

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

**ГУНЬКА Володимир Мирославович**



УДК 665.775

**ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЙ ХІМІЧНОГО МОДИФІКУВАННЯ НАФТОВИХ  
ЗАЛИШКІВ І БІТУМІВ**

05.17.07 – хімічна технологія палива та паливно-мастильних матеріалів

**РЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

**ЛЬВІВ – 2024**

Дисертацією є рукопис  
Робота виконана у Національному університеті «Львівська політехніка».

**Науковий консультант:** доктор хімічних наук, професор,  
Заслужений діяч науки і техніки України  
**БРАТИЧАК Михайло Миколайович**,  
професор кафедри хімічної технології  
переробки нафти та газу Національного  
університету «Львівська політехніка»

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

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

доктор технічних наук, професор  
**ОНИЩЕНКО Артур Миколайович**,  
завідувач кафедри мостів, тунелів та  
гідротехнічних споруд Національного  
транспортного університету

Захист відбудеться «14» червня 2024 року о 14<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07 у Національному університеті «Львівська політехніка» за адресою: 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, аудиторія 226.

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

Реферат розісланий «09» травня 2024 року.

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



Юрій МЕЛЬНИК

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність роботи.** Дорожні бітуми – основний в'язучий матеріал, що використовується для одержання асфальтобетонних сумішей, які використовуються у будівництві автомобільних доріг. При їх одержанні і застосуванні виникає ряд проблем. **Перша** з них – неможливість одержати на нафтопереробних підприємствах, в тому числі України, якісний дорожній дистиляційний (залишковий) бітум, що пояснюється відсутністю на ринку важких ароматичних нафт, які власне є оптимальною сировиною виробництва дорожніх бітумів. **Друга** – їх незадовільні експлуатаційні характеристики зокрема, теплостійкість та адгезія між бітумом та заповнювачем, що при збільшенні інтенсивності дорожнього руху і впливу погодно-кліматичних факторів, призводить до руйнування дорожнього покриття. **Третя** – для покращення експлуатаційних властивостей бітумів (як дистиляційних, так і окиснених) до них необхідно додавати дорогі полімери та адгезиви. Більшість полімерних модифікаторів погано сумісні з бітумами, що часто призводить до розшарування таких бітум-полімерних сумішей при їх зберіганні. Варто також відзначити, що власного виробництва полімерних модифікаторів бітумів в Україні немає, вони імпортуються, що спричиняє їх високу вартість на нашому ринку.

Збільшення стійкості до утворення колій (теплостійкості) та розтріскування (зчеплюваності в'язучих з мінеральними наповнювачами) на дорогах можна досягти шляхом використання нових бітумних матеріалів, одержаних методом хімічного модифікування нафтових залишків (гудронів) і бітумів недорогими речовинами, які виробляються українською промисловістю. Також використання методу хімічного модифікування дозволить одержати бітуми стійкі до розшарування. Тобто дана дисертаційна робота є актуальною, оскільки спрямована на вирішення важливої прикладної проблеми, а саме одержання якісних в'язучих матеріалів для дорожнього будівництва.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота відповідає науковому напрямку досліджень кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка», а саме: «Розроблення основ процесів переробки горючих копалин, мономерів, смол, в'язучих і поверхнево-активних речовин з вуглеводневої сировини». Дослідження виконані в рамках гранту «Підтримка досліджень провідних та молодих учених» Національного фонду досліджень України «Одержання модифікованих низькомолекулярними органічними сполуками бітумів із нафтових залишків» (реєстраційний номер 2020.02/0038; № держреєстрації: 0120U105276, 0121U111508, 0123U102676). Окремі її частини виконано в рамках держбюджетних науково-дослідних робіт «Розроблення технології одержання дорожніх бітумів та бітумних емульсій, модифікованих полімеризаційними та конденсаційними смолами» (№ держреєстрації 0115U000425), «Дорожні бітуми та бітумні емульсії, модифіковані полімерами і смолами, одержаними з побічних продуктів переробки вугілля» (№ держреєстрації 0117U004451), а також у рамках науково-дослідної роботи із Державним агентством відновлення та розвитку інфраструктури України

«Виконати моніторинг якості бітумів, що застосовуються в дорожньому господарстві України, та провести дослідження нових модифікуючих добавок для дорожніх бітумів та асфальтобетонів» (№ держреєстрації 0121U112854).

### **Мета і задачі дослідження**

Метою роботи є розроблення наукових та технологічних основ процесів хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів та встановлення напрямків практичного застосування одержаних продуктів у дорожньому будівництві.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні основні завдання:

- встановити основні закономірності впливу технологічних параметрів (вибору сировини, природи і кількості каталізатора, співвідношення фенолів до формальдегіду, температури і тривалості синтезу) на процес поліконденсації фенолу та крезолів, вилучених із кам'яновугільної смоли, з формальдегідом для одержання ефективного термореактивного модифікатора дорожніх бітумів;
- розробити наукові засади і запропонувати принципову технологічну схему синтезу термореактивного модифікатора дорожніх нафтових бітумів із фенольної фракції одержаної в процесі ректифікації кам'яновугільної смоли на коксохімічних заводах;
- вивчити вплив основних технологічних параметрів (кількості модифікатора, температури і тривалості) та розробити наукові основи технологій хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів термореактивною фенол-крезол-формальдегідною смолою, формальдегідом, малеїновим ангідридом і поліетиленгліколями;
- вивчити фізико-механічні властивості (теплостійкість, в'язкість, крихкість, еластичність, адгезію по відношенню до кислих наповнювачів асфальтобетонів, стійкість до технологічного старіння, стабільність до розшарування при зберіганні тощо) отриманих модифікованих в'язучих і дорожніх покриттів із їх використанням та запропонувати методи й напрямки їх ефективного використання;
- встановити переваги та недоліки продуктів одержаних методами хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів у порівнянні із традиційними дорожніми в'язучими матеріалами, які використовуються у дорожньому будівництві;
- запропонувати принципові технологічні схеми процесів хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів для їх дослідно-промислового впровадження та довести економічну доцільність їх використання у промисловості;
- провести апробацію запропонованих процесів і випробування отриманих модифікованих нафтових залишків і бітумів у промисловості з метою підтвердження їх відповідності сучасним вимогам до в'язучих матеріалів для будівництва автомобільних доріг.

**Об'єкт дослідження** – процеси одержання модифікованих дорожніх бітумів.

**Предмет дослідження** – процеси хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів.

**Методи дослідження.** Фізико-механічні властивості бітумів (пенетрація, дуктильність та еластичність за 25 °С; температура розм'якшення; температура крихкості за Фраасом; температура спалаху у відкритому тиглі; динамічна в'язкість за різних температур; стабільність під час зберігання та інші) визначали за стандартизованими методиками. Для характеристики адгезійних властивостей бітумів визначали зчеплюваність до поверхні скла та щебеню та зчеплюваність між в'язким та заповнювачем за методом «Rolling Bottle Test». Моделювання процесів старіння бітумів проводили згідно методики TFOT та RTFOT. Груповий склад бітумних матеріалів визначали згідно методики Маркуссона.

Фізико-хімічні дослідження проводили із використанням сучасних інструментальних методів, а саме FTIR-спектроскопія, хроматографія, рентгенофлуоресцентний аналіз (XRF), рентгенофазовий аналіз (XRD), скануюча електронна мікроскопія (SEM), диференціально-термічний та термогравіметричний аналізи.

Обробка експериментальних даних виконана статистичними методами з використанням програм STATISTICA 10.0. та MS Excel.

### **Наукова новизна отриманих результатів**

За результатами досліджень процесів хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів, вперше одержано такі наукові результати:

- вивчено вплив технологічних параметрів (кількості модифікатора, температури та тривалості) на основні фізико-механічні властивості дорожніх в'язких матеріалів, які одержані в процесі хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів доступними реагентами, а саме формальдегідом, малеїновим ангідридом, поліетиленгліколями та феноло-формальдегідними смолами;
- доведено, що необхідні олігомери (арено-формальдегідні смоли) для модифікування, утворюються внаслідок реакцій конденсації складових частин гудрону (в основному смол і асфальтенів) із формальдегідом, що дозволяє, в залежності від його кількості, одержати бітуми різних марок за пенетрацією та температурою розм'якшення, і які характеризуються високою адгезією до мінеральних наповнювачів асфальтобетонів;
- встановлено, що хімічне модифікування нафтових залишків і бітумів малеїновим ангідридом проходить за температур вище 130 °С (відбувається інтенсифікація приєднання малеїнового ангідриду за реакцією Дільса-Альдера), але бітуми одержані за нижчих температур характеризуються більшою в'язкістю і температурою розм'якшення, що пояснюється утворенням  $\pi$ - $\pi$  комплексів;
- доведено, що при модифікуванні попередньо малеїнізованих бітумів функційними олігомерами, які містять гідроксильну групу

(поліетиленгліколями), можна одержати бітум-полімерні суміші, які володіють необхідною теплостійкістю та еластичністю і при цьому є стійкими до розшарування при довготривалому зберіганні за високих температур;

- вивчено вплив основних технологічних параметрів синтезу феноло-формальдегідної смоли на її вихід і температуру розм'якшення з метою одержання ефективного модифікатора дорожніх бітумів;
- показано, що використання феноло-формальдегідних смол, одержаних внаслідок поліконденсації суміші фенолів і крезолів (вилучених із кам'яновугільної смоли) із формальдегідом, у процесах модифікування бітумів, дозволяє збільшити температуру розм'якшення і, особливо, адгезійні властивості одержаних бітум-полімерних сумішей.

**Практичне значення отриманих результатів.** Розроблено основи технологій хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів. На основі одержаних експериментальних даних запропоновано оптимальні значення основних технологічних параметрів процесів хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів доступними реагентами, а саме формальдегідом, малеїновим ангідридом, поліетиленгліколями та феноло-формальдегідними смолами.

Встановлено оптимальні значення основних технологічних параметрів і запропоновано принципову технологічну схему установки одержання термореактивного модифікатора бітумів (фенол-крезол-формальдегідної смоли) з виходом 95,0 % мас. на сировину та температурою розм'якшення – 93 °С, методом поліконденсації формальдегіду із фенолами, вилученими із фенольної фракції, одержаної ректифікацією кам'яновугільної смоли на коксохімічних заводах.

Показано, що найбільш доцільним є використання фенол-крезол-формальдегідної смоли у кількості до 1,0 % мас. на бітум, як адгезійної добавки для одержання модифікованого бітуму марки БНД-А 70/100 згідно СОУ 45.2-00018112-067:2011. Використання модифікованого бітуму дозволяє зменшити водонасичення і збільшити міцність асфальтобетонних покриттів, що є характерним для бітумів, модифікованих адгезивами. Ефективність використання одержаної смоли, як адгезійної добавки, підтверджено результатами модифікування нею дослідної партії бітуму на ТДВ «Шляхове ремонтно-будівельне управління №88» (м. Самбір, Львівська обл.) і випробуванням зразків одержаних бітум-полімерної суміші та щебенево-мастикових асфальтобетонів марки ЩМА-15 згідно ДСТУ Б В.2.7-127:2015 у лабораторії ТОВ «Незалежний дорожній контроль» (м. Самбір, Львівська обл.). Також відповідність вимогам згідно СОУ 45.2-00018112-067:2011, одержаного модифікованого бітуму марки БНД-А 70/100, підтверджено результатами випробування у лабораторії ТОВ «Онур Конструкціон Інтернешнл» (м. Львів).

Встановлено, що оптимальною сировиною процесу хімічного модифікування формальдегідом є нафтовий залишок – гудрон. Оскільки, гудрон як правило використовується для одержання бітумів на нафтопереробних заводах і не є цільовим продуктом який реалізовується, найбільш доцільним є впровадження даної технології на нафтопереробних заводах. Запропоновано

принципову технологічну схему установки, яка дозволить одержати бітуми різних марок за пенетрацією і температурою розм'якшення.

Доведено, що в залежності від кількості формальдегіду в процесі модифікування гудрону, можна одержати різні бітуми для асфальтобетонів за пенетрацією та температурою розм'якшення (за кількості формаліну 1,0 % мас. на гудрон – БНД 100/150 згідно ДСТУ 4044:2019; 1,9 і 3,0 – відповідно, БМПП 70/100-60 і БМПП 35/50-70 згідно ДСТУ 9116:2021). Тобто дана технологія дає змогу, в залежності від кількості модифікатора, одержувати, як в'язкі дорожні бітуми з невисокою температурою розм'якшення (до 50 °С), так і бітумні мастики з високою температурою розм'якшення (понад 80 °С). Також усі одержані гудрони, модифіковані формальдегідом відзначаються високими адгезійними властивостями по відношенню до кислих мінеральних наповнювачів асфальтобетонів (зчеплюваність з поверхнею щебеню – 4,5-5,0 балів).

Результати виготовлення двох дослідних партій гудронів, модифікованих формальдегідом на ПАТ «НАФТОХІМІК ПРИКАРПАТТЯ» (м. Надвірна, Івано-Франківська обл.) та випробування у ПП «ЛАБОРАТОРІЯ ЗАХІДДОРСЕРВІС» (м. Львів) підтвердили їх ефективність і відповідність згідно ДСТУ 4044:2019 для бітумів марки БНД 70/100 і БНД 35/50.

Хімічне модифікування попередньо малеїнізованих бітумів поліетиленгліколями (ПЕГ-400 і ПЕГ-2000) дозволяє одержувати бітум-полімерні композиції з температурою розм'якшення – понад 55 °С, еластичністю за 25 °С – більше 40 %, зчеплюваністю з поверхнею щебеню – 4,5-5,0 балів і які найголовніше є стійкими до розшарування при довготривалому зберіганні за високих температур, що є суттєвою перевагою у порівнянні із традиційними процесами фізичного модифікування полімерами (в основному блок-кополімером типу стирол-бутадієн-стирол – SBS). Ефективність модифікування малеїнізованого бітуму поліетиленгліколем марки ПЕГ-2000 підтверджено виготовленням дослідної партії бітум-полімерної суміші на ТДВ «Шляхове ремонтно-будівельне управління №88» (м. Самбір, Львівська обл.) і випробування одержаного в'язучого матеріалу та зразків щебенево-мастикових асфальтобетонних покриттів марки ЩМА-15 згідно ДСТУ Б В.2.7-127:2015 на ТОВ «Незалежний дорожній контроль» (м. Самбір, Львівська обл.).

Показано доцільність використання малеїнового ангідриду, як спінювача бітумів, для одержання спінених бітумів, використання яких дозволяє понизити температури приготування асфальтобетонних сумішей і ущільнення асфальтобетонів без погіршення фізико-механічних властивостей асфальтобетонних покриттів, що дозволяє зменшити вартість укладання дорожнього покриття.

В рамках реалізації гранту Національного фонду досліджень України «Одержання модифікованих низькомолекулярними органічними сполуками бітумів із нафтових залишків» у співпраці із ПП «Лабораторія ЗахідДорСервіс» розроблено і погоджено у встановленому порядку нормативну документацію на нові в'язучі матеріали для дорожнього будівництва, які одержано внаслідок хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів – ТУ У 19.2-02071010-183:2023 «Гудрони та бітуми, модифіковані формальдегідом. Технічні умови» і ТУ

У 19.2-02071010-184:2023 «Гудрони та бітуми, модифіковані малеїновим ангідридом. Технічні умови».

Результати дисертаційної роботи використані в навчальному процесі кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка» у матеріалах навчальних дисциплін «Хімія нафти і газу», «Технологія додатків, реагентів і допоміжних продуктів» і «Хімічна технологія твердих горючих копалин» для студентів спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія.

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

Дослідження проводились у співавторстві з науковцями, що зазначені в публікаціях, які стосуються дисертації, а їх результати на різних етапах виконання роботи обговорювалися з науковим консультантом – д.х.н., професором, Заслуженим діячем науки і техніки України Братичаком Михайлом Миколайовичем.

**Апробація результатів роботи.** Основні положення дисертації представлялись, обговорювались та опубліковані в матеріалах міжнародних і вітчизняних конференцій та симпозіумів: Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, Україна, 2018, 2020, 2022 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Органічні і мінеральні в'язучі та дорожні бетони на їх основі» (Харків, Україна, 2022 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні технології переробки паливних копалин» (Харків, Україна, 2020, 2022 р.); International scientific online conference «Modern advances in organic synthesis, polymer chemistry and food additives» in honor of Prof. Stanislav Voronov, dedicated to the 80th anniversary of birth (Lviv, Ukraine, 2021); Seventh International Caucasian symposium on polymers and advanced materials: abstracts (Georgia, Tbilisi, 2021); VIII International scientific-technical conference «Problems of chemmotology. Theory and practice of rational use of traditional and alternative fuels & lubricants»: book of abstracts (Kyiv–Kamianets-Podilskyi, Ukraine, 2021); 2nd International Scientific Conference on EcoComfort and Current Issues of Civil Engineering (Lviv, Ukraine, 2020); International Youth Science Forum. (Lviv, Ukraine, 2017, 2018, 2019); II Міжнародній заочній науково-технічній конференції з сучасних технологій переробки паливних копалин (Харків, Україна, 2018).

**Публікації.** Основний зміст дисертаційної роботи висвітлено у 48 наукових працях, з них 2 монографії, 12 статей у наукових фахових виданнях України, які включено до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science; 7 статей у наукових періодичних виданнях інших держав, які включено до міжнародних наукометричних баз даних Scopus та Web of Science; 3 статті у наукових фахових



виданнях України; 3 патенти на корисну модель, 21 тези доповідей та матеріали конференцій.

**Структура дисертації.** Дисертаційна робота складається із анотації, вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел літератури (271 найменувань) та 10 додатків. Загальний обсяг дисертації – 451 сторінок. Основний текст дисертації містить 118 таблиць та 105 рисунків.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

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

**У першому розділі** проведено огляд науково-технічної літератури і наведено критичний аналіз методів одержання дорожніх нафтових бітумів та їх модифікування різними речовинами, використання яких дозволить зменшити інтенсивність руйнування дорожнього покриття та збільшити термін його експлуатації.

Аналіз сучасного стану виробництва нафтових бітумів показав, що основними процесами їх одержання є глибока вакуумна дистиляція чи окиснення нафтових залишків (гудронів) на нафтопереробних заводах, із їх подальшим модифікуванням полімерами. Модифікування бітумів полімерами може проводитися як на нафтопереробному заводі, так і на підприємствах дорожньої галузі.

