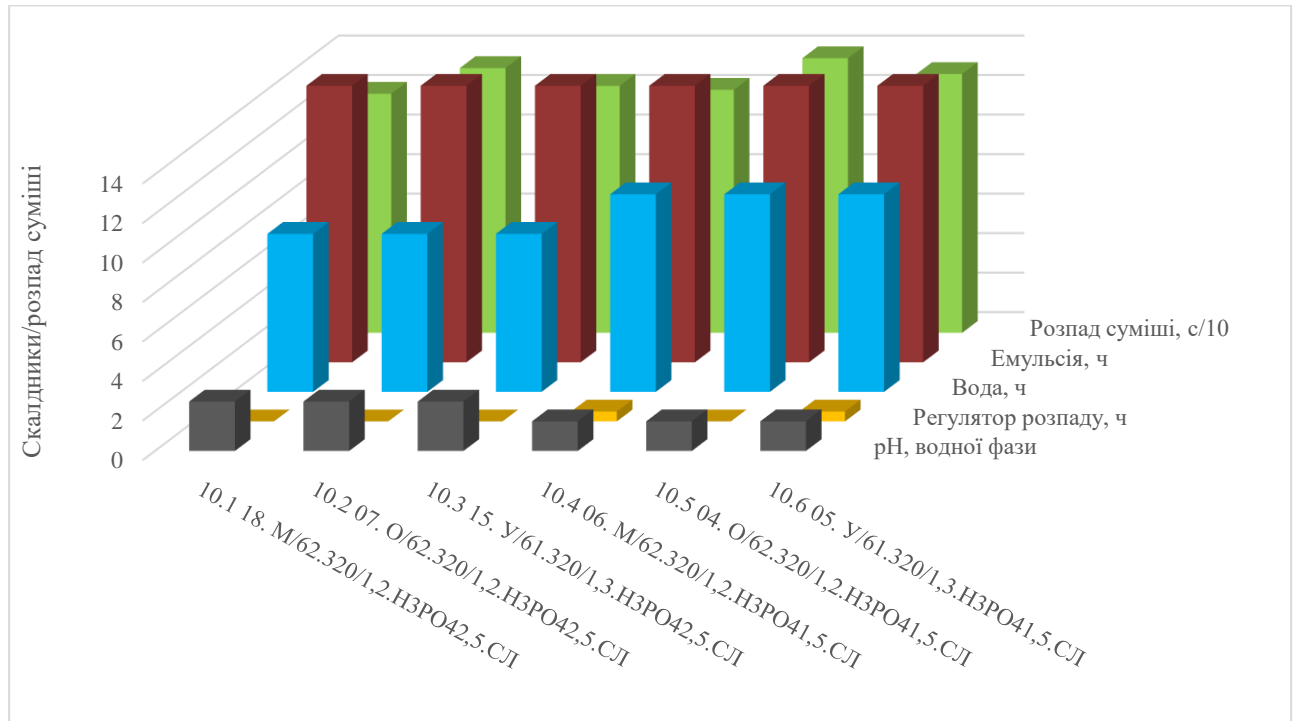


Рис. 4.12 Склади ЛЕМС із БЕ на бітумах різних виробників за різного вмісту ортофосфорної кислоти на щебеневій суміші 0-10 мм Виноградівського кар'єру (МС 15 мл)

Згідно табл.4.10 та рис. 4.12 зменшення рН (збільшення вмісту кислоти) в емульсії потребує більшого вмісту води та навіть додавання регулятора розпаду у порівнянні із сумішами на БЕ приготовленими на меншому значенні рН водної фази для досягнення проектних значень часу розпаду. Результати визначення когезійної міцності складів ЛЕМС табл. 4.10 відображено у табл. 4.11 та на рис. 4.13 [141].

Таблиця 4.11

Когезійна міцність складів ЛЕМС із БЕ на бітумах різних виробників за різного вмісту ортофосфорної кислоти на щебеневій суміші 0-10 мм  
 Виноградівського кар'єру (МС 15 мл)

Склад №	Час випробування, год.: хв.	Характер руйнування	Прикладений крутний момент, кг×см
10.1 18. М/62.320/1,2.Н <sub>3</sub> РO <sub>4</sub> 2,5.СЛ	0:20	N	12
	0:30	NS	20
	0:35	S	23
	0:40	SS	26
10.2 07. О/62.320/1,2.Н <sub>3</sub> РO <sub>4</sub> 2,5.СЛ	0:15	NS	20
	0:20	S	23
	0:25	S	23
	0:30	SS	26
10.3 15. У/61.320/1,3.Н <sub>3</sub> РO <sub>4</sub> 2,5.СЛ	0:10	NS	20
	0:20	S	23
	0:25	S	23
	0:25	SS	26
10.4 06. М/62.320/1,2.Н <sub>3</sub> РO <sub>4</sub> 1,5.СЛ	0:15	N	12
	0:25	NS	20
	0:35	NS	20
	0:45	SS	26
10.5 04. О/62.320/1,2.Н <sub>3</sub> РO <sub>4</sub> 1,5.СЛ	0:20	NS	20
	0:25	S	23
	0:30	SS	26
10.6 05. У/61.320/1,3.Н <sub>3</sub> РO <sub>4</sub> 1,5.СЛ	0:20	NS	20
	0:30	SS	26

Відносно БЕ з різними значеннями рН водної фази то, збільшення дозування кислоти потребує: по-перше, додавання регулятора розпаду, без якого практично не досягається необхідний час розпаду суміші, по-друге, обов'язкове збільшення частини води для досягнення необхідної рухливості суміші за перемішування. Додавання регулятора розпаду у суміш призводить до часткового погашення надлишкового вмісту кислоти у БЕ, що і стає причиною зменшення швидкості набору когезійної міцності на усіх сумішах, де БЕ характерний вищий вміст кислоти.

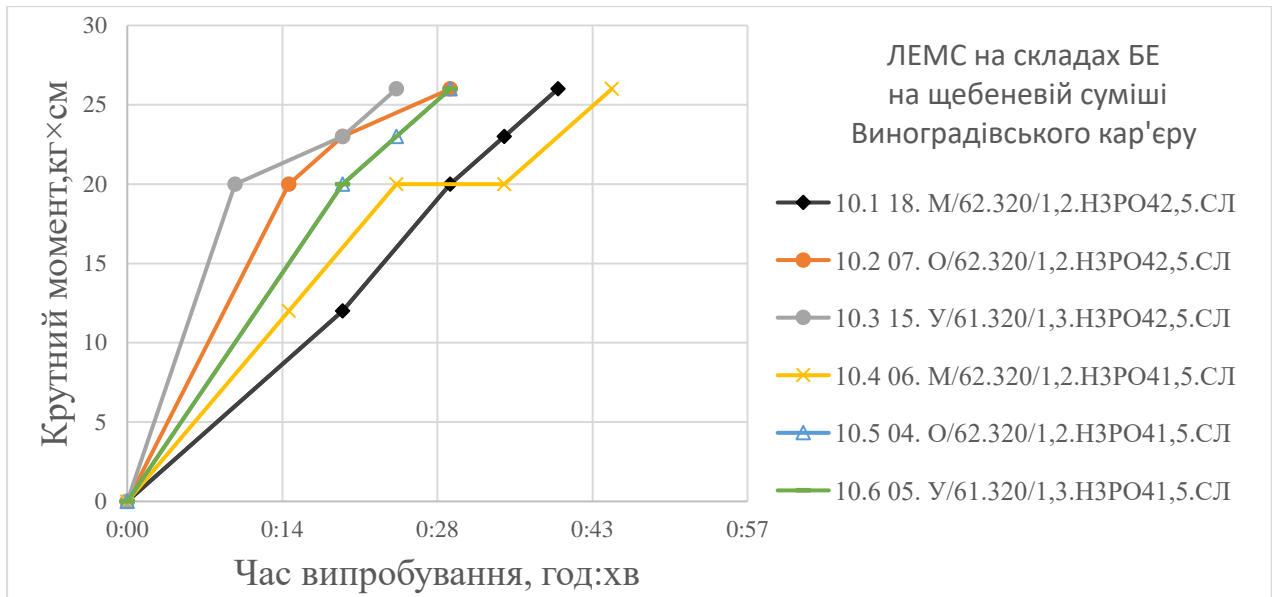


Рис. 4.13 Когеzійна мiцнiсть складiв ЛЕМС iз БЕ на бiтумах рiзних виробникiв за рiзного вмісту ортофосфорної кислоти на щебеневій сумiші 0-10 мм Виноградівського кар'єру (МС 15 мл)

Аналізуючи отримані результати досліджень що розпаду суміші і набору когеzійної мiцнiстi ЛЕМС встановлюємо, що за обома критеріями варто дотримуватись значення рН водної фази БЕ на рiвнi 2,5.

Також в котре прослідковується покращена властивiсть ЛЕМС на ортофосфорній кислоти за використання окиснених бiтумiв виготовлених з легкої нафти швидко досягати високих показникiв когеzійної мiцнiстi за використання кам'яних матерiалiв рiзної «реактивностi», ще раз пiдтверджена.

Для порiвняння рiзних розроблених ЛЕМС iз ортофосфорною кислотою була наведена табл. 4.12. Якщо простежити вміст складникiв ЛЕМС в табл. 4.12, то помічаємо, що для досягнення необхідного часу розпаду в основному змінюється вміст регулятора розпаду, але вміст портландцементу лишається не змінним (рис 4.14) для рiзних заповнювачiв, але одного емульгатору.

Таблиця 4.12

Вміст складників у складах ЛЕМС із заповнювачами різних  
гранулометричних складів та показником МС

№ складу ЛЕМС	Склад БЕ	МС, мл	Вміст складників, г				Час розпаду, с
			Цемент	Вода	Регулятор розпаду	Емульсія	
Тип 1 ЛЕМС (0-5 мм)							
3.3	12. М/61.44/1,1.Н <sub>3</sub> Р <sub>0</sub> 42,5.СЛ	10	0,75	12,0	2,0	14,0	180
5.4	12. М/61.44/1,1.Н <sub>3</sub> Р <sub>0</sub> 42,5.СЛ	10	0,75	12,0	1,8	14,0	182
7.3	12. М/61.44/1,1. Н <sub>3</sub> Р <sub>0</sub> 42,5.СЛ	15	0,75	10,0	2,5	14,0	183
8.9	13. У/61.44/1,1.Н <sub>3</sub> Р <sub>0</sub> 42,5.СЛ	20	0,75	12,0	2,5	14,0	180
Тип 2 ЛЕМС (0-10 мм)							
9.3	12. М/61.44/1,1.Н <sub>3</sub> Р <sub>0</sub> 42,5.СЛ	10	0,75	8	1,5	14	129
Тип 1 ЛЕМС (0-5 мм)							
4.3	14. М/61.320/1,1.Н <sub>3</sub> Р <sub>0</sub> 42,5.СЛ	10	1,0	12,0	2,0	14,0	180
6,4	14. М/61.320/1,1.Н <sub>3</sub> Р <sub>0</sub> 42,5.СЛ	10	1,0	10,0	0,9	14,0	183
7.4	18. М/62.320/1,2.Н <sub>3</sub> Р <sub>0</sub> 42,5.СЛ	15	1,0	12	1,0	14	180
Тип 2 ЛЕМС (0-10 мм)							
9.4	4. М/61.320/1,3.Н <sub>3</sub> Р <sub>0</sub> 42,5.СЛ	10	1,0	8,0	-	12,0	125
9.5	15. У/61.320/1,3.Н <sub>3</sub> Р <sub>0</sub> 42,5.СЛ	10	1,0	8,0	-	12,0	123
10.1	18. М/62.320/1,2.Н <sub>3</sub> Р <sub>0</sub> 42,5.СЛ	15	1,0	8,0	-	14,0	121
10.2	07. О/62.320/1,2.Н <sub>3</sub> Р <sub>0</sub> 42,5.СЛ	15	1,0	8,0	-	14,0	134
10.3	15. У/61.320/1,3.Н <sub>3</sub> Р <sub>0</sub> 42,5.СЛ	15	1,0	8,0	-	14,0	125

Результати на рис.4.14 та табл. 4.12 інформують про те, що використання певного емульгатору потребує чіткого вмісту портландцементу не залежно від «реактивності» використаного кам'яного матеріалу. Отже покращеною властивістю бітумних емульсій на ортофосфорній кислоті є значна уніфікація ЛЕМС як матеріалу, а саме можливість проектування ефективної суміші на бітумах різного походження та кам'яних матеріалах з різними значеннями показника метилену синього. Також регулювання розпаду ЛЕМС виконується виключно за рахунок води та регулятора розпаду на відміну від ЛЕМС на соляній кислоті, де зміна вмісту води та регулятора розпаду може стати причиною значної зміни швидкості набору когезійної міцності суміші (рис.4.7).

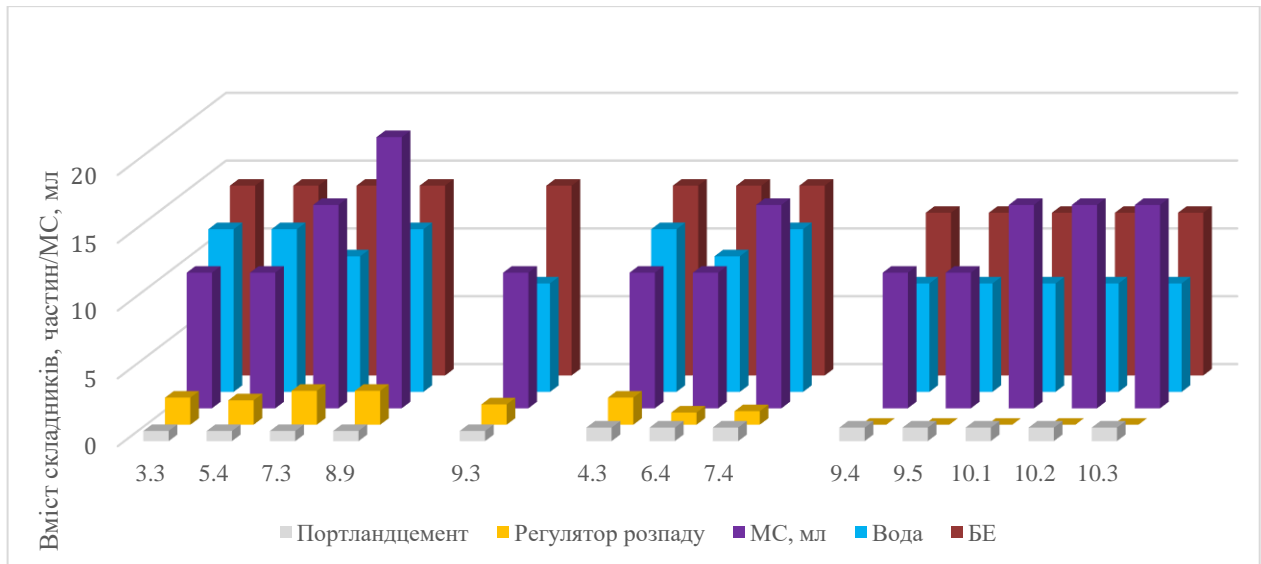


Рис. 4.14 Вміст окремих складників у складах ЛЕМС типу 1 та типу 2 із заповнювачами, що мають відмінні показники МС

Розглянуті показники розпаду суміші та когезійної міцності ЛЕМС дають змогу зрозуміти чи можливо виготовити тонкошарове покриття ЛЕМС з наявних сировинних матеріалів. Визначення ж ВМВЗ дає змогу зрозуміти чи влаштоване покриття здатне витримати стирання від шин транспортних засобів за підбраного складу суміші на етапі експлуатації. За допомогою ВМВЗ визначається необхідний вміст в'язучого для прикінцевого проектування шару зносу. Задача роботи полягає у визначенні переваг шарів зносу виготовлених на БЕ з ортофосфорною кислотою тому необхідно виключити вплив вмісту в'язучого в емульсії, тобто для досліджень необхідно використовувати БЕ з однаковим вмістом в'язучого. Вміст води та регулятора розпаду є необхідними складовими лише на етапі виготовлення ЛЕМС. А на етапі визначення ВМВЗ необхідно дослідити вплив кількості емульгатору у складі БЕ, походження в'язучого, та значення рН використаної БЕ. Результати порівняно із оптимальною БЕ на дистиляційному бітумі з важкої нафти на соляній кислоті. Оскільки склади ЛЕМС із вмістом БЕ 14 частин є економічними і результати попередніх досліджень [22] показали не стабільність деяких систем із меншим вмістом БЕ, то випробування проводимо саме з таким вмістом БЕ у складі ЛЕМС. В якості заповнювача обрано щебеневу суміш із розрахунковий



гранскладом 0-10 мм для суміші типу 2 ЛЕМС із значенням МС 15 мл Виноградівського кар'єру. Різні вигляди випробуваних зразків ЛЕМС після ВМВЗ відображено на рис.4.15.

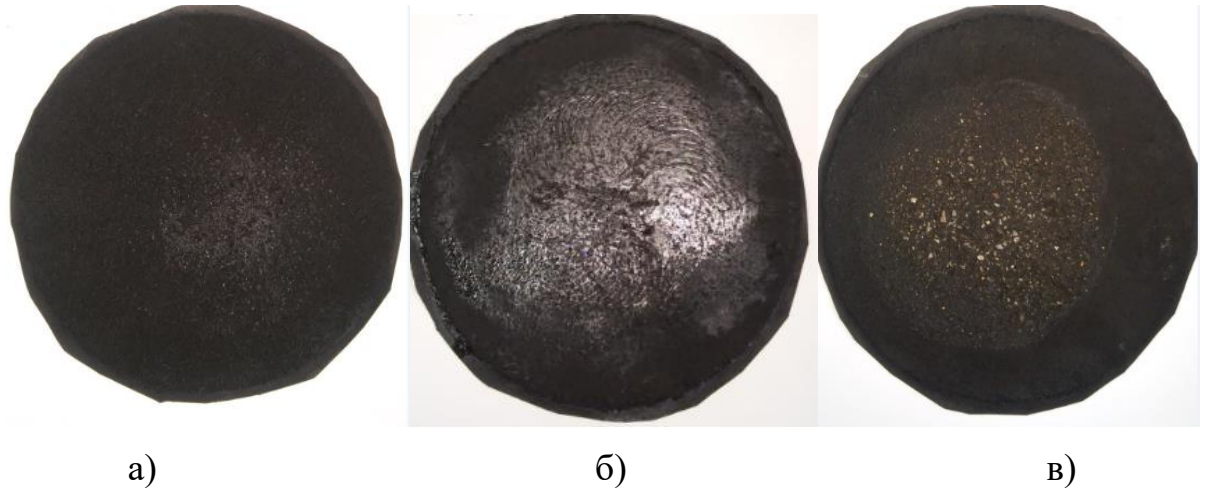


Рис. 4.15 Порівняння різних виглядів зразків ЛЕМС після випробування на ВМВЗ, результат: а) відмінний; б) добрий-задовільний; в) не задовільний.

Аналізуючи, результати випробувань в табл. 4.13 та відображених на рис. 4.16, найменші втрати матеріалу під час ВМВЗ спостерігаємо у ЛЕМС на дистиляційному бітумі з важкої нафти та у ЛЕМС із найбільшим вмістом емульгатору в БЕ на ортофосфорній кислоті. Оскільки емульгатор і є ПАР, то за вищого вмісту він виконує роль адгезійної добавки через, що результати ВМВЗ таких зразків кращі за зразки виготовлені на БЕ з меншим вмістом емульгатора [130]. Зміна рН водної фази, а саме збільшення вмісту кислоти збільшує ВМВЗ ЛЕМС, що свідчить про підвищену «реактивність» такої системи та не якісне покриття кам'яного матеріалу, про що свідчать оголений (не вкритий в'язучим) щебінь на зламі таких зразків ЛЕМС.

