

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ХАРЬКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

МАРДУПЕНКО ОЛЕКСІЙ ОЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК 691.16:625.06

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**ТЕХНОЛОГІЯ БІТУМНИХ МАТЕРІАЛІВ ЗА ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ**  
**ВЛАСТИВОСТЯМИ**

161 – Хімічні технології та інженерія  
16 – Хімічна та біоінженерія

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

Науковий консультант:  
Григоров Андрій Борисович  
Кандидат технічних наук,  
доцент



Харків – 2020

*Друкується за місцем  
з першим друком  
за участю редакції  
Вчений секретар  
проф. Жлобарецький О.О.,  
14.11.2020 р.*

## АНОТАЦІЯ

Мардупенко О.О. Технологія бітумних матеріалів за функціональними властивостями. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія (16 – Хімічна та біоінженерія). – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Міністерство освіти і науки України, Харків, 2020.

Дисертаційна робота направлена на розробку технології отримання бітумних матеріалів за функціональними властивостями.

**Об’єкт дослідження** – процес формування структури і властивостей в’язучого бітумного матеріалу при його модифікації полімерними добавками.

**Предметом дослідження** є вплив хімічного складу сировини, способу її підготовки та модифікування на властивості в’язучого бітумного матеріалу.

У дисертаційній роботі вирішена науково-практична задача створення на базі нафтової сировини та модифікуючих полімерних добавок, композицій в’язучого бітумного матеріалу з поліпшеними функціональними властивостями.

Дослідження здійснені за допомогою теоретичних та емпіричних методів досліджень. Серед теоретичних методів застосовувався системний аналіз і синтез, узагальнення, формалізація, класифікація, аналогія. Серед емпіричних застосовувались стандартизовані (визначення елементного складу, фізико-хімічних і захисних властивостей) та не стандартизовані (визначення адгезійних властивостей і захисних властивостей та структурно-груповий аналіз – ІЧ-спектроскопія) методи дослідження бітумного матеріалу. Обробка отриманих експериментальних даних здійснювалася первинними та вторинними методами математичної статистики з використанням програми MS Excel.

У вступі обґрунтована актуальність задач дослідження, показано зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, сформульована мета та основні задачі, наведено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, визначено особистий внесок здобувача, відзначена апробація результатів роботи.

В першому розділі здійснений аналітичний огляд джерел інформації. Розглянута актуальність теми на рівні не тільки країни, а й закордонних шкіл.

Розглянуті різні способи отримання бітумних матеріалів, вибрані модифікуючі добавки, та розглянуті різні схеми виробництва полімервмістних бітумних матеріалів.

На підставі результатів аналізу літературних даних обраний напрям досліджень і сформульовані основні задачі дисертаційної роботи.

У другому розділі була вибрана сировина та модифікуючі добавки, вибрана схема отримання полімервмістних бітумних матеріалів, визначалися з використанням стандартизованих та не стандартизованих методів аналізу для оцінки показників якості вихідної сировини і зразків ПВБМ. До числа стандартизованих методів відносилися: масова доля води; масова доля механічних домішок; фракційний склад; температуру розм'якшення; дуктильність; пенетрація; зміна маси після прогрівання; температура крихкості; температура спалаху; зчеплення з мінеральними матеріалами; розчинність у органічному розчиннику; захисні властивості; елементний склад. Не стандартизовані методи представлені: ІЧ- спектроскопія; визначення захисних властивостей з використанням потенціостату Р-45Х; адгезійних властивостей у полі дії центробіжної сили; визначення діелектричних властивостей резонансним методом вимірювання.

Обробку отриманих експериментальних даних здійснювалася методами статистичної обробки, які склалися з математичних прийомів, формул, способів кількісних розрахунків та були реалізовані завдяки використанню програми Excel, яка використовується для економіко-статистичних

розрахунків, роботи з графічними інструментами та мовою макропрограмування VBA (Visual Basic for Application).

У третьому розділі сформульовано основні вимоги, з урахуванням яких, необхідно здійснювати підбір сировини для технологічного процесу виробництва ПВБМ для дорожнього будівництва. Запропоновано замість мазуту і гудрону - основної сировини технологічного процесу, використовувати нафтові шлами, які мають у своєму складі продукти окиснення вуглеводнів, що будуть зумовлювати високі функціональні властивості кінцевого продукту та на сьогоднішній день, є найдешевшою сировиною. З урахуванням основних завдань виробництва запропоновано спрощену та більш дешеву технологію отримання ПВБМ для дорожнього будівництва, при реалізації якої, процес окиснення сировини, замінено на її попередню підготовку, концентрування при температурі до 360°C та компаундування з полімерними добавками. Розглянуто вплив групового складу ПВБМ на його властивості, які виражені у числовому значенні показників якості (ПЯ), визначення яких, регламентовано вимогами нормативно технічної документації: ДСТУ та ТУ. Встановлено, що асфальтени які містяться у ПВБМ будуть зумовлювати їх температуру розм'яккання та penetрацію, смоли – зчеплення з поверхнею мінеральних матеріалів, а оливи - дуктильність та низькотемпературні властивості (температуру крихкості). Теоретично сформульовано принцип формування властивостей ПВБМ, який поєднує стадії визначення сировини (за фракційним складом, наявністю сірковмісних сполук та асфальтенових речовин), її попередньої підготовки (концентрування при  $p \geq 0,1$  МПа до 360°C або при  $p \ll 0,1$  МПа до 395°C ) та ініціювання хімічної взаємодії між активними радикалами полімерної добавки, які утворюються під час її механодеструкції при компаундуванні, з молекулами вуглеводневої фракції нафтового шламу. Наведено графічну інтерпретацію зміни основних ПЯ ПВБМ, у відповідності до ДСТУ 4279:2004 «Бітуми нафтові. Номенклатура показників якості», від концентрації полімерної добавки. Обґрунтовано