Основними недоліками застосування дистиляційних та окиснених бітумів є їх низька теплостійкість та погана зчеплюваність (адгезія) із традиційними кислими мінеральними наповнювачами асфальтобетонів. Це спричиняє утворення колій та розтріскування на дорогах із використанням таких в'язучих, що у свою чергу зменшує термін експлуатації покриттів. Для вирішення цих проблем проводять модифікування бітумів полімерами. Як правило, використовують спеціально синтезовані блок-кополімери типу стирол-бутадієн-стиролу (SBS). Дорожні покриття, із використанням бітумів, модифікованих полімерами, є стійкіші до деформацій і розтріскувань, спричинених рухом автомобільного транспорту у порівнянні із немодифікованими бітумами. Однак, ці полімери є погано сумісними з бітумами, що спричиняє розшарування бітум-полімерних сумішей при їх довготривалому зберіганні за високих температур. Також варто відзначити, що більшість добавок є імпортованими в Україна і їх практично не виробляють, що спричиняє їх високу вартість на нашому ринку.

Показано, що перспективними напрямками покращення фізико-механічних властивостей в'язучих дорожніх матеріалів є процеси хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів. Для дослідження цих процесів було вибрано доступні реагенти, які згідно літературних джерел, здатні реагувати із нафтовими залишками і бітумами, а саме термореактивні олігомери – фенол-формальдегідні смоли, формальдегід, малеїновий ангідрид та поліетиленгліколи.

На основі огляду науково-технічної літератури визначено мету та завдання роботи.

У другому розділі наведено характеристики нафтових залишків, бітумів, різних типів сировини синтезу термореактивного модифікатора, високо- і низькомолекулярних органічних модифікаторів, каталізаторів та розчинників, які використовувалися у дослідженнях при виконанні дисертаційної роботи. Детально описано методики одержання термореактивної смоли і модифікування нафтових залишків і бітумів запропонованими речовинами. Визначення фізико-механічних властивостей для вихідних і модифікованих бітумів проводили згідно чинних нормативних документів.

Фізико-хімічні дослідження проводили із використанням сучасних інструментальних методів, а саме FTIR-спектроскопії, хроматографії, рентгенофлуоресцентного аналізу (XRF), рентгенофазового аналізу (XRD), скануючої електронної мікроскопії (SEM), диференціально-термічного та термогравіметричного аналізу.

У третьому розділі запропоновано спосіб одержання модифікованих дорожніх нафтових бітумів (рис. 1). Технологічний процес модифікування

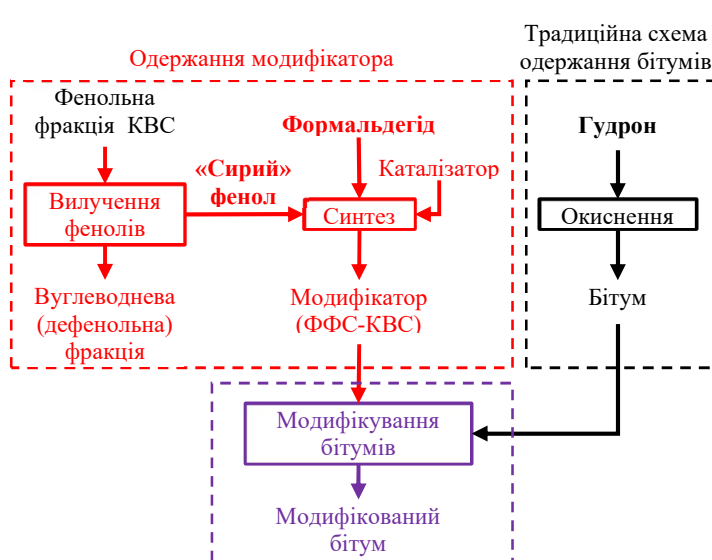


Рисунок 1 – Схема проведення досліджень модифікування ФФС-КВС

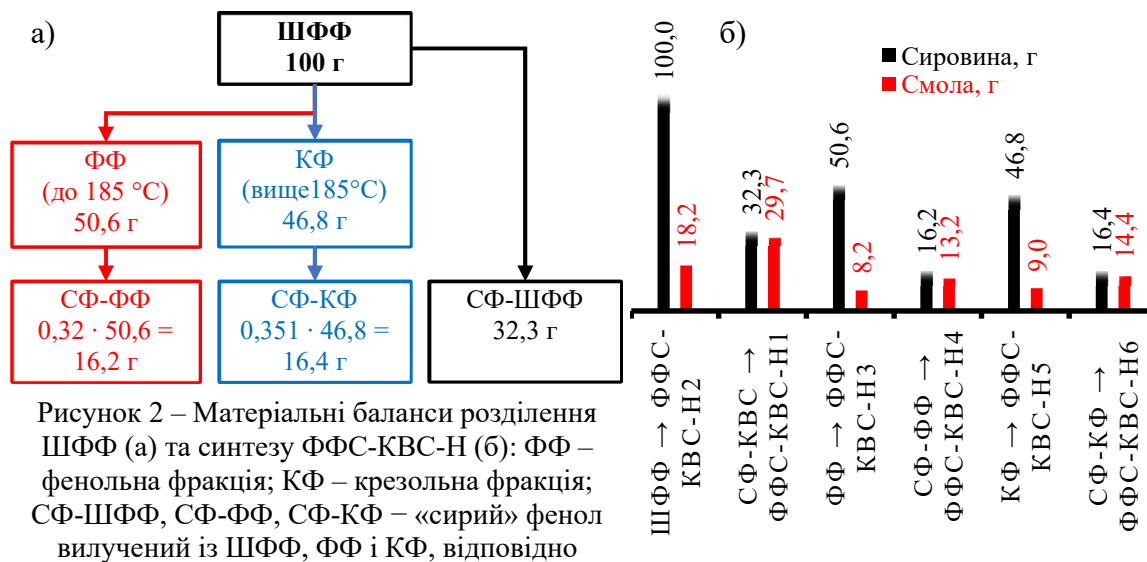
складається з двох етапів – одержання термореактивної смоли та модифікування нею бітумів. Для синтезу модифікатора дорожніх бітумів була вибрана доступна та дешева сировина, у порівнянні з чистим фенолом, а саме: широка фенольна фракція (ШФФ), одержана ректифікацією кам'яновугільної смоли (КВС) на ПрАТ «Запоріжжкокс» (м. Запоріжжя, Україна).

Для вибору оптимальної сировини синтезу феноло-формальдегідних смол, як

модифікатора дорожніх бітумів, ШФФ було розігнано на дві вузькі фракції (рис. 2): фенольну (ФФ – дистилат до 185 °С) та крезольну (КФ – залишок вище 185 °С). Після чого проводили вилучення фенолів із ШФФ, ФФ і КФ за допомогою водного розчину NaOH із одержанням «сирого» (технічного) фенолу (СФ-ШФФ, СФ-ФФ і СФ-КФ). Даний спосіб є відомим і використовується для концентрування фенолів на коксохімічних підприємствах.

Із використання шести типів сировини (ШФФ, ФФ, КФ, СФ-ШФФ, СФ-ФФ і СФ-КФ) методом поліконденсації, за однакових технологічних параметрів (масового (мольного) співвідношення СФ-ШФФ / формалін – 1,78 (1,42); вмісту концентрованої хлоридної кислоти – 1,0 % мас. на сировину; температури – 100 °С; тривалості – 60 хв.), синтезовано феноло-формальдегідні смоли – ФФС-КВС-Н (рис. 2, б). Встановлено, що використання в процесі синтезу СФ-ШФФ,

дозволяє одержати найбільшу кількість смоли. Аналіз складів ШФФ і СФ-ШФФ (табл. 1), визначених хроматографічним методом показав, що у ШФФ міститься 41,7 % мас. фенолу та крезолів (орто-, мета- та пара-ізомерів), а у СФ-ШФФ – 86,4 % мас. Тобто в процесі вилучення СФ із ШФФ за допомогою водного розчину гідроксиду натрію вдалося збільшити вміст фенолів більш ніж удвічі, що і дозволило збільшити вихід смоли. Якщо порівнювати вміст фенолів між собою, як у ШФФ так і СФ-ШФФ, то вони складаються приблизно з 1/3 фенолу та 2/3 крезолів, відповідно і смола складається із такого співвідношення фенолів.



Таблиця 1 – Склад ШФФ та СФ-ШФФ

Компонент	Температура кипіння, °С	Вміст, % мас.	
		ШФФ	СФ-ШФФ
Фенол	181,9	24,0	33,6
орто-Крезол	191,0	4,8	14,9
мета-Крезол	202,0	12,9	37,9
пара-Крезол	201,9		
<b>Разом фенолів</b>	–	<b>41,7</b>	<b>86,4</b>
Індан	176,0	2,4	0,1
Інден	181,6	13,3	0,3
Бензол	80,1	3,2	6,7
Толуол	110,6	1,9	0,7
Нафталін	218,0	24,9	2,3
Неідентифіковані компоненти	–	12,6	3,5
Разом	–	100,0	100,0

Також варто відзначити, що недоцільно розділяти ШФФ на дві вузькі фракції (ФФ і КФ), оскільки сумарний вихід смоли ФФС-КВС-Н4 і ФФС-КВС-Н6 (13,2 + 14,4 = 27,6 г) є меншим ніж ФФС-КВС-Н1 (29,7 г).

Одержаними вище смолами із різної сировини проведено модифікування нафтових бітумів. Результати досліджень показали, що тип сировини практично не впливає на основні фізико-механічні властивості бітумів. Враховуючи, що найбільший вихід смоли спостерігається у випадку використання СФ-ШФФ, тому доцільнішим є використання саме цього типу сировини.

Вплив основних технологічних параметрів синтезу модифікатора на вихід і температуру розм'якшення ФФС-КВС-Н подано на рис. 3. Вивчення впливу одного технологічного параметру процесу проводили при сталих значеннях інших.

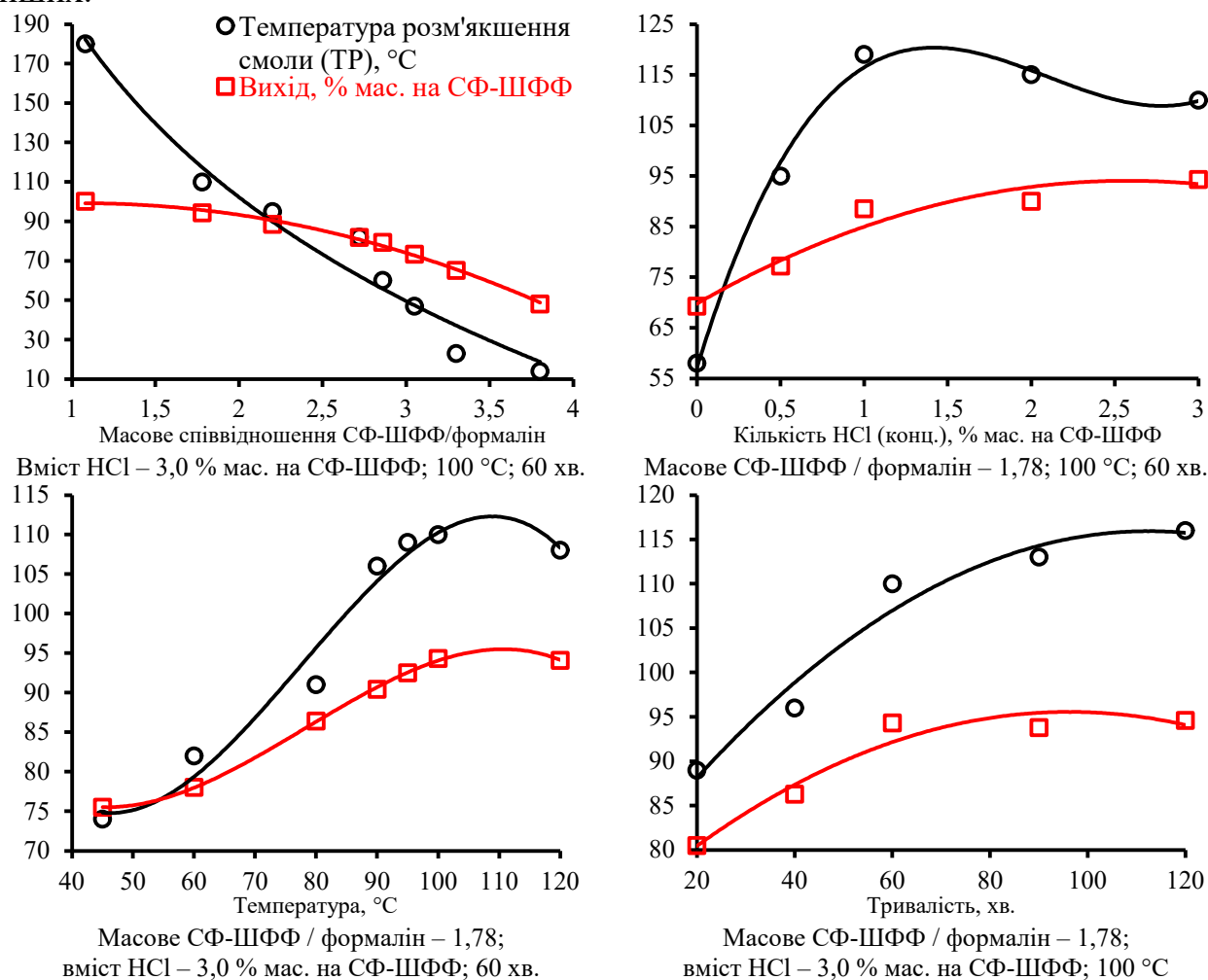


Рисунок 3 – Вплив основних технологічних параметрів на процес одержання ФФС-КВС-Н

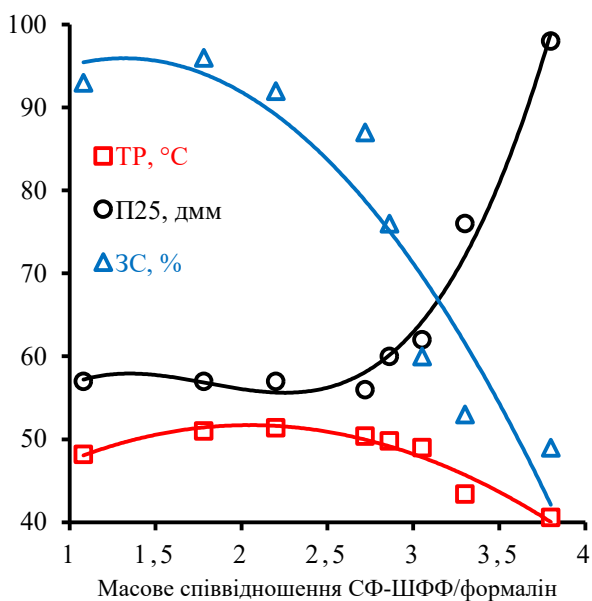


Рисунок 4 – Вплив ФФС-КВС-Н, одержаних за різних масових співвідношень СФС-ШФФ / формалін, на основні властивості бітуму (БО1)

Зі збільшенням масового співвідношення сировина / формалін зменшується вихід і температуру розм'якшення (ТР) смоли (рис. 3). Вплив масового співвідношення реагентів синтезу модифікатора на фізико-механічні властивості бітумів поданий на рис. 4. Зменшення ТР смоли призводить до погіршення зчеплюваності (адгезії) із склом (ЗС) і збільшення penetрації за 25 °С (П25) бітуму. За масового співвідношення менше 1,08 одержуються смоли, ТР яких становить більше 180 °С (рис. 3) і які є погано розчинними в бітумі. Тому для модифікування бітумів доцільним є

використання смоли з ТР – 82-120 °С, що відповідає масовому співвідношенню СФ-ШФФ / формалін – 1,78-2,72.

Збільшення кількості каталізатора понад 1,0 % мас. на СФ-ШФФ практично не впливає на ТР смоли (рис. 3) і відповідно на фізико-механічні властивості одержаних БПС. При застосуванні таких смол одержується БПС з ТР 50,4-51,4 °С і зчеплюваністю з поверхнею скла – 95-96 % та щебеню – 5,0 балів. З рис. 3 також видно, що СФ-ШФФ та формальдегід здатні вступати у реакції поліконденсації без каталізатора із одержанням смоли із меншим виходом і ТР. Причиною цього є те, що імовірно незначна кількість НСІ залишається після вилучення СФ-ШФФ із ШФФ (нейтралізації фенолятів натрію концентрованою хлоридною кислотою).

Збільшення температури синтезу до 100 °С дозволяє збільшити вихід смоли (від 75,5 до 94,3 % мас. на СФ-ШФФ) та її ТР (від 74 до 110 °С), а понад 100 °С практично не впливає на процес (рис. 3). При модифікуванні окисненого бітуму смолою одержано за 80-100 °С вдається отримати БПС з ТР 50,0-51,0 °С і зчеплюваністю з поверхнею скла – 96-98 % та щебеню – 5,0 балів.

Встановлено, що більше 80 % сировини (СФ-ШФФ) вступає в реакції поліконденсації із формальдегідом протягом перших 20 хв. Подальше збільшення тривалості процесу до 60 хв. дозволяє збільшити вихід та ТР смоли (рис. 3). Фізико-механічні властивості БПС одержаних із використанням таких смол теж характеризуються кращою теплостійкістю та адгезією по відношенню до кислих мінеральних матеріалів.

На основі математичної обробки експериментальних даних знайдені оптимальні технологічні параметри синтезу термореактивної смоли-модифікатора бітумів, які можуть забезпечити максимальний вихід та ТР отриманої смоли (табл. 2). Співпадіння розрахункових і експериментальних результатів досліджень підтверджує адекватність розробленої математичної моделі.

Таблиця 2 – Оптимальні технологічні параметри синтезу ФФС-КВС-Н

Кількість конц. НСІ, % мас. на СФ-ШФФ	Масове співвідношення СФ-ШФФ / формалін	Температура, °С	Тривалість, хв.	Вихід смоли, % мас. на СФ-ШФФ	Температура розм'якшення смоли, °С
Розрахункові значення					
2,40	1,95	84	42	99,0	94
Експериментальні значення					
2,40	1,95	85	42	95,0	93

Надалі вивчали процес модифікування одержаною смолою бітумів, а саме: вплив кількості модифікатора (ФФС-КВС-Н), тривалості та температури на основні фізико-механічні властивості одержаних БПС (рис. 5).

Встановлено, що при модифікуванні до 150 °С одержуються БПС, які не відповідають вимогам по однорідності. Вище 190 °С можна спостерігати збільшення ТР (до 50,8 °С) і особливо, зчеплюваності бітуму з поверхнями скла (до 96 %) та щебеню (до 5,0 балів). Також такі модифіковані бітуми відповідають вимогам по однорідності, що свідчить про хімічну взаємодію бітуму та

модифікатора. Отже, модифікування бітумів ФФС-КВС-Н, найбільш доцільно проводити за температури вище 190 °С.