Таблиця 4.13

## Результати визначення ВМВЗ ЛЕМС

Використана рецептура емульсії	Вміст емульсії, г на 100 г кам'яного матеріалу	ВМВЗ, г/м <sup>2</sup>	Вимога СОУ 42.1-37641918-119:2014
9. Н/61.404/1,1.НСІ2,5.СЛ	14,0	36	Не більше 530 г/м <sup>2</sup>
10. М/61.404/1,1.НСІ2,5.СЛ		1066	
20. М/62.320/1,8.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ		23	
19. М/62.320/1,6.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ		74	
18. М/62.320/1,2.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5.СЛ		82	
06. М/62.320/1,2.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 1,5.СЛ		211	
05. У/61.320/1,3.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 1,5.СЛ		190	
04. О/62.320/1,2. Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 1,5.СЛ		181	

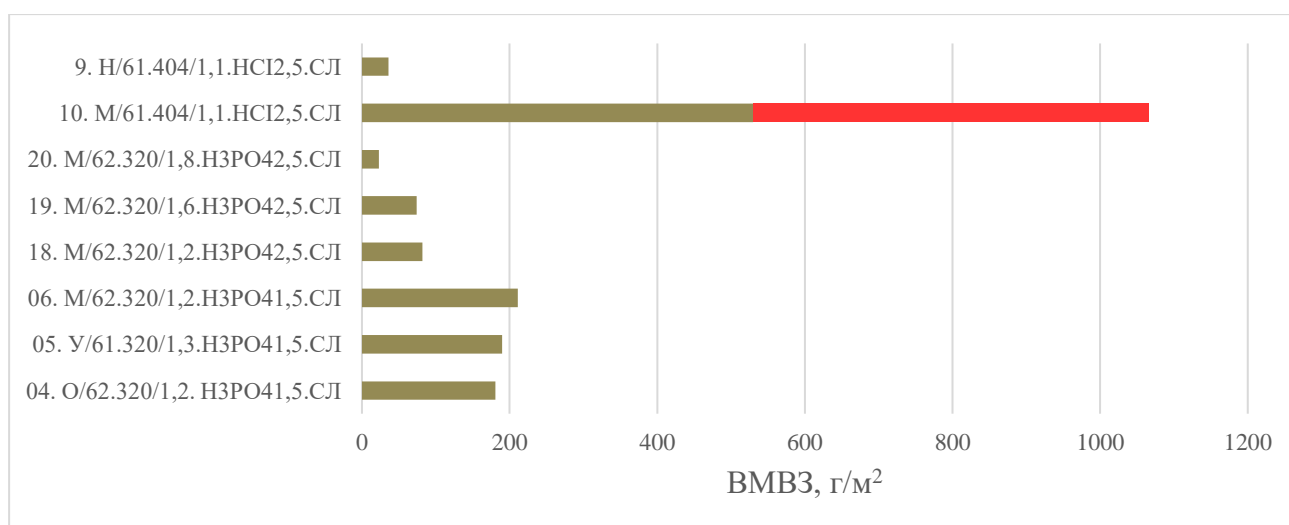


Рис. 4.16 Результати визначення ВМВЗ ЛЕМС

Ще однією покращуючою властивості БЕ на ортофосфорній кислоті порівняно із БЕ на соляній кислоті є низькі втрати під час вологого абразивного зносу, не залежно від виробника окисненого бітуму.

## 4.2. Дослідження адгезійної активності емульсій для технології поверхневої обробки

Оскільки основною характеристикою, що висувається до ПО є зчеплюваність кам'яного матеріалу з в'язучим, проведено дослідження з метою визначення переваги використання БЕ на ортофосфорній кислоті. Для цього використано БЕ (табл. 3.27) та кам'яні матеріали Мокрянського та Новоград-Волинського кар'єрів та Монастирського вапнякового щебню.

Спершу запроектовані БЕ для ПО досліджені на показники зчеплюваності в'язучого виділеного з емульсії за двома методиками високих температур [119, 142, 143]. Результати випробувань за методикою №1 (кип'ятіння щебню вкритого в'язучим у дистильованій воді за температури  $95 \pm 1^\circ\text{C}$ ). наведені в табл. 4.14 та на рис. 4.17.

Таблиця 4.14

Зчеплюваність БЕ для ПО зі щебнем за методикою №1

№ склад бітумної емульсії	Зчеплюваність емульсії із щебнем з кар'єру в балах		
	Мокрянський (граніт)	Новоград- Волинський (граніт)	Монастирський (вапняк)
М/65.44/0,25.НСІ2,5	3,0	3,5	3,5
М/65.44/0,25.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5	3,5	3,5	4,0
У/65.44/0,25.НСІ2,5	3,5	4,0	4,0
У/65.44/0,25.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5	4,0	4,5	4,0
МО/65.44/0,25.НСІ2,5	3,5	4,0	3,5
МО/65.44/0,25.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5	4,0	4,0	4,5

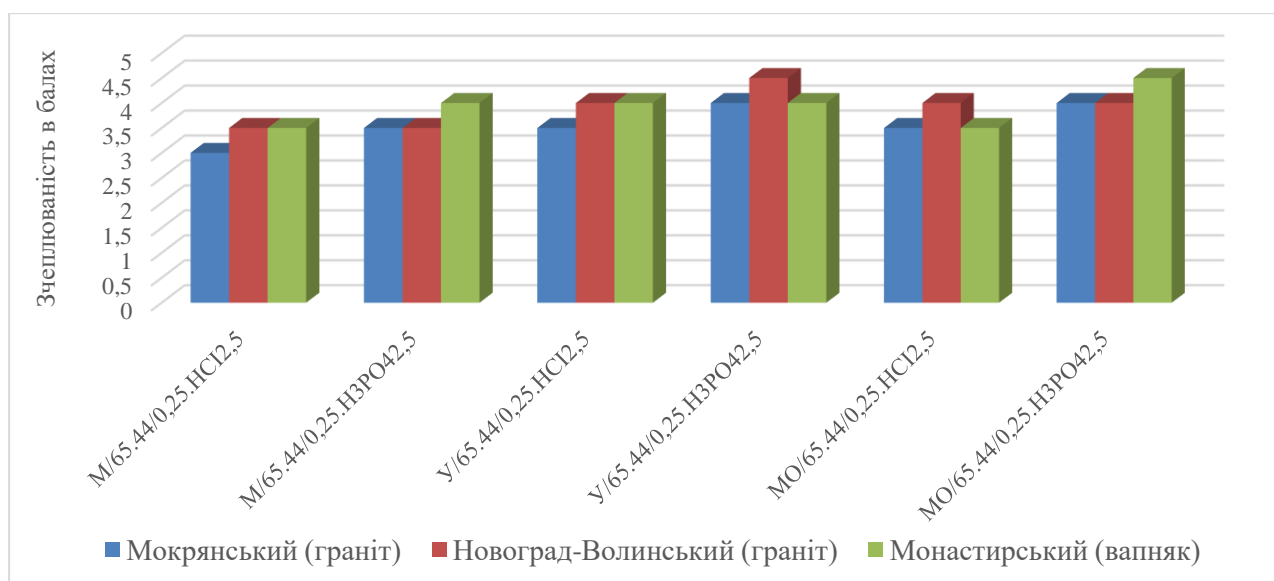


Рис. 4.17 Зчеплюваність БЕ для ПО зі щєбнем за методикою №1

За допомогою методики №1, яка ідентична методу визначення показника зчеплюваності за ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [7], складно визначити переваги БЕ на соляній чи ортофосфорній кислотах. Тому випробування повторили за методикою №2 (кип'ятіння щєбню вкритого в'язучим у дистильованій воді за температури  $100 \pm 1^\circ\text{C}$ , табл. 4.15).

Таблиця 4.15

Зчеплюваність БЕ для ПО зі щєбнем за методикою №2

№ склад бітумної емульсії	Зчеплюваність емульсії із щєбнем з кар'єру в балах		
	Мокрянський (граніт)	Новоград-Волинський (граніт)	Монастирський (вапняк)
M/65.44/0,25.HCl2,5	2,5	3,0	2,5
M/65.44/0,25.H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 2,5	2,5	3,5	3,0
Y/65.44/0,25.HCl2,5	3,0	3,5	3,0
Y/65.44/0,25.H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 2,5	3,5	4,0	3,5
MO/65.44/0,25.HCl2,5	2,5	4,0	3,0
MO/65.44/0,25.H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 2,5	3,5	4,0	3,5

Результати випробувань за методикою №1 та №2 відображено на рис. 4.19.

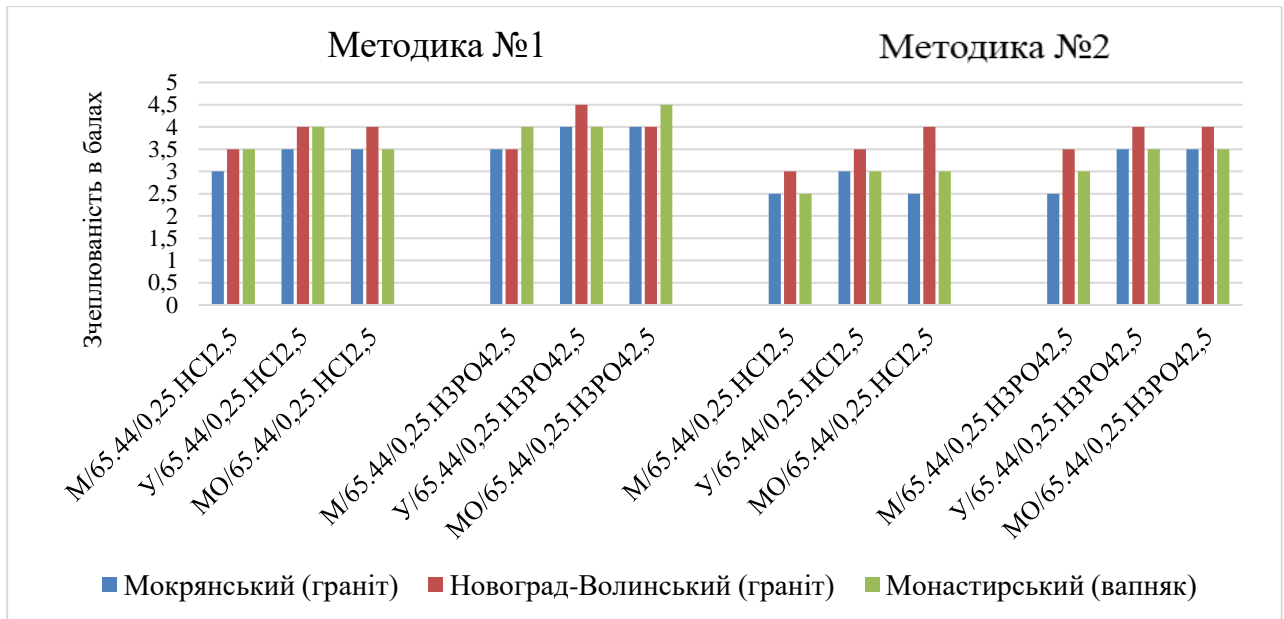


Рис. 4.18 Зчеплюваність емульсії зі щебнем із трьох різних кар'єрів за Методикою №1 та №2

Аналізуючи табл. 4.14 і табл. 4.15 та рис. 4.17 і рис. 4.18 встановлено, що незалежно від методики випробувань кращі показники зчеплюваності виділеного з емульсії в'язучого притаманні БЕ на ортофосфорній кислоті. Зафіксована особливість в процесі визначення показника зчеплюваності вапнякового щебня – відбувалось викришування частинок породи під час кип'ятіння за методикою №1 та методикою №2 (рис. 4.19) та за кип'ятіння вапнякового щебню дистильована вода та розчин гліцерину у воді набували темно-коричневого, майже чорного забарвлення (рис.4.20). Очікувані результати кращої адгезії з карбонатною породою емульсій на ортофосфорній кислоті підтвердилась за методикою №1 та методикою №2 високих температур.



Рис.4.19 Викришування частинок породи вапнякового щебню



Рис.4.20 Кип'ятіння вапнякового щебню в дистильованій воді

Для подальших досліджень, вирішено визначати адгезійні властивості для Новоград-Волинського щебня, оскільки його показники зчеплюваності (табл.4.14 та 4.15) з БЕ на соляній та ортофосфорній кислотах є схожими на відміну від інших кам'яних матеріалів.

Для визначання зчеплюваності в'язучого з заповнювачем ударним методом із застосуванням плити Vialit [128, 142, 143] за експлуатаційних температур використано попередньо відсіяну фракцію гранітного щебню 5-10 мм Новоград-Волинського кар'єру. Для кожного дослідження відібрано 100 щебінок згаданої фракції для розподілення на кожену плиту Vialit. Після розподілення БЕ та щебню по пластинах Vialit, їх висушено (рис. 4.21) та термостатовано за температури випробування.



Рис.4.21 Загальний вигляд зразків ПО у сушильній шафі з примусовою вентиляцією

Визначення механічної адгезії методом Vialit проведено на зразках за температури 5°C, 10°C та 15°C (рис. 4.22). Результати дослідів наведено у табл. 4.16 та відображено на рис. 4.23.

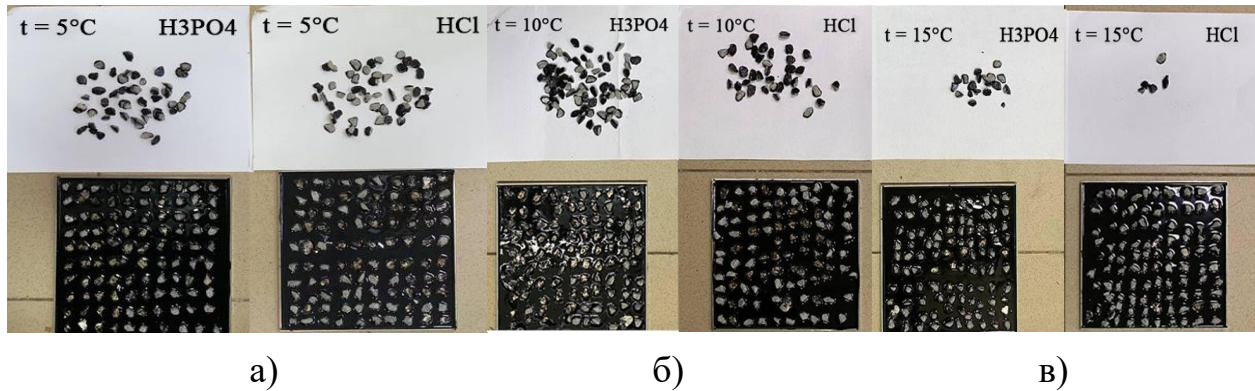


Рис.4.22 Загальний вигляд зразків ПО з БЕ на соляній та ортофосфорній кислоті на бітумі Мотор Оіл після випробування на механічну адгезію за температури: а) 5°C, б) 10°C, в) 15°C

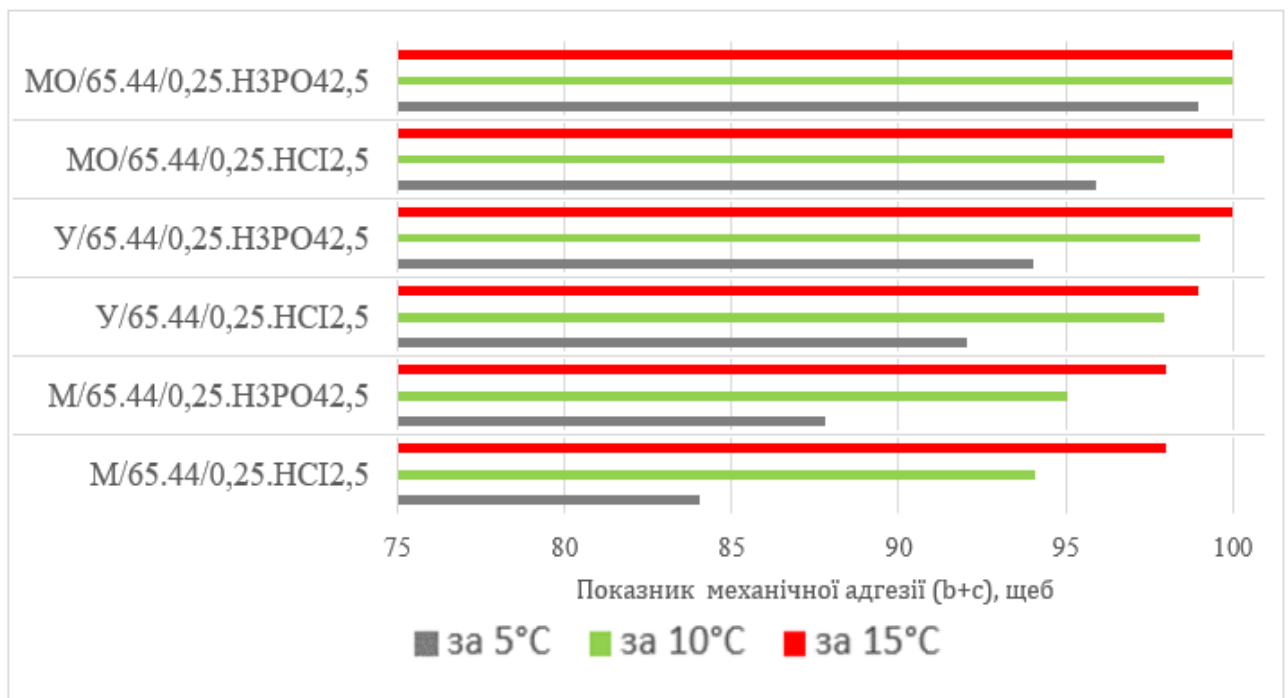


Рис. 4.23 Показники механічної адгезії за методом Vialit з Новоград-Волинським щебнем

Таблиця 4.16

Показники механічної адгезії за методом Vialit з Новоград-Волинським  
щебнем

Склад бітумної емульсії	Показники зчеплюваності за методом Віаліт					
	Температура, °C	a	b	c	Показник механічної адгезії (b+c), щєб.	R, %
M/65.44/0,25.HCl <sub>2,5</sub>	5	16	55	29	84	84,07
	10	6	40	54	94	94,07
	15	2	8	90	98	98,02
M/65.44/0,25.H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 2,5	5	12	70	18	88	87,81
	10	5	66	29	95	95,07
	15	2	26	72	98	97,99
Y/65.44/0,25.HCl <sub>2,5</sub>	5	8	44	48	92	92,07
	10	2	28	70	98	97,97
	15	1	6	93	99	98,98
Y/65.44/0,25.H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 2,5	5	6	76	18	94	94,01
	10	1	60	39	99	99,00
	15	0	27	73	100	100,00
MO/65.44/0,25.HCl <sub>2,5</sub>	5	4	50	46	96	95,93
	10	2	38	60	98	97,96
	15	0	5	95	100	100,00
MO/65.44/0,25.H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 2,5	5	1	62	37	99	98,99
	10	0	70	30	100	100,00
	15	0	18	82	100	100,00

Механічна адгезія за методом Vialit на Новоград-Волинському щебні за експлуатаційних температур 5°C, 10°C та 15°C показала кращу зчеплюваність за використання БЕ із ортофосфорною кислотою у порівнянні із ідентичними на соляній кислоті. Найкращі показники зчеплюваності показали БЕ на бітумі Мотор Оіл [143], тому вирішено порівняти адгезійні властивості БЕ (MO/65.44/0,25.H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>2,5 та MO/65.44/0,25.HCl<sub>2,5</sub>) (табл.4.17, рис. 4.25) з вихідним бітумом Мотор Оіл за показником механічної адгезія за методом Vialit



на Новоград-Волинському щебні фракції 5-10 мм. Виготовлення зразків на БЕ та бітумі за методом Vialit відрізняється тим що зразки з бітуму потрібно ущільнювати спеціальним котком (рис. 4.24).



а)



б)



в)



г)

Рис. 4.24 Процеси визначення механічної адгезії методом Vialit:  
а) розподілення щебня; б) ущільнення зразка; в) випробування зразка;  
г) визначення кількості неприживлених щебінок

Таблиця 4.17

Показники механічної адгезії за методом Vialit з бітумом Мотор Оіл та БЕ на бітумі Мотор Оіл

В'язуче	Показники зчеплюваності за методом Віаліт					
	Температура °C	a	b	c	Показник механічної адгезії (b+c), щеб.	R, %
Бітум Мотор Оіл	5	48	47	5	52	52,31
	10	36	54	10	64	64,11
	15	19	58	23	81	81,00
МО/65.44/0,25.НСІ2,5	5	4	50	46	96	95,93
	10	2	38	60	98	97,96
	15	0	5	95	100	100
МО/65.44/0,25.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5	5	1	62	37	99	98,99
	10	0	70	30	100	100
	15	0	18	82	100	100

Візуально кількість неприживленого щебня (рис. 4.25) на зразках із вихідним бітумом значно перевищувала відповідну кількість на зразках із БЕ.