існування та межі певної зони раціональних значень концентрації полімерної добавки ( $x$ , %), при перевищенні значень якої, виникає ризик інверсії фаз у ПВБМ, що сприяє або зниженню рівня ПЯ, або/та ускладненню технології використання такого ПВБМ. Наведено асортимент та межі області раціональних значень концентрацій (від 2,0 до 7,0 %) полімерних добавок, які на сьогоднішній день найчастіше використовуються при модифікації ВБМ для дорожнього будівництва. Запропоновано, замість наведених полімерних добавок, використовувати тверді побутові відходи, представлені подрібненими поліпропіленом (ПП) та пінополістиролом (ППС). Такий підхід, по-перше, дозволить знизити собівартість ПВБМ при одночасному підвищенні рівня його функціональних властивостей, по-друге – знизити екологічне навантаження на навколишнє середовище.

В четвертому розділі були проведені мікроскопічні дослідження, які підтвердили гіпотезу про участь активних радикалів частинок полімерної добавки у формуванні структури ПВБМ, зокрема по їх взаємодію з асфальтовими речовинами КВФ. Середній розмір частинок полімерних добавок в ПВБМ становить від 20 мкм до 40 мкм для ПП та від 10 мкм до 20 мкм для ППСГ.

Наведені результати визначення адгезійних властивостей ПВБМ у відповідності до ДСТУ Б В.2.7-81-98 які показали, що усі досліджувані зразки у діапазоні концентрацій полімерної добавки від 3 до 7%, незалежно від її типу, витримали випробування. При визначенні адгезійних властивостей за методом, заснованим на дії на досліджуваний зразок сил гравітації, незалежно від методу отримання КВФ, встановлено, що максимальні адгезійні властивості проявляються у зразків при концентрації полімерної добавки ПП на рівні 5% мас. та ППСГ, на рівні 7% мас. Використання центробіжної сили для визначення адгезійних властивостей ПВБМ показало, що при використанні для оцінки адгезійних властивостей показник цілостності покриття ( $\phi$ , %), можна встановити раціональний діапазон величини  $x$ , який складає 3,0-5,0% (для КВФ№1+ПП); 7,0-10,0%

(для КВФ№1+ППСГ); 3,0-5,0% (для КВФ№2+ПП); 3,0-7,0% (для КВФ№2+ППСГ). Застосування для оцінки адгезійних властивостей показника зміщення пластин у полі дії центробіжної сили ( $\chi$ , %), дозволило встановити раціональний діапазон величини  $\chi$ , який складає 5,0-10,0% (для КВФ№1+ПП); 7,0-10,0% (для КВФ№1+ППСГ); 3,0-5,0% (для КВФ№2+ПП); 5,0-10,0% (для КВФ№2+ППСГ).

Проведені імітаційні дослідження по визначенню захисних властивості ПВБМ, нанесених на металеві пластини зі сталі марки Ст3 в середовищах водних розчинів 10% NaCl і 3% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> які показали, що на поверхні сталевих пластин, не залежно від типу полімеру (ПП/ППСГ), повністю відсутні осередки корозії. Встановлено, що ПВБМ в умовах виникнення електрохімічного руйнування металеві поверхні робочого електроду зі сталі марки Ст3 ( $S_{\text{ел.}} = 0,14 \text{ см}^2$ ) у 0,5М розчині NaCl, запобігають розчиненню металу робочого електроду у 0,5М розчині NaCl, що свідчить про їх високі захисні властивості.

Проводилось визначення швидкості формування захисного твердого шару ( $\nu$ , м/с), шляхом встановлення залежності між товщиною захисного шару ( $\delta$ , м) зразків ПВБМ та часом формування цього шару ( $\tau$ , с). Так, зі збільшенням величини  $\delta$  відбувається збільшення величини  $\tau$  за лінійним законом, що свідчить про регулярний режим охолодження зразків. При цьому, зі збільшенням величини  $\chi$  полімерної добавки, спостерігається зростання величини  $\nu$ : на  $0,15 \times 10^{-5}$  м/с (для КВФ№1+ПП);  $0,17 \times 10^{-5}$  м/с (для КВФ№1+ППСГ);  $0,45 \times 10^{-5}$  м/с (для КВФ№2+ПП);  $0,54 \times 10^{-5}$  (для КВФ№2+ППСГ).