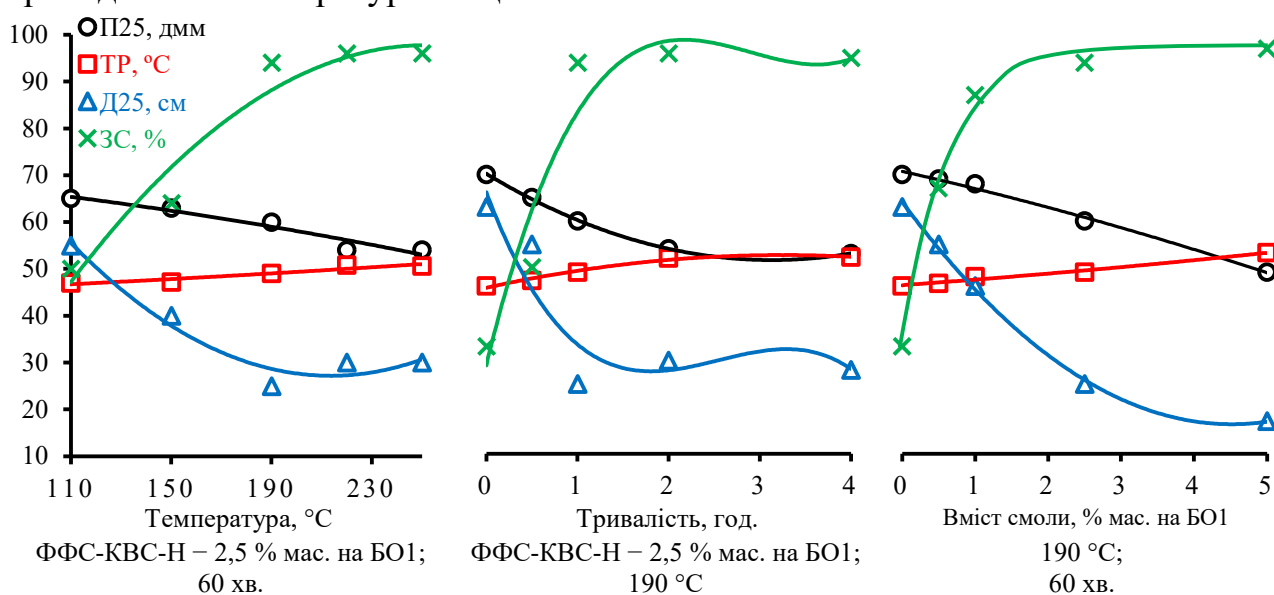


Рисунок 5 – Вплив технологічних параметрів на процес модифікування окисненого бітуму ФФС-КВС-Н

Збільшення тривалості модифікування приводить до одержання БПС з вищою ТР та ЗС і меншою П25 та Д25 (рис. 5). Причому одна година перемішування доцільна при використанні смоли, як адгезійної добавки, а дві години і більше, як полімерного модифікатора (для збільшення ТР).

Збільшення вмісту ФФС-КВС-Н в БПС дозволяє підвищити ТР (з 46,0 до 53,2 °С) і зчеплюваність бітуму з поверхнями скла (до 97 %) та щебеню (до 5,0 балів). Водночас, варто зауважити, що введення більше 2,5 % мас. модифікатора призводить до зменшення П25 (до 49 дмм) та Д25 (до 17 см). Тому кількість смоли при модифікуванні бітуму не повинна перевищувати 2,5 % мас. на бітум.

Ефективність використання ФФС-КВС-Н як адгезійної добавки до бітумів підтверджено випробуваннями зчеплюваності в'язучих із традиційним кислим

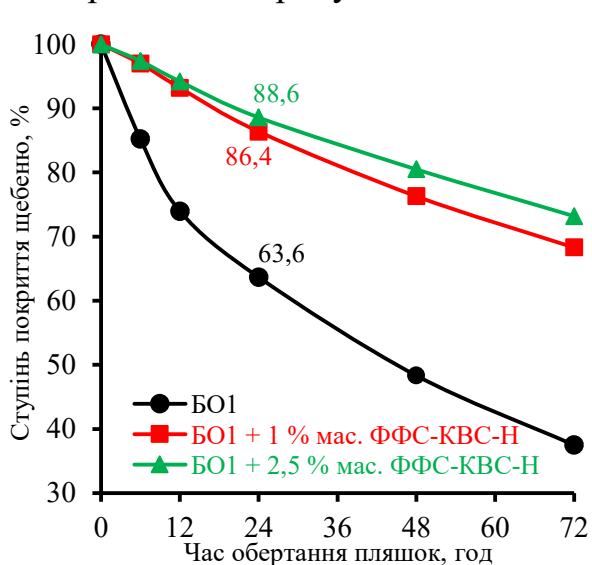


Рисунок 6 – Відшарування бітумів від щебеню за методом «Rolling Bottle Test»

мінеральним наповнювачем асфальтобетонів із використання методу «Rolling bottle test». Результати випробувань зображені на рис. 6.

Окиснені бітуми, які містять ФФС-КВС-Н є менш схильними до відшарування від щебеню, у порівнянні з вихідним окисненим бітумом (БО1). Зокрема, за 24 год. обертання пляшок для окисненого бітуму без добавки ступінь покриття щебеню становить 63,6 %, а для бітуму із додаванням ФФС-КВС-Н – 86,4-88,6 %. Порівнюючи БПС із 1,0 та 2,5 % мас. добавки, можна спостерігати, що ефективність

практично однакова, тому дозування смоли, як адгезиву до бітумів, не повинно перевищувати 1,0 % мас. на бітум.

В'язкісно-температурні залежності у інтервалі 60-80 °С вихідного і модифікованого бітуму 1,0 % мас. смоли практично однакові, на відміну від бітуму, модифікованого 2,5 % мас. смоли. Модифікування бітуму ФФС-КВС-Н у кількості 2,5 % мас. дозволяє збільшити динамічну в'язкість за температури 60 °С практично удвічі (із 195,6 до 381,0 Па·с) у порівнянні з вихідним бітумом, тобто за такого вмісту досліджувана смола веде себе як полімерний модифікатор.

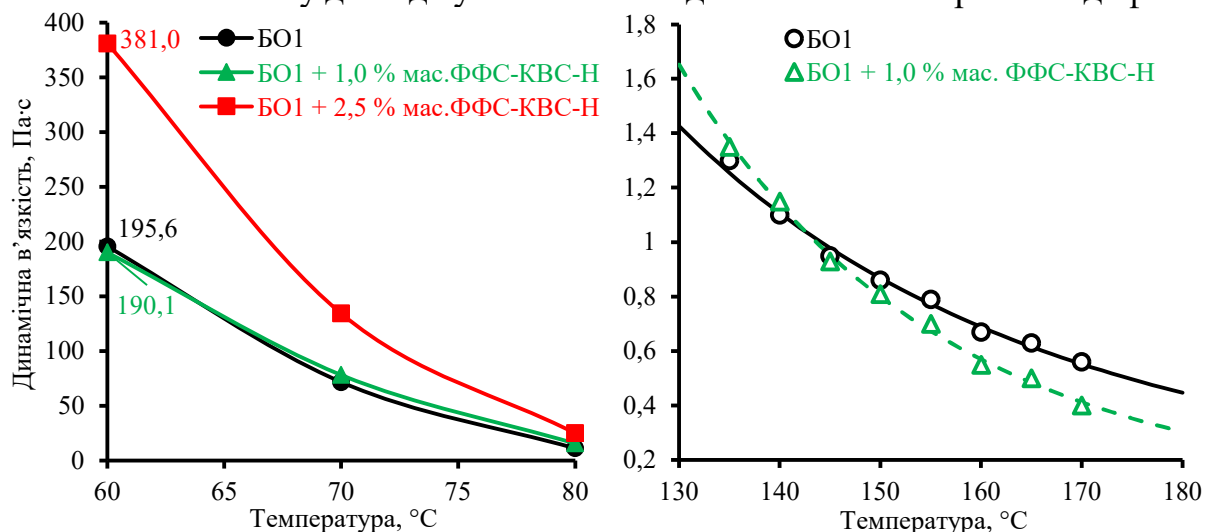


Рисунок 5 – В'язкісно-температурна характеристика бітумів

Також з даних, наведених на рис. 5, видно, що вище 142 °С динамічна в'язкість бітуму, що містить 1,0 % мас. ФФС-КВС-Н, є нижчою порівняно з вихідним бітумом. Вказаний чинник сприяє кращому покриттю (утворенню більш рівномірної та безперервної бітумної плівки), а також кращому перемішуванню гарячого мінерального матеріалу (щебеню) під час приготування асфальтобетонних сумішей. Тобто можна припустити, що такі модифіковані бітуми матимуть вищу активну адгезію порівняно з базовим бітумом, тобто можуть виконувати роль енергозберігаючої добавки. Крім того, менша в'язкість бітумів за нижчих температур призводить до економії енергії, а також до зменшення інтенсивності технологічного старіння бітумних матеріалів.

Використання окисненого бітуму, модифікованого 1 % мас. ФФС-КВС-Н, який відповідає БНД-А 70/100 згідно СОУ 45.2-00018112-067:2011, знижує показник водонасичення асфальтобетону у два рази (із 1,0 до 0,5 % об.). Такий вплив на асфальтобетони характерний для адгезійних добавок.

Таблиця 3 – Фізико-механічні властивості асфальтобетону

Показник	BO1	BO1 + 1 % мас. ФФС-КВС-Н
Середня густина, г/см <sup>3</sup>	2,36	2,35
Водонасичення, % об.	1,0	0,5
Границя міцності при стиску (МПа) за:		
	20 °С	4,8
	50 °С	1,6

Склад асфальтобетону (% мас.): щебінь фр. 15-20 мм – 5,0; щебінь фр. 10-15 мм – 15,0; щебінь фр. 5-10 мм – 20,0; щебеневий відсів (фр. 0,63-5 мм) – 32,0; щебеневий відсів (фр. 0,071-0,63 мм) – 18,0; мінеральний порошок марки МП I – 32,0; в'язуче – 6,5.

Окрім цього, асфальтобетонам з використанням модифікованого бітуму притаманні вищі показники границі міцності при стиску за 20 та 50 °С, порівняно з немодифікованим. Такі асфальтобетонні покриття є більш стійкими до руйнування, що дозволить збільшити термін їх експлуатації.

У четвертому розділі розглянуто модифікування нафтових залишків (гудронів) і бітумів формальдегідом із одержанням нових в'язучих для асфальтобетонів. На рис. 6 наведена схема проведення досліджень. Олігомер, необхідний для модифікування – арено-формальдегідні смоли (АФС), утворюється безпосередньо у гудроні чи бітумі у процесі поліконденсації ароматичних структур (в першу чергу тих які містять функційні групи, наприклад гідроксильну) із формальдегідом. Це дозволяє зменшити кількість стадій у технологічному ланцюзі гудрон → ... → модифікований бітум до однієї, що є суттєвою перевагою даного методу (рис. 6).

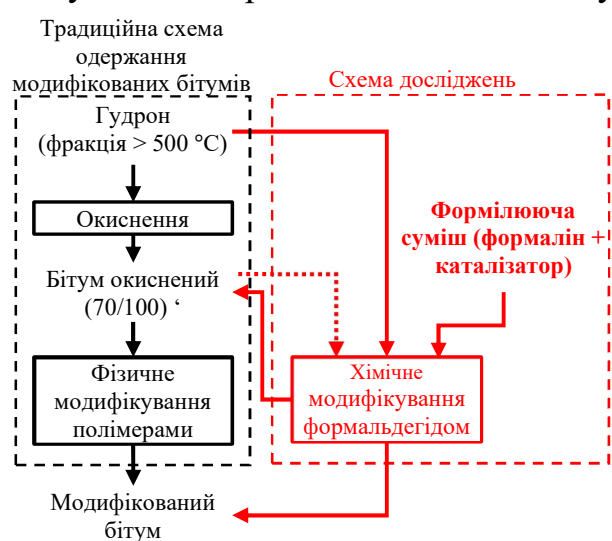


Рисунок 6 – Схема проведення досліджень модифікування формальдегідом

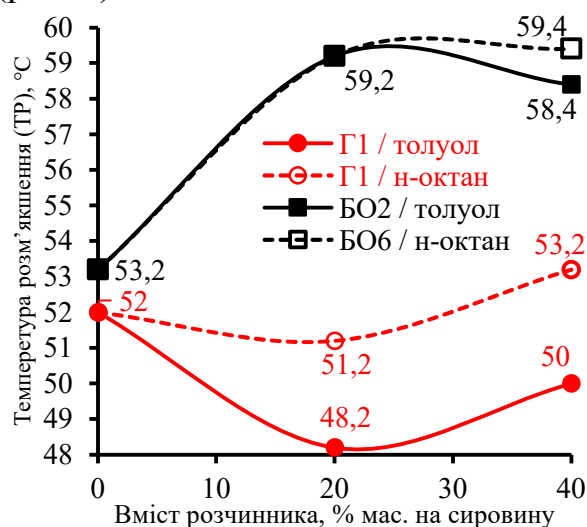


Рисунок 7 – Вплив розчинника та сировини у процесі модифікування на температуру розм'якшення одержаних в'язучих

Встановлено, що ефективність процесу однакова, як в герметичній ємності із перемішуванням, так і без. Тому дослідження проводили у герметичній ємності без перемішування, що пов'язано в першу чергу із високою летючістю та токсичністю модифікатора – формальдегіду.

Для зменшення в'язкості реакційної суміші у процесі модифікування вивчали доцільність використання розчинника. Відомо, що у реакції поліконденсації з формальдегідом здатні вступати ацени. Тому в процесі модифікування використовували два типи розчинників: перший – активний в реакціях поліконденсації з формальдегідом (толуол); другий – пасивний (н-октан). Вплив сировини та розчинника процесу хімічного модифікування гудрону (Г1) і окисненого бітуму (БО2) формальдегідом на температуру розм'якшення одержаних продуктів наведено на рис. 7. Дослідження проводили за фіксованих значень технологічних параметрів: вміст формаліну (в т.ч. формальдегіду) – 10,0 (3,7) % мас. на сировину; вміст HCl – 2,5 % мас. на сировину; температура – 120 °С; тривалість – 3,0 год.

Доведено, що розчинник доцільно використовувати при модифікуванні більш в'язкого – окисненого бітуму (БО2), а не гудрону (Г1), що, на нашу думку,



спричинене більшою дією гель-ефекту для в'язких бітумів. При модифікуванні окисненого бітуму (БО2) без розчинника, температура розм'якшення збільшується на 6,0 °С, а при використанні толуолу та н-октану у кількості 40 % мас. на БО2 на 11,2 та 12,2 °С, відповідно. Тобто ефективність у два рази більша. При модифікуванні гудрону (Г1) без розчинника температура розм'якшення збільшується на 13,0 °С, а при використанні толуолу та н-октану на 11,0 та 14,2 °С, відповідно. Тобто додавання розчинників неефективне і модифікування гудрону формальдегідом доцільно проводити без їх використання.

Каталізаторами процесу поліконденсації аренів з формальдегідом можна використовувати кислоти та луги. В процесі хімічного модифікування гудрону (Г1) формальдегідом, як каталізатор вивчено: хлоридну, сульфатну, ортофосфорну і оцтову концентровані кислоти та кристалічний гідроксид натрію. Окрім цього, як каталізатор процесу модифікування використовували також відходи нафтопереробки – «кислі» гудрони (рН < 2). Фізико-механічні властивості отримуваних продуктів, одержаних за використання різних каталізаторів, подані у табл. 4.

Таблиця 4 – Вплив каталізатора процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом на фізико-механічні властивості одержаних продуктів

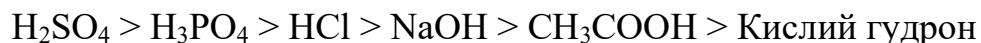
Каталізатор	Кількість каталізатора, % мас. на Г1	Температура розм'якшення (ТР), °С	Пенетрація за 25 °С (П25), дмм	Температура крижкості за Фраасом (ТК), °С	Зчеплюваність з поверхнею щебеню, балів
*–	–	39,0	247	-18,0	3,0
**–	0	42,4	160	-18,0	2,5
HCl	2,5	52,0	55	-9,0	3,5
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>2,5</b>	<b>76,0</b>	<b>35</b>	<b>-14,0</b>	<b>5,0</b>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,5	54,8	48	-13,0	4,5
CH <sub>3</sub> COOH	2,5	41,8	178	-18,0	3,0
NaOH	1,0	42,2	161	-17,0	2,5
Кислий гудрон	5,0	40,8	166	-19,0	2,5
Кислий гудрон	10,0	40,2	185	-21,0	2,5

\*Наведено характеристику Г1.

\*\*Експеримент проведено без використання каталізатора.

Фіксовані параметри процесу: формалін – 10,0 % мас. на сировину; 120 °С; 3,0 год.

Ефективність каталізаторів, виходячи зі збільшення ТР, можна розмістити у такий ряд:



Одержані результати також вказують на те, що процес поліконденсації теж відбувається без використання каталізатора, але із невеликою ефективністю. Експериментальні дослідження показали, що проведення процесу модифікування без каталізатора і з використанням, як каталізатора CH<sub>3</sub>COOH, NaOH та кислого гудрону не є ефективним. Найефективнішим каталізатором модифікування гудрону формальдегідом є неорганічні кислоти, причому H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> значно активніша за інші. Гудрони, модифіковані формальдегідом (ГМФ) одержані із використанням концентрованої сірчаної кислоти володіють найвищою ТР (76,0 °С).

Отже, одержання бітумних матеріалів з максимальною ТР модифікування формальдегідом доцільно проводити у герметичній ємності без перемішування із використанням традиційної сировини виробництва бітумів – гудрону без використання розчинника, а найефективнішим каталізатором процесу є концентрована сульфатна кислота.

Вплив основних технологічних параметрів процесу хімічного модифікування гудрону формальдегідом на основні фізико-механічні властивості (пенетрацію за 25 °С – П25, температуру розм'якшення – ТР, інтервал пластичності – ІП) одержаних продуктів – ГМФ наведено на рис. 8.