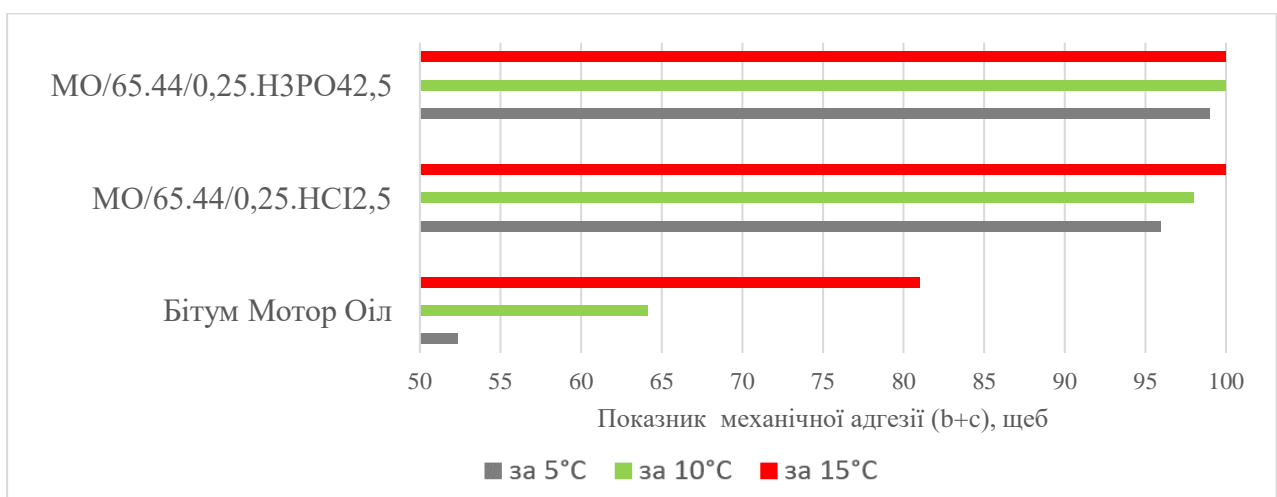


Рис. 4.25 Порівняння властивостей залишкового в'язучого з БЕ та вихідного бітуму для БЕ за показником механічної адгезії за методом Vialit

Результати дослідження з визначення показники механічної адгезії за методом Vialit з Новоград-Волинським щебнем 5-10 мм з бітумом Мотор Оіл та виділеним в'язучим з БЕ на соляній та ортофосфорній кислотах (табл. 4.17) показали, що адгезія на вихідному бітумі є гіршою, як за кількості не приживлених зерен щебню, так і за зчеплюваність за масою щебінок.

Після аналізу результатів (табл. 4.16 та 4.17) можна зазначити, що показники зчеплюваність за масою щебінок (R) та показники механічної адгезії зчеплюваності за методом Vialit корелюються, що може дати змогу перейти від кількісної оцінки адгезії до якісної.

Загалом результати досліджень зчеплюваність та механічна адгезія запропонованих складів БЕ на ортофосфорній кислоті в порівнянні із аналогічними на соляній для технології поверхневої обробки вказують на те що адгезійна активність БЕ із ортофосфорною кислотою є вищою, як для гранітних, так і для вапнякових кам'яних матеріалах за використаними методами досліджень.

### **4.3. Визначення фізико-механічних властивостей матеріалів виготовлених за методом холодного ресайклінгу із ортофосфорною кислотою**

В залежності від кам'яного матеріалу для проектування СХР, а отже і МДХР обирається тип відповідного в'язучого для укріплення. В якості в'язучого для МДХР згідно ДСТУ 8976:2020 [121] використовують мінеральні, органічні або комплексні в'язучі. В роботі обрано саме застосування комплексного в'язучого (портландцементу та БЕ), як найбільш розповсюджений варіант в'язучого для ХР в Україні.

Стосовно ЩПС, то невідповідність матеріалів КЗ та ГЗ вимогам нормативу ДСТУ 9177-2:2022 [120] (табл.3.7) проігноровано, оскільки під час проектування СХР обрані ЩПС доповнюють існуючий ФМ до вимог зернового складу за

ДСТУ 8976:2020 [121]. Виконано розрахунковий підбір мінеральної частини СХР за зерновим складом для сумішей з найбільшою фракцією зерен 20 мм. Спершу із заповнювачем ГЗ та ФМ спроектовано склад відповідний вимогам (табл.4.18, рис. 4.26), далі для виключення особливостей зернового складу СХР, із гранскладу КЗ було виділено ідентичний склад, складу ГЗ і використано в подальшому (табл.4.18).

Таблиця 4.18

Проектування зернового складу СХР на основі ідентичних зернових складів ГЗ та КЗ

Матеріал	Часткові залишки мінеральних зерен, у % мас., на ситі з розміром отворів, мм									
	20	10	5	2,5	1,25	0,63	0,315	0,14	0,071	Менше 0,071
ГЗ/КЗ	0,0	53,2	39,3	3,3	1,8	0,8	0,4	0,7	0,3	0,2
ФМ	0,0	4,2	24,3	16,4	15,1	9,3	7,2	8,9	3,3	11,3
ГЗ/КЗ, 40%	0,0	21,3	15,7	1,3	0,7	0,3	0,2	0,3	0,1	0,1
ФМ, 60%	0,0	2,5	14,6	9,8	9,1	5,6	4,3	5,3	2,0	6,8
ГЗ/КЗ, 40% разом із ФМ 60%	0,0	23,8	30,3	11,2	9,8	5,9	4,5	5,6	2,1	6,9
	Повний залишок мінеральних зерен, у відсотках за масою, на ситі з розміром отворів, мм									
ГЗ/КЗ, 40% разом із ФМ, 60%	0,0	23,8	54,1	65,3	75,0	80,9	85,4	91,0	93,1	100,0
Вимоги ДСТУ 8976:2020 для суміші МДХР 20 мм	0- 10	20- 40	35- 65	50- 80	60- 85	70- 90	75- 95	80- 97	85- 100	

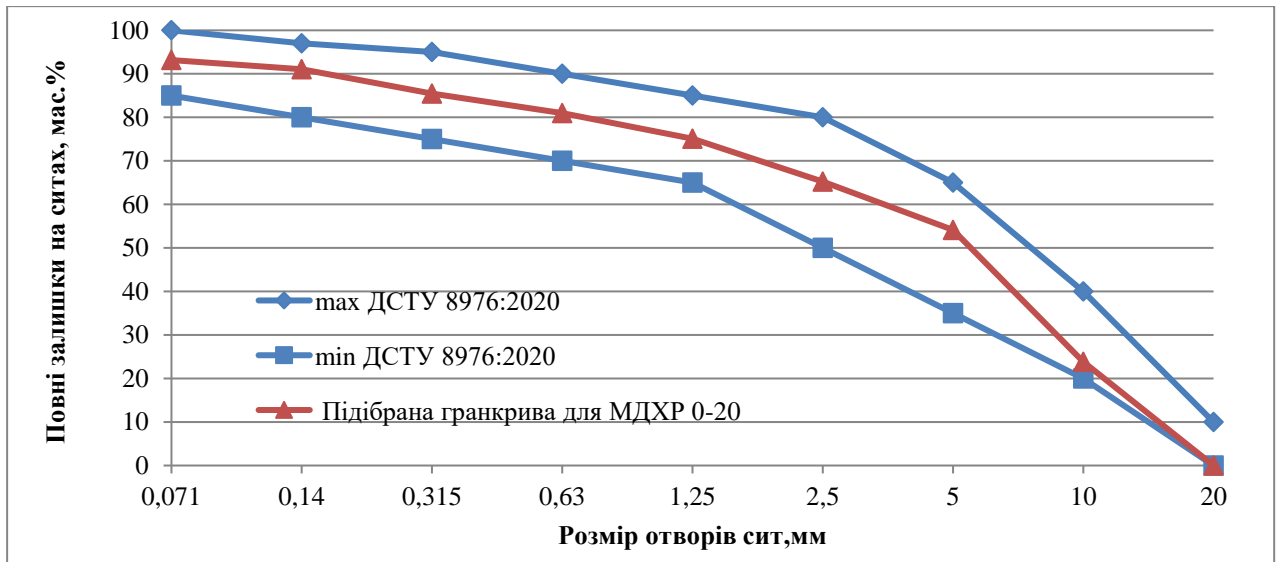


Рис. 4.26. Гранулометричний склад підбіраної СХР із ГЗ/КЗ та ФМ

Через ідентичну гранулометрію СХР та ідентичний вміст в'язучого у виготовлених емульсіях для ХР запроєктовано один склад СХР на БЕ М/61.11/1,1.НСІ<sub>2,5</sub> та М/61.320/1,1.Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub><sub>2,5</sub>. Вміст в'язучого враховуючи кількість використаного ФМ та вмісту бітуму в БЕ відображено в табл. 4.19.

Таблиця 4.19

#### Запроєктований склад СХР

Показники	Вміст компоненту у СХР, % мас					
	ГЗ/КЗ	ФМ	БЕ табл. 3.31	Портланд-цемент ПЦ П/А-Ш-400	Питна вода	Загалом
Лабораторний склад	40,0	60,0	3,0	3,0	3,0	109,0
Фактичний склад	36,6	55,0	2,8	2,8	2,8	100
Вміст залишкового органічного в'язучого	-	3,72	1,71	-	-	5,43
Розрахунковий склад	Мінеральна частина		Залишкове органічне в'язуче	Мінеральне в'язуче	Вода з БЕ та питна вода	100
	87,88					

Складність в розрахунку істинної маси готового МДХР полягає в тому, що СХР відрізняється від МДХР вмістом води, що додається для досягнення оптимального ущільнення суміші та води у складі БЕ, що залишається в суміші після розпаду емульсії. Відтак в лабораторних умовах можна спостерігати візуально видалення води з форми із зразком СХР під час ущільнення між плитами пресу (рис. 4.27).



Рис. 4.27 Виділення води за ущільнення зразка СХР

Враховуючи вище наведене та встановлену значну реактивність взаємодії БЕ на ортофосфорній кислоті з портландцементом, окрім стандартних фізико-механічних показників МДХР, вирішено дослідити показник втрати вологи за ущільнення зразків (табл. 4.20).

Таблиця 4.20

Втрата маси ХР після ущільнення зразків на пресі

Склад СХР	Середнє значення мас зразків, г		
	m, СХР	m <sub>1</sub> , МДХР	m - m <sub>1</sub>
КЗ+ФМ+М/61.11/1,1.НСІ2,5	640,0	633,01	6,99
КЗ+ФМ+М/61.320/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5	640,0	632,54	7,28
ГЗ+ФМ+М/61.11/1,1.НСІ2,5	640,0	631,36	8,64
ГЗ+ФМ+М/61.320/1,1.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,5	640,0	630,46	9,54

Більша втрата маси зразками ХР (рис. 4.28) на БЕ із ортофосфорною кислотою може свідчити про швидший розпад БЕ через особливу взаємодію із портландцементом.

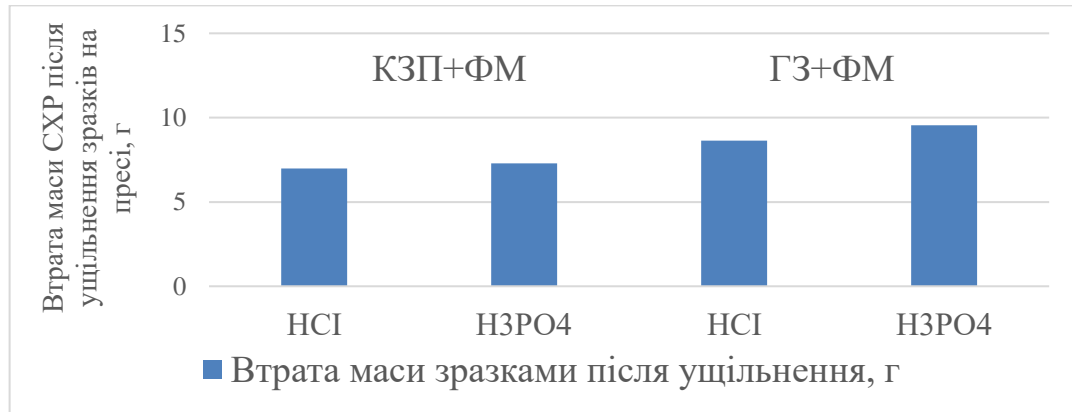


Рис. 4.28 Різниця втрат маси СХР після ущільнення зразків на пресі

Виготовлені зразки МДХР досліджувались на 3, 7 та 28 добу після виготовлення (табл. 4.21).

Таблиця 4.21

Фізико-механічні характеристики МДХР

Найменування показників	Середня густина, т/м <sup>3</sup>	Водонасичення, % за об'ємом	Границя міцності за стиску, МПа за температури:		Водостійк. за тривалого водонасичення
			20°C	50°C	
На 3 добу					
КЗ+ФМ+М/61.11/1,1.НСІ2,5	2,27	3,4	1,3	0,4	-
КЗ+ФМ+М/61.320/1,1.НЗРО42,5	2,28	2,7	1,5	0,5	-
ГЗ+ФМ+М/61.11/1,1.НСІ2,5	2,27	3,9	1,4	0,5	-
ГЗ+ФМ+М/61.320/1,1.НЗРО42,5	2,28	4,1	1,3	0,4	-
На 7 добу					
КЗ+ФМ+М/61.11/1,1.НСІ2,5	2,28	2,8	1,6	0,7	-
КЗ+ФМ+М/61.320/1,1.НЗРО42,5	2,28	2,7	1,7	0,7	-
ГЗ+ФМ+М/61.11/1,1.НСІ2,5	2,28	3,5	1,7	0,7	-
ГЗ+ФМ+М/61.320/1,1.НЗРО42,5	2,28	4,00	1,5	0,6	-
На 28 добу					
КЗ+ФМ+М/61.11/1,1.НСІ2,5	2,28	3,5	2,2	1,0	0,75
КЗ+ФМ+М/61.320/1,1.НЗРО42,5	2,28	3,5	2,3	1,1	0,82
ГЗ+ФМ+М/61.11/1,1.НСІ2,5	2,28	4,8	2,3	1,0	0,79
ГЗ+ФМ+М/61.320/1,1.НЗРО42,5	2,29	5,7	2,1	0,9	0,71
Вимоги ДСТУ 8976:2020 для марки М20 з використанням комплексного в'язучого	-	не більше 9,0	від 2,0 до 3,9 включно	не менше 0,9	не менше 0,65

Проаналізувавши результати зразків МДХР на 3, 7 та 28 доби встановлюємо, що водонасичення зразків суттєво не відрізняється у зразках виготовлених на різних заповнювачах та за використання БЕ на різних кислотах.

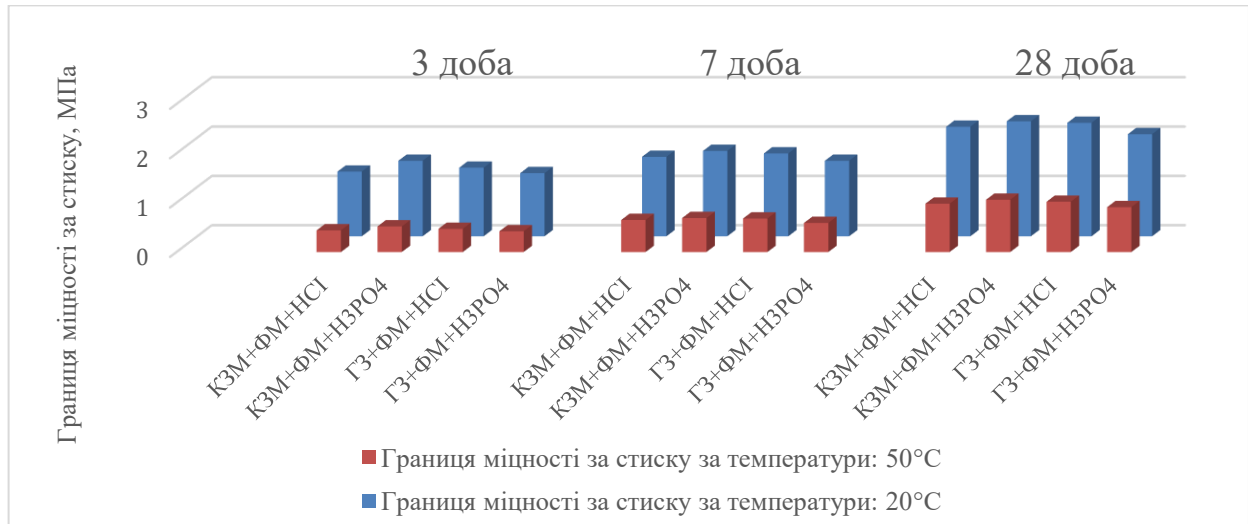


Рис. 4.29 Показники границі міцності зразків МДХР на 3, 7 та 28 добу.

Простежується чітка залежність щодо показників границі міцності на стиск за температури 20°C та 50°C на 3, 7 та 28 добу (рис. 4.29) на зразках МДХР з БЕ на ортофосфорній кислоті вони вищі за використання карбонатної породи заповнювача, своєю чергою міцнісні показники МДХР із БЕ на соляній кислоті мають вищі показники з магматичною породою заповнювача. В підтвердження цієї залежності виступають результати водостійкості за тривалого водонасичення досліджених МДХР.

Отже, БЕ на ортофосфорній кислоті доцільно використовувати у ХР за використання заповнювачів із карбонатної породи.

#### Висновки до розділу 4

1. Запроектовано склади ЛЕМС за різного вмісту компонентів суміші на різних БЕ для визначення впливу кожного з компонентів БЕ та ЛЕМС на час розпаду суміші та її когезійну міцність. Визначено вплив складників БЕ, а саме: вмісту та типу використаного бітуму, вмісту та типу емульгатору, кислоти,



значення рН водної фази БЕ на час розпаду та когезійну міцність ЛЕМС. Визначено вплив складників ЛЕМС, а саме: вмісту портландцементу, регулятора розпаду та вмісту та типу самої емульсії, на час розпаду та когезійну міцність ЛЕМС.

Встановлено, що розпад ЛЕМС із БЕ на ортофосфорній та соляній кислотах за різного вмісту портландцементу характеризується параболічною залежністю із направленими гілками параболи до низу. Проте ступінь крутизни параболи для ЛЕМС із портландцементом та БЕ на ортофосфорній кислоті є вищим ніж у емульсії на соляній кислоті, через швидшу реакцію портландцементу з емульсією на ортофосфорній кислоті.

Досліджено ВМВЗ традиційних складів ЛЕМС на БЕ із бітумами важкої, легкої нафти та соляній кислоті та запропоновані склади БЕ із ортофосфорною кислотою на основі бітумів з легкої нафти, в залежності від вмісту емульгатора в емульсії та рН водної фази БЕ.

Результати досліджень щодо набору когезійної міцності та ВМВЗ узагальнили та відобразили на рис. 4.30.