В п'ятому розділі приведено що попередня підготовка основних сировинних компонентів, які використовуються при виробництві ПВБМ, по запропонованим схемам, дозволяє отримати з нафтового шламу, з глибиною вилучення 90-98% очищену ВФ (масова доля води  $\leq 0,5\%$ ; масова доля механічних домішок  $\leq 0,1\%$ ) та отримати тверду подрібнену до 2 мм полімерну добавку з вологістю до 5% мас. Отримані, ПВБМ, незалежно від

напрямку отримання, виду і концентрації полімерної добавки, володіють ліпшими експлуатаційними властивостями, вираженими у значеннях  $x_{пен}$ ,  $\Delta m$ ,  $t_{сп}$ ,  $t_{роз}$ ,  $t_{кр}$  ніж бітум нафтовий дорожній в'язкий, марки БНД-90/130. Але за  $x_{дук}$  та  $x_p$  в наслідок властивостей полімерної добавки не відповідають вимогам до БНД-90/130, встановлених ДСТУ 4044-2001. «Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические условия». ПВВМ отримані з використанням блоку окиснення та компаундування окисненої КВФ при меншій концентрації полімерної добавки, за показниками  $x_{пен}$ ,  $\Delta m$ ,  $t_{сп}$  та  $t_{роз}$  перевищують ПВВМ, отримані за рахунок лише компаундування КВФ, але за  $x_{дук}$ ,  $x_p$  та  $t_{кр}$  є дещо гіршим за них. Це, насамперед, пов'язано зі зменшенням вмісту олів та відповідно збільшення смол і асфальтенів після окиснення КВФ, що зумовлює погіршення пластичності та низькотемпературних властивостей, виражених у значеннях відповідних ПЯ.

Використання у складі асфальтобетону ПВВМ, замість нафтового окисненого бітуму має ряд суттєвих переваг, до яких можна віднести: зменшення виробничих витрат за рахунок використання компонентів, отриманих з вторинної сировини; відсутня необхідність технічного переоснащення існуючого виробництва; отриманий асфальтобетон характеризується значною міцністю на стискання (2,5-3,5 МПа), низьким значенням залишкової пористості (~1%), водонасиченості (0,5-1,5%) та високим коефіцієнтом водостійкості (0,95-1,00).

Ключові слова: полімервмісні бітумні матеріали, полімери, адгезія, захисні властивості, функціональні властивості, технологія, компоненти, руйнування.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

*Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації:*

1. Mardupenko O.O. Oil sludge as source of a valuable carbon raw material. / [Aleksey Mardupenko, Andrey Grigorov, Irina Sinkevich, Alena Tulsakaya] // Petroleum & Coal journal. – 2018. – Volume 60, Issue 3, P. 353-357.

2. Mardupenko O.O. Production of boiler and furnace fuels from domestic wastes (polyethylene items). / [Andrey Grigorov, Aleksey Mardupenko, Irina Sinkevich, Alena Tulskaaya] // Petroleum & Coal journal – 2018. – Volume 60, Issue 6. P. 1149-1153.
3. Mardupenko O.O. Technology of modified bitumen production for the road construction. / [A. Mardupenko, A. Grigorov, I. Sinkevich, A. Tulskaaya] // Petroleum & Coal journal. – 2019. – Volume 61, Issue 4, P. 672-676.
4. Mardupenko O.O. Adhesion Properties of Modified Bitumen. / [A. Grigorov, O. Mardupenko, I. Sinkevich, A. Tulskaaya] // Petroleum & Coal journal. – 2020. – Volume 62, Issue 2, P. 572-576.
5. Мардупенко О.О. Технологія отримання бітумів з поліпшеними експлуатаційними властивостями. / [Мардупенко О.О., Григоров А.Б., Сінкевич І.В] // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2019. – №4. – С.64-68.
6. Мардупенко О.О. Використання нафтового шламу у виробництві асфальтобетону. / [Мардупенко О.О., Григоров А.Б., Сінкевич І.В] // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2020. – №1. – С.32-36.
7. Мардупенко О.О. Захисні властивості нафтопродуктів, отриманих з вторинної сировини. / [Мардупенко О.О., Григоров А.Б., Сінкевич І.В] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2020. – №1. – С. 18–23.
8. Mardupenko O.O. Technological processing of oil waste. / [A. Grigorov, O. Mardupenko, I. Sinkevich] // Oil and Gas research, – 2016. – Volume 2, Issue 2, P. 115.

*Опубліковані праці апробаційного характеру:*

9. Мардупенко О.О. Исследование процессов переработки полимерных материалов. / [Мардупенко А.А., Григоров А.Б.] // Всеукраїнська студентська конференція «Наукова Україна». тез. доп. – Дніпропетровськ, – 2015 – С. 94-95.