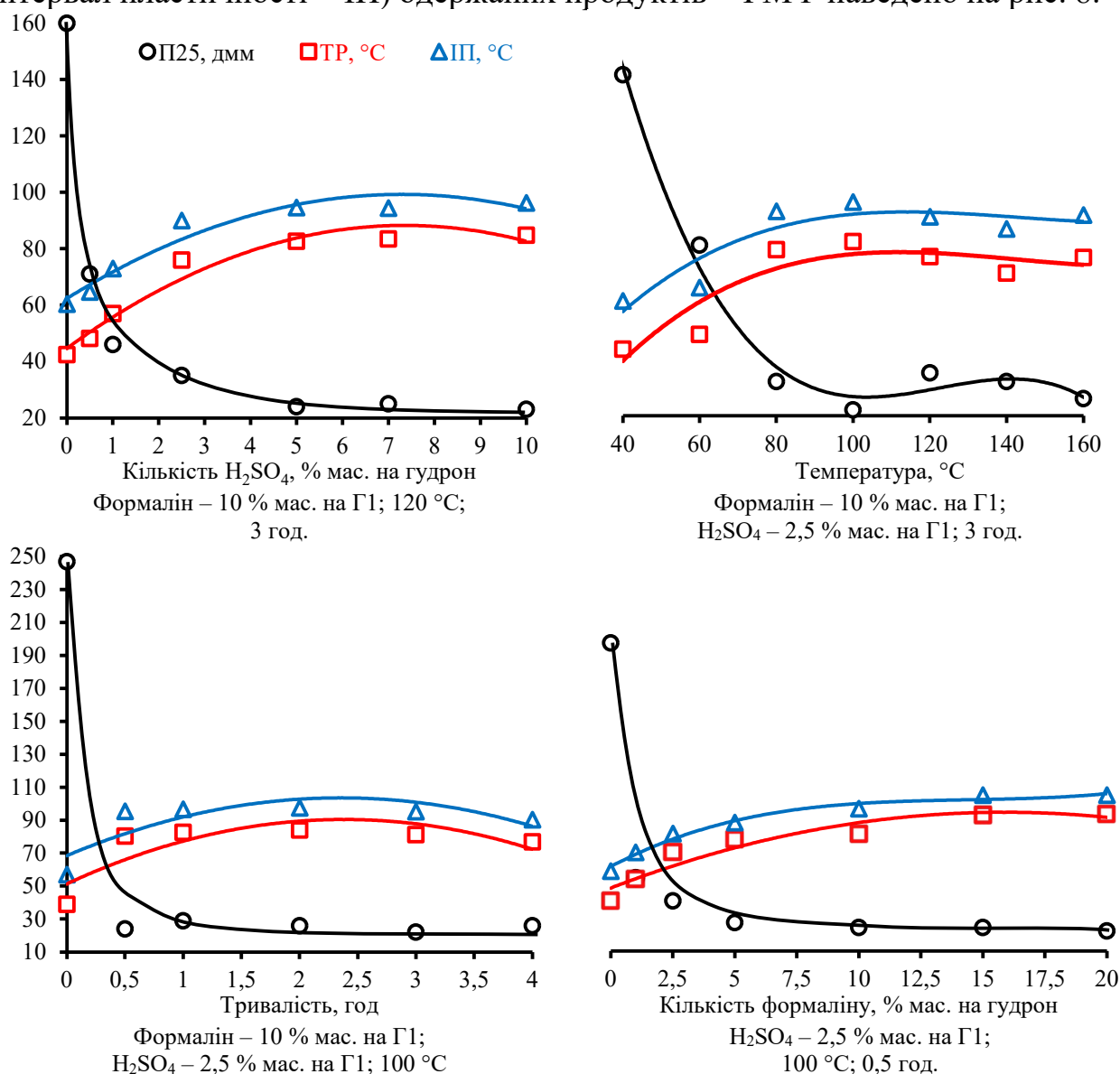


Рисунок 8 – Вплив технологічних параметрів модифікування гудрону формальдегідом на основні фізико-механічні властивості одержаних продуктів (ГМФ)

Встановлено, що при вмісті H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> більше 5,0 % мас. на Г1 фізико-механічні властивості практично не змінюються. За кількості сульфатної кислоти 7,0 % мас. одержаний ГМФ стає неоднорідним (спостерігалось утворення згустків), що пов'язане з інтенсифікацією процесів сульфування гудрону.

Температура суттєво впливає на процес до 100 °С (ТР збільшується до 81,2 °С), подальше збільшення температури процесу недоцільне. Збільшення температури процесу модифікування призводить до значного зростання ТР, але практично не впливає на температуру крихкості, що відповідно призводить до збільшення ІП (від 60,4 до 95,2 °С).

Основна кількість перетворень відбувається у перші 0,5 год., подальше збільшення тривалості процесу не призводить до суттєвої зміни фізико-механічних властивостей одержаних ГМФ. Однак модифікатором даного процесу варто вважати не формалін, а суміш формаліну і концентрованої сульфатної кислоти у певному співвідношенні (формілююча суміш), які взаємодіють між собою і утворюють високореакційноздатний метилольний карбкатион (рис. 9).

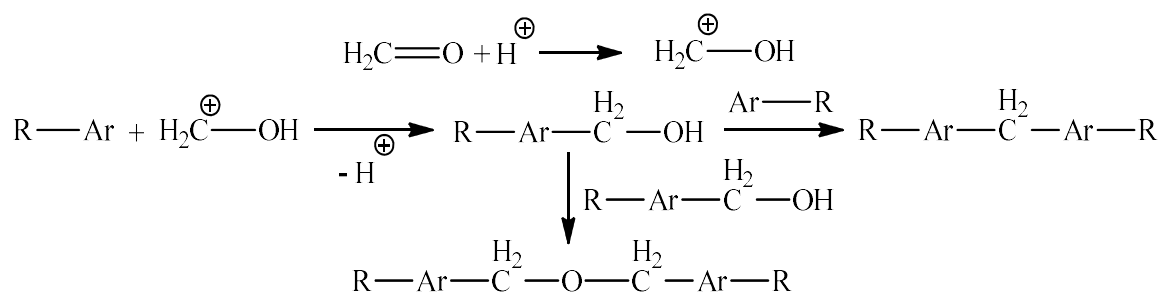


Рисунок 9 – Хімізм модифікування гудронів і бітумів формальдегідом

Основна кількість реакцій приєднання високореакційноздатного метилольного карбкатиону до гудрону відбувається в перші 0,5 год. Частина перетворень, які показані на рис. 9, відбувається також під час вакуумного сушіння продуктів процесу. Тому, тривалість хімічного модифікування гудрону формальдегідом у герметичній ємності без перемішування не повинна бути більше 1,0 год.

Збільшення кількості формаліну (формальдегіду) до 5,0 % мас. на гудрон при фіксованій витраті каталізатора (концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) призводить до збільшення ТР (до 77,2 °С) і зменшення П25 (до 27 дмм). Збільшення витрати формаліну понад 5,0 % мас. на гудрон практично не впливає на фізико-механічні властивості ГМФ (рис. 8). Також варто відзначити, що за кількості формаліну понад 20,0 % мас. на гудрон утворюється неоднорідний продукт. Зчеплюваність з поверхнею щебеню теж досягає свого максимального значення (4,5-5,0 балів) за витрати формаліну 2,5-5,0 % мас. на гудрон.

На основі розробленої математичної моделі процесу хімічного модифікування нафтового залишку (Г1) формальдегідом знайдено оптимальні технологічні параметри, які можуть забезпечити необхідну ТР ГМФ при максимальному значенні П25 (табл. 5):

- 1) ГМФ-1:  $100 < Y_1 \leq 150$  та  $45 \leq Y_2 \leq 51$  (відповідає в'язкому немодифікованому бітуму марки БНД 100/150 згідно ДСТУ 4044:2019);
- 2) ГМФ-2:  $70 < Y_1 \leq 100$  та  $Y_2 \geq 60$  (відповідає модифікованому бітуму марки БМПП 70/100-60 згідно ДСТУ 9116:2021);
- 3) ГМФ-3:  $35 \leq Y_1 \leq 50$  та  $Y_2 \geq 70$  (відповідає модифікованому бітуму марки БМПП 35/50-70 згідно ДСТУ 9116:2021).

Знайдені оптимальні технологічні параметри модифікування підтверджують, що оптимальне масове співвідношення формалін / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> у формілюючій суміші є близьким до одиниці. За знайдених оптимальних технологічних параметрів проведено модифікування двох гудронів (Г1 і Г2) із використанням, як каталізатора процесу, концентрованих HCl і H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (табл. 5).

Таблиця 5 – Технологічні параметри модифікування та фізико-механічні властивості одержаних ГМФ

Параметр модифікування / Показник	Г1	Г2	БО2	БО5	ГМФ-1	ГМФ-2	ГМФ-3	ГМФ-4	ГМФ-5	ГМФ-6	ГМФ-7	ГМФ-8	ГМФ-9	ГМФ-10	ГМФ-11
Параметри процесу хімічного модифікування															
Сировина	–	–	Г1	Г2	Г1						Г2				
Вміст формаліну, % мас. на гудрон	–	–	–	–	<b>1,0</b>	<b>1,9</b>	<b>3,0</b>	3,2	1,0	2,0	3,0	1,0	2,0	3,0	3,0
Каталізатор	–	–	–	–	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>			HCl	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		HCl	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Вміст каталізатора, % мас. на гудрон	–	–	–	–	<b>1,1</b>	<b>1,7</b>	<b>3,2</b>	3,1	1,0	2,0	3,0	1,0	2,0	3,0	3,0
Температура, °С	–	–	–	–	<b>110</b>	<b>105</b>	<b>110</b>	100	130	130	130	130	130	130	130
Тривалість, хв.	–	–	–	–	<b>0,6</b>	<b>0,6</b>	<b>0,8</b>	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Фізико-механічні властивості															
Пенетрація за 25 °С (П25), дмм	247	208	82	75	144	89	47	131	139	95	83	58	43	78	99
Температура розм'якшення (ТР), °С	39,0	41,2	47,2	48,8	48,0	59,0	83,4	47,4	46,4	51,6	58,8	52,4	72,0	48,8	51,2
Дуктильність за 25 °С (Д25), см	58,1	>100	>150	>150	42	16	4	59	79	111	134	15	12	>100	86
Температура крижкості за Фраасом (ТК), °С	-18	-29	-12	-24	-17	-15	-9	-14	-20	-17	-14	-20	-17	-24	-23
Інтервал пластичності (ІП), °С	57,0	70,2	59,2	72,8	65,0	74,0	92,4	61,4	66,4	68,6	72,8	72,4	89,0	72,8	74,2
Зчеплюваність з поверхнею скла, %	42	36	29	31	65	81	94	83	89	97	94	78	96	92	83
Зчеплюваність з поверхнею щебеню (Щ1), балів	2,5	2,5	3,0	2,5	3,5	4,5	5,0	4,5	4,5	5,0	5,0	4,5	5,0	5,0	4,5

Проведено порівняння ГМФ із традиційними в'язучими, які використовуються в Україні (окисненими бітумами), які одержані на установці окиснення гудрону ПАТ «УКРТАТНАФТА». Із двох відібраних зразків гудронів (Г1 та Г2) у різних проміжках часу на промисловій установці було одержано два зразки окиснених бітумів, БО2 та БО5, відповідно. Фізико-механічні властивості гудронів (Г1 та Г2) та одержаних з них окиснених бітумів (БО2 та БО5) подані у табл. 5.

Суттєвою перевагою ГМФ є значно вища ТР за однакової П25 (табл. 5), що вказує на кращу теплостійкість ГМФ у порівнянні із окисненими бітумами.

Керуючись діючими нормативними документами одержані зразки ГМФ за основними фізико-механічними властивостями відповідають товарним маркам в'язучих матеріалів (табл. 10):

- **бітумам нафтовим дорожнім в'язким згідно ДСТУ 4044:2019:** БНД 150/220 – ГМФ-12; БНД 100/150 – ГМФ-1, ГМФ-4 та ГМФ-5; БНД 70/100 – ГМФ-2, ГМФ-6, ГМФ-7, ГМФ-10, ГМФ-11; БНД 50/70 – ГМФ-8;
- **бітумам, модифікованим полімерами (окрім еластичності) згідно ДСТУ 9116:2021:** БМПА 70/100-55 – ГМФ-2, ГМФ-7; БМПП 35/50-70 – ГМФ-3, ГМФ-9;
- **бітумам, модифікованим синтетичними восками згідно СОУ 42.1-37641918-068:2017:** БМВ-С 60/90 – ГМФ-2, ГМФ-7; БМВ-С 40/60 – ГМФ-3, ГМФ-9;
- **бітумам, модифікованим адгезійними добавками згідно СОУ 45.2-00018112-067:2011:** БНД-А 70/100 – ГМФ-6, ГМФ-7, ГМФ-10; БНД-А 35/50 – ГМФ-3, ГМФ-9.

Тобто даний метод є досить гнучким і в залежності від кількості модифікатора (формілюючої суміші) дозволяє одержувати різні за П25 і ТР в'язучі матеріали.

Також перевагою ГМФ, у порівнянні з окисненими бітумами, є їх високі адгезійні властивості (табл. 5). Для підтвердження цього визначено динаміку відшарування в'язучого під дією води від традиційного кислого мінерального наповнювача за методом «Rolling bottle test». Динаміка відшарування для усіх ГМФ є меншою у порівнянні з окисненим бітумом (БО2). Найкращою адгезією по відношенню до кислих мінеральних наповнювачів володіють ГМФ, які одержані із використанням  $\text{HCl}$  і  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (рис. 9).

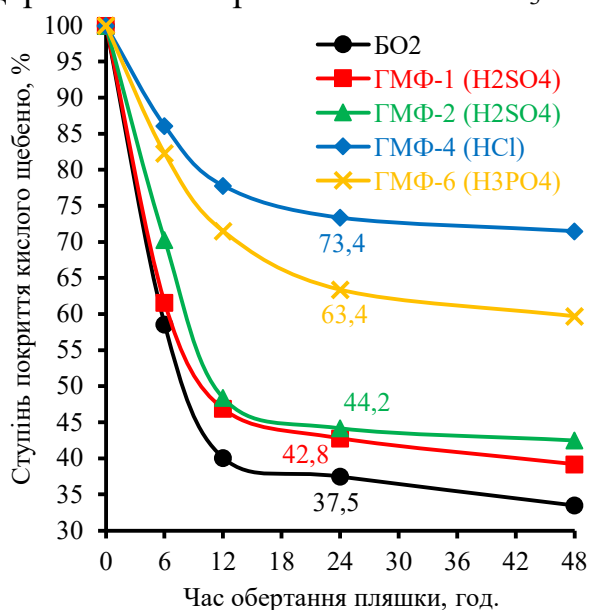


Рисунок 9 – Відшарування бітумів від щебеню за методом «Rolling Bottle Test»

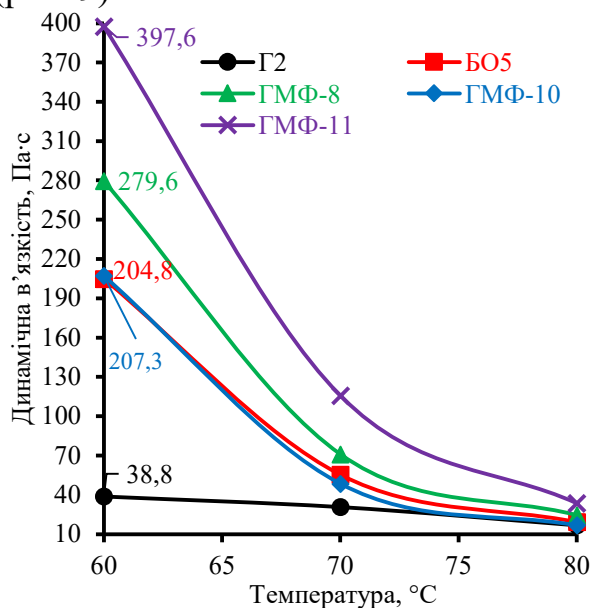


Рисунок 10 – В'язкісно-температурна характеристика бітумів

Згідно ДСТУ EN 12591:2017 для бітуму 100/150 динамічна в'язкість за 60 °C повинна бути більше 55, для бітумів 70/100 –  $\geq 90$ , 50/70 –  $\geq 145$ , 35/50 –

$\geq 225$  Па·с. Динамічна в'язкість є фундаментальною властивістю в'язучого, яка характеризує теплостійкість покриття (стійкість до колієутворення). ТР є емпіричним аналогом цього показника і не завжди відображає поведінку в'язучого за високих температур експлуатації покриття. Процес хімічного модифікування гудрону формальдегідом, у порівнянні із окисненням, дозволяє одержати в'язучі із більшою динамічною в'язкістю (207,3-397,6 Па·с) за однакової П25, особливо при використанні концентрованої ортофосфорної кислоти (рис. 10).

В процесі хімічного модифікування гудрону формальдегідом відбувається зміна групового складу. Для підтвердження цього було проведено визначення групового складу сировини (Г1) та продуктів (ГМФ-1, ГМФ-2 та ГМФ-3)

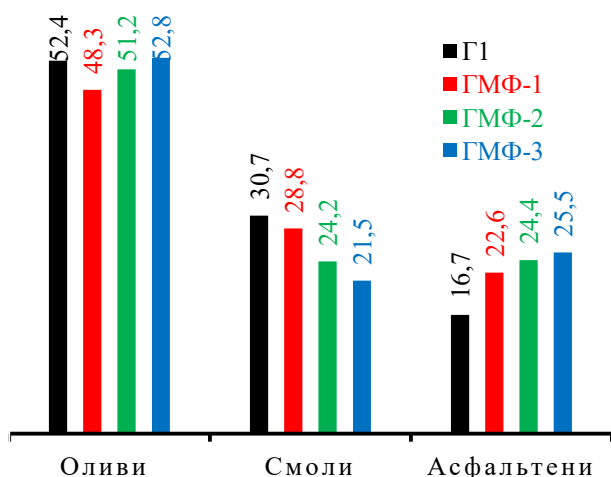


Рисунок 11 – Груповий склад сировини та продуктів процесу хімічного модифікування гудронів формальдегідом

процесу за методом Маркуссона (табл. 11). ГМФ відрізняються між собою за показниками П25 та ТР: ГМФ-1 – 144 дмм та 48,0 °С, відповідно; ГМФ-2 – 89 та 59,0; ГМФ-3 – 47 та 83,4 (табл. 5). Вміст карбенів та карбоїдів зі збільшенням кількості модифікатора не змінюється.

Основні перетворення в процесі модифікування відбуваються із смолами, які перетворюються у асфальтени, про що свідчить зменшення вмісту смол та збільшення вмісту асфальтенів (рис. 11), що є

логічним, оскільки смоли і асфальтени містять у своєму складі гетероатомні сполуки, які більш схильні до конденсації з формальдегідом.

Фізико-механічні властивості ущільнених зразків щєбенево-мастикових асфальтобетонів (ЩМА) з використанням досліджуваних бітумів наведено в табл. 6.