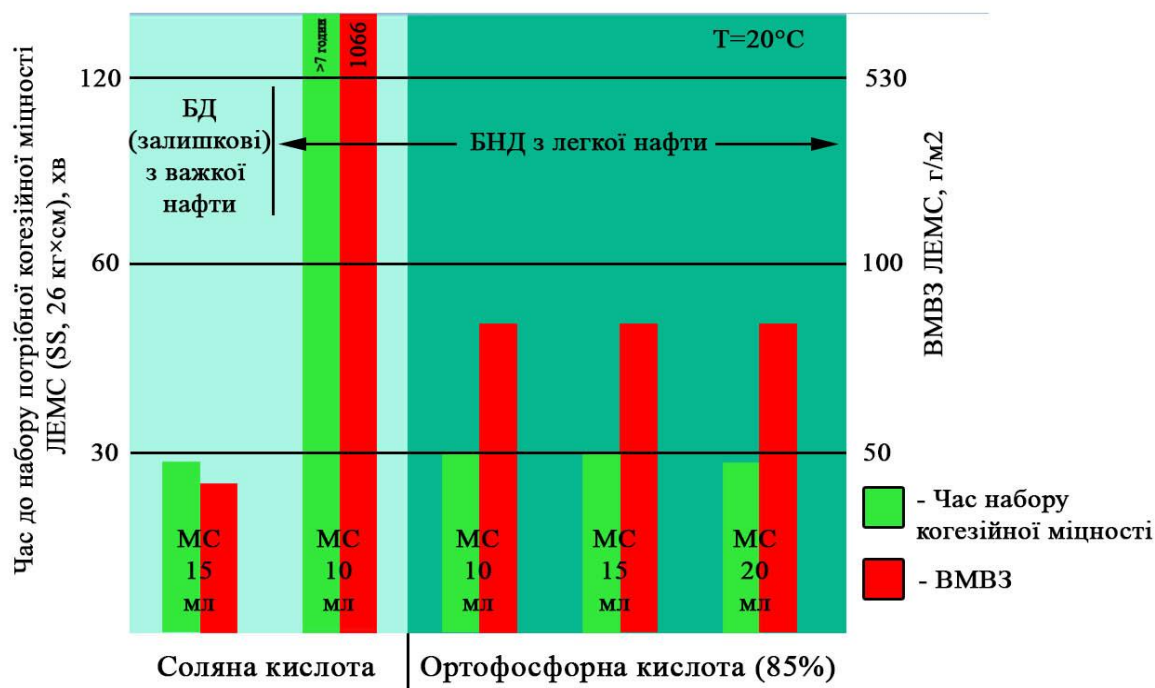


Рис. 4.30 Узагальнені результати досліджень щодо набору когезійної міцності та ВМВЗ ЛЕМС

Визначено, що включення в склад БЕ 85% ортофосфорній кислоті та спеціального емульгатора дає змогу використовувати для ЛЕМС неоптимальні окиснені бітуми з легкої нафти різних виробників та заповнювачі не залежно від значень показника метилену синього за критеріями когезійної міцності та втрати матеріалу за вологого зносу ЛЕМС. Набір необхідної когезійної міцність ЛЕМС на БЕ із ортофосфорною кислотою відбувається за 30 хв, а втрати матеріалу за вологого зносу становлять не більше  $100 \text{ г/м}^2$  в порівнянні із ЛЕМС на БЕ із соляною кислотою і оптимальним в'язучим до 30 хв та до  $50 \text{ г/м}^2$  відповідно, із неоптимальним в'язучим більше за 420 хв (7 годин) та  $1066 \text{ г/м}^2$ .

2. Для технології поверхневої обробки досліджено адгезійну активність БЕ із ортофосфорною кислотою за двома методиками високих температур та ударним методом із застосуванням плити Vialit за експлуатаційних температур.

Встановлено, що зчеплюваність за високих температур у БЕ із ортофосфорною кислотою і вапняковим щебнем є вищою на 0,5 бала ніж у БЕ із соляною кислотою. Щодо механічної адгезії за експлуатаційних температур (метод Vialit) із гранітним щебнем то вона кількісно (на 1÷2 щєбінки) та масово (на 1÷2%мас.) є вищою у БЕ з ортофосфорною кислотою ніж у БЕ з соляною кислотою.

3. Для БЕТ холодного ресайклінгу підібрано суміш на основі фрезерованого матеріалу, двох ЩПС (магматичної та карбонатної породи) та комбінованого в'язучого в двох варіантах (портландцемент та БЕ на соляній та ортофосфорній кислотах). Визначено фізико-механічні показники МДХР на 3, 7 та 28 добу (середню густину, водонасичення, границю міцності за  $20^\circ\text{C}$  та  $50^\circ\text{C}$ ) та водостійкість за тривалого водонасичення.

Встановлено, що за характеристиками міцності та водостійкості БЕ на ортофосфорній кислоті доцільно застосовувати у ХР за використання заповнювачів, як з магматичних, так і з карбонатних порід. Проте використання останнього заповнювача є ефективнішим, адже границя міцності за  $20^\circ\text{C}$  та  $50^\circ\text{C}$

на 28 добу вища на 0,1 МПа у двох випадках, а водостійкість за тривалого водонасичення вища на 0,07 ніж у МДХР із БЕ на соляній кислоті.

4. Внаслідок проведеної роботи розроблено табл.4.22 в якій наведені узагальнені оптимальні склади БЕ на ортофосфорній кислоті для кожної БЕТ.

Таблиця 4.22

## Узагальнені оптимальні склади БЕ на ортофосфорній кислоті для БЕТ

Складники	БЕТ		
	ЛЕМС	ПО	ХР
Бітум	Окиснений з легкої нафти за дозування, % мас.		
	60-61	близько 65%	60-61
Емульгатор	Спеціальні амідоміни або поліаміни, орієнтовне дозування, % мас.		
	повільного розпаду 1,2-1,3	швидкого розпаду близько 0,25	повільного розпаду 1,2-1,3
рН водної фази БЕ	2,2-2,5		
Рекомендації щодо мінеральної частини сумішей			
Заповнювач	Щебеневі гранітні суміші оптимального гранскладу та довільної «реактивності» за показником метилену синього	Вузькі фракції гранітного або вапняково щебнів відповідної марки за міцністю (перевага за вапняковим щебенем)	ЩПС магматичних або карбонатних порід відповідної марки за міцністю (пріоритет в карбонатних заповнювачах)
Примітка	Контроль дозування та якості портландцементу	Контроль пилюватих та глинистих часток заповнювача	Рекомендовано для виготовлення СХР на дорозі, а не на заводі

## РОЗДІЛ 5

### ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВА АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 5.1 Дослідно-виробниче впровадження

Дослідно-виробниче впровадження БЕ на ортофосфорній кислоті для застосування у ЛЕМС вперше в Україні мало місце в серпні 2020 року на дорозі Забороль-Городок, Луцького району Волинської області, роботи виконувало ТОВ «Унідор-Сервіс». Тоді було влаштовано одну смугу руху з ЛЕМС на БЕ із дистиляційного бітума з важкої нафти компанії Nupac на соляній кислоті (склад Н/60.404/1,2.pH2,0.СЛЗ,0 (рис.5.1, смуга руху ліворуч), а другу, на окисненому низько кислотному з легкої нафти з ортофосфорною кислотою (склад М/60.320/1,2.pH2,3.СЛЗ,0 (рис. 5.1, смуга руху праворуч). Різниця в кольорі поверхні тонкошарового покриття (ЛЕМС на БЕ з ортофосфорною кислотою дещо чорніша) помітна лише перші дві доби. Липкість тонкошарового покриття із БЕ на ортофосфорній кислоті, що виявлено лабораторними дослідженнями на ділянці не спостерігалось. Відсутність липкості можна пояснити сильною зливою через 20 хвилин після вкладання шару зносу. Оскільки покриття не розмилось та не було зруйновано рухом транспорту (рух транспорту відкрито за 20 хв після влаштування шару), можемо зробити висновок, що до початку зливи покриття вже набрало необхідної міцності. В подальшому зволоження покриття стало рекомендацією для зменшення липкості поверхні після вкладання ЛЕМС на ортофосфорній кислоті для інших компаній.



Рис. 5.1 Перша пробна ділянка влаштування ЛЕМС на ортофосфорній кислоті в Україні (смуга руху ліворуч – традиційна ЛЕМС на дистиляційному бітумі з важкої нафти і соляній кислоті, смуга руху праворуч – на окисненому бітумі із легкої нафти і ортофосфорній кислоті)

Ділянка була повторно оглянута через 2 роки, тонкошарове покриття лівої та правої смуг руху було в хорошому стані без серйозних дефектів поверхні.

Після виготовлення пробної ділянки більше десятка компаній застосували БЕ на ортофосфорній кислоті для влаштування шарів зносу за технологією ЛЕМС в Україні за складами, що розроблені в дисертаційні роботі. Акти про впровадження результатів дисертації на здобуття наукового ступеня доктора філософії підготовлені наступними підприємствами: ТОВ «БІЛДГРУП», ТОВ «ДІАС ПРОМ», ТОВ «УНІДОР СЕРВІС», ТОВ «ЮНІОНТРАНСБІЛДІНГ» та відображені у Додатку Б.

## **5.2 Впровадження в навчальний процес результатів дисертаційної роботи**

Результати дисертаційної роботи, що стосуються можливостей виготовлення, модифікації БЕ на ортофосфорній кислоті, визначення адгезійних

властивостей БЕ та бітумів, випробування БЕ, застосування БЕ на ортофосфорній кислоті у БЕТ ЛЕМС, ПО та ХР впроваджені в лекційних та лабораторних заняттях з дисципліни «Сучасні матеріали та технології в дорожньому будівництві» у наступних темах: 1 «Модифікація бітумів. Бітумні дорожні емульсії»; тема 3 «Холодні та теплі асфальтобетонні суміші та асфальтобетони на їх основі»; тема 6 «Технології ресайклінгу дорожніх одягів» та відповідно в лабораторних заняттях: лабораторна робота №2 «Визначення основних фізико-технічних характеристик бітумних емульсій», лабораторна робота №3 «Визначення часу розпаду та швидкості набору когезійної міцності ЛЕМС для тонкошарових покриттів», лабораторна робота №5 «Проектування складу, приготування і визначення основних фізико-механічних характеристик матеріалів, виготовлених за технологією холодного ресайклінгу».

Дане впровадження дає змогу студентам на лекційних заняттях набути необхідних сучасних теоретичних знань з дисципліни, а на лабораторних заняттях – безпосередньо практичного досвіду із випробувань емульсій. Впровадження експрес методики оцінки БЕ скляною паличкою в ємності дає змогу кожному студенту у стислі терміни провести оцінку БЕ на придатність подальшого застосування. Акт про впровадження в навчальний процес результатів дисертаційної роботи наведено у Додатку В.

### **5.3 Економічна ефективність розроблених складів бітумних емульсій із ортофосфорною кислотою**

Проведені дослідження та отримані результати доводять технологічну та технічну перевагу використання БЕ на ортофосфорній кислоті у ЛЕМС та можливість використання таких БЕ у технологіях ПО та ХР за відповідних заповнювачів у їх складі. Для визначення економічних переваг проведено порівняння вартості емульсій на соляній та ортофосфорній кислотах (табл. 5.1). Порівнюємо тільки вартість БЕ (рис. 5.2), оскільки технологічно процес

виготовлення БЕ та процеси влаштування ЛЕМС, ПО та ХР не змінні, і їх економічні складові ідентичні за використання цих кислот для БЕ. Наведено порівняння однаково оптимальних складів ЛЕМС на БЕ із бітумом Нінас та соляною кислотою та БЕ із бітумом Орлен на ортофосфорній кислоті.

Таблиця 5.1

## Витрати матеріалів на 1 т бітумної емульсії для ЛЕМС

Компоненти емульсій	Витрата бітумних емульсій			Вартість, грн	
	%, мас	% в 100% мас	на 1 т, кг	Складника, 1 кг	Бітумної емульсії, 1 т
Склад бітумної емульсії Н/60.404/1,2.НСІ2,0.СЛ3,0					
Бітум Нінас	60	58,252	582,52	43	35667,34
Емульгатор 404	1,2	1,165	11,65	321,4	
Соляна кислота у водній фазі	2,04	1,981	19,81	32,5	
Вода	36,76	35,689	356,89	0,026	
СЛ	3,0	2,913	29,13	213,6	
Склад бітумної емульсії О/60.320/1,2.Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 2,3.СЛ3,0					
Бітум Орлен	60,0	58,252	582,52	24	24003,20
Емульгатор С-320Е	1,2	1,165	11,65	204	
Ортофосфорна кислота у водній фазі	1,06	1,029	10,29	137,5	
Вода	35,4	36,641	366,41	0,026	
СЛ	3,0	2,913	29,13	213,6	
Різниця:					11355,15

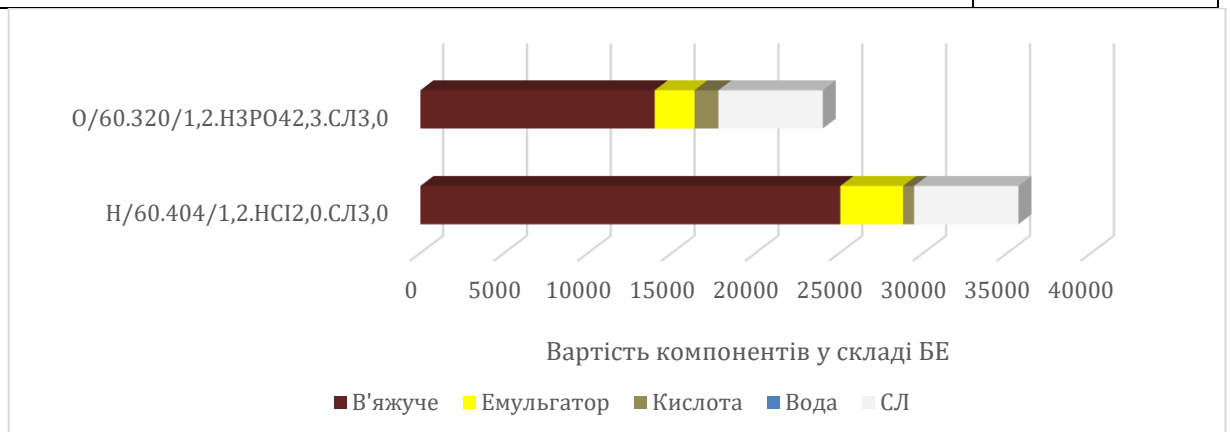


Рис.5.2 Вартості компонентів у складі БЕ для ЛЕМС

З таблиці 5.1 та рис. 5.2 можна зрозуміти, що не зважаючи на більшу вартість ортофосфорної кислоти (в 4,2 рази) у порівнянні з соляною, загальна вартість 1 тони БЕ для ЛЕМС на не оптимальному бітумі з ортофосфорною кислотою на 32,7 % менша за вартість готової емульсії на оптимальному дистиляційному бітумі із важкої нафти на соляній кислоті. Також, важливо, що сукупна вартість емульгатору та кількості необхідної кислоти для його активації у системі на ортофосфорній кислоті менша ніж на соляній на 14%, що свідчить про економічну доцільність системи навіть у випадку використання рівнозначного за ціною бітуму.

Якщо розглянути вартість БЕ для ПО та ХР, то в цьому випадку змінними будуть лише тип та вміст кислоти, а отже різниця вартостей використаних кислот і становитиме різницю вартостей емульсій (табл. 5.2 та табл. 5.3). Вплив вартості води, маса якої теж може змінитись в залежності від маси використаної кислоти та емульгатору, жодним чином не впливатиме на вартість емульсії (рис.5.2).

Таблиця 5.2

## Витрати матеріалів на 1 т бітумної емульсії для ПО

Компоненти емульсій	Витрата бітумних емульсій			Вартість, грн	
	%, мас	% в 100% мас	на 1 т, кг	Складника, 1 кг	Бітумної емульсії, 1 т
Склад бітумної емульсії O/65.44/0,25.HCl <sub>2,5</sub> та O/65.44/0,25.H <sub>3</sub> PO <sub>4,5</sub>					
Склад бітумної емульсії для ПО					
Бітум Орлен	65	65,000	650,00	24,0	На HCl 16509,19  На H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 16650,24
Емульгатор Redicote EM-44	0,25	0,250	2,50	312,0	
Соляна кислота у водній фазі	0,37	0,370	3,70	32,5	
Ортофосфорна кислота у водній фазі	0,19	0,190	1,90	137,5	
Вода на HCl	34,38	34,380	343,80	0,026	
Вода на H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	34,56	34,560	345,60	0,026	



Таблиця 5.3

## Витрати матеріалів на 1 т бітумної емульсії для ХР

Компоненти емульсій	Витрата бітумних емульсій			Вартість, грн	
	%, мас	% в 100% мас	на 1 т, кг	Складника, 1 кг	Бітумної емульсії, 1 т
Склад бітумної емульсії О/60.11/1,2.НСІ <sub>2,5</sub> та О/60.11/1,2.Н <sub>3</sub> РО <sub>4,2,5</sub>					
Склад бітумної емульсії для ПО					
Бітум Орлен	60,0	60,0	600,0	24,0	На НСІ 17917,62  На Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> 18201,30
Емульгатор Е-11	1,2	1,2	12	290,4	
Емульгатор С-320Е	1,2	1,165	11,65	204	
Соляна кислота у водній фазі	0,07	0,07	0,7	32,5	
Ортофосфорна кислота у водній фазі	1,06	1,029	10,29	137,5	
Вода на НСІ	38,73	38,730	387,30	0,026	
Вода на Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub>	38,75	38,750	378,06	0,026	

Проаналізувавши зміну вартості емульсій для ПО та ХР на соляній та ортофосфорних кислотах встановлено, що різниця складає для ПО 0,85% для ХР 1,55%. Вартісний пріоритет в даному випадку лишається за БЕ виготовленими на соляній кислоті.

#### 5.4 Рекомендація щодо виготовлення, транспортування та використання бітумних емульсій

Внаслідок лабораторного та практичного досвіду сформовано загальні рекомендації щодо БЕ:

1. Бітумні емульсії зберігають в циліндричних ємностях, горизонтально або вертикально розташованих. Вертикальні резервуари краще горизонтальних

сховищ, оскільки менша кількість емульсії піддається впливу повітря. Всі ємності повинні бути заземлені.

2. Ємності для зберігання бітумної емульсії повинні бути чистими, без залишків бітуму і будь-яких інших матеріалів.

3. Не рекомендовано змішування в одній ємності бітумних емульсій різних класів або приготованих з використанням різних емульгаторів.

4. З метою запобігання забрудненню бітумної емульсії і випаровування води люки на даху ємності для зберігання повинні щільно закриватися і мати повітряні клапани.

5. Ємності для зберігання бітумної емульсії необхідно забезпечити системою перемішування у вигляді лопатевої мішалки швидкість обертання якої 30÷120 об/хв. Використання насосів для перемішування бітумних емульсій вкрай негативно позначаються на властивостях емульсії. Тому використання насосів для перемішування бітумних емульсій категорично не рекомендоване (Використання насосів припустимо лише якщо це передбачено бітумно-емульсійним обладнанням та весь об'єм такої емульсії буде використаний того ж дня). Перемішування бітумних емульсій проводять протягом приблизно 20 хвилин, до однорідного стану.

6. Завантаження ємності бітумною емульсією проводять трубою, що піднімається на висоту всієї ємності і опускається на відстань 0,5 м від дна.

7. Бажано, щоб ємність мала конусоподібне дно, що в свою чергу дасть змогу зменшити в ємності мертвий залишок.

8. Оптимальна температура зберігання емульсії ЕКШ та ЕКШМ 50-70°C, ЕКС та ЕКСМ 40-60°C, ЕКП та ЕКПМ 20-40°C, крім того емульсій з вмістом залишкового в'язучого понад 64% рекомендовано зберігати при температурі 50÷85°C, не залежно від типу. Неприпустимо охолодження емульсії до температури нижче +4 ° С. Для забезпечення оптимальної температури зберігання ємності можуть бути утеплені й обладнані масляним, водяним або електричним підігрівом. Необхідно враховувати, що температура зберігання

повинна бути близька до рекомендованої температури використання бітумної емульсії.

9. В кінці будівельного сезону сховища повинні бути ретельно очищені від залишків бітуму.

10. Перед викачуванням з резервуара емульсію ретельно перемішують до однорідного стану.

11. Для транспортування бітумних емульсій використовують автогудронатори, бітумовози, залізничні цистерни, бочки ємністю від 100 до 500 л.

12. У разі неможливості закачування ємностей для транспортування бітумної емульсії знизу її здійснюють зверху. При цьому шланг повинен бути опущений до дна, або максимально глибоко зануреним в емульсію (для мінімізації піно утворення).

13. Ємність для транспортування повинна заповнюватися доверху з метою виключення збовтування і передчасного розпаду емульсії. Виконання цього положення особливо важливо при здійсненні перевезень на далекі відстані.

14. Використання транспортних ємностей не обладнаних мішалками та підігрівом для зберігання емульсії більше 1 доби не рекомендоване.