10. Мардупенко О.О. Термодеструктивна переробка поліетилену в вторичні енергоресурси. / [Мардупенко А.А., Григоров А.Б.] // III міжнародна науково – практична конференція «Сучасні ресурсозберігаючі технології. Проблеми і перспективи». тез. доп. – Одеса, – 2015 – С. 173.
11. Mardupenko O.O. Technological processing of oil sludge. / [O. Mardupenko, A. Grigorov, I. Sinkevich, A. Tulskaaya] // XIX наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії». 26-28 квітня 2017. тез. доп. – Одеса, – 2017. – С. 46.
12. Мардупенко О.О. Шляхи переробки нафтового шламу. / [Мардупенко О.О., Григоров А.Б.] // Майбутній науковець – 2017: матеріали всеукраїнської науково-практичної конференції, 1 грудня 2017, м. Сєверодонецьк: [СНУ ім. В. Даля]. тез. доп. – Сєверодонецьк – 2017. – С. 168.
13. Мардупенко О.О. Компаундовані полімервмісні бітуми. / [Мардупенко О.О., Григоров А.Б.] // IX всеукраїнська науково-практична конференція з міжнародною участю „Майбутній науковець – 2018” 14 грудня 2018 року, м. Сєверодонецьк. тез. доп. – Сєверодонецьк. – С. 108.
14. Мардупенко О.О. Виробництво бітумних композицій з вторинної сировини. / [Мардупенко О.О., Григоров А.Б., Сінкевич І.В.] // Всеукраїнська науково-практична конференція з міжнародною участю „Майбутній науковець – 2019” 12 грудня 2019 року м. Сєверодонецьк. тез. доп. – Сєверодонецьк.– С. 81.
15. Мардупенко О.О. Отримання полімервмісних бітумів. / [Мардупенко О.О.] // I Міжнародна заочна науково-технічна конференція з сучасних технологій переробки паливних копалин 19-20 квітня 2018 року м.Харків, тез. доп. – Харків.– С. 40.
16. Мардупенко О.О. Антикоровійні властивості бітумів, отриманих з нафтового шламу./ [Мардупенко О.О., Григоров А.Б.] // Технологія-2019:XXII матеріали міжнар.наук.-техн. конф., 26-27 квіт. 2019 р., м.

Сєвєродонецьк. Ч. I / [укл. : ТарасовВ.Ю.]. – Сєвєродонецьк : [Схiдноукр. нац. ун-т iм. В. Даля], 2019. – С.30.

17. Мардупенко О.О. Основні аспекти технології виробництва дорожніх бітумів з нафтового шламу. / [Григоров А.Б., Мардупенко О.О., Шевченко К.В.] // The 6th International scientific and practical conference “Topical issues of the development of modern science” (February 12-14, 2020) Publishing House “ACCENT”, тез. доп. – Sofia, Bulgaria. – 2020. – С. 349-354.

18. Мардупенко О.О. Антикорові властивості бітумних матеріалів на основі вторинної сировини. / [Мардупенко О.О., Сінкевич І.В.] // Сучасні технології переробки паливних копалин: тези доповідей III Міжнародної науково-технічної конференції, 16-17 квітня 2020 р. м. Харків, – Харків – 2020 – С. 48-49.

*Опубліковані праці які додатково відображають наукові результати дисертації:*

19. Пат. на кор. мод. 134144 Україна, МПК С10С 3/00, С08J 11/00. Спосіб отримання бітумної полімервмісної композиції / Григоров А.Б.; Мардупенко О.О., заявник та власник патенту НТУ «ХП». – u2018 08297; заявл.27.07.2018; опубл. 10.05.2019, Бюл. № 9.

20. Пат. на кор. мод. 139728 Україна, МПК G01N 19/04. Спосіб визначення адгезійних властивостей бітуму / Григоров А.Б.; Мардупенко О.О., Сінкевич І.В., заявник та власник патенту НТУ «ХП». – u2019 08193; заявл.15.07.2019; опубл. 10.01.2020, Бюл. № 1.

## SUMMARY

*Oleksiy Mardupenko* Technology of bituminous materials by functional properties. - Qualifying scientific work. A manuscript.

Philosophy doctoral dissertation for specialty 161 - Chemical technologies and engineering (Field 16 - Chemical and bioengineering). - National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2020.

The dissertation is directed to the development of technology of production of bituminous materials with different functional properties.

The object of research is the formation of structure and properties of bituminous binder material when it is modified with polymer additives.

The subject of research is influence of the chemical composition of raw materials, method of its preparation and modification on the properties of bituminous binder material.

In the dissertation the scientific and practical problem of creation on the basis of oil raw materials and modifying polymeric additives, compositions of binding bituminous material with the improved operational properties has been solved.

The research has been conducted with theoretical and empirical methods. The theoretical methods are system analysis and synthesis, generalization, formalization, classification, analogy. The empirical methods are standardized (determination of elemental composition, physicochemical and protective properties) and non-standardized (determination of adhesive properties and protective properties and structural group analysis - IR spectroscopy) methods of bituminous material research. Processing of the obtained experimental data has been carried out by primary and secondary methods of mathematical statistics using MS Excel.

The introduction substantiates the relevance of research objectives, shows the relation of work with scientific programs, plans, topics, formulates the purpose

and main objectives, provides scientific novelty and practical significance of the results.

The introduction substantiates the relevance of the research tasks, shows the connection of work with scientific programs, plans, projects, formulates the purpose and main tasks, presents the scientific novelty and practical significance of the results, determines the personal contribution of the applicant, noted the processing of results.

The first chapter provides an analytical review of information sources. The relevance of the chosen area at the level not only of the country but also of foreign schools is considered.

Various methods of obtaining bituminous materials, selected modifying additives, and various schemes of production of polymer-containing bituminous materials are considered.

Based on the results of the analysis of literature data, the direction of research has been chosen and the main tasks of the dissertation have been formulated.