Таблиця 6 – Фізико-механічні властивості щєбенево-мастикових асфальтобетонів

Показник	Б02	Б05	ГМФ-1	ГМФ-2	ГМФ-3	ГМФ-4	ГМФ-8	ГМФ-10	ГМФ-11	ГМФ-12	Вимоги до ЩМА-15 згідно ДСТУ Б В.2.7-127:2015
Середня густина, г/см <sup>3</sup>	2,41	2,37	2,39	2,37	2,38	2,40	2,37	2,37	2,35	2,37	–
Водонасичення, % об.	1,5	2,3	2,0	2,3	2,5	2,1	1,5	1,0	1,5	1,0	1,0-3,0
Границя міцності при стиску (МПа) за температури:											
20 °С	2,7	3,5	1,5	1,4	2,2	2,6	4,0	3,1	2,9	3,2	$\geq 2,1$
50 °С	1,7	1,2	0,6	0,7	1,0	1,1	1,2	0,9	1,0	0,7	$\geq 0,6$
Границя міцності при стиску (МПа) після водонасичення за температури:											
20 °С	–	–	–	–	–	2,2	–	–	–	–	–
50 °С	1,8	0,9	1,3	1,7	2,3	1,2	0,9	0,7	0,6	0,8	–

Склад ЩМА (% мас.): щєбінь фр. 10-15 мм – 50,0; щєбінь фр. 5-10 мм – 20,0; щєбєневий відсїв (фр. 0,071-5 мм) – 15,0; мїнеральний порошок марки МП I – 15,0; целюлозна стабілізуєча добавка Celbit – 0,4; в'язучє – 6,5.

ЩМА використовуються для влаштування верхніх шарів зносу дорожнього покриття і тому вимоги до них є найбільш жорсткими. Асфальтобетони із використанням таких бітумів є більш стійкими до деформацій і розтріскування, що дозволить збільшити термін експлуатації даного типу покриття. Аналіз даних табл. 6 показав, що усі асфальтобетони із використанням ГМФ відповідають нормативним вимогам до ЩМА-15 згідно ДСТУ Б В.2.7-127:2015.

У п'ятому розділі запропоновано процес послідовного хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів малеїновим ангідридом (МА) та полетиленгліколями (ПЕГ) для одержання БПС, які володіють кращими теплостійкістю, еластичністю, адгезією до мінеральних наповнювачів і є

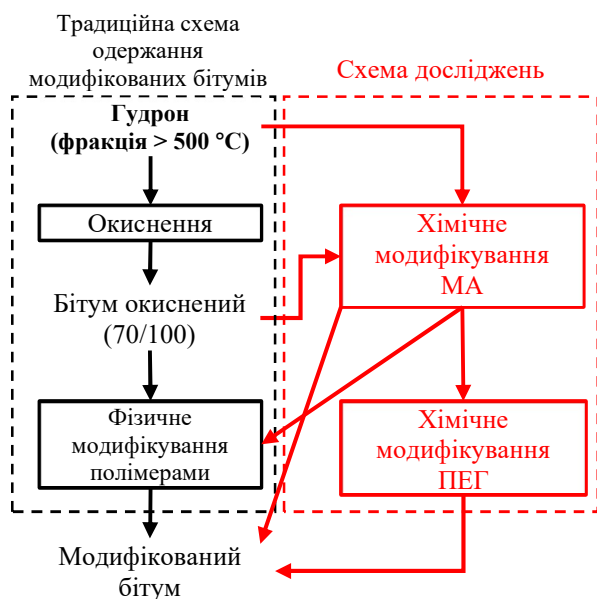


Рисунок 12 – Схема проведення досліджень модифікування МА та ПЕГ

стійкими до розшарування при зберіганні за високих температур. Запропоновано **послідовний** процес модифікування МА і ПЕГ, оскільки для одержання БПС з необхідними властивостями, спочатку необхідно, щоб відбулася взаємодія нафтового залишку чи бітуму із подвійним зв'язком дієнофіла – МА, після чого – взаємодія ПЕГ із ангідридною / карбоксильною групою МА. При одночасному додаванні МА і ПЕГ відбувається взаємодія між ними з розривом ангідридного кільця, в результаті чого приєднання речовини МА–ПЕГ до нафтового залишку і бітуму утруднюється, що негативно впливає на

стабільність до розшарування при зберіганні такої БПС за високих температур.

З точки зору того, що процес одержання малеїнізованого в'язучого ми пропонуємо, як першу стадію, що передуює модифікуванню функційними олігомерами (ПЕГ), то більш доцільно використовувати як сировину нафтовий залишок (гудрон), а не окиснений бітум. Процес модифікування гудрону або бітуму МА є однаково ефективним. Процес послідовного модифікування, а саме: гудрон → малеїнізований гудрон (ГМА) → БПС (ГМА-ПЕГ), доцільно впроваджувати тільки на нафтопереробних заводах. У дорожній галузі більш доцільним є використання, як сировини процесу модифікування, бітумів, а не дефіцитних нафтових залишків (гудронів).

Вплив основних технологічних параметрів на фізико-механічні властивості одержаних малеїнізованих бітумів (БОМА) подано на рис. 13. Встановлено, що найбільш доцільним є модифікування бітумів малеїновим ангідридом у кількості 2,0 % мас. на бітум протягом не більше 30 хв., оскільки подальше збільшення цих технологічних параметрів не призводить до значного покращення фізико-механічних властивостей одержаних продуктів.

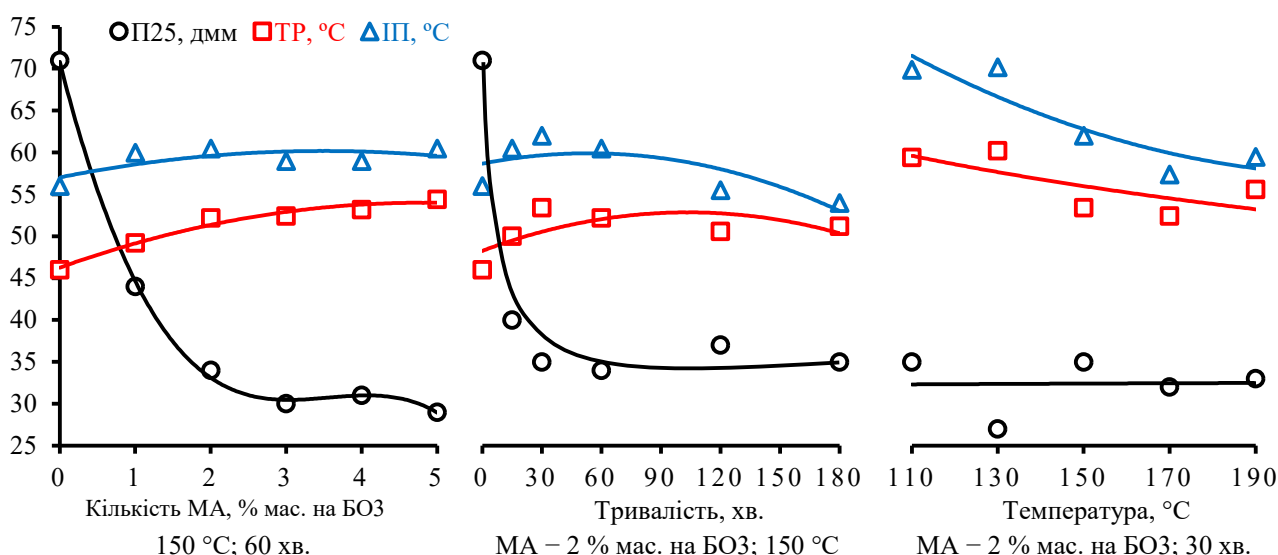


Рисунок 13 – Вплив технологічних параметрів на модифікування окисненого бітуму МА

Найбільше на фізико-механічні властивості БОМА впливає температура процесу модифікування (рис. 13). Це пов'язано зі зміною хімізму процесу модифікування. За температур нижче 130 °C проходить утворення  $\pi$ - $\pi$  комплексів між висококонденсованими компонентами сировини (асфальтенами) і МА, а за температур вище 150 °C – бітум взаємодіє із МА за реакцією Дільса-Альдера.

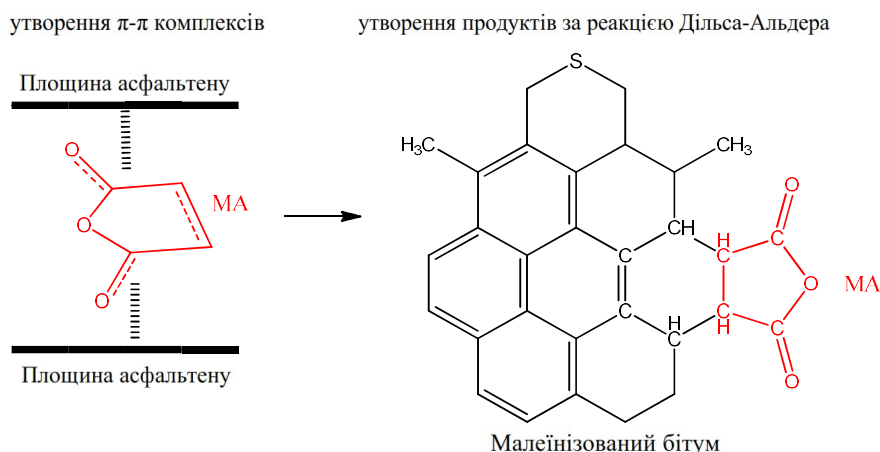


Рисунок 14 – Хімізм процесу модифікування нафтових залишків і бітумів МА

Взаємодію за реакцією Дільса-Альдера підтверджено наявністю смуг поглинання в області 1880-1680  $\text{cm}^{-1}$  FTIR-спектрів для продуктів, одержаних за температур більше 150 °C, які характерні для кополімерів МА.

За температури модифікування нижче 130 °C одержуємо БОМА з ТР – 60,2 °C. Збільшення температури процесу суміші призводить до суттєвого зменшення ТР. Тобто збільшення температури процесу понад 130 °C призводить до переходу від  $\pi$ - $\pi$  комплексів до хімічної взаємодії між МА і бітумом. Також це підтверджено прогріванням БОМА (одержаних за 130 і 170 °C) за 163 °C методом RTFOT. При прогріванні БОМА одержаного за 130 °C відбувається аномальне нехарактерне зменшення ТР на 8,8 °C, а при БОМА одержаного за 170 °C – збільшення ТР на 2,8 °C. Ця властивість МА дозволяє використовувати його, як інгібітор старіння бітумів.



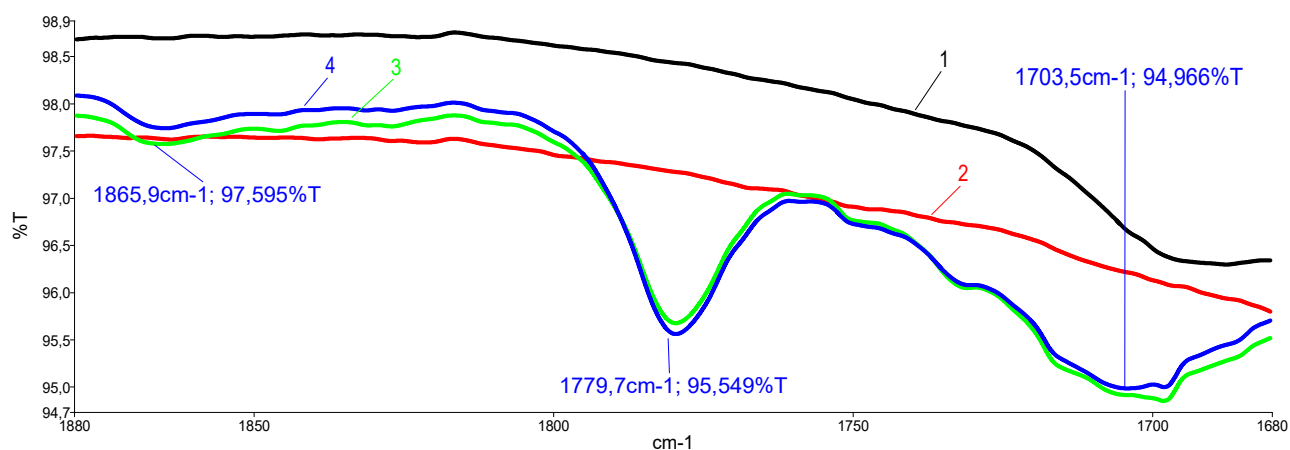


Рисунок 15 – FTIR-спектри: 1 – БОЗ; 2 – БОМА одержана за 130 °С; 3 – БОМА одержана за 150 °С; 4 – БОМА одержана за 170 °С

Тобто вибір температури є важливим параметром процесу модифікування. Одержання БОМА і ГМА, як самостійного в'язучого з більшою ТР, вимагає використання температур нижче 130 °С, але варто враховувати, що подальше виробництво асфальтобетонних сумішей вимагає також зміни температурних режимів.

Для модифікування олігомерами (ПЕГ) необхідно використовувати малеїнізовані в'язучі (ГМА і БОМА), які одержані за температур вище 150 °С.

Встановлено, що МА доцільно використовувати, як спінювач бітумів, для одержання «спінених» в'язучих матеріалів, що дозволяє не погіршуючи фізико-механічні властивості ЩМА-15, знизити температури мінеральних матеріалів і бітуму при приготуванні щебенево-мастикових асфальтобетонних сумішей. МА за такого застосування виконує дві ролі: спінювача і модифікатора.

Наступним етапом було одержання еластичних БПС, які стійкі до розшарування при зберіганні за високих температур, із малеїнізованих бітумів. Вплив технологічних параметрів на процес модифікування подано на рис. 16.

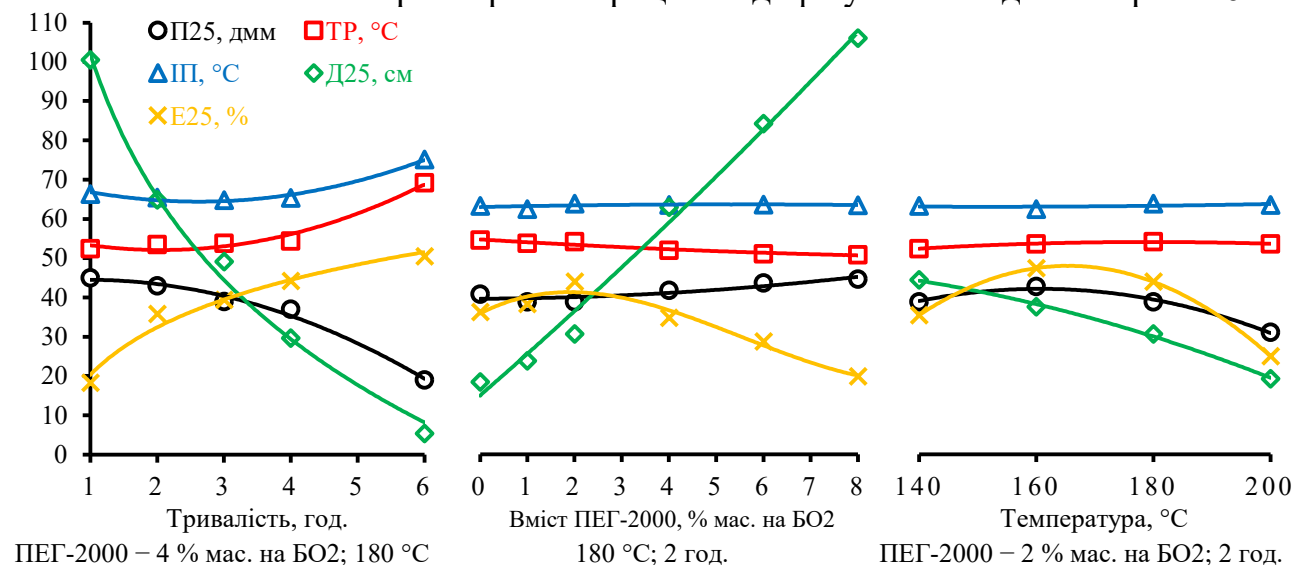


Рисунок 16 – Вплив технологічних параметрів на модифікування малеїнізованого окисненого бітуму ПЕГ-2000

Для одержання БПС з максимальною еластичністю за 25 °С (Е25) – 48,8 %, процес хімічного модифікування малеїнізованого бітуму необхідно проводити із

додаванням ПЕГ-2000 в кількості 2,0 % мас. на бітум за 160 °С впродовж 2 год. Різниця ТР верхньої і нижньої частини туба, для ГМА та БОМА, модифікованих ПЕГ, після тривалого зберігання (72 год.) за 180 °С згідно ДСТУ EN 13399:2018 не перевищує 0,4-1,2 °С, що відповідає вимогам стійкості до розшарування згідно ДСТУ 9116:2021.

Зменшення П25 та Д25 і збільшення ТР та Е25 одержаних БПС при проведенні процесу модифікування (рис. 16) свідчить про хімічну взаємодію ПЕГ із малеїнізованим бітумом. Аналіз FTIR-спектрів (рис. 17) доводить, що модифікування проходить внаслідок взаємодії гідроксильної групи ПЕГ з агідридною БОМА з утворенням естерного зв'язку – БОМА–СО–О–ПЕГ. Це підтверджено зменшенням смуги поглинання за 1780  $\text{cm}^{-1}$  і збільшенням за 1732  $\text{cm}^{-1}$  (відбувається зміщення смуги), які відповідають коливанням С=О зв'язку у ангідридній і естерній групах, відповідно.