Стосовно рекомендацій до виготовлення БЕ на ортофосфорній кислоті то використовувати мінімально рекомендоване виробником дозування емульгатору не бажано, оскільки БЕ на ортофосфорній кислоті мають нижчу у порівнянні із емульсіями на соляній кислоті однорідність та стійкість під час зберігання. Тому виробництво та лабораторні випробування з підборів складів для БЕ на ортофосфорній кислоті необхідно здійснювати за середнього або вище середнього рекомендованого вмісту емульгатору в емульсії. Через таку особливість емульсію на ортофосфорній кислоті рекомендовано зберігати не більше двох тижнів. Змішування БЕ із ортофосфорною кислотою з емульсіями виготовленими на інших емульгаторах та кислотах допустиме, але не рекомендоване. Допустимо, якщо зміщується дві емульсії у пропорції 1 до 20

(змішування зразків проводилось і в менших пропорціях; такі суміші були стабільні та не розпадались, але на фізико-технічні властивості не досліджувались). Змішування у більших пропорціях не рекомендоване через порушення цільового призначення типу емульсії, але в кожному окремому випадку повинно розглядатись окремо. Рекомендації щодо використання БЕ на ортофосфорній кислоті не відрізняються від використання БЕ на соляній кислоті, тому дорожнє обладнання не потребує додаткових модифікацій чи вдосконалення. Єдиною різницею у використанні ортофосфорних емульсій у БЕТ ЛЕМС, це є підвищена чутливість до вмісту портландцементу, тому не допускається використання про термінованого, перезволоженого та злежаного портландцементу

### **Висновки до розділу 5**

1. Результати промислового впровадження, що підтверджують ефективність використання емульсій на ортофосфорній кислоті наведено у актах наступними компаніями: ТОВ «БІЛДГРУП», ТОВ «ДІАС ПРОМ», ТОВ «УНІДОР СЕРВІС», ТОВ «ІОНІОНТРАНСБІЛДІНГ». Загалом за даними актами впровадження було виготовлено 1863,67 тон бітумної емульсії, яку використала для вкладання ЛЕМС.

2. Результати дисертаційної роботи використовуються і впроваджені в навчальний процес кафедри автомобільних доріг та мостів Національного університету «Львівська політехніка» для студентів спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія», освітньо-професійної програми «Автомобільні дороги та аеродроми». Результати дисертаційної роботи впроваджені в лекційних та лабораторних заняттях з дисципліни «Сучасні матеріали та технології в дорожньому будівництві».

3. Приведена економічна ефективність розроблених складів бітумних емульсій із ортофосфорною кислотою в порівнянні із складаними на оптимальному дистиляційному бітумі та традиційній соляній кислоті для ЛЕМС.

Наведено розрахунок вартості складів бітумних емульсій для технології поверхневої обробки та холодного ресайклінгу.

4. Наведені загальні рекомендація щодо виготовлення, транспортування та використання бітумних емульсій та зокрема і емульсій із ортофосфорною кислотою.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи вирішено науково-прикладну проблему з розроблення та вивчення катіонних бітумних емульсій з використанням ортофосфорної кислоти, які характеризуються покращеними властивостями в контексті потреб дорожніх бітумно-емульсійних технологій, а саме технологій литих емульсійно-мінеральних сумішей, поверхневих обробок, холодного ресайклінгу. Внаслідок проведених теоретичних та експериментальних досліджень сформульовано наступне:

1. Встановлено, що виготовлення стабільних катіонних бітумних емульсій не можливо із технічними ортофосфорними кислотами концентрації 75%, незалежно від їх виробництва. Натомість, можливість використання харчової ортофосфорної кислоти 85% різних виробників було підтверджено на різних емульгаторах і за використання бітумів різного походження.

2. Підібрано оптимальні товарні емульгатори на основі жирних амінів для сумісної роботи із ортофосфорною кислотою в катіонній бітумній емульсії. Для технологій литих емульсійного-мінеральних сумішей та холодного ресайклінгу рекомендовано застосовувати спеціальні емульгатори повільного розпаду із вмістом в емульсії 1,2-1,3% мас, а для технології поверхневої обробки варто застосовувати спеціальні емульгатори швидкого розпаду в орієнтовній кількості 0,25 % мас.

3. Удосконалено існуючу методику визначення зовнішнього вигляду бітумних емульсій за допомогою експрес методики оцінки бітумної емульсії скляною паличкою в ємності. Ця експрес методики дає змогу оперативно дізнатись про: наявність розчинної/нерозчинної плівки, осаду; орієнтовний вміст бітуму в емульсії та умовну в'язкість емульсії; «агресивність» емульсії, що може бути свідченням меншого ніж потрібно значення рН емульсії; наявність крупних та неоднорідних частинок в емульсії, що свідчатиме про необхідність ретельнішого дослідження емульсії на однорідність або стійкість під час зберігання.

4. Вивчено зміну властивостей бітумних емульсій із ортофосфорною кислотою в порівнянні із емульсіями на традиційній соляній кислоті, а саме: за використання не оптимального за критерієм зчеплюваності Мокрянського кам'яного матеріалу вищий показник зчеплюваності на 0,5 бала демонструє бітумна емульсія із ортофосфорною кислотою; емульсії із ортофосфорною кислотою за відсутності в дорожніх сумішах портландцементу будуть демонструвати дуже повільний розпад (надстабільні емульсії), що дасть змогу розширити часові рамки до розпаду (схоплювання) самої суміші і забезпечить запас часу для транспортування таких сумішей та навпаки за використання в сумішах портландцементу, дасть змогу скоротити розпад суміші і як наслідок пришвидшити темпи набору когезійної міцності матеріалу.

5. Доведено ефективність застосування ортофосфорної кислоти в бітумній емульсії для литих емульсійно-мінеральних сумішей. Покращеною властивістю бітумних емульсій на ортофосфорній кислоті є значна уніфікація ЛЕМС як матеріалу, а саме можливість проектування оптимальної суміші за критерієм розпаду суміші, когезійної міцності, вологого абразивного зносу, на бітумах різного походження та кам'яних матеріалах з різними значеннями показника метилену синього. ЛЕМС із ортофосфорною кислотою на неоптимальним в'язучому з легкої нафти за своїми характеристиками є схожою до сумішей із соляною кислотою і оптимальним в'язучим з важкої нафти, адже необхідний набір когезійної міцності суміші відбувається за 30 хв, а втрати матеріалу за вологого зносу становлять біля 80 г/м<sup>2</sup>. В середньому за використання не оптимального бітуму в складах ЛЕМС і ортофосфорної, а не соляної кислоти можна пришвидшити час набору когезійної міцності на 6,5 години, та зменшити знос покриття на 90%.

6. Запроектовано ефективні склади бітумних емульсій для дорожніх технологій поверхневої обробки та холодного ресайклінгу. Встановлено, для технології поверхневої обробки, що зчеплюваність за високих температур у БЕ із ортофосфорною кислотою і вапняковим щебнем є вищою на 0,5 бала ніж у БЕ

із соляною кислотою; щодо механічної адгезії за експлуатаційних температур (метод Vialit) із гранітним щебнем то вона кількісно та масово є дещо вища у БЕ з ортофосфорною кислотою ніж у БЕ з соляною кислотою. Експериментально доведено, що для холодного ресайклінгу БЕ на ортофосфорній кислоті, за характеристиками міцності та водостійкості за тривалого водонасичення доцільно застосовувати за використання гранітних та карбонатних заповнювачів. Проте використання карбонатного заповнювача є ефективнішим, адже границя міцності за 20°C та 50°C на 3, 7 та 28 доби вища в середньому на 0,1 МПа відповідно, а водостійкість за тривалого водонасичення вища на 0,07 ніж у матеріалу із емульсією на соляній кислоті

7. Наведено економічну доцільність застосування бітумних емульсій із ортофосфорною кислотою. Не зважаючи, на більшу вартість ортофосфорної кислоти (в 4,2 рази) у порівнянні з соляною, загальна вартість 1 тони емульсії для ЛЕМС на не оптимальному бітумі з ортофосфорною кислотою на 32,7 % менша за вартість готової емульсії на оптимальному дистиляційному бітумі із важкої нафти на соляній кислоті. Також, важливо, що сукупна вартість емульгатору та необхідної кислоти для його активації у системі на ортофосфорній кислоті менша ніж на соляній на 14%, що свідчить про економічну доцільність системи навіть у випадку використання рівнозначного за ціною бітуму. Своєю чергою, для технології поверхневої обробки та холодного ресайклінгу вартість тони емульсій на ортофосфорній кислоті буде вищою ніж на соляній, на 0,85% та 1,55% відповідно до технології.

8. Результати промислового впровадження, що підтверджують ефективність використання розроблених складів дорожніх катіонних бітумних емульсій на ортофосфорній кислоті з покращеними властивостями наведено у актах впровадження. Згідно яких виготовлено 1863,67 тон бітумної емульсії, яку використано під час виготовлення та вкладання ЛЕМС на дорогах України.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Delmar R. Salomon. Asphalt Emulsion Technology. // Transportation Research Circular E-C102. Washington, DC 20001: Transportation Research Board, 2006. P. 49.
2. Environmental and health aspects related to working with bituminous mixtures. // Technical committee on flexible roads PIARC Ref. 08.04.BEN ISBN: 2-84060-032-3. 1995. P.32.
3. Жданюк В. К., Терлецька В. Я., Титарь В. С. Экологическая привлекательность применения эмульсионных технологий при строительстве и ремонте автомобильных дорог // XI научно-техническая конференция "Транспорт, экология – устойчивое развитие". Варна, Болгария. 2005. С. 319-322.
4. Золотарёв В.А. перевод с франц. и ред., Битумные эмульсии: Учебно-методическое пособие. // Харьков: ХНАДУ, 2009. С. 36.
5. Nouryon. Brochure Asphalt bitumen emulsion – Global. Bitumen emulsion. Technical bulletin. P. 23.  
URL: <https://www.nouryon.com/document-search/?q=&b=&MarketSegments=Asphalt&ResourcesType=Brochure> (дата звернення: 12.11.2020)
6. Akzo Nobel Asphalt Applications. Битумные эмульсии. Технический бюллетень №2. С. 29.  
URL: <https://www.akzonobel.com/document-search/?q=&b=&IurfaceChemistry=Asphalt =Brochure> (дата звернення: 04.07.2012)
7. ДСТУ Б В.2.7-129:2013. Емульсії Бітумні Дорожні. Технічні умови.
8. Ghafar S.A., Warid M.N.M., Hassan N.A. and Firas Anowr. Effect of Processing Parameters on Properties of Bitumen Emulsions // IOP Conference Series Earth and Environmental Science. January. 2022.  
DOI:10.1088/1755-1315/971/1/012015

9. Бойченко С.В та ін. Високоякісні бітуми для будівництва українських доріг. Монографія. С. 169-177.  
URL: [https://www.researchgate.net/publication/331158756\\_Visokoakisni\\_bitumi\\_dla\\_budivnictva\\_ukrainskih\\_dorig](https://www.researchgate.net/publication/331158756_Visokoakisni_bitumi_dla_budivnictva_ukrainskih_dorig) (дата звернення: 03.09.2022)
10. Кіщинський С.В., Копинець І.В. Підвищення стійкості окислених бітумів до старіння шляхом їх компаундування з дистиляційними бітумами.  
URL: [http://irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis\\_nbuv/cgiirbis\\_64.exe?C21COM=2&I21DBN=UJRN&P21DBN=UJRN&IMAGE\\_FILE\\_DOWNLOAD=1&Image\\_file\\_name=PDF/au\\_2015\\_5\\_15.pdf](http://irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?C21COM=2&I21DBN=UJRN&P21DBN=UJRN&IMAGE_FILE_DOWNLOAD=1&Image_file_name=PDF/au_2015_5_15.pdf) (дата звернення 20.01.2023)
11. Пиріг Я.І., Галкін А.В. Аналіз нафтових дорожніх бітумів, що використовуються в дорожній галузі України. // "Сучасні технології та методи розрахунків у будівництві", випуск 14, 2020.
12. Р.Б.Гун. Нефтяные битумы / Справочник химика 2. С. 275-277  
URL: <https://www.chem21.info/page/158055043114084152060114042168249018149166164040/> (дата звернення 30.11.2021)
13. Галкін А.В., Пиріг Я.І. Огляд бітумних в'язучих, що використовуються в Україні // Будівництво та цивільна інженерія. Дороги і мости. ХНАДУ. Харків. 2021. С. 60-75.
14. Nynas. Oils. Do they mix?  
URL: <https://www.nynas.com/en/media/nynas-stories/oils-do-they-mix/> (дата звернення 20.06.2017)
15. AkzoNobel Surface Chemistry. Информационный бюллетень по применению асфальтобетона. Новые продукты. // Redicote 505. Европа и Азия. 2011. Выпуск 82. С.16.
16. AkzoNobel Surface Chemistry. Technical Information. The Redipave Slurry Surfacing & Micro-asphalt System for low acid binders. // February 2011 (2). P.4.
17. AkzoNobel Surface Chemistry. Вопросы асфальтобетона Система Редипейв для покрытия Сларри сил быстрого распада на любом битуме. // Информационный бюллетень отдела «Добавки для дорожного

- строительства». Европа, Ближний Восток, Индия и Африка. 2013. Выпуск 84. С.6.
18. Кіщинський С.В., Кириченко Л.Ф., Бондар Н.А., Моніторинг якості бітумів, які використовуються в Україні для дорожнього будівництва / Кіщинський С.В., Любченко Н.М. // Автошляховик України. 2007. № 6. С. 24-26.
  19. Кіщинський С.В. Досвід та проблеми влаштування на дорогах України тонкошарових покриттів типу «Сларрі Сіл» / С.В. Кіщинський, Ю.Ф. Гончаренко, Е.М. Гнатюк Е.М. // Дороги і мости: Збірник наукових праць. ДерждорНДІ. Київ. 2008. Випуск 10.
  20. Вирожемський В.К. Моніторинг якості бітумів, що використовуються в дорожній галузі України / В.К. Вирожемський, Л.Ф. Кириченко, С.В. Кіщинський, Н.А. Бондар // Дороги і мости. Збірник наукових статей. 2003. Випуск 1.
  21. Журавський Д.Л. Про взаємозв'язок теорії і практики застосування бітумів // Дорожня галузь України. 2010. № 2. С.58.
  22. Сідун Ю. В. Підвищення швидкості набору когезійної міцності литих холодних емульсійно-мінеральних сумішей: дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук: 05.23.05 – будівельні матеріали та виробы / Юрій Володимирович Сідун. Міністерство освіти і науки України. Національний університет "Львівська політехніка". Львів, 2017. С. 172.
  23. Nynas. Taking oil further // Brochure. P.18.  
URL: [https://prologue.com.ua/userfiles/file/Ninas\\_info\\_2008.pdf](https://prologue.com.ua/userfiles/file/Ninas_info_2008.pdf) (дата звернення: 10.01.2020)
  24. Пиріг Я. І. [та ін.] Вплив добавок Iterlene на властивості в'язких бітумів // Вісник ХНАДУ. 2022. Вип. 96. С.131-140.
  25. Копинець І.В. Підвищення довговічності асфальтобетонного покриття шляхом зменшення технологічного старіння бітумів: дисертація на здобуття

- наукового ступеня кандидата технічних наук: автореферат: 05.22.11 – автомобільні шляхи та аеродроми / Іван Вікторович Копинець ; Міністерство освіти і науки України, Національний транспортний університет. Київ. 2021. С.24.
- URL: [http://diser.ntu.edu.ua/Копынets\\_aref.pdf](http://diser.ntu.edu.ua/Копынets_aref.pdf) (дата звернення 12.02.2022)
26. ДСТУ Б EN 12607-1:2015 (EN 12607-1:2014, IDT). Бітум та бітумні в'язучі. Визначення опору до твердіння під впливом теплоти та повітря. Ч. 1. Метод RTFOT. Київ. 2016.
27. Каталог сучасних матеріалів для будівництва, ремонтів та експлуатаційного утримання автомобільних доріг. ДП «ДерждорНДІ». Київ. 2020.
28. Солодкий С. Й., Сідун. Ю.В. Інноваційні матеріали та технології в дорожньому будівництві: Ч. 1. Матеріали та технології на основі органічних в'язучих: навч. Посібник. Видавництво Львівської політехніки, Львів. 2021. С. 232.
29. ДСТУ 9116:2021 Бітум та бітумні в'язучі. Бітуми дорожні, модифіковані полімерами. Технічні умови
30. Технологічний регламент на виготовлення і модифікацію бітумних емульсій латексом Torptex. 2019.
- URL: <https://prologue.com.ua/catalog/naukovo-tehnichna-pidtrymka/> (дата звернення 30.11.2021)
31. ТР 218-03450778-374:2006. Типовий технологічний регламент на застосування латексів Butonal NS 104 і Butonal NS 198 для модифікації бітумів, бітумних емульсій та асфальтобетонів. Київ. 2006.
32. Силиконовые масла, пеногасители, эмульсии, СКТН, силикон для форм, гидрофобизаторы, силаны в Украине / Товары та послуги. Піногасники
- URL: <https://siloxane.com.ua/ua/g2012657-penogasiteli> (дата звернення 14.02.2022)
33. Asphalt applications. Our global technology for your local needs. Nouryon. February 2021

- URL: <https://www.nouryon.com/globalassets/inriver/resources/brochure-asphalt-applications-global-en.pdf> (дата звернення 30.11.2021)
34. Silikoni / Мاستила і змазки / ПМС-200 – Мاستило силіконове  
URL: [https://silikoni.com.ua/ua/oils\\_and\\_greases/pms-200-silikonovoe-maslo](https://silikoni.com.ua/ua/oils_and_greases/pms-200-silikonovoe-maslo)  
(дата звернення 14.02.2022)
35. Сідун Ю. В., Гунька В. М., Демчук Ю. Я., Волліс О. Є., Пирик Р. В., Шіц І. І. Варіанти підвищення швидкості твердіння литої емульсійно-мінеральної суміші // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: матеріали Х Міжнародної науково-технічної конференції, Львів, 18–23 травня 2020 р. – 2020. – С. 91–94.
36. Деркач Ф.А. Хімія. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 1968. С. 312.
37. Stephanie Hogendoorn. Phosphoric Acid Based Micro Surfacing Systems // International Symposium on Asphalt Emulsion Technology. Arlington Virginia. Nov.01 - 04, 2016.
38. All Asphalt products. Nouryon.  
URL: <https://www.nouryon.com/product-search/?q=&MarketSegment=Asphalt>  
(дата звернення 14.02.2022)
39. ДСанПіН 2.2.4-171-10. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною (Із змінами від 18.02.2022р.). Київ. 2010.
40. Мохаммад Шакир Ал-Амері, Гринишин О.Б. Одержання бітумів окисненням залишку перегонки нафти орховицького родовища // Вісник Національного університету «Львівська політехніка» №700. Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2011. С. 452-454.
41. Гринишин О.Б., Мохаммад Шакир Ал-Амері, Братичак М.М. Окиснені бітуми та бітум-полімерні суміші на основі залишку Орховицької нафти // Будівельні матеріали, виробництва та санітарна техніка. 2011. Вип.42. С. 154-158.

42. Eckman B., Bec S.le, Verlhac P., Caldderon F., Dicharry C. Particle size distribution of bituminous emulsions measurement and prediction. *Revue Générale des routes et Aérodrômes*. 2001. № 794. P. 1-9.
43. Пыриг Я. И., Золотарев В. А. Методы оценки качества дорожні битумов: возникновение, развитие и современные возможности использования: Учебное пособие. Харьков: Изд-во «Форт», 2013. С. 64.
44. Золотарьов В.О. Порівняльне дослідження властивостей окислених і залишкових бітумів. / Золотарьов В.О, Пиріг Я.І., Галкін А.В., Кудрявцева С.В, Вальдес // *Автошляховик України*. 2010. № 4. С. 32-37.
45. Кіщинський С.В., Кириченко Л.Ф., Боднар Н.А., Любченко Н.М. Моніторинг якості бітумів, які використовують в Україні для дорожнього будівництва. *Автошляховик України*. 2007. Випуск №6. С. 24-26.
46. Солодкий С. Й. Інноваційні матеріали і технології для будівництва та ремонту дорожніх одягів автомобільних доріг: Навч. посібник. Львів. Політехніка. 2013. С. 140.
47. Солодкий С. Й., Сідун Ю. В, Волліс О. Є. Кінетика набору когезійної міцності холодних литих емульсійно-мінеральних сумішей на бітумах різного походження. *Автошляховик України*. 2013. № 3. С. 36-40.
48. Солодкий С. Й., Сідун Ю. В, Волліс О. Є. Підбір оптимального складу литої емульсійно-мінеральної суміші за критерієм її розпаду. *Вісник НУ «Львівська політехніка»*. Теорія і практика будівництва. Львів. 2013. № 755. С. 406-410.
49. CRC Handbook of Chemistry and Physics / D. R. Lide. 86th. Boca Raton (FL). CRC Press, 2005. P. 2656 p. ISBN 0-8493-0486-5
50. LAVROVA, Inna, BUKHKALO, Svetlana, VALUIKIN, Stanislav. Аналіз можливостей використання фосфоліпідів для підвищення адгезійної здатності дорожніх бітумів. *Вісник Національного технічного університету «ХІП»*. Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів, 2020, С. 71-78.