The second chapter contains a description of raw materials and modifying additives, the scheme of obtaining polymer-containing bituminous materials was selected, determined using standardized and non-standardized methods of analysis to assess the quality of raw materials and samples of PVBM. Among the standardized methods there were: mass fraction of water; mass fraction of mechanical impurities; fractional composition; softening temperature; ductility; penetration; change in mass after heating; fragility temperature; flash point; adhesion to mineral materials; solubility in an organic solvent; protective properties; elemental composition. Non-standardized methods are presented: IR spectroscopy; determination of protective properties using potentiostat R-45X; adhesive properties in the field of centrifugal force; determination of dielectric properties by resonant measurement method.

The obtained experimental data were processed by statistical processing methods, which consisted of mathematical techniques, formulas, methods of

quantitative calculations and were implemented using MS Excel, which is used for economic and statistical calculations, working with graphics tools and macro programming language VBA (Visual Basic for Application).

The third chapter formulates the main requirements, general aspects for selection of feedstock for the technological process of production of PVBM for road construction. It is proposed to use oil sludge instead of fuel oil and tar - the main raw materials of the technological process, which contain hydrocarbon oxidation products, which will cause high performance properties of the final product and today is the cheapest raw material. Taking into account the main tasks of production, a simplified and cheaper technology for obtaining PVBM for road construction is proposed, in the implementation of which the process of oxidation of raw materials is replaced by its preliminary preparation, concentration at temperatures up to 360 °C and compounding with polymer additives. The influence of the group composition of PVBM on its properties, which are expressed in the numerical value of quality indicators (PYA), the definition of which is regulated by the requirements of regulatory and technical documentation: DSTU and TU. It has been established that asphaltene contained in PVBM will determine their softening and penetration temperature, resins - adhesion to the surface of mineral materials, and oils - ductility and low-temperature properties (brittleness temperature). Theoretically formulated the principle of formation of properties of PVBM, which combines the stages of determination of raw materials (fractional composition, the presence of sulfur-containing compounds and asphaltene substances), its preliminary preparation (concentration at  $p \geq 0.1$  MPa to 360 °C or at  $p \ll 0.1$  MPa to 395 °C) and the initiation of chemical interaction between the active radicals of the polymer additive, which are formed during its mechanical destruction during compounding, with the molecules of the hydrocarbon fraction of oil sludge. A graphical interpretation of the change in the main PV PVMM, in accordance with Ukrainian state standard 4279: 2004 "Petroleum bitumen. Nomenclature of quality indicators ", from the concentration of polymer additives. The existence and limits of a certain zone of rational values

of the concentration of the polymer additive ( $x, \%$ ) are substantiated. The range and limits of the range of rational values of concentrations (from 2.0 to 7.0%) of polymer additives, which today are most often used in the modification of VBM for road construction, are given. It has been proposed to use solid domestic waste, represented by crushed polypropylene (PP) and expanded polystyrene (PPP), instead of the above polymer additives. This approach, firstly, will reduce the cost of PVVM while increasing the level of its performance properties, and secondly - to reduce the environmental impact on the environment.

In the fourth chapter, microscopic studies were performed, which confirmed the hypothesis of the participation of active radicals of polymer additive particles in the formation of the structure of PVBM, in particular on their interaction with asphaltene substances KVF. The average particle size of polymer additives in PVBM is from 20  $\mu\text{m}$  to 40  $\mu\text{m}$  for PP and from 10  $\mu\text{m}$  to 20  $\mu\text{m}$  for PPSG.

The results of determining the adhesive properties of PVVM in accordance with Ukrainian standard B B.2.7-81-98 which showed that all the studied samples in the range of concentrations of the polymer additive from 3 to 7%, regardless of its type, withstood the test. When determining the adhesive properties by the method based on the action on the sample of gravitational forces, regardless of the method of obtaining KVF, it was found that the maximum adhesive properties are manifested in the samples at a concentration of polymer additive PP at the level of 5% wt. and PPSG, at the level of 7% of the mass. The use of centrifugal force to determine the adhesive properties of PVBM showed that when used to assess the adhesive properties of the integrity of the coating ( $\varphi, \%$ ), you can set a rational range of  $x$ , which is 3.0-5.0% (for KVFN<sub>1</sub> + PP ); 7.0-10.0% (for KVFN<sub>1</sub> + PPSG); 3.0-5.0% (for KVFN<sub>2</sub> + PP); 3.0-7.0% (for KVFN<sub>2</sub> + PPSG). The application of the plate displacement index in the field of action of the centrifugal force ( $\chi, \%$ ) to estimate the adhesion properties allowed to establish a rational range of  $x$ , which is 5.0–10.0% (for KVFN<sub>1</sub> + PP); 7.0-10.0% (for KVFN<sub>1</sub> + PPSG); 3.0-5.0% (for KVFN<sub>2</sub> + PP); 5.0-10.0% (for KVFN<sub>2</sub> + PPSG).

Simulation studies were performed to determine the protective properties of PVVM deposited on metal plates made of steel grade St3 in aqueous solutions of 10% NaCl and 3% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> which showed that on the surface of steel plates, regardless of the type of polymer (PP / PPSG), completely no foci of corrosion. It is established that PVVM in the conditions of electrochemical destruction of the metal surface of the working electrode made of steel grade St3 ( $S_{el} = 0.14 \text{ cm}^2$ ) in 0.5M NaCl solution, prevent the dissolution of the metal of the working electrode in 0.5M NaCl solution, which indicates their high protective properties.