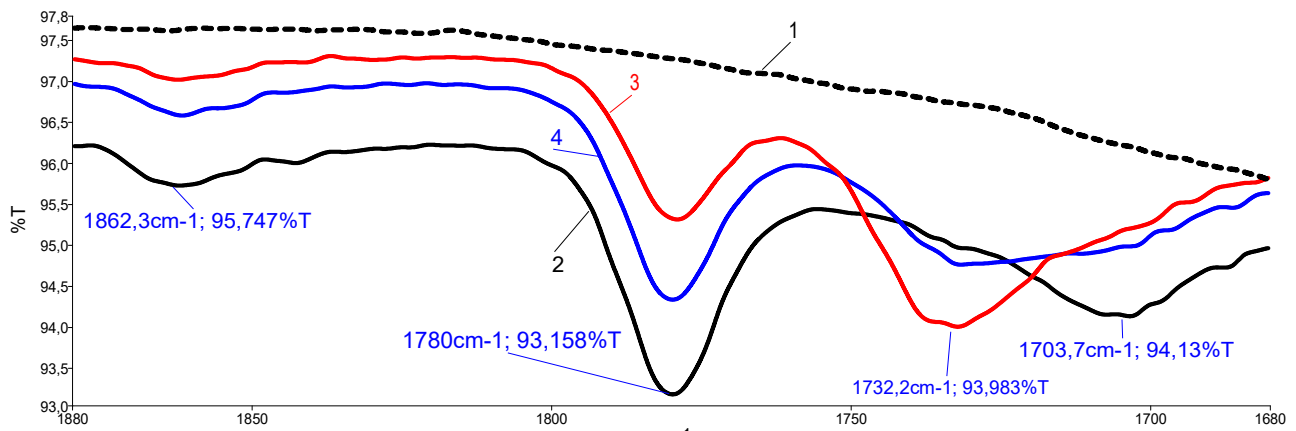


Рисунок 17 – FTIR-спектри: 1 – БОМА-130; 2 – БОМА-160; 3 – БОМА/ПЕГ-400-160; 4 – БОМА/ПЕГ-2000-160

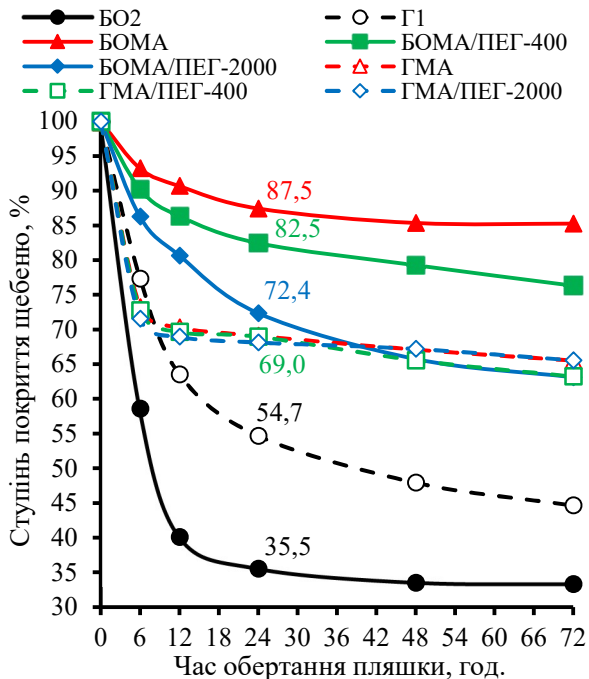


Рисунок 18 – Відшарування бітумів від щебеню за методом «Rolling Bottle Test»

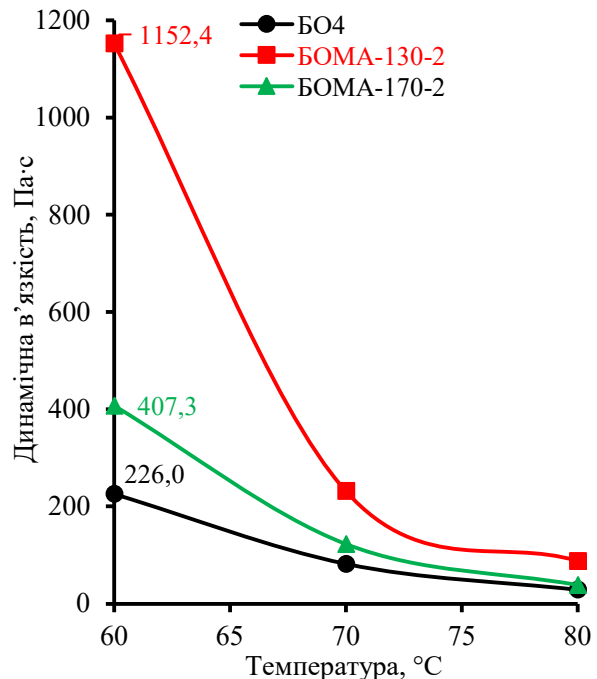


Рисунок 19 – В'язкісно-температурна характеристика бітумів

Випробування за методом «Rolling Bottle Test» (рис. 18) підтвердили, що динаміка відшарування бітумів від щебеню для усіх досліджуваних зразків

в'язучих матеріалів є значно меншою у порівнянні із нафтовим залишком (Г1) і окисненим бітумом (ОБ2), що підтверджує їх відмінну адгезію до кислих мінеральних наповнювачів асфальтобетонів, використання яких дозволить одержувати покриття, які є стійкими до розтріскування.

Модифікування окиснених бітумів МА дозволяє збільшити динамічну в'язкість одержаних продуктів (рис. 19). Причому отримані результати ідентичні до результатів впливу температури модифікування на теплостійкість (ТР) одержаних бітумних матеріалів. Динамічна в'язкість для БОМА одержаного за 130 °С більша ніж для отриманого за 170 °С та особливо для вихідного – БО4. Тобто утворення π-π комплексів, яке домінує за невисоких температур модифікування (130 °С) дозволяє отримати більш в'язку структуру у порівнянні із структурою БОМА-170, утворення якої відбувається внаслідок хімічної взаємодії бітуму та МА за реакцією Дільса-Альдера.

Аналіз даних табл. 7 показав, що малеїнізований гудрон модифікований ПЕГ-2000 характеризується ТР – 52,6 °С і Е25 – 39,1 %, малеїнізований бітум модифікований ПЕГ-2000 – 58,0 °С і 50,2 %, відповідно. Одержані зразки щебенево-мастикових асфальтобетонів із використанням досліджуваних БПС, відповідають за основними фізико-механічними властивостями вимогам ЩМА-15 згідно ДСТУ Б В.2.7-127:2015, які використовують для улаштування верхніх шарів зносу дорожнього покриття і вимоги до яких є найжорсткішими.

Таблиця 7 – Фізико-механічні властивості бітумів і щебенево-мастикових асфальтобетонів

Бітум	Кількість, % мас. на БО2 або Г1			Фізико-механічні властивості бітуму				Фізико-механічні властивості ЩМА-15			
	МА	ПЕГ-400	ПЕГ-2000	П25, дмм	ТР, °С	Д25, см	Е25, %	Середня густина, г/см <sup>3</sup>	Водонасичення, % об.	Границя міцності при стиску (МПа) за:	
										20 °С	50 °С
БО2	–	–	–	82	47,2	> 150	10,5	2,41	1,5	2,7	1,7
Г1	–	–	–	247	39,0	58,1	–	–	–	–	–
БОМА	2,0	–	–	48	56,2	22,0	28,1	2,47	2,6	2,8	1,3
БОМА/ПЕГ-2000	2,0	–	2,0	57	58,0	17,1	50,2	2,49	0,9	2,4	1,2
ГМА	2,0	–	–	95	47,6	26,3	25,5	2,46	0,9	2,1	0,7
ГМА/ПЕГ-2000	2,0	–	2,0	78	52,6	49,6	39,1	2,48	1,6	2,5	0,7
<b>Вимоги до ЩМА-15 згідно ДСТУ Б В.2.7-127:2015</b>											
–	–	–	–	–	–	–	–	–	1,0-3,0	≥ 2,1	≥ 0,6

Склад ЩМА (% мас.): щебінь фр. 10-15 мм – 50,0; щебінь фр. 5-10 мм – 20,0; щебеневий відсів (фр. 0,071-5 мм) – 15,0; мінеральний порошок марки МП І – 15,0; целюлозна стабілізуюча добавка Celbit – 0,4; в'язуче – 6,5.

**У шостому розділі** наведено порівняльний аналіз техніко-економічних показників відомих та досліджуваних технологій одержання в'язучих для дорожнього будівництва (табл. 8). Показано, що в'язучі для асфальтобетонів одержані хімічним модифікуванням нафтових залишків і бітумів характеризуються необхідними теплостійкістю та адгезією до кислих мінеральних матеріалів, є однорідними та стійкими до технологічного

(короткотермінового) старіння. Хімічне модифікування малеїнізованих в'язучих функційними олігомерами (ПЕГ), які містять гідроксильну групу, дозволяє надати їм еластичності. При деформації покриття, із використанням таких бітумів, вони здатні до пружного відновлення, що суттєво зменшує колієутворення на дорогах.

Таблиця 8 – Порівняння техніко-економічних показників відомих і досліджуваних технологій одержання бітумних матеріалів

Бітум або модифікатор	Сировина одержання або модифікування	Дозування добавки, % мас. на бітум	Властивості бітумних матеріалів							Вартість, тис. грн/тону		% до традиційного немодифікованого бітуму
			теплостійкість	стійкість до розтріскування за низької температури	адгезія до щебеню	здатність до пружного відновлення (еластичність)	стійкість до розшарування при зберіганні за високої температури	стійкість до технологічного старіння	енергозберігаюча дія	Модифікатора	* бітумного матеріалу	
Гудрон		-	-	+	-	-	+	-	-	-	12,5	52,1
<b>Традиційні промислові немодифіковані бітуми</b>												
Окиснений або дистильційний бітум	гудрон	-	-	-	-	-	+	-	-	-	24	100,0
<b>Традиційні промислові бітуми, одержані методом фізичного модифікування</b>												
Полімери (SBS)	бітум	2,0-5,0	+	+	+	+	-	+	-	160	27,2-32,0	113,3-133,3
Адгезиви амінного типу		0,2-0,5	-	-	+	-	+	+	+	185	24,4-24,9	101,7-103,8
Синтетичні воски		1,0-4,0	+	-	-	-	+	-	+	155	25,6-30,2	106,7-125,8
<b>Досліджувані бітуми, одержані методом хімічного модифікування</b>												
ФФС-КВС-Н	бітум	1,0	+	-	+	-	+	+	+	** 81	26,0	108,3
Формалін / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	гудрон	1,0/1,0	+	+	+	-	+	+	-	33/15	13,0	54,2
		3,0/3,0									13,9	57,9
МА	гудрон	2,0	+	+	+	-	+	+	-	60	13,7	57,1
	бітум										25,2	105,0
МА / ПЕГ-2000	гудрон	2,0/2,0	+	+	+	+	+	+	-	60/95	15,6	65,0
	бітум										27,1	112,9

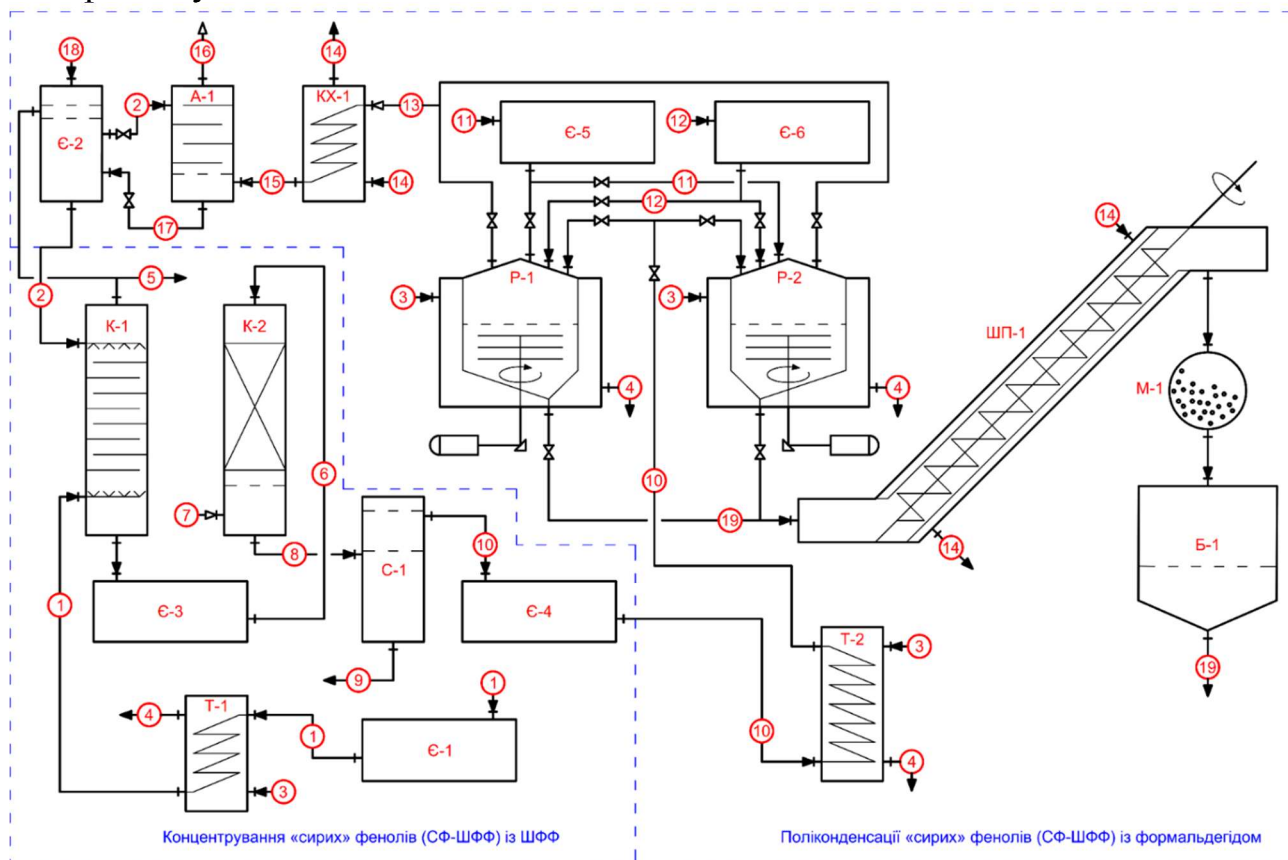
\* Не враховано затрат на виробництво.

\*\* Розраховано за вартістю реагентів згідно матеріального балансу синтезу ФФС-КВС-Н.

Враховуючи низьку вартість запропонованих реагентів-модифікаторів і їх співрозмірне дозування при модифікуванні (табл. 8), у порівнянні із промисловими модифікаторами; доступність, в тому числі на ринку України, є економічно доцільним їх використання для одержання в'язучих матеріалів, що дозволить здешевити вартість дорожнього покриття.

За оптимальних технологічних параметрів розраховано матеріальні баланси та запропоновано принципову комплексну технологічну схему (рис. 20) одержання термореактивної смоли-модифікатора: блоку вилучення фенолів («сирого» фенолу) із широкої фенольної фракції одержаної ректифікацією кам'яновугільної смоли на коксохімічних заводах; блоку синтезу термореактивної смоли методом поліконденсації фенолів із формальдегідом. Найбільш доцільним є впровадження даної технології на коксохімічних заводах, оскільки вони володіють необхідною сировиною і деякі з них мають технологічні установки концентрування фенолів.

Сировина 1 (ШФФ) та водний розчин гідроксиду натрію поступають у колону (К-1) у нижню та верхню частини, відповідно, у якій рухаються протівотоком. При цьому відбувається взаємодія фенолів з NaOH із утворенням фенолятів натрію. Колона К-1 має зони відстоювання – зверху для дефенольної фракції, внизу для водного розчину фенолятів натрію. Дефенольна фракція складається в основному з ароматичних вуглеводнів. Тому даний продукт може використовуватись як компонент дизельного або котельного палив.



**Рисунок 20 – Принципова технологічна схема одержання терморективної смоли-модифікатора із фенолів, вилучених із кам'яновугільної смоли:**

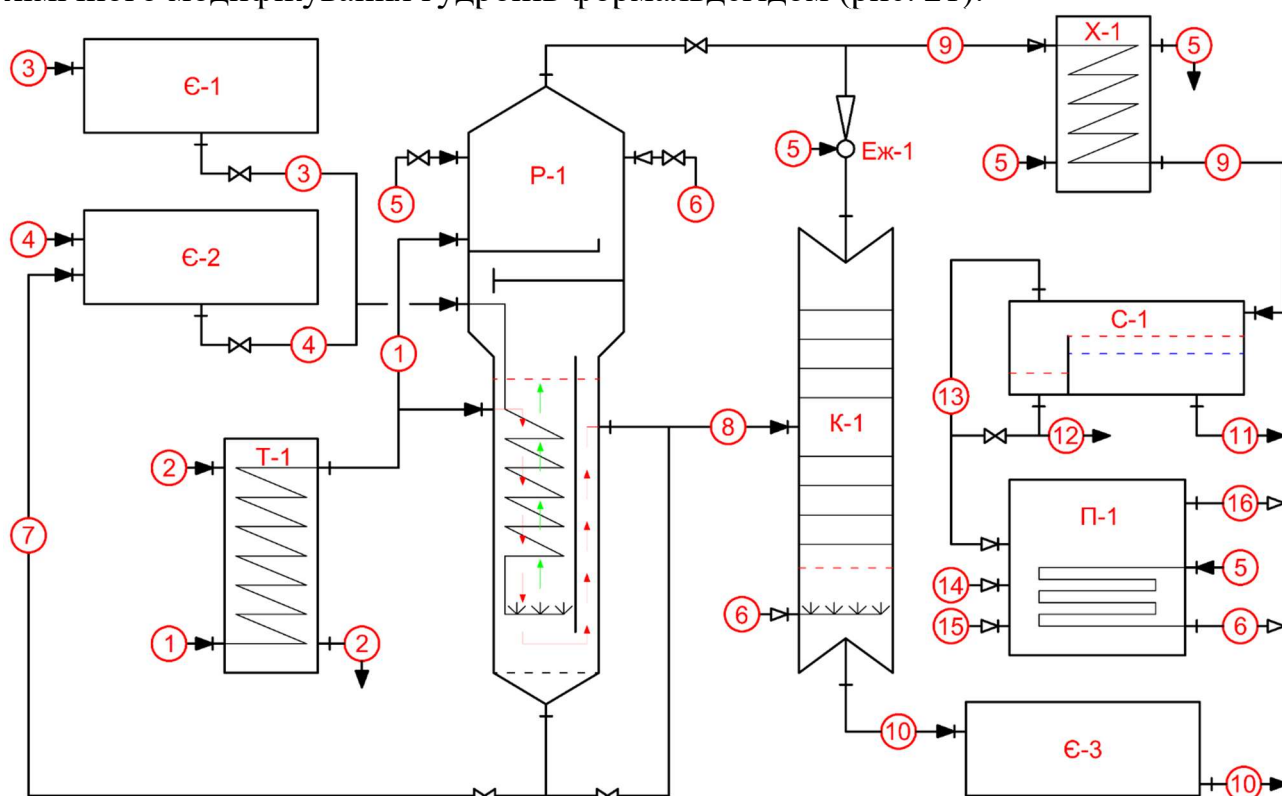
1 – ШФФ; 2 – водний розчин NaOH з домішками NaCl та фенолятів натрію; 3 – колектор гарячого теплоносія; 4 – колектор холодного теплоносія; 5 – дефенольна фракція; 6 – водний розчин фенолятів натрію; 7 – CO<sub>2</sub>; 8 – емульсія (СФ-ШФФ / водний розчин Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> і NaCl); 9 – водний розчин солей (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> і NaCl) на регенерацію; 10 – СФ-ШФФ; 11 – формалін (37 %-вий водний розчин формальдегіду); 12 – концентрована HCl; 13 – пари води, каталізатора та непрореагованих компонентів; 14 – колектор холодоагенту (води); 15 – сконденсовані пари води, каталізатора та непрореагованих компонентів; 16 – під'єднання до вакуумної системи; 17 – водний розчин NaOH, NaCl, фенолятів натрію та вуглеводні, як окрема фаза; 18 – свіжий водний розчин NaOH; 19 – ФФС-КВС-Н на охолодження, подрібнення та розмелювання

Є-1/6 – ємності; Т-1/2 – теплообмінники; К-1 – тарілчаста колона для вилучення фенолів; К-2 – насадкова колона для нейтралізації фенолятів натрію вуглекислою; С-1 – сепаратор розділення емульсії (СФ-ШФФ / водний розчин Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>); Р-1 та Р-1 – реактори періодичної дії для синтезу ФФС-КВС-Н із перемішуванням та зовнішнім обігрівом; КХ-1 – конденсатор-холодильник води та непрореагованих компонентів; А-1 – абсорбер для нейтралізації каталізатора та вловлювання непрореагованих компонентів; ШП-1 – шнек-подрібнювач для охолодження і подрібнення ФФС-КВС-Н; М-1 – кульовий млин для тонкого розмелювання ФФС-КВС-Н; Б-1 – бункер зберігання ФФС-КВС-Н

Розкладання-нейтралізація фенолятів натрію проводиться вуглекислим газом у насадковій колоні (К-2). Вуглекислий газ одержують методом випалювання  $\text{CaCO}_3$ . Розділення емульсії проводять у сепараторі (С-1) на СФ-ШФФ та водний розчин  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Останній регенерують – обробленням розчином  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  до  $\text{NaOH}$  та  $\text{CaCO}_3$ , які знову повертають у процес.