- URL: <http://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/47694> (дата звернення 12.02.2022)
51. ТТР 03450778-416:2014. Тимчасовий технологічний регламент на приготування бітумних в'язучих, комплексно модифікованих поліфосфорною кислотою і латексом.
  52. D'Angelo J. A. Polyphosphoric Acid Modification of Asphalt Binders: A Workshop. Workshop Summary. Transportation Research Circular. 2012. № E-C160. P. 173.
  53. Thomas K. P., Turner T. F. Polyphosphoric-acid modification of asphalt binders: Impact on rheological and thermal properties // Road materials and pavement design. 2008. Т. 9. № 2. P. 181–205.
  54. Liu H., Zhang M., Wang Y., Chen Z., Hao P. Rheological properties and modification mechanism of polyphosphoric acid-modified asphalt // Road Materials and Pavement Design. 2020. Т. 21. № 4. P. 1078–1095.
  55. Поліфосфорна кислота виробництва американської компанії ICL Advanced Additives з концентрацією 105 та 115%. ІСР.  
URL: <https://www.icp.ua/page12.html> (дата звернення 02.10.2022)
  56. Р В.2.7-03450778-840:2014 Рекомендації з модифікації бітумів хімічними реагентами. Київ. 2014
  57. Адгезійна добавка AdheBit S-102. АРОН.  
URL: <https://aron.ua/adhebit-s-102/> (дата звернення 02.10.2022)
  58. Пиріг Я. І., Галкін А. В. Використання адгезійних домішок ДАД для підвищення зчеплюваності дорожніх в'язких бітумів. Вісник ХНАДУ. 2021. Випуск 93. С. 83-92.  
DOI: 10.30977/BUL.2219-5548.2021.93.0.83
  59. Волков М. І., Кирилова Л. О. До питання про кінетику бітумних емульсій. Автомобільні дороги і дорожнє будівництво. 1974. Випуск № 4. С. 73-75.
  60. Базові рецептури бітумних емульсій з використанням хімічних продуктів від компанії «Нуріон Серфейс Кемістрі АБ» / сайт офіційного

дистриб'ютора ТзОВ «Пролог ТД»

URL: [https://prologue.com.ua/userfiles/file/data/basic\\_recipes.pdf](https://prologue.com.ua/userfiles/file/data/basic_recipes.pdf) (дата звернення 12.02.2022)

61. Кириченко Л.Ф. О прилипанию эмульгированного битума к поверхности минерального материала. Строительство и эксплуатации дорог и мостов. Сб. научн. трудов. отв. ред. С. В. Егоров. Киев. Будивельник. 1975. С. 64-66.
62. Літі емульсійно-мінеральні суміші для тонкошарових покриттів автомобільних доріг з використанням різних варіантів в'язучих. Шифр «Альтернативна кислота»  
URL:  
[https://www.khadi.kharkov.ua/fileadmin/P\\_vcheniy\\_secretar/%D0%90%D0%92%D0%A2%D0%9E%D0%9C\\_%D0%A2%D0%A0%D0%90%D0%9D%D0%A1%D0%9F/%D0%91%D0%95%D0%90%D0%94\\_2020/%D0%90%D0%A2\\_BEAD\\_Al\\_ternativna-kislota.pdf](https://www.khadi.kharkov.ua/fileadmin/P_vcheniy_secretar/%D0%90%D0%92%D0%A2%D0%9E%D0%9C_%D0%A2%D0%A0%D0%90%D0%9D%D0%A1%D0%9F/%D0%91%D0%95%D0%90%D0%94_2020/%D0%90%D0%A2_BEAD_Al_ternativna-kislota.pdf) (дата звернення 12.02.2022)
63. AkzoNobel Surface Chemistry. Information Bulletin of Department «Additives for road construction» // Europe, Middle East, India and Africa. Asphalt concrete issues. Acids in cationic emulsions. 2012. Edition 83. P. 13.
64. AkzoNobel Surface Chemistry. Кислоты в катионных эмульсиях. Информационный бюллетень отдела «Добавки для дорожного строительства» Европа Ближний Восток, Индия и Африка. Вопросы асфальтобетона. 2012. Выпуск 83. С.13.
65. AkzoNobel Surface Chemistry. Система Редипейв для покрытия Сларри сил быстрого распада на любом битуме. Вопросы асфальтобетона. // Информационный бюллетень отдела «Добавки для дорожного строительства» Европа Ближний Восток, Индия и Африка. 2013. Выпуск 84. с.6-7
66. James, A., & T, Ng. Phosphoric Acid In Microsurfacing Emulsions. To be presented at 13th Congreso Ibero-Latinoamericano del Asfalto (CILA). Costa Rica. 2005.



67. James, A., & T, Ng. Phosphoric Acid for Microsurfacing Emulsions // European Roads Review No. 9, 2006. P. 4-9.
68. AkzoNobel Surface Chemistry. Использование цемента в покрытии Сларри. Европа // Информационный бюллетень отдела дорожных добавток. События в сфере асфальтобетона. 2009. Выпуск 80 С.9
69. Солодкий С. Й., Сідун Ю. В., **Волліс О. Є.** Вплив температурного режиму на процес твердіння литої емульсійно-мінеральної суміші // Автомобільні дороги і дорожнє будівництво. 2017. Вип. 100. С. 85–90.
70. **Волліс О. Є.** Швидкість набору когезійної міцності литих емульсійно-мінеральних сумішей на базі соляної та ортофосфорної кислот // Сучасні технології будівництва й експлуатації автомобільних доріг: матеріали міжнародної науково-технічної конференції, Харків, 14-16 листопада 2013 р. – 2013. – С. 233–238.
71. ГОСТ 10678-76 Кислота ортофосфорная термическая. Технические условия (с Изменениями N 1-6).
72. Сідун Ю. В., Гунька В. М., Демчук Ю. Я., **Волліс О. Є.**, Пирик Р. В., Шіц І. І. Використання ортофосфорної кислоти в дорожніх катіонних бітумних емульсіях // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: матеріали X Міжнародної науково-технічної конференції, Львів, 18–23 травня 2020 р. – 2020. – С. 88–90.
73. Сідун Ю. В., Бідось В. М., **Волліс О. Є.**, Станчак С., Гунька В. М. Надстійкі катіонні бітумні емульсій – новий вид емульсій для України // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: матеріали XI Міжнародна науково-технічної конференції (Львів, 16–20 травня 2022 р.). – 2022. – С. 91–93.
74. Alan James, David Stewart and Julia Wates. The direct measurement of the adsorption of cationic surfactants onto the surface of slurry seal aggregates // ISSA 28th Convention. Tampa, Florida. 1990.

75. Alan James. Asphalt emulsions (Chemistry and concepts) // 2nd Asphalt Technology Conference of the Americas. Austin, Texas. October 12–16th. 1998.
76. Alan James, Tony Ng. Phosphoric Acid for Microsurfacing Emulsions // European Roads Review No. 9. Revue generale des Routes et des Aerodromes. Fall 2006. P. 4-9.
77. Arkema. Products, Europe, Asphalt / Офіційна сторінка виробника. URL: [https://www.arkema.com/global/en/products/product-finder/?qc=product\\_finder&region=europe&application1=A1\\_3092](https://www.arkema.com/global/en/products/product-finder/?qc=product_finder&region=europe&application1=A1_3092) (дата звернення 12.02.2022)
78. Jordan E., Ligier S., Luca V. Patent No. FR3056221A1. France. European Unitary Patent. 2016.
79. Antonov Y. USSR Patent No. SU210992A1. USSR. Russian Patent and Trademark Office. 1968.
80. Сідун Ю. В., **Волліс О. Є.**, Савицький А. В. Вимоги до кам'яного матеріалу для литих холодних емульсійно-мінеральних сумішей // Покращення конструктивних, технологічних та експлуатаційних показників автомобільних доріг і штучних споруд на них в дослідженнях студентів і молодих науковців: матеріали міжнародної науково-практичної конференції, Харків, 17-18 травня 2014 р. – 2014. – С. 288–291.
81. ДСТУ Б В.2.7-71-98 Щебінь і гравій із щільних гірських порід і відходів промислового виробництва для будівельних робіт. Методи фізико-механічних випробувань (ГОСТ 8269.0-97).
82. СОУ 42.1-37641918-119:2014 Суміші литі емульсійно-мінеральні. Технічні умови.
83. ДСТУ 9177-1:2022 Матеріали щебеневі та гравійні для дорожнього будівництва. Технічні умови. Частина 1. Щебінь для поверхневої обробки
84. ДСТУ Б В.2.7-306:2015 Суміші бітумомінеральні дорожні. Методи випробувань.
85. ДСТУ 8977:2020 Матеріали дорожні, виготовлені за технологією холодного ресайклінгу. Методи випробування. 2020

86. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з дисципліни «ІНЖЕНЕРНА ГЕОЛОГІЯ». Український державний університет залізничного транспорту. Харків. 2018.  
URL:<http://lib.kart.edu.ua/bitstream/123456789/1316/3/%D0%9C%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B4%D0%B8%D1%87%D0%BD%D1%96%20%D0%B2%D0%BA%D0%B0%D0%B7%D1%96%D0%B2%D0%BA%D0%B8> (дата звернення 19.02.2022)
87. ДСТУ 4044:2019 Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Технічні умови.
88. СОУ 45.2-00018112-069:2011. Бітуми нафтові дорожні в'язкі дистиляційні. Технічні умови.
89. ДСТУ EN 12591:2017 Бітум та бітумні в'язучі. Технічні вимоги до дорожніх бітумів.
90. ДСТУ EN 1426:2018 (EN 1426:2015, IDT) Бітум та бітумні в'язучі. Визначення глибини проникності голки (пенетрації).
91. ДСТУ EN 1427:2018 (EN 1427:2015, IDT) Бітум та бітумні в'язучі. Визначення температури розм'якшеності за методом кільця і кулі.
92. ДСТУ EN 12593:2018 (EN 12593:2015, IDT) Бітум та бітумні в'язучі. Визначення температури крихкості за методом Фрааса.
93. ДСТУ 8825:2019 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення розтяжності.
94. ДСТУ ГОСТ 4333:2018 Нафтопродукти. Методи визначення температур спалаху та займання у відкритому тигл
95. ДСТУ EN 12592:2018 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення розчинності (EN 12592:2014, IDT)
96. 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)
97. ДСТУ 8859:2019 Бітум та бітумні в'язучі. Метод визначення еквіпенетраційної температури та індексу пенетрації

98. ДСТУ EN 13302:2019 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення динамічної в'язкості бітумного в'язучого з використанням ротаційного віскозиметра (EN 13302:2018, IDT)
99. ДСТУ 8787:2018 Бітум та бітумні в'язучі. Метод визначення зчеплюваності зі щебенем.
100. ДСТУ 9169:2021 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення зчеплюваності з мінеральним матеріалом.
101. ДСТУ EN 1429:2020 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення залишку після проціджування бітумних емульсій та стійкості під час зберігання методом проціджування (EN 1429:2013, IDT).
102. ДСТУ EN 13075-1:2020 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення характеристик розпаду. Частина 1. Визначення індексу розпаду катіонних бітумних емульсій методом мінерального наповнювача (EN 13075-1:2016, IDT).
103. ДСТУ EN 13075-2:2020 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення характеристик розпаду. Частина 2. Визначення часу перемішування катіонних бітумних емульсій із заповнювачем тонких фракцій (EN 13075-2:2016, IDT).
104. ДСТУ EN 12850:2020 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення рН бітумних емульсій (EN 12850:2009, IDT).
105. ДСТУ EN 12846-1:2019 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення часу витікання віскозиметром витікання. Частина 1. Бітумні емульсії (EN 12846-1:2011, IDT).
106. ДСТУ EN 12848:2020 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення стійкості бітумних емульсій під час змішування з цементом (EN 12848:2009, IDT).
107. ДСТУ EN 13808:2020 Бітум та бітумні в'язучі. Структура технічних вимог до катіонних бітумних емульсій (EN 13808:2013, IDT).
108. ДСТУ EN 1431:1999 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення залишкового в'язучого та нафтового залишку із бітумних емульсій методом дистиляції.

109. ISSA A105 Recommended Performance Guidelines for Emulsified Asphalt Slurry Seal // International Slurry Surfacing Association, Annapolis, MD, (Revised) February 2010.
110. ISSA A143 Recommended Performance Guidelines for Micro-Surfacing // Design Technical Bulletin, International Slurry Surfacing Association, Annapolis, MD, (Revised) February 2010.
111. ДСТУ EN 12272-3:2020 Поверхнева обробка. Методи випробувань. Частина 3. Визначання зчеплюваності в'язучого з заповнювачем ударним методом із застосуванням плити Vialit (EN 12272-3:2003, IDT), 2020
112. ДСТУ Б EN 13043:2013 Заповнювачі для бітумомінеральних сумішей і поверхневих обробок доріг, аеродромних покриттів та стоянок для автомобільного транспорту (EN 13043:2002, IDT).
113. СОУ 42.1-37641918-113:2014 Матеріали щебеневі для поверхневих обробок автомобільних доріг. Технічні умови.
114. ДСТУ-Н Б В.2.3-38:2016 Настанова з влаштування захисних шарів зносу покриття дорожнього одягу автомобільних доріг.
115. Солодкий С. Й., Сідун Ю. В., **Волліс О. Є.** Шляхи підвищення швидкості набору когезійної міцності литих емульсійно-мінеральних сумішей // Автомобільні дороги і мости. 2016. № 1 (17). С. 55–61.
116. Sidun I., Solodkyu S., Gunka V., **Vollis O.** Cohesion of slurry surfacing mix with slow setting bitumen emulsions // Lecture Notes in Civil Engineering. 2020. Vol. 47: Proceedings of CEE 2019. Advances in resource-saving technologies and materials in civil and environmental engineering. P. 420–427.
117. Pyshyev S., Grytsenko Yu., Solodkyu S., Sidun Iu., **Vollis O.** Using bitumen emulsions based on oxidated, distillation and modified oxidated bitumens for Slurry Seal production // Chemistry & Chemical Technology. 2015. Vol. 9, № 3. P. 359–366.
118. СОУ 45.2-00018112-067:2011 Будівельні матеріали. Бітуми дорожні в'язкі, модифіковані добавками адгезійними. Технічні умови.

119. Sidun I., Solodkyy S., **Vollis O.**, Gunka V., Pyryk R., Shits I. Ortho-phosphoric acid as an alternative to hydrochloric acid – for cationic bitumen road emulsions. Review // Theory and Building Practice. 2020. Vol. 2, № 1. P. 88–93.
120. ДСТУ 9177-2:2022 Матеріали щебеневі та гравійні для дорожнього будівництва. Технічні умови. Частина 2. Матеріали неукріплені
121. ДСТУ 8976:2020 Матеріали дорожні, виготовлені за технологією холодного ресайклінгу. Технічні умови.
122. Сідун Ю. В., **Волліс О. Є.** Гідрофільні речовини в бітумі та їх вплив на дорожні бітумні емульсії // Дорожня галузь України. – 2016. – № 2. – С. 36.
123. Сідун Ю. В., Волліс О. Є. Підвищений вміст гідрофільних речовин в бітумах та їх негативний вплив на бітумні емульсії // Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції за участю студентів та молодих вчених: Сучасні геоінформаційні та комп'ютерно-інноваційні технології дорожньої галузі, аеродромного будівництва та землевпорядкування. – Х.: ХНАДУ, 2016. - С.51-53.
124. Адгезійні добавки. Технічний булетень. Nouryon./ сайт офіційного дистриб'ютора ТзОВ «Пролог ТД»  
URL: [https://prologue.com.ua/userfiles/file/data/adhesion\\_promoters\\_brochure\\_ua.pdf](https://prologue.com.ua/userfiles/file/data/adhesion_promoters_brochure_ua.pdf) (дата звернення 12.02.2023)
125. Латекс для бітумних емульсій Tortex B. / сайт офіційного дистриб'ютора ТзОВ «Пролог ТД»  
URL: <https://prologue.com.ua/catalog/product/dlja-bitumnyh-emulsij-toptex-b/> (дата звернення 12.02.2022)
126. Sidun I., **Vollis O.**, Bidos V., Turba Y. Versions of orthophosphoric acids for slurry surfacing mix // Lecture Notes in Civil Engineering. 2023. Vol. 290: Proceedings of the 3rd International scientific conference EcoComfort and current issues of civil engineering. EcoComfort 2022, Lviv, 14–16 September 2022. P. 399–407.

127. Solodkyy S., Sidun Iu., **Vollis O.** Acids in bitumen emulsions // *Czasopismo Inżynierii Ładowej, Środowiska i Architektury*. 2018. T. 35, z. 65, № 3. S. 83–90. doi:10.7862/rb.2018.45
128. Солодкий С. Й., Сідун Ю. В., **Волліс О. Є.** Вплив складу холодної литої асфальтобетонної суміші на її розпад і початок набору когезійної міцності // *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури*. 2014. Вип. № 53. С. 347–354.
129. Sidun I., Solodkyy S., Gunka V., **Vollis O.** Cohesion of slurry surfacing mix on bitumens of different acid numbers at different curing temperatures // *Lecture Notes in Civil Engineering*. – 2020. – Vol. 100: Proceedings of 2nd International scientific conference on EcoComfort and Current issues of civil engineering EcoComfort, Lviv; Ukraine, 16–18 September 2020. – P. 429–435.
130. Sidun I., **Vollis O.**, Gunka V., Ivasenko V. Hydrochloric and orthophosphoric acids use in the quick-traffic slurry surfacing mix // *Chemistry & Chemical Technology*. 2020. Vol. 14, № 3. P. 380–385.
131. Сідун Ю. В., **Волліс О. Є.** Надстійкий емульгатор для катіонних бітумних емульсій // *Вісник Харківського національного автомобільно-дорожнього університету*. 2017. Вип. 79. С. 62–65.
132. **Vollis O.** Cold recycling with Redicote E-11 and E-4875 NPF emulsions - a big success in Ukraine // *Asphalt Matters*. 2020. № 1. P. 4–5.
133. Демчук Ю. Я., Гунька В. М., Пиш'єв С. В., Сідун Ю. В., **Волліс О. Є.**, Пирик Р. В., Шіц І. І. Бітумні емульсії для литих емульсійно-мінеральних сумішей на основі бітумів, модифікованих феноло-крезоло-формальдегідною смолою // *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: матеріали X Міжнародної науково-технічної конференції, Львів, 18–23 травня 2020 р.* – 2020. – С. 77–79.
134. Солодкий С. Й., **Волліс О. Є.**, Сідун Ю. В. Можливості використання фосфорних кислот в технологіях ЛЕМС // *Наукові нотатки: міжвузівський збірник (за галузями знань "Технічні науки")*. 2014. Вип. 45. С. 529–534.

135. Солодкий С. Й., Сідун Ю. В., **Волліс О. Є.** Когезійна міцність литих емульсійно-мінеральних сумішей на окислених бітумах // Сучасні технології будівництва й експлуатації автомобільних доріг: матеріали міжнародної науково-технічної конференції, Харків, 14-16 листопада 2013 р. – 2013. – С. 282–286.
136. Sidun I., **Vollis O.**, Hidei V., Bidos V. Quick-traffic slurry surfacing mix with orthophosphoric acid // Production Engineering Archives. 2021. Vol. 27, iss. 3. P. 191–195.
137. Солодкий С. Й., **Волліс О. Є.**, Сідун Ю. В. Визначення швидкості набору когезівної міцності литої емульсійно-мінеральної суміші на ортофосфорній кислоті // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Серія: Теорія і практика будівництва. 2015. № 823. С. 293–297.
138. Солодкий С. Й., Сідун Ю. В., **Волліс О. Є.** Вплив складових литої емульсійно-мінеральної суміші на кінетику її когезівної міцності // Автомобільні дороги і дорожнє будівництво. 2016. Вип. 98. С. 256–265.
139. Солодкий С. Й., Сідун Ю. В., **Волліс О. Є.** Кінетика набору когезівної міцності холодних литих емульсійно-мінеральних сумішей на бітумах різного походження // Автошляховик України. 2013. № 3. С. 36–40.
140. Сідун Ю. В., **Волліс О. Є.**, Солодкий С. Й. Підбір оптимального складу литої емульсійно-мінеральної суміші за критерієм її розпаду // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Серія: Теорія і практика будівництва. 2013. № 755. С. 406–410.
141. Сідун Ю. В., **Волліс О. Є.**, Бідось В. М., Бокійчук М. Б. Швидкість формування литих емульсійно-мінеральних сумішей за системою «Redirave» на бітумах різного походження // Впровадження інноваційних матеріалів і технологій при проектуванні, будівництві та експлуатації об'єктів транспортної інфраструктури в рамках програми «Велике будівництво»: міжнародна конференція, 24-25 листопада 2022 р.: тези доповідей. – 2022. – С. 429–432.