The rate of formation of the protective solid layer ( $v$ , m / s) was determined by establishing the relationship between the thickness of the protective layer ( $\delta$ , m) of PVVM samples and the time of formation of this layer ( $\tau$ , s). Thus, with an increase in the value of  $\delta$  there is an increase in the value of  $\tau$  according to the linear law, which indicates a regular cooling regime of the samples. In this case, with an increase in the value of  $x$  of the polymer additive, there is an increase in the value of  $v$ : by  $0.15 \times 10^{-5} \text{ m / s}$  (for KVF№1 + PP);  $0.17 \times 10^{-5} \text{ m / s}$  (for KVF№1 + PPSG);  $0.45 \times 10^{-5} \text{ m / s}$  (for KVF№2 + PP);  $0.54 \times 10^{-5}$  (for KVF№2 + PPSG).

The fifth chapter has shown that the preliminary preparation of the main raw material components used in the production of PVBM, according to the proposed schemes, allows to obtain from the oil sludge, with a depth of extraction of 90-98% purified HF (mass fraction of water  $\leq 0.5$  mass fraction of mechanical impurities  $\leq 0.1\%$ ) and obtain a solid ground to 2 mm polymer additive with a moisture content of up to 5% of the mass. Obtained, PVBM, regardless of the direction of production, type and concentration of the polymer additive, have better performance properties, expressed in values of  $h_{pen}$ ,  $\Delta m$ ,  $t_{sp}$ ,  $t_{roz}$ ,  $t_{kr}$  than oil road viscous bitumen, BND-90/130. But for  $h_{duk}$  and  $h_r$  due to the properties of the polymer additive do not meet the requirements for BND-90/130, established by Ukrainian standard 4044-2001. "Petroleum road viscous bitumens. Technical conditions ". PVVM obtained using the oxidation and compounding unit of oxidized KVF at a lower concentration of polymer additive, in terms of  $h_{pen}$ ,  $\Delta m$ ,

tsp and troz exceed PVVM obtained by only KVF compounding, but for  $x_{duk}$ ,  $x_r$  and  $t_{kr}$  are slightly lower. It has primarily happened due to the decrease in the content of oils and, accordingly, the increase of resins and asphaltenes after the oxidation of KVF, which leads to a deterioration of the plasticity and low-temperature properties, expressed in the values of the corresponding PYA.

The use of PVBM in asphalt concrete instead of petroleum oxidized bitumen has a number of significant advantages, which include: reduction of production costs through the use of components derived from secondary raw materials; there is no need for technical re-equipment of existing production; the obtained asphalt concrete is characterized by significant compressive strength (2.5-3.5 MPa), low value of residual porosity (~ 1%), water saturation (0.5-1.5%) and high coefficient of water resistance (0, 95-1.00).

**Key words:** polymer-containing bituminous materials, polymers, adhesion, protective properties, functional properties.

#### LIST OF PUBLICATIONS

*The main results have been presented in the papers listed below:*

1. Mardupenko O.O. Oil sludge as source of a valuable carbon raw material. / [Aleksey Mardupenko, Andrey Grigorov, Irina Sinkevich, Alena Tulsakaya] // Petroleum & Coal journal. – 2018. – Volume 60, Issue 3, P. 353-357.
2. Mardupenko O.O. Production of boiler and furnace fuels from domestic wastes (polyethylene items). / [Andrey Grigorov, Aleksey Mardupenko, Irina Sinkevich, Alena Tulsakaya] // Petroleum & Coal journal – 2018. – Volume 60, Issue 6. P. 1149-1153.
3. Mardupenko O.O. Technology of modified bitumen production for the road construction. / [A. Mardupenko, A. Grigorov, I. Sinkevich, A. Tulsakaya] // Petroleum & Coal journal. – 2019. – Volume 61, Issue 4, P. 672-676.



4. Mardupenko O.O. Adhesion Properties of Modified Bitumen. / [A. Grigorov, O. Mardupenko, I. Sinkevich, A. Tulskaaya] // Petroleum & Coal journal. – 2020. – Volume 62, Issue 2, P. 572-576.
5. Mardupenko O.O. TehnologIya otrimannya bItumIv z polIpshenimi ekspluatatsIynimi vlastivostyami. / [Mardupenko O.O., Grigorov A.B., SINkevich I.V] // Integrovani tehnologii ta energozberezhennya. – 2019. – №4. – S.64-68.
6. Mardupenko O.O. Viktoristannya naftovogo shlamu u virobnitstvI asfaltobetonu. / [Mardupenko O.O., Grigorov A.B., SINkevich I.V] // Integrovani tehnologii ta energozberezhennya. – 2020. – №1. – S.32-36.
7. Mardupenko O.O. Zahisni vlastivosti naftoproduktiv, otrimanih z vtorinnoyi sirovini. / [Mardupenko O.O., Grigorov A.B., SINkevich I.V] // Visnik NTU «HPI». – 2020. – №1. – S. 18–23.
8. Mardupenko O.O. Technological processing of oil waste. / [A. Grigorov, O. Mardupenko, I. Sinkevich] // Oil and Gas research, – 2016. – Volume 2, Issue 2, P. 115.