Процес поліконденсації СФ-ШФФ із формальдегідом проводять у реакторах періодичної дії із перемішуванням та зовнішнім обігрівом (Р-1 та Р-2). Після проведення синтезу смоли, проводять її вакуумне сушіння. Після вакуумного сушіння смолу-модифікатор охолоджують та подрібнюють.

За оптимальних технологічних параметрів процесу розраховано матеріальні баланси і запропоновано принципову технологічну схему процесу хімічного модифікування гудронів формальдегідом (рис. 21).



**Рисунок 21 – Принципова технологічна схема процесу хімічного модифікування нафтових залишків (гудронів) формальдегідом:**

1 – сировина (гудрон); 2 – нафта (холодоагент); 3 – формалін (37 %-вий розчин формальдегіду); 4 – каталізатор (концентрована  $\text{H}_2\text{SO}_4$  або  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ); 5 – вода (колектор холодоагент); 6 – перегріта водяна пара; 7 – відпрацьований каталізатор; 8 – модифікований бітум на відпарювання; 9 – вода та непрореаговані компоненти; 10 – модифікований бітум; 11 – технічна вода; 12 – чорний соляр (за наявності); 13 – пари непрореагованих компонентів на спалювання; 14 – паливний газ; 15 – повітря; 16 – димові гази

T-1 – теплообмінник охолодження сировини (гудрону); E-1/3 – ємності; P-1 – реактор модифікування; K-1 – вакуумна колона; Еж-1 – ежектор; X-1 – водяний холодильник; C-1 – сепаратор; П-1 – трубчаста піч

Найбільш доцільно реалізовувати даний процес на нафтопереробних заводах, оскільки вони забезпечені необхідною сировиною. Гудрон охолоджується до необхідної температури у теплообміннику (Т-1) і поступає у

реактор (P-1). Формілююча суміш (суміш формаліну і каталізатора) подається у низ реактора (P-1), де відбувається її взаємодія із гудроном з одержанням бітуму. Гудрон та модифікатор (формілююча суміш) рухаються протитоком. Витрату сировини (гудрону) та розмір нижньої частини реактора (P-1) підбрано таким чином, щоб забезпечити необхідний час контакту між гудроном та формілюючою сумішшю.  $H_2SO_4$  концентрується у нижній частині реактора (P-1) звідки повертається у ємність зберігання каталізатора (Є-2).

Бітум після реактора (P-1) поступає у вакуумну колону для вилучення води та непрореагованих компонентів. Знизу колони (K-1) виводиться товарний бітум.

Пари води та непрореагованих компонентів зверху реактора (P-1) та вакуумної колони (K-1) охолоджуються та конденсуються у водяному холодильнику (X-1), після чого надходять на розділення у сепаратор (C-1). В процесі модифікування у реакторі (P-1) та розділенні у вакуумній колоні (K-1) можливе утворення невеликої кількості чорного соляру, який відділяється від води у сепараторі (C-1). Зверху сепаратора (C-1) відділяються несконденсовані речовини (в основному це формальдегід та метанол), які направляються на спалювання у трубчасту піч (П-1).

Модифікування нафтових залишків і бітумів фенол-крезоло-формальдегідною смолою, малеїновим ангідридом та поліетиленгліколями доцільно проводити на типових промислових установка із використанням колоїдних млинів.

## ВИСНОВКИ

1. Вирішено важливу науково-практичну проблему – розроблено основи технологій хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів з використанням доступних високо- та низькомолекулярних органічних речовин для одержання дорожніх в'язучих матеріалів з покращеними фізико-механічними властивостями.

2. Запропоновано новий підхід у одержанні дорожніх бітумів методом хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом. Дослідження групового вуглеводневого складу продуктів процесу та їх FTIR-спектральний аналіз, показали, що необхідні олігомери – арено-формальдегідні смоли, утворюються безпосередньо у процесі хімічного модифікування, внаслідок поліконденсації складових частин сировини (в основному смол та асфальтенів) із формальдегідом.

3. Встановлено вплив основних технологічних параметрів на процес хімічного модифікування гудронів формальдегідом та доведено, що за кількості формілюючої суміші (формаліну і  $H_2SO_4$ ) – до 6,0 % мас. на гудрон, масового співвідношення формалін /  $H_2SO_4$  – 1 / 1, температури – 80-120 °C і тривалості – 0,5-1,0 год. можна одержати дорожні бітуми, які за показником пенетрації, температури розм'якшення і зчеплюваності до поверхні скла та щебеню, відповідають в'язким бітумам згідно ДСТУ 4044:2019; бітумам, модифікованим полімерами згідно ДСТУ 9116:2021 та бітумам, модифікованим адгезійними добавками згідно СОУ 45.2-00018112-067:2011.

4. Запропоновано принципову технологічну схему установки одержання термореактивного модифікатора (фенол-крезол-формальдегідних смол) дорожніх бітумів із використанням суміші фенолу і крезолів («сирого» фенолу) вилученої із фенольної фракції кам'яновугільної смоли, яка є значно дешевшою за чистий фенол.

5. Встановлено оптимальні значення основних технологічних параметрів синтезу (кількість каталізатора (HCl) – 2,4 % мас. на феноли; масове співвідношення «сирий» фенол / формальдегід – 1,95 / 1; температура – 84 °С; тривалість – 42 хв.) фенол-крезол-формальдегідної смоли з виходом 95,0 % мас. на «сирий» фенол та температурою розм'якшення – 93 °С, як ефективного модифікатора дорожніх нафтових бітумів.

6. Модифікування дорожніх бітумів фенол-крезол-формальдегідною смолою одержаною із продуктів коксування вугілля у кількості 1,0 % мас. на бітум за 190 °С і 60 хв. дозволяє одержати в'язучі, які за показниками зчеплюваності із поверхнями скла і щебеню відповідають модифікованим адгезійними добавками згідно СОУ 45.2-00018112-067:2011.

7. Показано можливість використання малеїнового ангідриду, як спінювача бітумів, що дозволяє знизити температури приготування асфальтобетонних сумішей та ущільнення асфальтобетонних покриттів не погіршуючи фізико-механічних властивостей асфальтобетонів, що дасть змогу зменшити витрати на будівництво доріг. За такого використання малеїновий ангідрид виконує дві функції, а саме спінювача і модифікатора бітумів.

8. Встановлено, що метод хімічного модифікування малеїнізованих нафтових залишків і бітумів поліетиленгліколем марки ПЕГ-2000, у кількості 2,0 % мас. на сировину, дає змогу одержати бітум-полімерні композиції з температурою розм'якшення 52,6-58,0 °С, які володіють еластичністю – 39,1-50,2 % і є стійкими до розшарування при довготривалому зберіганні за високих температур.

9. Здійснено підбір складу щебенево-мастикових асфальтобетонних сумішей із використанням в'язучих, одержаних методом хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів та проведені випробування зразків асфальтобетонних покриттів із їх використанням. Встановлено, що за основними фізико-механічними властивостями одержані зразки покриттів відповідають вимогам до щебенево-мастикових асфальтобетонів марки ЩМА-15 згідно ДСТУ Б В.2.7-127:2015, вимоги для яких є найбільш жорсткими, оскільки вони використовуються, як верхні зносостійкі шари дорожнього покриття.

10. Запропоновано принципові технологічні схеми процесів хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом, малеїновим ангідридом, поліетиленгліколями та термореактивною фенол-крезол-формальдегідною смолою. Із врахуванням дозування запропонованих реагентів розраховано, що вартість одержаних бітумних матеріалів із нафтових залишків (гудронів) становить – 13,0-15,6 тис. грн/тону, що на 35,0-45,8 % дешевше від традиційних окиснених бітумів. При модифікуванні бітумів вартість отриманих продуктів становить – 25,2-27,1 тис. грн/тону, яка є співрозмірною із вартістю промислових немодифікованих і модифікованих бітумів. Ефективність



розроблених методів хімічного модифікування підтверджено виготовленням дослідно-промислових партій в'язучих дорожніх матеріалів на нафтопереробному і асфальто-бетонному заводах та випробуванням в'язучих матеріалів та асфальтобетонних покриттів із їх використанням у спеціалізованих сертифікованих дорожніх лабораторіях.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Монографії або розділи монографій:

1. Братичак, М., Гунька, В., Демчук, Ю., Присяжний, Ю., & Сідун, Ю. (2022). Феноло- та ареноформальдегідні смоли. Синтез, властивості та застосування: монографія. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 268. ISBN 978-966-941-772-5. *Участь автора полягає у формуванні структури монографії, обробленні та узагальненні частини результатів досліджень.*

2. Bratychak, M., Shyshchak, O., Astakhova, O., & Gunka, V. (2021). Oligomers based on cyclic compounds. Synthesis, properties and application: monograph. Lviv: Publishing House of Lviv Polytechnic National University, 245. ISBN 978-966-941-588-2. *Участь автора полягає в виконанні частини експериментальних досліджень та їх узагальненні.*

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

3. Gunka, V., Demchuk, Y., Drapak, I., Korchak, B., & Bratychak, M. (2023). Kinetic Model of the Process of Polycondensation of Concentrated Phenols of Coal Tar with Formaldehyde. *Chemistry & Chemical Technology*, 17(2), 339-346. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4)**. <https://doi.org/10.23939/chcht17.02.339> *Участь автора полягає в постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

4. Gunka, V., Hrynychuk, Y., Demchuk, Y., Donchenko, M., Prysiazhnyi, Y., Reutskyu, V., & Astakhova, O. (2023). Production of Bitumen Modified with Low-Molecular Organic Compounds from Petroleum Residues. 7. Study of the Structure of Formaldehyde Modified Tars. *Chemistry & Chemical Technology*, 17(1), 211-220. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4)**. <https://doi.org/10.23939/chcht17.01.211> *Участь автора полягає в постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

5. Gunka, V., Hrynychuk, Y., Sidun, I., Demchuk, Y., Prysiazhnyi, Y., & Bratychak, M. (2022). Production of bitumen modified with low-molecular organic compounds from petroleum residues. 6. Temperature effect on the chemical modification of bitumen with maleic anhydride. *Chemistry & Chemical Technology*, 16(3), 475-483. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4)**. <https://doi.org/10.23939/chcht16.03.475> *Участь автора полягає в постановці завдання, встановленні впливу температури на процес модифікування бітуму малеїновим ангідридом та узагальненні результатів досліджень.*

6. Gunka, V., Prysiazhnyi, Y., Demchuk, Y., Hrynychuk, Y., Sidun, I., Reutskyu, V., & Bratychak, M. (2022). Production of Bitumen Modified with Low-Molecular Organic Compounds from Petroleum Residues. 5. Use of Maleic Anhydride for Foaming Bitumens. *Chemistry & Chemical Technology*, 16(2), 295-302. **Scopus**

**(Q3), Web of Science (Q4).** <https://doi.org/10.23939/chcht16.02.295> *Участь автора полягає у обґрунтуванні мети досліджень, вивчення доцільності спінення бітуму малейновим ангідридом, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

7. **Gunka, V.,** Bilushchak, H., Prysiazhnyi, Y., Demchuk, Y., Hrynychuk, Y., Sidun, I., Shyshchak, O. & Bratychak, M. (2022). Production of Bitumen Modified with Low-Molecular Organic Compounds from Petroleum Residues. 4. Determining the optimal conditions for tar modification with formaldehyde and properties of the modified products. *Chemistry & Chemical Technology*, 16(1), 142–149. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4).** <https://doi.org/10.23939/chcht16.01.142> *Участь автора полягає в постановці завдання, встановленні оптимальних значень параметрів модифікування гудронів формальдегідом та узагальненні результатів досліджень.*

8. **Gunka, V.,** Prysiazhnyi, Y., Hrynychuk, Y., Sidun, I., Demchuk, Y., Shyshchak, O., Poliak, O. & Bratychak, M. (2021). Production of Bitumen Modified with Low-Molecular Organic Compounds from Petroleum Residues. 3. Tar Modified with Formaldehyde. *Chemistry & Chemical Technology*, 15(4), 608-620. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4).** <https://doi.org/10.23939/CHCHT15.04.608> *Участь автора полягає у побудові структури досліджень, вивченні впливу параметрів процесу модифікування гудронів формальдегідом та узагальненні результатів досліджень.*

9. **Gunka, V.,** Prysiazhnyi, Y., Hrynychuk, Y., Sidun, I., Demchuk, Y., Shyshchak, O., & Bratychak, M. (2021). Production of bitumen modified with low-molecular organic compounds from petroleum residues. 2. Bitumen modified with maleic anhydride. *Chemistry & Chemical Technology*, 15(3), 443-449. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4).** <https://doi.org/10.23939/chcht15.03.443> *Участь автора полягає в постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

10. Bratychak, M., **Gunka, V.,** Prysiazhnyi, Y., Hrynychuk, Y., Sidun, I., Demchuk, Y., & Shyshchak, O. (2021). Production of bitumen modified with low-molecular organic compounds from petroleum residues. 1. Effect of solvent nature on the properties of petroleum residues modified with formaldehyde. *Chemistry & Chemical Technology*, 15(2), 274-283. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4).** <https://doi.org/10.23939/chcht15.02.274> *Участь автора полягає в постановці завдання, виборі розчинників процесу модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом та узагальненні результатів досліджень.*

11. Demchuk, Y., **Gunka, V.,** Pyshyev, S., Sidun, I., Hrynychuk, Y., Kucińska-Lipka, J., & Bratychak, M. (2020). Slurry surfacing mixes on the basis of bitumen modified with phenol-cresol-formaldehyde resin. *Chemistry & Chemical Technology*, 14(2), 251-256. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4).** <https://doi.org/10.23939/chcht14.02.251> *Участь автора полягає в постановці завдання, обґрунтуванні мети, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

12. Pyshyev, S., Demchuk, Y., **Gunka, V.,** Sidun, I., Shved, M., Bilushchak, H., & Obshta, A. (2019). Development of mathematical model and Identification of optimal conditions to obtain phenol-cresol-formaldehyde resin. *Chemistry & Chemical*

Technology, 13(2), 212-217. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4)**. <https://doi.org/10.23939/chcht13.02.212> *Участь автора полягає в постановці завдання, оптимізації процесу одержання модифікатора бітумів та узагальненні результатів досліджень.*

13. Demchuk, Y., Sidun, I., **Gunka, V.**, Pyshyev, S., & Solodkyu, S. (2018). Effect of phenol-cresol-formaldehyde resin on adhesive and physico-mechanical properties of road bitumen. Chemistry & Chemical Technology, 12(4), 456-461 **Scopus (Q3), Web of Science (Q4)**. <https://doi.org/10.23939/chcht12.04.456> *Участь автора полягає у встановленні доцільності використання фенол-крезоло-формальдегідної смоли у модифікуванні бітумів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

14. Pyshyev, S., **Gunka, V.**, Grytsenko, Y., & Bratychak, M. (2016). Polymer Modified Bitumen: Review. Chemistry & Chemical Technology, 10(4s), 631-636. **Scopus (Q3), Web of Science (Q4)**. <https://doi.org/10.23939/chcht10.04si.631> *Участь автора полягає огляді наукової та науково-технічних джерел та їх узагальненні.*

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

15. Pyshyev, S., Prysiazhnyi, Y., **Gunka, V.**, Reutskyu, V., & Bannikov, L. (2022). Modification of Petroleum Bitumen by Resins Obtained from Liquid Products of Coal Coking: Composition, Properties, and Application Notice 1: Research of Raw Material Composition and Resin Synthesis. Petroleum & Coal, 64(1). **Scopus (Q4)**. *Участь автора полягає в обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

16. Pstrowska, K., **Gunka, V.**, Sidun, I., Demchuk, Y., Vytrykush, N., Kułazyński, M., & Bratychak, M. (2022). Adhesion in Bitumen/Aggregate System: Adhesion Mechanism and Test Methods. Coatings, 12(12), 1934. **Scopus (Q2), Web of Science (Q2)**. <https://doi.org/10.3390/coatings12121934> *Участь автора полягає в постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

17. Pstrowska, K., **Gunka, V.**, Prysiazhnyi, Y., Demchuk, Y., Hrynychuk, Y., Sidun, I., Marek Kułazyński & Bratychak, M. (2022). Obtaining of Formaldehyde Modified Tars and Road Materials on Their Basis. Materials, 15(16), 5693. **Scopus (Q2), Web of Science (Q2)**. <https://doi.org/10.3390/ma15165693> *Участь автора полягає в постановці завдання, встановленні впливу основних технологічних параметрів на процес модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом та узагальненні результатів досліджень.*

18. **Gunka, V.**, Demchuk, Y., Sidun, I., Miroshnichenko, D., Nyakuma, B. B., & Pyshyev, S. (2021). Application of phenol-cresol-formaldehyde resin as an adhesion promoter for bitumen and asphalt concrete. Road Materials and Pavement Design, 22(12), 2906-2918. **Scopus (Q1), Web of Science (Q2)**. <https://doi.org/10.1080/14680629.2020.1808518> *Участь автора полягає в постановці завдання, вивченні впливу додавання фенол-крезоло-формальдегідної смоли як адгезійної добавки до бітумів та узагальненні результатів досліджень.*

19. **Gunka, V.**, Demchuk, Y., Sidun, I., Kochubei, V., Shved, M., Romanchuk, V., & Korchak, B. (2020). Chemical modification of road oil bitumens by formaldehyde. Petroleum & Coal, 62(2). **Scopus (Q4)**. *Участь автора полягає в*

постановці завдання, виборі методу і умов процесу модифікування бітуму формальдегідом, обробленні та узагальненні результатів досліджень.