142. Sidun I., Solodkyy S., **Vollis O.**, Bidos V. Adhesion of bituminous binders with aggregates in the context of surface dressing technology for road pavements treatment // Theory and Building Practice. 2021. Vol. 3, № 1. P. 92–99.
143. Sidun I., **Vollis O.**, Bidos V., Helon D., Stanchak S. Adhesion of road bitumen emulsions on both hydrochloric and orthophosphoric acids for the technology of surface dressing // Theory and Building Practice. 2022. Vol. 4, № 1. P. 27–34.

## Додаток А

### Визначення елементного та мінералогічного складу кам'яних матеріалів

В табл. А1 та на рисунку А1 та наведено елементний склад кам'яного матеріалу із ТОВ «Новоград-Волинський каменедробильний завод» (заповнювач для ПО та ХР), на рис. А2 його мінералогічний склад.

Таблиця А1

Елементний склад кам'яного матеріалу ТОВ «Новоград-Волинський  
каменедробильний завод»

Атомний номер	Елемент	Серія	Інтенсивність	Концентрація, %
13	Al	К	295851	6,07
14	Si	К	3000151	25,45
19	K	К	71229	15,40
20	Ca	К	14977	2,73
22	Ti	К	11603	0,77
25	Mn	К	6370	0,10
26	Fe	К	672667	7,08
30	Zn	К	8806	0,03
31	Ga	К	5401	0,01
38	Sr	К	59667	0,03
40	Zr	К	100842	0,05
82	Pb	L	7643	0,01
Елементи, які не визначаються приладом (в основному O)				42,27

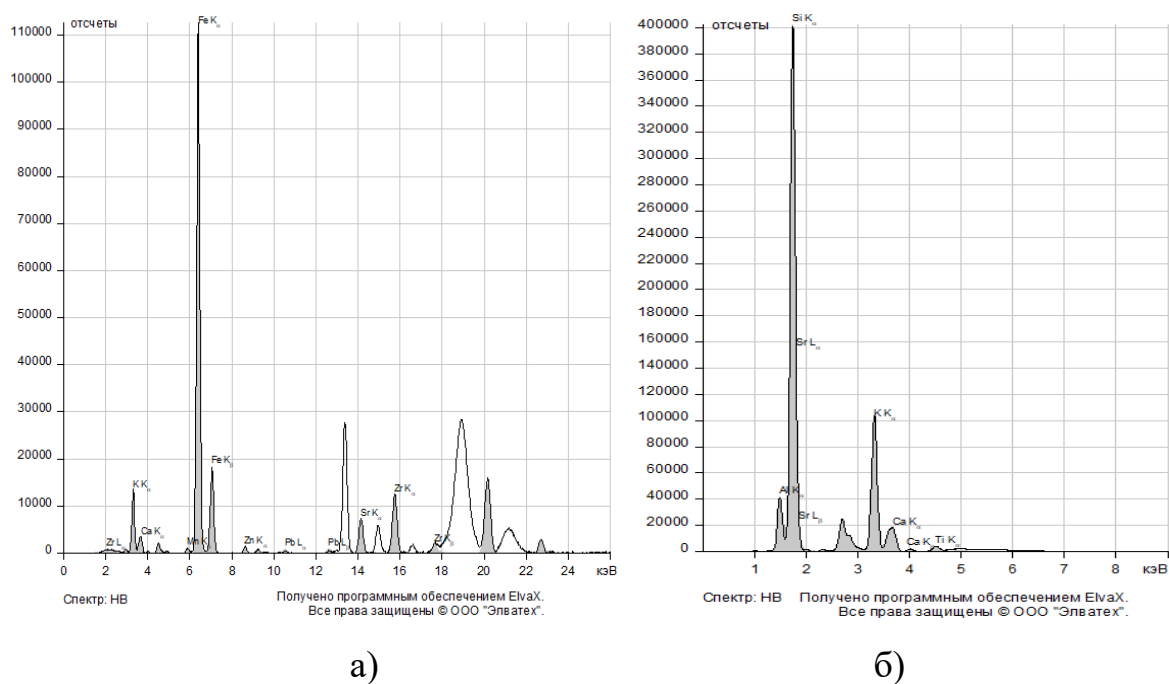


Рис.А1 Элементный состав кам'яного матеріалу ТОВ «Новоград-Волинський каменедробильний завод»: а) легких фракцій; б) тяжелых фракцій

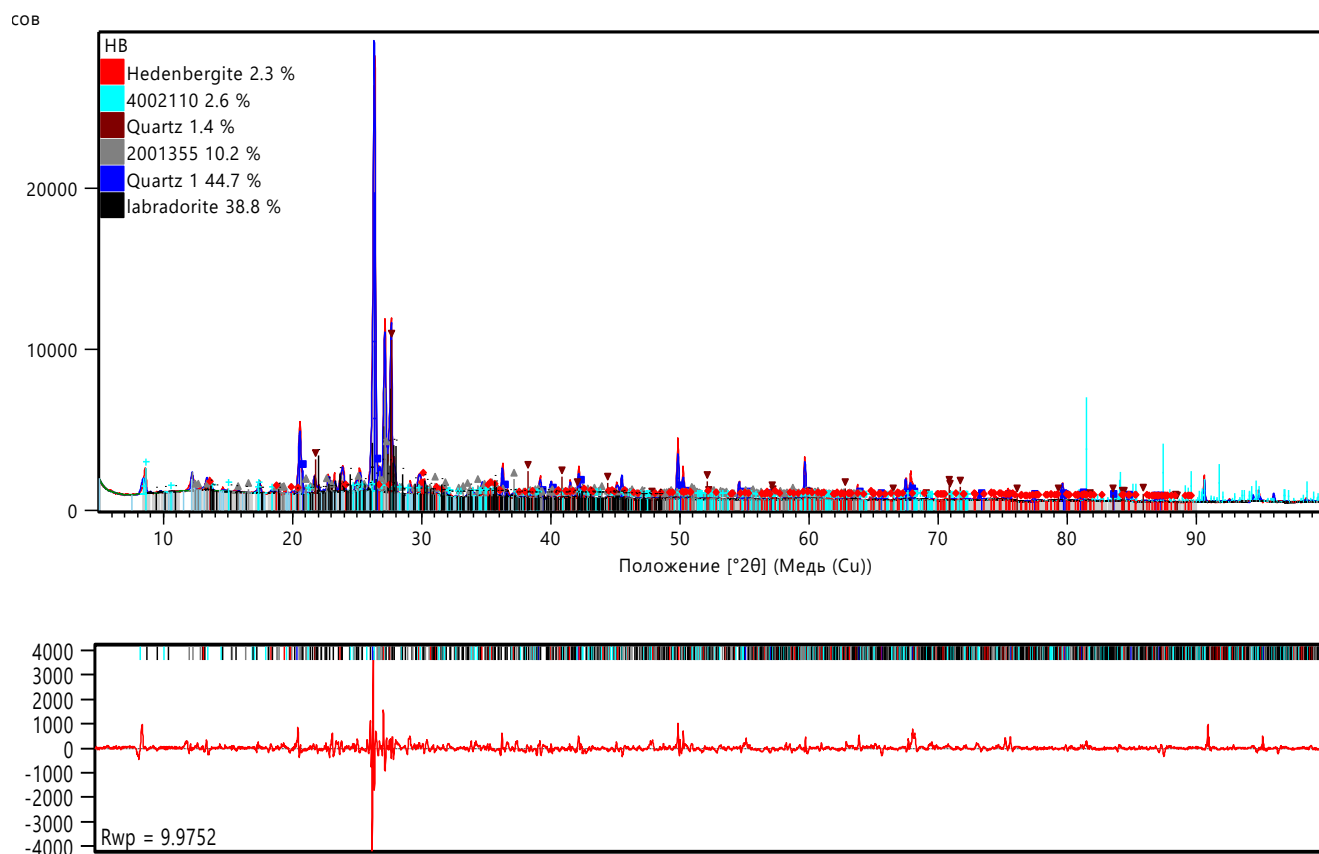


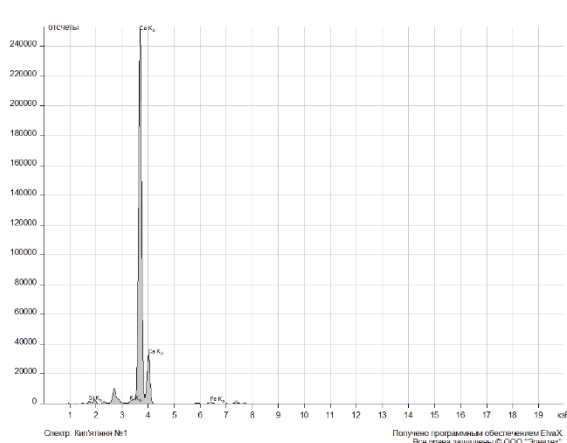
Рис.А2 Мінералогічний склад за дифрактограмою кам'яного матеріалу із ТОВ «Новоград-Волинський каменедробильний завод»

В табл. А2 та на рисунку А3 наведено елементний склад Монастирського вапнякового щебню (заповнювач для ПО), на рис.А4 його мінералогічний склад.

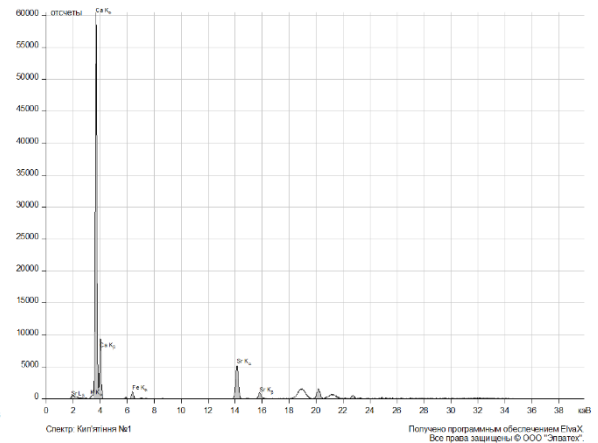
Таблиця А2

## Елементний склад Монастирського кам'яного кар'єру

Атомний номер	Елемент	Серія	Інтенсивність	Концентрація, %
20	Ca	K	295151	70.292 ± 0.057%
26	Fe	K	6597	0.482 ± 0.014%
19	K	K	2030	0.526 ± 0.128%
25	Mn	K	1153	0.132 ± 0.014%
14	Si	K	10454	< 0.001%
38	Sr	K	42350	0.131 ± 0.001%



а)



б)

Рис.А3 Элементный состав кам'яного матеріалу з Монастирського вапнякового щебню: а) легких фракцій; б) тяжелых фракцій

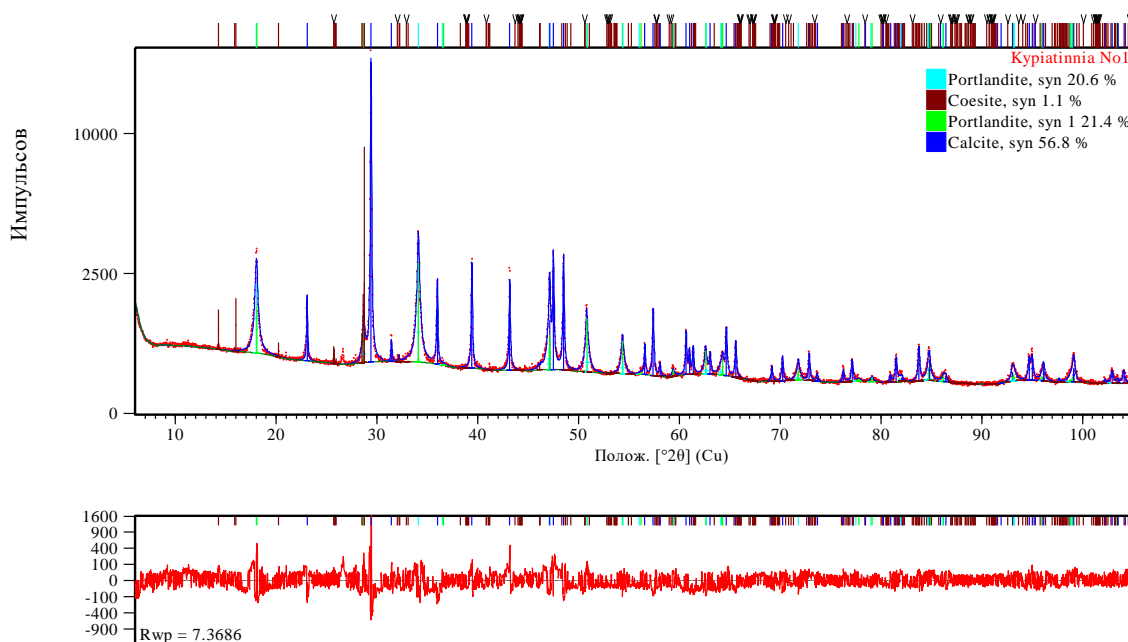


Рис.А4 Мінералогічний склад за дифрактограмою Монастирського вапнякового щєбню

В табл. А3 та на рисунку А5 наведено елементний склад заповнювача з Бурдяківського спецкар'єру (заповнювач для ХР), на рис. А6 його мінералогічний склад.

Таблиця А3

Елементний склад ЩПС із Бурдяківського спецкар'єру

Ат. номер	Елемент	Серія	Інтенсивність	Концентрація
13	Al	К	26615	4.629 ± 0.083%
20	Ca	К	115959	32.453 ± 0.140%
26	Fe	К	59587	2.092 ± 0.019%
19	K	К	4132	1.711 ± 0.143%
12	Mg	К	10335	6.748 ± 0.201%
25	Mn	К	692	0.038 ± 0.007%
15	P	К	318	0.028 ± 0.055%
16	S	К	21567	0.206 ± 0.005%
14	Si	К	198668	13.463 ± 0.080%
38	Sr	К	32071	0.049 ± 0.001%
22	Ti	К	1055	0.249 ± 0.041%
30	Zn	К	802	0.007 ± 0.001%

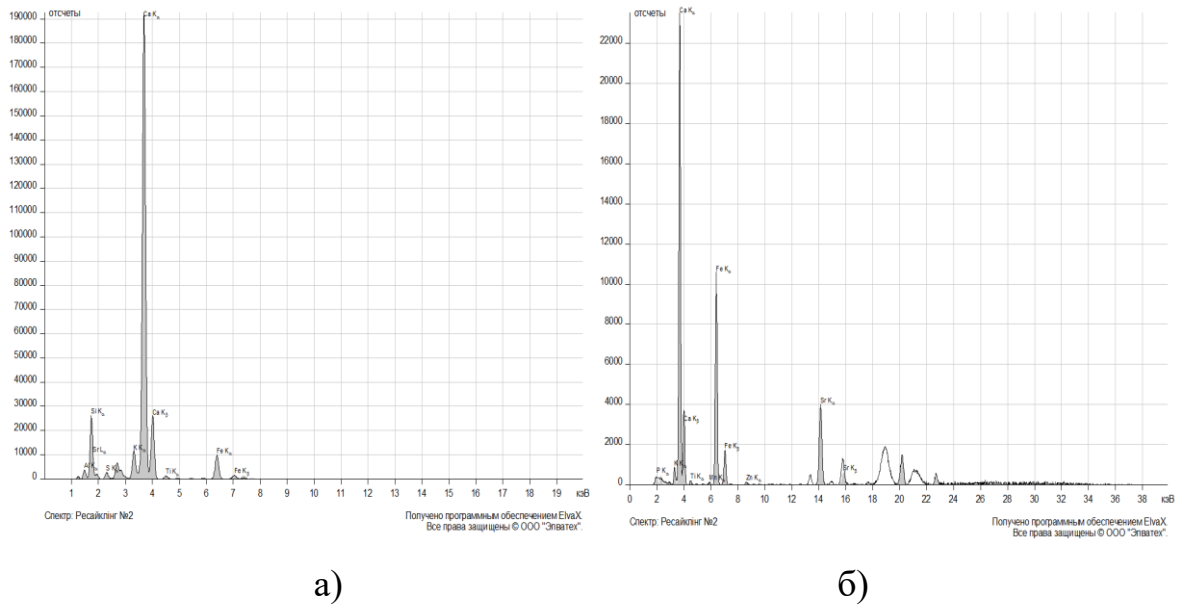


Рис.А5 Элементный состав кам'яного матеріалу із Бурдяківського спецкар'єру: а) легких фракцій; б) тяжелых фракцій

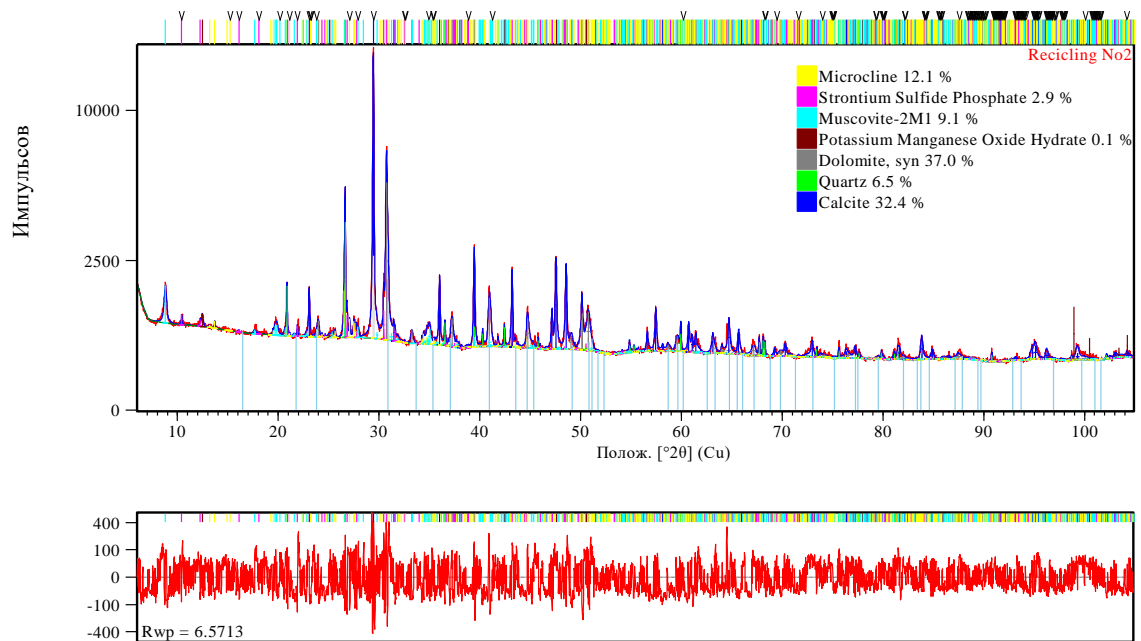


Рис.А6 Мінералогічний склад за дифрактограмою кам'яного матеріалу із Бурдяківського спецкар'єру

**Додаток Б**

**Акти про впровадження результатів дисертації на здобуття наукового ступеня доктора філософії**

**Товариство з обмеженою відповідальністю «БІЛДГРУП»**

UA 333052990000026002046212961 в АТ КБ «ПРИВАТБАНК»

Адреса м. Васильків Київська обл. вул. Грушевського б.23 оф.50

Код ЄДРПОУ 39484698 ПІН 394846910303

Вих. №2511-1 від «25» листопада 2022 р.

**«ЗАТВЕРДЖУЮ»**  
Директор ТОВ «Білдгруп»  
О.А.Ткаченко  
«25» листопада 2022р

АКТ

про використання результатів дисертації  
“Дорожні катіонні бітумні емульсії на ортофосфорній кислоті з покращеними властивостями” аспіранта кафедри «Автомобільні дороги та мости»  
Національного університету "Львівська Політехніка"  
Волліса Олексія Євгеновича  
представленої на здобуття наукового ступеня доктора філософії, 192 будівництво та цивільна інженерія при розробці рекомендацій для виготовлення бітумних емульсій.

Я, Ткаченко Олександр Анатолійович, директор ТОВ «Білдгруп» цим актом підтверджую, що результати дисертаційної роботи аспіранта кафедри «Автомобільні дороги та мости» Волліса Олексія використано під час розробки рекомендацій для виготовлення емульсій катіонних бітумних модифікованих повільнорозрядних на ортофосфорній кислоті для виконання робіт з влаштування тонкошарових покриттів з литих емульсійно-мінеральних сумішей.