*Papers in which the results have been approved:*

9. Mardupenko O.O. Issledovanie protsessov pererabotki polimernyih materialov. / [Mardupenko A.A., Grigorov A.B.] // VseukraYinska studentska konferentsIya «Naukova UkraYina». tez. dop. – DnIpropetrovsk, – 2015 – S. 94-95.
10. Mardupenko O.O. Termodestruktivnaya pererabotka polietilena vo vtorichnyie energoresursyi. / [Mardupenko A.A., Grigorov A.B.] // III mIzhnarodna naukovo – praktichna konferentsIya «Suchasni resursozberIgayuchi tehnologIyi. Problemi i perspektivi». tez. dop. – Odesa, – 2015 – S. 173.
11. Mardupenko O.O. Technological processing of oil sludge. / [O. Mardupenko, A. Grigorov, I. Sinkevich, A. Tulskaaya] // XIX naukova molodIzhna konferentsIya «Problemi ta dosyagnennya suchasnoYi hImIyi». 26-28 kvItnya 2017. tez. dop. – Odesa, – 2017. – S. 46.
12. Mardupenko O.O. Shlyahi pererobki naftovogo shlamu. / [Mardupenko O.O., Grigorov A.B.] // Maybutniy naukovets – 2017: materiali vseukrayinskoyi

naukovo-praktichnoyi konferentsiyi, 1 grudnya 2017, m. Severodonetsk: [SNU Im. V. Dalya]. tez. dop. – Severodonetsk – 2017. – S. 168.

13. Mardupenko O.O. KompaundovanI polImervmIsnI bItumi. / [Mardupenko O.O., Grigorov A.B.] // IH vseukrayinska naukovo-praktichna konferentsIya z mizhnarodnoyu uchastyu „MaybutnIy naukovets – 2018” 14 grudnya 2018 roku, m. SEverodonetsk. tez. dop. – Severodonetsk. – S. 108.

14. Mardupenko O.O. Virobnitstvo bItumnih kompozitsiy z vtorinnoYi sirovini. / [Mardupenko O.O., Grigorov A.B., SInkevich I.V.] // Vseukrayinska naukovo-praktichna konferentsIya z mIzhnarodnoyu uchastyu „Maybutniy naukovets – 2019” 12 grudnya 2019 r m. Severodonetsk. tez. dop. – SEvErodonetsk.– S. 81.

15. Mardupenko O.O. Otrimannya polImervmIsnih bitumiv. / [Mardupenko O.O.] // I Mizhnarodna zaochna naukovo-tehnIchna konferentsIya z suchasnih tehnologIy pererobki palnih kopaln 19-20 kvItnya 2018 roku m.HarkIv, tez. dop. – HarkIv.– S. 40.

16. Mardupenko O.O. Antykoroziini vlastyvosti bitumiv, otrymanykh z naftovoho shlamu./ [Mardupenko O.O., Hryhorov A.B.] // Tekhnolohiia-2019: XKhII materialy mizhnar.nauk.-tekhn. konf., 26-27 kvit. 2019 r., m. Sievierodonetsk. Ch. I / [ukl. : TarasovV.Iu.]. – Sievierodonetsk : [Skhidnoukr. nats. un-t im. V. Dalia], 2019. – S.30.

17. Mardupenko O.O. OsnovnI aspekti tehnologIYi virobnitstva dorozhnIh bItumIv z naftovogo shlamu. / [Grigorov A.B., Mardupenko O.O., Shevchenko K.V.] // The 6th International scientific and practical conference “Topical issues of the development of modern science” (February 12-14, 2020) Publishing House “ACCENT”, tez. dop. – Sofia, Bulgaria. – 2020. – S. 349-354.

18. Mardupenko O.O. AntikoroziynI vlastivostI bItumnih materIalIv na osnovI vtorinnoYi sirovini. / [Mardupenko O.O., Sinkevich I.V.] // SuchasnI tehnologIYi pererobki palnih kopaln: tezi dopovIdey III MIzhnarodnoui naukovo-tehnIchnoYi konferentsIYi, 16-17 kvItnya 2020 r.. Kharkiv, – Kharkiv – S. 48-49.