20. **Gunka, V., Demchuk, Y., Pyshyev, S., Starovoit, A., & Lypko, Y. (2018).** The selection of raw materials for the production of road bitumen modified by phenol-cresol-formaldehyde resins. *Petroleum & Coal*, 60(6). **Scopus (Q4).** *Участь автора полягає в постановці завдання, виборі сировини процесу одержання модифікатора бітумів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

21. Pyshyev, S., **Gunka, V., Grytsenko, Y., Shved, M., & Kochubei, V. (2017).** Oil and gas processing products to obtain polymers modified bitumen. *International Journal of Pavement Research and Technology*, 10(4), 289-296. **Scopus (Q2).** <https://doi.org/10.1016/j.ijprt.2017.05.001> *Участь автора полягає в обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

### **Статті у наукових фахових виданнях України**

22. Демчук, Ю. Я., **Гуцька, В. М., Пиш'єв, С. В., & Братичак, М. М. (2017).** Одержання модифікаторів дорожніх бітумів з фенольної фракції кам'яновугільної смоли. *УглеХимический журнал*, 5, 23-28. *Участь автора полягає в виборі методики і сировини синтезу модифікатора бітумів та узагальненні результатів досліджень.*

23. Пиш'єв, С. В., Демчук, Ю. Я., **Гуцька, В. М., & Банніков, Л. П. (2019).** Вплив кількості каталізатора на процес одержання модифікаторі дорожніх бітумів з фенольної фракції кам'яновугільної смоли. *ВуглеХімічний журнал*, 4, 27-33. *Участь автора полягає в виборі типу та кількості каталізатора синтезу модифікатора бітумів та узагальненні результатів досліджень.*

24. **Гуцька, В. М., Присяжний, Ю. В., Демчук, Ю. Я., Гринчук, Ю. М., Сідун, Ю. В., & Братичак М. М. (2021).** Одержання дорожніх нафтових бітумів методом хімічного модифікування нафтових залишків. *ВуглеХімічний журнал*, 4, 21-27. *Участь автора полягає в постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

### **Патенти України на корисну модель:**

25. **Гуцька, В.М., Присяжний, Ю.В., Гринчук, Ю.М., Демчук, Ю.Я., Сідун, Ю.В., Братичак, М.М. (2021).** Спосіб одержання модифікованого дорожнього нафтового бітуму (Патент України № 149556). Національний університет «Львівська політехніка». *Участь автора полягає у розробленні формули корисної моделі та встановленні параметрів процесу модифікування бітумів.*

26. **Гуцька, В.М., Присяжний, Ю.В., Гринчук, Ю.М., Демчук, Ю.Я., Сідун, Ю.В., Братичак, М.М. (2022).** Спосіб одержання модифікованого дорожнього нафтового бітуму (Патент України № 151615). Національний університет «Львівська політехніка». *Участь автора полягає у розробленні формули корисної моделі та встановленні параметрів процесу модифікування бітумів.*

27. **Гуцька, В.М., Присяжний, Ю.В., Гринчук, Ю.М., Демчук, Ю.Я., Сідун, Ю.В., Братичак, М.М. (2023).** Спосіб одержання спіненого дорожнього нафтового бітуму (Патент України № 153144). Національний університет «Львівська політехніка». *Участь автора полягає у розробленні формули корисної моделі та встановленні параметрів процесу спінення бітумів.*

**Вибрані публікації у збірниках матеріалів та тез міжнародних наукових конференцій:**

28. Demchuk, Y., **Gunka, V.**, Sidun, I., & Solodkyu, S. (2021). Comparison of Bitumen Modified by Phenol Formaldehyde Resins Synthesized from Different Raw Materials. In Proceedings of EcoComfort 2021 (pp. 95-102). Cham: Springer International Publishing. **Scopus (Q4)**. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-57340-9\\_12](https://doi.org/10.1007/978-3-030-57340-9_12)

*Участь автора полягає в постановці завдань, розробленні методики експериментів та узагальненні результатів досліджень.*

29. **Gunka, V.**, Sidun, I., Solodkyu, S., & Vytrykush, N. (2019). Hot asphalt concrete with application of formaldehyde modified bitumen. In Proceedings of CEE 2019: Advances in Resource-saving Technologies and Materials in Civil and Environmental Engineering 18 (pp. 111-118). Springer International Publishing. **Scopus (Q4)**. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-27011-7\\_14](https://doi.org/10.1007/978-3-030-27011-7_14) *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

30. **Гуцька, В. М.**, Сідун, Ю. В., Братичак, М. М. (2022, 8-9 листопада). Одержання дорожніх в'язучих матеріалів методом модифікування нафтових залишків формальдегідом. Міжнародна науково-технічна конференція «Органічні і мінеральні в'язучі та дорожні бетони на їх основі». Харків, Україна, 27-30. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

31. **Гуцька, В. М.**, Братичак, М. М. (2022, 16-20 травня). Одержання модифікованих формальдегідом гудронів та дорожні матеріали на їх основі. XI Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». Львів, Україна, 102-103. *Участь автора полягає в постановці завдань, виборі параметрів процесів модифікування та узагальненні результатів досліджень.*

32. Демчук, Ю. Я., **Гуцька, В. М.**, Сідун, Ю. В., Братичак, М. М. (2022, 8-9 листопада). Дорожні бітуми, модифіковані смолами одержаними з побічних продуктів переробки вугілля. Міжнародна науково-технічна конференція «Органічні і мінеральні в'язучі та дорожні бетони на їх основі». Харків, 39-43. *Участь автора полягає в постановці завдань, виборі сировини процесу одержання модифікатора бітумів та узагальненні результатів досліджень.*

33. Демчук, Ю. Я., Пиш'єв, С. В., **Гуцька, В. М.** (2022, 16-20 травня). Екологічні аспекти застосування бітумів, модифікованих феноло-крезоло-формальдегідною смолою. XI Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». Львів, Україна, 133-134. *Участь автора полягає у встановленні впливу фенол-крезоло-формальдегідної смоли, як модифікатора дорожніх бітумів, на навколишнє середовище та узагальненні результатів досліджень.*

34. Полюжин, І. П., Колобич, С. В., Демчук, Ю. Я., **Гуцька, В. М.**, Присяжний, Ю. В., Гринчук, Ю. М. (2022, 16-20 травня). Узагальнення впливу модифікаторів на властивості бітуму. XI Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості».

Львів, Україна, 310–314. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

35. Демчук, Ю. Я., **Гунька, В. М.**, Присяжний, Ю. В., Гринчук, Ю. М., Сідун, Ю. В., Братичак, М. М. (2022, 14-15 квітня). Вплив температури на процес хімічного модифікування бітумів малеїновим ангідридом. V Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології переробки паливних копалин». Харків, Україна, 61-64. *Участь автора полягає в постановці завдань, встановленні впливу температури на процес модифікування бітумів малеїновим ангідридом та узагальненні результатів досліджень.*

36. Гринчук, Ю. М., **Гунька, В. М.**, Демчук, Ю. Я., Сідун, Ю. В., Братичак, М. М. (2021, 7-8 December). Модифікування малеїнізованого бітуму поліетиленгліколями. International scientific online conference «Modern advances in organic synthesis, polymer chemistry and food additives» in honor of Prof. Stanislav Voronov, dedicated to the 80th anniversary of birth. Lviv, Ukraine, 86. *Участь автора полягає в постановці завдань, виборі методики модифікування та узагальненні результатів досліджень.*

37. **Гунька, В. М.**, Присяжний, Ю. В., Демчук, Ю. Я., Гринчук, Ю. М., Сідун, Ю. В., Братичак, М. М. (2021, 7-8 December). Хімічне модифікування нафтових залишків формальдегідом. International scientific online conference «Modern advances in organic synthesis, polymer chemistry and food additives» in honor of Prof. Stanislav Voronov, dedicated to the 80th anniversary of birth. Lviv, Ukraine, 87-88. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

38. **Gunka, V.**, Prysiazhnyi, Y., Hrynychuk, Y., Demchuk, Y., Shyshchak, O., Bratyshchak, M. (2021, 27-30 July). Formation of areno-formaldehyde resins during modifying crude oil residues with formaldehyde. Seventh International Caucasian symposium on polymers and advanced materials: abstracts. Georgia, Tbilisi, 39. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

39. Hrynychuk, Y., **Gunka, V.**, Ovcharuk, I., Sidun, I., Shyshchak, O., Bratyshchak, M. (2021, 27-30 July). The role of maleic anhydride in the processes of oil residues modification. Seventh International Caucasian symposium on polymers and advanced materials: abstracts. Georgia, Tbilisi, 52. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

40. Поляк, О. Є., **Гунька, В. М.**, Присяжний, Ю. В., Демчук, Ю. Я., Братичак, М. М. (2021, June 21-25). Хімічне модифікування гудрону формальдегідом. VIII International scientific-technical conference «Problems of chemotology. Theory and practice of rational use of traditional and alternative fuels & lubricants»: book of abstracts. Kyiv–Kamianets-Podilskyi, 31. *Участь автора полягає в постановці завдань, виборі умов модифікування, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

41. Демчук, Ю., **Гунька, В.**, Пиш'єв, С., Сідун, Ю., Волліс, О., Пирик, Р., Шіц, І. (2020, 18-23 травня). Бітумні емульсії для литих емульсійно-мінеральних сумішей на основі бітумів, модифікованих феноло-крезоло-формальдегідною смолою. X Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в

нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». Львів, Україна, 77-79. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

42. Демчук, Ю. Я., **Гуцька, В. М.**, Пиш'єв, С. В., Сідун, Ю. В. (2020, 16-17 квітня). Застосування феноло-крезоло-формальдегідної смоли в якості адгезійної добавки до бітумів. III Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології переробки паливних копалин». Харків, Україна, 15-16. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

43. Demchuk, Y., Pyshyev, S., Shved, M., **Gunka, V.**, Bratash, S., Sidun, Yu., Pyryk, R. (2019, 21-23 November). Development of mathematical model and Identification of optimal conditions to obtain phenol-cresol-formaldehyde resin. Litteris et Artibus: 9th International Youth Science Forum. Lviv, Ukraine, 201-206. *Участь автора полягає в постановці завдань, встановленні оптимальних умов синтезу модифікатора бітумів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

44. Демчук, Ю. Я., **Гуцька, В. М.**, Пиш'єв, С. В., Сідун, Ю. В. (2019, 18-19 квітня). Застосування феноло-крезоло-формальдегідної смоли в якості адгезійної добавки до асфальтобетонів. II Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології переробки паливних копалин». Харків, Україна, 73-74. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

45. **Гуцька, В. М.**, Демчук, Ю. Я. Липко, Ю. В., Сідун, Ю. В., Пиш'єв, С. В. (2018, 14-18 травня). Модифікування дорожніх нафтових бітумів смолами, отриманими з фенольної фракції кам'яновугільної смоли. IX Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». Львів, Україна, 129-132. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

46. Демчук, Ю. Я., **Гуцька, В. М.**, Пиш'єв, С. В., Липко, Ю. В. (2018, 19-20 квітня). Бітуми, модифіковані феноло-крезоло-формальдегідними смолами, одержаними з побічних продуктів переробки вугілля. II Міжнародна заочна науково-технічна конференція з сучасних технологій переробки паливних копалин. Харків, Україна, 9. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

47. Demchuk, Y., **Gunka, V.**, Sidun, Yu., Pyshyev, S., Lypko, Y. (2018, 22-24 November). Effect of phenol-cresol-formaldehyde resin on adhesive properties of road bitumen. Litteris et Artibus: 8th International Joint Youth Science Forum. Lviv, Ukraine, 222-223. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

48. Demchuk, Yu., **Gunka, V.**, Pyshyev, S., Bratychak, M., Lypko, Yu. (2017, 23-25 November). Bitumen modified by phenol-cresol-formaldehyde resins obtained from coking by-products. Litteris et Artibus: 7th International Youth Science Forum. Lviv, Ukraine, 66-67. *Участь автора полягає в постановці завдань, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

## АНОТАЦІЯ

**Гунька В.М. Основи технологій хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива та паливно-мастильних матеріалів. Національний університет «Львівська політехніка», Львів, 2024.

В дисертації вирішено важливе науково-практичне завдання – одержання високоякісних нових в'язучих матеріалів для дорожнього будівництва методами хімічного модифікування нафтових залишків (гудронів) і бітумів.

Запропоновано метод одержання термореактивного модифікатора бітумів, внаслідок поліконденсації формальдегіду із фенолами (фенол та крезолі), які вилучені із фенольної фракції кам'яновугільної смоли. Вивчено закономірності впливу основних технологічних параметрів (кількості каталізатора, масового співвідношення «сирого» фенолу до формальдегіду, температури та тривалості) процесу на вихід та температуру розм'якшення олігомеру і його вплив на основні фізико-механічні властивості в'язучого. Розроблено експериментально-статистичну математичну модель та встановлено оптимальні значення основних технологічних параметрів синтезу термореактивного модифікатора. Вивчено вплив та оптимальні значення температури, тривалості та кількості одержаної смоли на процес модифікування нею дорожніх нафтових бітумів. Досліджено експлуатаційні властивості одержаних бітум-полімерних сумішей, а саме: адгезію до традиційних кислих мінеральних наповнювачів асфальтобетонів, структурно-реологічні властивості, стійкість до технологічного старіння та розшарування при довготривалого зберіганні за високих температур.

Встановлено основні закономірності впливу на процес хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом. Доведено, що необхідний олігомер для модифікування (арено-формальдегідні смоли) утворюється внаслідок хімічної взаємодії між складовими частинами сировини (гудрону чи бітуму) та формальдегідом. Вивчено доцільність використання різних за природою розчинників на процес хімічного модифікування гудронів і бітумів. Досліджено вплив різної сировини та каталізатора на процес модифікування із метою одержання дорожніх бітумів. Встановлено вплив основних технологічних параметрів процесу модифікування (температури, тривалості, кількості модифікатора (формаліну) та каталізатора) на основні фізико-механічні властивості одержаних в'язучих. Розроблено експериментально-статистичну математичну модель та встановлено оптимальні значення основних технологічних параметрів модифікування для одержання різних типів бітумних матеріалів із необхідною пенетрацією та температурою розм'якшення. Визначено груповий склад сировини та продуктів, одержаних за різної кількості модифікатора (формальдегіду) і досліджено їх FTIR-спектри, на основі чого встановлено хімізм перетворень, які відбуваються у процесі модифікування. Досліджено фізико-механічні властивості одержаних гудронів, модифікованих формальдегідом, а саме адгезію до традиційних кислих



мінеральних наповнювачів асфальтобетонів, структурно-реологічні властивості та стійкість до технологічного старіння.

Досліджено процес послідовного хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів малеїновим ангідридом та поліетиленгліколями, відповідно. На першому етапі вивчено вплив основних технологічних параметрів (кількості малеїнового ангідриду, температури та тривалості) на фізико-механічні властивості одержаних малеїнізованих бітумів (температуру розм'якшення, пенетрацію, температуру крихкості за Фраасом та зчеплюваність з поверхнею кислого щебеню). На другому етапі встановлено вплив основних технологічних параметрів модифікування малеїнізованих нафтових залишків і бітумів поліетиленгліколями на фізико-механічні властивості одержаних бітум-полімерних сумішей (температуру розм'якшення, пенетрацію, дуктильність і еластичність, температуру крихкості за Фраасом та зчеплюваність з поверхнею кислого щебеню). Досліджено FTIR-спектри малеїнізованих бітумів та малеїнізованих бітумів модифікованих поліетиленгліколями, що дозволило встановити хімізм процесу модифікування. Показано доцільність використання малеїнового ангідриду для спінення бітумів, що дозволить знизити температури приготування асфальтобетонних сумішей та ущільнення асфальтобетонних покриттів. Підтверджено, що здійснюючи модифікування малеїнізованих гудронів або бітумів поліетиленгліколями, можна одержати бітум-полімерні суміші, які володіють еластичністю і є стійкими до розшарування при зберіганні за високих температур.

Проведено проектування складів асфальтобетонних сумішей та випробування асфальтобетонів із використанням досліджуваних бітумів.

На основі виконаних експериментальних досліджень та теоретичних узагальнень розроблено основи технологій хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів, а саме: розраховано матеріальні баланси процесів, запропоновано принципові технологічні схеми та показано економічну доцільність реалізації таких технологій у дорожньому будівництві, коксохімічній та нафтопереробній промисловості. Виконано дослідно-промислово апробацію використання одержаних бітумів у дорожньому будівництві.

**Ключові слова:** бітум, гудрон, хімічне модифікування, феноли, формальдегід, малеїновий ангідрид, поліетиленгліколь.

#### ANNOTATION

**Gunka V.M. Fundamentals of Chemical Modification Technologies for Petroleum Residues and Bitumens. – Manuscript.**

Thesis for the Doctor of Science degree (technical sciences) in the specialty 05.17.07 – Chemical Technology of Fuels and Lubricants. Lviv Polytechnic National University, Lviv, 2024.

The thesis addresses an important scientific and practical problem: the production of high-quality new binders for road construction through the chemical modification of petroleum residues (tar) and bitumen.

Regularities regarding the influence of the main technological parameters on the synthesis process of phenol-formaldehyde resin as a thermosetting modifier of bitumen have been established. This was achieved through the polycondensation of formaldehyde with phenols extracted from the phenolic fraction of coal tar.

The influence and optimal values of the main technological parameters for the processes of chemical modification of petroleum residues and bitumen with available high- and low-molecular substances, including thermosetting resin, formaldehyde, maleic anhydride, and polyethylene glycols, were studied to obtain high-quality binders for asphalt concrete.

Basic technological schemes of the processes have been proposed, and the feasibility of their practical application in industry has been demonstrated. A pilot test was conducted to evaluate the use of road bitumen obtained through chemical modification of petroleum residues and bitumen with the proposed substances.

**Keywords:** bitumen, tar, chemical modification, phenols, formaldehyde, maleic anhydride, polyethylene glycols.