Згідно з рекомендаціями було виготовлено 41,37 тонн емульсії марки ЕКПМ-60 у 2021 році. Виготовлена емульсія використана для влаштування тонкошарового покриття у 2021 році на автомобільній дорозі М-06 Київ – Чоп (на м.Будапешт через м.Львів, Мукачево і Ужгород) км22-км29.

Директор



О.А.Ткаченко

# ТОВ «ДІАС ПРОМ»

СДРПОУ 40458514 р/р UA55380805000000026001519037  
 Райффайзен Банк Аваль м. Київ, МФО 380805  
 І.П.Н. 404585115533

Україна, 65091, м. Одеса вул. Південна, 26 в АТ  
 Тел: 067-788-03-32,  
 Mail: diaspromtd@gmail.com

Вих. № 2911\_1 від «29» листопада 2022 р.

**«ЗАТВЕРДЖУЮ»**  
 Директор ТОВ «ДІАС ПРОМ»  
 Асметкін Дмитро Ігорович  
 «29» листопада 2022р

## АКТ

про використання результатів дисертації  
 “Дорожні катіонні бітумні емульсії на ортофосфорній кислоті з покращеними властивостями”  
 аспіранта кафедри «Автомобільні дороги та мости»  
 Національного університету "Львівська Політехніка"  
 Волліса Олексія Євгеновича

представленої на здобуття наукового ступеня доктора філософії, 192 будівництво та цивільна інженерія при розробці рекомендацій для виготовлення бітумних емульсій.

Я, Асметкін Дмитро Ігорович, директор ТОВ «ДІАС ПРОМ» цим актом підтверджую, що результати дисертаційної роботи аспіранта кафедри «Автомобільні дороги та мости» Волліса Олексія використано під час розробки рекомендацій для виготовлення емульсій катіонних бітумних модифікованих повільнорозпадних на ортофосфорній кислоті для виконання робіт з влаштування тонкошарових покриттів з литих емульсійно-мінеральних сумішей.

Згідно з рекомендаціями було виготовлено 185,3 тонн емульсії марки ЕКПМ-60 у 2020 році. Виготовлена емульсія використана для влаштування тонкошарового покриття у 2020 році.

Директор



Асметкін Дмитро Ігорович



ТзОВ «УНІДОР СЕРВІС»  
43006, Волинська обл.,  
м. Луцьк, вул. Сосюри, 45  
тел/факс (0332) 71-94-43,  
E-mail: unidor1@ukr.net  
IBAN UA 18 3808 0500 0000 0026 0034 4854  
8 в АТ «РБ Аваль»  
МФО 380805 код 38143539  
ІПН 381435303082



СЕРВІС

«Unidor Service» Ltd  
45, Sosyury str., Lutsk,  
43006, Ukraine  
Phone /fax (+38) 332 71-94-43  
E-mail: unidor1@ukr.net Account No  
IBAN UA 18 3808 0500 0000 0026 0034  
4854 8 at JSC «RB Aval»,  
MFO 380805, Code 38143539



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор ТзОВ «Унідор Сервіс»  
Сергій ЖАКУН  
« 11 » \_\_\_\_\_ 2022р

АКТ

про використання результатів дисертації  
“Дорожні катіонні бітумні емульсії на ортофосфорній кислоті з покращеними властивостями” аспіранта кафедри «Автомобільні дороги та мости» Національного університету "Львівська Політехніка"

Волліса Олексія Євгеновича

представленої на здобуття наукового ступеня доктора філософії, 192 будівництво та цивільна інженерія при розробці рекомендацій для виготовлення бітумних емульсій.

Я, Сергій Жакун, директор ТзОВ «Унідор Сервіс» цим актом підтверджую, що результати дисертаційної роботи аспіранта кафедри «Автомобільні дороги та мости» Волліса Олексія використано під час розробки рекомендацій для виготовлення емульсій катіонних бітумних модифікованих повільнорозпадних на ортофосфорній кислоті для виконання робіт з влаштування тонкошарових покриттів з литих емульсійно-мінеральних сумішей.

Згідно з рекомендаціями було виготовлено 1450 тонн емульсії марки ЕКПМ-60. Виготовлена емульсія використана для влаштування тонкошарового покриття у 2021 році на автомобільній дорозі Н-17 - 81000м<sup>2</sup>, М-09 – 125000м<sup>2</sup> та М-10 – 75000м<sup>2</sup>.

Директор ТзОВ «Унідор Сервіс»



Сергій ЖАКУН

**ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ****«ЮНІОТРАНСБІЛДІНГ»****(ТОВ «ЮТБ») ЄДРПОУ 39827244**Україна, 85321, Донецька обл., Покровський район, м. Мирноград, «Західний» мікрорайон, б.16А  
р/р UA67380805000000026003725959 в АТ «РАЙФФАЙЗЕН БАНК АВАЛЬ» у м. КиєвіВих. № 22/02-01 від « 22 » лютого 2023 р.**«ЗАТВЕРДЖУЮ»**

Директор ТОВ «ЮТБ»

БУРІЄВ Ельдар« 22 » лютого 2023 р.**АКТ**

про використання результатів дисертації  
“Дорожні катіонні бітумні емульсії на ортофосфорній кислоті з покращеними властивостями”  
аспіранта кафедри «Автомобільні дороги та мости»  
Національного університету "Львівська Політехніка"  
Волліса Олексія Євгеновича  
представленої на здобуття наукового ступеня доктора філософії, 192 будівництво та цивільна  
інженерія при розробці рекомендацій для виготовлення бітумних емульсій.

Я, Ельдар БУРІЄВ, директор ТОВ «ЮТБ» цим актом підтверджую, що результати дисертаційної роботи аспіранта кафедри «Автомобільні дороги та мости» Волліса Олексія використано під час розробки рекомендацій для виготовлення емульсій катіонних бітумних модифікованих повільнорозпадних на ортофосфорній кислоті для виконання робіт з влаштування тонкошарових покриттів з литих емульсійно-мінеральних сумішей.

Згідно з рекомендаціями було виготовлено 187 тонн емульсії марки ЕКПМ-60 у 2021 році. Виготовлена емульсія використана для влаштування тонкошарового покриття у 2021 році на автомобільній дорозі Н-20 Слов'янськ-Донецьк-Маріуполь км 56+500 - км 61+500 у Донецькій області загальною площею 75000 м<sup>2</sup>.

Директор



Ельдар БУРІЄВ

## Додаток В

### Акт про впровадження в навчальний процес результатів дисертаційної роботи



ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з науково-педагогічної роботи  
Національного університету «Львівська політехніка»  
доц. Олег ДАВИДЧАК  
« 13 » 03 2023 р.

АКТ

**про впровадження в навчальний процес результатів дисертаційної роботи  
Волліса Олексія Євгеновича на тему «Дорожні катіонні бітумні емульсії  
на ортофосфорній кислоті з покращеними властивостями» на здобуття наукового  
ступеня доктора філософії**

Комісія у складі: голови науково-методичної ради Інституту будівництва та інженерних систем к.т.н., доц. Позняк О.Р., завідувача кафедрою автомобільних доріг та мостів д.т.н., проф. Соболю Х.С., доцента кафедри автомобільних доріг та мостів к.т.н., доц. Сідуну Ю.В. склала акт про те, що результати дисертаційної роботи Волліса Олексія Євгеновича на тему «Дорожні катіонні бітумні емульсії на ортофосфорній кислоті з покращеними адгезійними властивостями», за спеціальністю 192 Будівництво та цивільна інженерія використовуються і впроваджені в навчальний процес кафедри автомобільних доріг та мостів для студентів спеціальності 192 Будівництво та цивільна інженерія, освітньо-професійної програми «Автомобільні дороги та аеродроми». Результати дисертаційної роботи впроваджені в лекційних та лабораторних заняттях з дисципліни «Сучасні матеріали та технології в дорожньому будівництві». Відповідно до робочої програми в лекційних заняттях в таких темах відбулось впровадження: тема № 1 «Модифікація бітумів. Бітумні дорожні емульсії»; тема №3 «Холодні та теплі асфальтобетонні суміші та асфальтобетони на їх основі»; тема № 6 «Технології ресайклінгу дорожніх одягів» та відповідно в лабораторних заняттях: лабораторна робота №2 «Визначення основних фізико-технічних характеристик бітумних емульсій», лабораторна робота №3 «Визначення часу розпаду та швидкості набору когезійної міцності ЛЕМС для тонкошарових покриттів», лабораторна робота №5 «Проектування складу, приготування і визначення основних фізико-механічних характеристик матеріалів, виготовлених за технологією холодного ресайклінгу». Загальний обсяг аудиторних годин вищевказаної дисципліни для денної форми навчання – 45, у т.ч. лекційні заняття – 30, лабораторні заняття – 15; для заочної форми навчання – 10, у т.ч. лекційні заняття – 4, лабораторні заняття – 6. Використання результатів наукових досліджень Волліса О.Є. сприяє вдосконаленню підготовки фахівців.

Голова науково-методичної ради ІБС  
Завідувач кафедри АДМ, д.т.н., проф.  
Доцент каф. АДМ к.т.н., доц.

Оксана ПОЗНЯК  
Христина СОБОЛЬ  
Юрій СІДУН

## Додаток Г

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

#### *Статті у наукових виданнях що включені до міжнародних наукометричних баз:*

1. Sidun I., Solodkyy S., Gunka V., Vollis O. Cohesion of slurry surfacing mix with slow setting bitumen emulsions // Lecture Notes in Civil Engineering. 2020. Vol. 47: Proceedings of CEE 2019. Advances in resource-saving technologies and materials in civil and environmental engineering. P. 420–427. <https://doi.org/10.23939/chcht14.02.251>  
(НМБД Scopus, ISSN: 2366-2557; 2366-2565 Country: Switzerland).
2. Sidun I., Solodkyy S., Gunka V., Vollis O. Cohesion of slurry surfacing mix on bitumens of different acid numbers at different curing temperatures // Lecture Notes in Civil Engineering. – 2020. – Vol. 100: Proceedings of 2nd International scientific conference on EcoComfort and Current issues of civil engineering EcoComfort, Lviv; Ukraine, 16–18 September 2020. – P. 429–435. [doi:10.1007/978-3-030-57340-9\\_52](https://doi.org/10.1007/978-3-030-57340-9_52)  
(НМБД Scopus, ISSN: 2366-2557; 2366-2565 Country: Switzerland).
3. Sidun I., Vollis O., Hidei V., Bidos V. Quick-traffic slurry surfacing mix with orthophosphoric acid // Production Engineering Archives. 2021. Vol. 27, iss. 3. P. 191–195. <https://doi.org/10.30657/pea.2021.27.25>  
(НМБД Scopus, ISSN: 2353-5156; 2353-7779 Country: Poland).
4. Sidun I., Vollis O., Bidos V., Turba Y. Versions of orthophosphoric acids for slurry surfacing mix // Lecture Notes in Civil Engineering. 2023. Vol. 290: Proceedings of the 3rd International scientific conference EcoComfort and current issues of civil engineering. EcoComfort 2022, Lviv, 14–16 September 2022. P. 399–407. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-14141-6\\_40](https://doi.org/10.1007/978-3-031-14141-6_40)  
(НМБД Scopus, ISSN: 2366-2557; 2366-2565 Country: Switzerland).
5. Solodkyy S., Sidun I., Vollis O. Acids in bitumen emulsions // Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury. 2018. T. 35, z. 65, № 3. S. 83–

90. doi:10.7862/rb.2018.45

(НМБД Index Copernicus, ISSN: 2300-5130; 2300-8903 Country: Poland).

6. Sidun I., Solodkyy S., Vollis O., Gunka V., Pyryk R., Shits I. Ortho-phosphoric acid as an alternative to hydrochloric acid – for cationic bitumen road emulsions. Review // Theory and Building Practice. 2020. Vol. 2, № 1. P. 88–93. (НМБД Index Copernicus).

*Статті у наукових фахових виданнях України:*

7. Pyshyev S., Grytsenko Yu., Solodkyy S., Sidun Iu., Vollis O. Using bitumen emulsions based on oxidated, distillation and modified oxidated bitumens for Slurry Seal production // Chemistry & Chemical Technology. 2015. Vol. 9, № 3. P. 359–366. <https://doi.org/10.23939/chcht09.03.359> (НМБД Scopus, фахове видання України в галузі хімічні та технічні науки).
8. Sidun I., Vollis O., Gunka V., Ivasenko V. Hydrochloric and orthophosphoric acids use in the quick-traffic slurry surfacing mix // Chemistry & Chemical Technology. 2020. Vol. 14, № 3. P. 380–385. <https://doi.org/10.23939/chcht14.03.380>. (НМБД Scopus, фахове видання України в галузі хімічні та технічні науки).
9. Череватюк В. А., Кушнір І. М., Волліс О. Є. Система антикорозійного покриття на основі бітумно-полімерної композиції // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2013. № 761. С. 261–264. (Фахове видання України в галузі хімічних та технічних наук).
10. Солодкий С. Й., Сідун Ю. В., Волліс О. Є. Кінетика набору когезійної міцності холодних литих емульсійно-мінеральних сумішей на бітумах різного походження // Автошляховик України. 2013. № 3. С. 36–40. (Фахове видання України в галузі технічних наук).
11. Сідун Ю. В., Волліс О. Є., Солодкий С. Й. Підбір оптимального складу литої емульсійно-мінеральної суміші за критерієм її розпаду // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Серія: Теорія і

- практика будівництва. 2013. № 755. С. 406–410. (Фахове видання України в галузі технічних наук).
12. Солодкий С. Й., Сідун Ю. В., Волліс О. Є. Вплив складу холодної литої асфальтобетонної суміші на її розпад і початок набору когезійної міцності // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. 2014. Вип. № 53. С. 347–354. (Фахове видання України в галузі технічних наук).
  13. Солодкий С. Й., Волліс О. Є., Сідун Ю. В. Можливості використання фосфорних кислот в технологіях ЛЕМС // Наукові нотатки: міжвузівський збірник (за галузями знань "Технічні науки"). 2014. – Вип. 45. С. 529–534. (фахове видання України в галузі технічних наук).
  14. Солодкий С. Й., Сідун Ю. В., Волліс О. Є. Прискорювачі швидкості набору когезійної міцності для литих емульсійно-мінеральних сумішей // Наукові нотатки: міжвузівський збірник (за галузями знань "Технічні науки"). 2014. Вип. 46. С. 516–521. (Фахове видання України в галузі технічних наук).
  15. Солодкий С. Й., Волліс О. Є., Сідун Ю. В. Визначення швидкості набору когезійної міцності литої емульсійно-мінеральної суміші на ортофосфорній кислоті // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Серія: Теорія і практика будівництва. 2015. № 823. С. 293–297. (Фахове видання України в галузі технічних наук).
  16. Солодкий С. Й., Сідун Ю. В., Волліс О. Є. Вплив складових литої емульсійно-мінеральної суміші на кінетику її когезійної міцності // Автомобільні дороги і дорожнє будівництво. 2016. Вип. 98. С. 256–265. (Фахове видання України в галузі економічних та технічних наук).
  17. Сідун Ю. В., Волліс О. Є. Надстійкий емульгатор для катіонних бітумних емульсій // Вісник Харківського національного автомобільно-дорожнього університету. 2017. Вип. 79. С. 62–65. (фахове видання України в галузі технічних наук).
  18. Солодкий С. Й., Сідун Ю. В., Волліс О. Є. Вплив температурного режиму на процес твердіння литої емульсійно-мінеральної суміші // Автомобільні

дороги і дорожнє будівництво. 2017. Вип. 100. С. 85–90.  
(Фахове видання України в галузі економічних та технічних наук).

19. Sidun I., Solodkyu S., Vollis O., Bidos V. Adhesion of bituminous binders with aggregates in the context of surface dressing technology for road pavements treatment // *Theory and Building Practice*. 2021. Vol. 3, № 1. P. 92–99. (Фахове видання України в галузі технічних наук).
20. Sidun I., Vollis O., Bidos V., Helon D., Stanchak S. Adhesion of road bitumen emulsions on both hydrochloric and orthophosphoric acids for the technology of surface dressing // *Theory and Building Practice*. 2022. Vol. 4, № 1. P. 27–34. (Фахове видання України в галузі технічних наук).

*Статті у наукових періодичних виданнях іншої держави:*

21. Солодкий С. Й., Сідун Ю. В., Волліс О. Є. Шляхи підвищення швидкості набору когезійної міцності литих емульсійно-мінеральних сумішей // *Автомобільні дороги і мости*. 2016. № 1 (17). С. 55–61. (ISSN: 2225-9082 Country: Belarus).
22. Vollis O. Cold recycling with Redicote E-11 and E-4875 NPF emulsions - a big success in Ukraine // *Asphalt Matters*. 2020. № 1. P. 4–5.

*Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

23. Солодкий С. Й., Сідун Ю. В., Волліс О. Є. Когезійна міцність литих емульсійно-мінеральних сумішей на окислених бітумах // *Сучасні технології будівництва й експлуатації автомобільних доріг: матеріали міжнародної науково-технічної конференції, Харків, 14-16 листопада 2013 р. – 2013. – С. 282–286. (Очна участь)*
24. Сідун Ю. В., Волліс О. Є., Савицький А. В. Вимоги до кам'яного матеріалу для литих холодних емульсійно-мінеральних сумішей // *Покращення конструктивних, технологічних та експлуатаційних показників автомобільних доріг і штучних споруд на них в дослідженнях студентів і молодих науковців: матеріали міжнародної науково-практичної*

- конференції, Харків, 17-18 травня 2014 р. – 2014. – С. 288–291. (Очна участь)
25. Сідун Ю. В., Волліс О. Є. Гідрофільні речовини в бітумі та їх вплив на дорожні бітумні емульсії // Дорожня галузь України. – 2016. – № 2. – С. 36. (Заочна участь)
26. Сідун Ю. В., Волліс О. Є. Підвищений вміст гідрофільних речовин в бітумах та їх негативний вплив на бітумні емульсії // Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції за участю студентів та молодих вчених: Сучасні геоінформаційні та комп'ютерно-інноваційні технології дорожньої галузі, аеродромного будівництва та землевпорядкування. – Х.: ХНАДУ, 2016. – С.51-53. (Очна участь)
27. Демчук Ю. Я., Гунька В. М., Пиш'єв С. В., Сідун Ю. В., Волліс О. Є., Пирик Р. В., Шіц І. І. Бітумні емульсії для литих емульсійно-мінеральних сумішей на основі бітумів, модифікованих феноло-крезоло-формальдегідною смолою // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: матеріали X Міжнародної науково-технічної конференції, Львів, 18–23 травня 2020 р. – 2020. – С. 77–79. (Заочна участь)
28. Сідун Ю. В., Гунька В. М., Демчук Ю. Я., Волліс О. Є., Пирик Р. В., Шіц І. І. Використання ортофосфорної кислоти в дорожніх катіонних бітумних емульсіях // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: матеріали X Міжнародної науково-технічної конференції, Львів, 18–23 травня 2020 р. – 2020. – С. 88–90. (Заочна участь)
29. Сідун Ю. В., Гунька В. М., Демчук Ю. Я., Волліс О. Є., Пирик Р. В., Шіц І. І. Варіанти підвищення швидкості твердіння литої емульсійно-мінеральної суміші // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: матеріали X Міжнародної науково-технічної конференції, Львів, 18–23 травня 2020 р. – 2020. – С. 91–94. (Заочна участь)
30. Сідун Ю. В., Бідось В. М., Волліс О. Є., Станчак С., Гунька В. М. Надстійкі катіонні бітумні емульсії – новий вид емульсій для України // Поступ в



- нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: матеріали XI Міжнародна науково-технічної конференції (Львів, 16–20 травня 2022 р.). – 2022. – С. 91–93. *(Заочна участь)*
31. Сідун Ю. В., Волліс О. Є., Бідось В. М., Бокійчук М. Б. Швидкість формування литих емульсійно-мінеральних сумішей за системою «Redirave» на бітумах різного походження // Впровадження інноваційних матеріалів і технологій при проектуванні, будівництві та експлуатації об'єктів транспортної інфраструктури в рамках програми «Велике будівництво»: міжнародна конференція, 24-25 листопада 2022 р.: тези доповідей. – 2022. – С. 429–432. *(Заочна участь)*