*Additional papers that represent the main results of research:*

19. Patent 134144 Ukraine, IPC C10C 3/00, C08J 11/00. Sposib otrimannya bItumnoYi pollmervmIsnoYi kompozitsIYi / Grigorov A.B.; Mardupenko O.O., zayavnik ta vlasnik patentu NTU «HPI». – u2018 08297; zayavl.27.07.2018; opubl. 10.05.2019, Byul. № 9.
20. Patent 139728 Ukraine, IPC G01N 19/04. Sposib viznachennya adgezIy nih vlastivostey bItumu / Grigorov A.B.; Mardupenko O.O., SInkevich I.V., zayavnik ta vlasnik patentu NTU «HPI». – u2019 08193; zayavl.15.07.2019; opubl. 10.01.2020, Byul. № 1.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ОТРИМАННЯ БІТУМІВ .....	13
1.1. Бітуми. Природа, склад та властивості .....	13
1.1.1. Поняття про бітум .....	13
1.1.2. Хімічний склад бітуму .....	15
1.1.3. Типи структур бітумів .....	18
1.2. Властивості бітумів .....	21
1.3. Марки товарних бітумів .....	24
1.4. Промислові технології виробництва товарних бітумів .....	26
1.5. Необхідність модифікування товарних нафтових бітумів .....	30
1.6. Перспективне використання вторинної сировини для отримання ПВБМ.....	33
Висновки до 1 розділу .....	41
Список літературних джерел до 1 розділу .....	43
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕНЬ, МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ОБРОБКИ ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ .....	51
2.1. Характеристика вихідних матеріалів та реактивів .....	51
2.1.1. Вихідні матеріали дослідження .....	51
2.1.2. Реактиви .....	52
2.2. Методика проведення лабораторних досліджень .....	52
2.2.1. Підготовка вихідних матеріалів дослідження .....	53
2.2.2. Методика концентрування вуглеводневої фракції НШ .....	54
2.2.3. Методика окиснення концентрованої вуглеводневої фракції .....	56
2.2.4. Методика компаундування КВФ з полімерною добавкою .....	58
2.3. Методика визначення показників якості .....	59
2.3.1. Стандартизовані методики .....	59
2.3.2. Нестандартизовані методики .....	60
2.4. Методи обробки експериментальних даних .....	67

2.5. Висновки до 2 розділу .....	67
Список літературних джерел до 2 розділу .....	68
<b>РОЗДІЛ 3. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ОТРИМАННЯ</b>	
<b>ПОЛІМЕРВМІСНИХ В'ЯЖУЧИХ МАТЕРІАЛІВ (ПВБМ) З</b>	
<b>НАФТОВИХ ШЛАМІВ .....</b>	
3.1. Вибір технології отримання ПВБМ з нафтових шламів .....	71
3.2. Механізм формування структури ПВБМ.....	77
3.3. Вплив полімерної добавки на ПЯ ПВБМ .....	85
3.4. Вимоги до вибору полімерних добавок та діапазон їх раціональних концентрацій.....	93
3.5. Валив полімерної добавки на процес «старіння» АБС .....	98
3.6. Висновки до 3 розділу.....	99
Список літературних джерел до 3 розділу.....	101
<b>РОЗДІЛ 4. ЕКСПРЕМІНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ</b>	
<b>ПОЛІМЕРВМІСНИХ В'ЯЖУЧИХ МАТЕРІАЛІВ (ПВБМ) З</b>	
<b>НАФТОВОГО ШЛАМУ .....</b>	
4.1. Дослідження хімічного складу КВФ отриманих при атмосферному тиску та під вакуумом.....	108
4.2. Мікроскопічне дослідження структури ПВБМ.....	112
4.3. Вплив концентрації полімерної добавки на фізико-механічні показники КВФ.....	113
4.4. Адгезійні властивості ПВБМ .....	129
4.5. Дослідження захисних властивостей ПВБМ .....	141
4.6. Дослідження електричних властивостей ПВБМ .....	144
4.7. Дослідження швидкості формування захисного твердого шару ПВБМ.....	148
Висновки до 4 розділу .....	155
Список літературних джерел до 4 розділу .....	156
<b>РОЗДІЛ 5. ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ВИРОБНИЦТВА ПВБМ З</b>	
<b>НАФТОВОГО ШЛАМУ.....</b>	
	159

5.1. Основні принципи проектування виробництва ПВБМ з нафтового шламу.....	159
5.2. Технологія виробництва ПВБМ з нафтового шламу .....	160
5.2.1. Основні напрямки виробництва ПВБМ з нафтового шламу .....	160
5.2.2. Блок попередньої підготовки основних сировинних компонентів	162
5.2.2.1. Підготовка нафтового шламу .....	165
5.2.2.2. Підготовка полімерної добавки .....	166
5.2.3. Блок концентрування та компаундування вуглеводневої фракції	170
5.3. Використання ПВБМ у виробництві асфальтобетону .....	180
Висновки до 5 розділу .....	181
Список літературних джерел до 5 розділу .....	183
Висновки.....	186
ДОДАТКИ.....	188
Додаток А. Рівняння регресії для залежностей ПЯ ПВБМ від концентрації полімерної добавки $x$ .....	188
Додаток Б. Рівняння регресії для залежностей ПЯ ПВБМ .....	190
Додаток В. Результати регресійно-кореляційного аналізу для залежностей ПЯ ПВБМ.....	195
Додаток Г. Рівняння регресії для експериментальних залежностей, отриманих при визначенні адгезійних властивостей ПВБМ.....	200
Додаток Д. Довідка про впровадження результатів дисертаційної роботи в навчальний процес кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива НТУ «ХП» .....	202
Додаток Е. Акт впровадження результатів дисертаційної роботи на підприємстві ТОВ «Сєверодонецький АБЗ».....	203
Додаток Ж. Акт впровадження результатів дисертаційної роботи на підприємстві ТОВ «Хімконсалтинг Трейд».....	204
Додаток З. Патент на корисну модель «Спосіб отримання бітумної полімервмісної композиції».....	205
Додаток І. Патент на корисну модель «Спосіб визначення адгезійних	

властивостей бітуму».....	206
Додаток К. Список публікацій здобувача.....	207