

НАО «Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова»

УДК 665.63-404

На правах рукописи

АЙНАБЕКОВ НУРЖАН БАУЫРЖАНОВИЧ

**Регулирование структурных превращений в процессах производства
модифицированных битумных материалов из остатков нефтей
Казахстанских месторождений**

8D07170-Химическая технология органических веществ

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научный консультант:
к.т.н., профессор
Сагитова Г.Ф.

Зарубежный научный консультант:
д.т.н., профессор
Нифонтов Ю.А.
(Санкт-Петербургский государственный
морской технический университет, Россия)

Республика Казахстан
Шымкент, 2024

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ	5
ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	6
ВВЕДЕНИЕ	7
1 СТРУКТУРА И СОСТАВ НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ	14
1.1 Структура и групповой химический состав нефтяных битумов ..	14
1.1.1 Структура нефтяных битумов	14
1.1.2 Классификация структурных типов нефтяных битумов	19
1.2 Химический и компонентный состав нефтяных битумов.....	21
1.3 Влияние состава сырья и модификаторов на качество битумов...	29
1.3.1 Состояние и сырьевой потенциал битумного производства в Казахстане	29
1.3.2 Влияние группового химического состава сырья на качество битумов	33
1.3.3 Модифицирование битумов полимерными материалами	36
1.3.4 Значимость регулирования свойств сырья на эффективность производственных технологий получения битумов	41
Выводы по аналитическому обзору	43
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	46
2.1 Объекты исследования	46
2.2 Методы исследования	47
2.2.1 Методика окисления нефтяных остатков в битумы в лабораторных условиях	48
2.2.2 Модификация битума	50
2.2.3 ИК спектроскопия	51
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	53
3.1 Получение битумных материалов на основе местных ресурсов...	53
3.1.1 Выбор сырья для получения битумных материалов на основе местных ресурсов	53
3.1.2 Исследования процесса окисления нефтяных остатков Каламкасской нефти	56
3.1.3 Исследование качественных экспериментальных характеристик дорожных битумов	59
3.2 Битумные модифицированные материалы из нефти казахстанского месторождения	64
3.2.1 Модификация нефтяных битумов отходами резинотехнических изделий и сополимером ЭБГ	64
3.2.2 Использование технического углерода в качестве модификатора нефтяного битума	71
3.2.3 Использование вторичных полимерных добавок для модифицирования нефтяных дорожных битумов	79
3.2.4 Изучение деструкции регенерата в процессе модификации	

	битума	86
4	МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ОЦЕНКА ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИТУМОВ КАЗАХСТАНСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ	90
4.1	Математическая оптимизация основных параметров процесса модификации битума	90
4.2	Оценка экономической эффективности при получении битумов модифицированных техническим углеродом из изношенных автошин ТОО «ЭкоШина»	99
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	103
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	106
	ПРИЛОЖЕНИЕ А – Патент на полезную модель №9179	118
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Патент на полезную модель №9497	119
	ПРИЛОЖЕНИЕ В – Акт о промышленных испытаниях	120
	ПРИЛОЖЕНИЕ Г – Акт внедрения НИР в учебный процесс	122

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 22245-90 Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические условия.

ГОСТ 6617-76 Строительные битумы.

ГОСТ 9812-74. Битумы нефтяные изоляционные.

ГОСТ 9548-74 Битумы нефтяные кровельные.

ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертации применены следующие термины с соответствующими определениями:

Нефтяной дорожный битум – это крупнотоннажный продукт нефтепереработки, который обладает комплексом ценных технических свойств и широко используется в дорожном строительстве.

Шинный регенерат – пластичный продукт переработки резины (отработавших шин и резиновых технических изделий, вулканизированных отходов), способный к повторной вулканизации. Процесс получения регенерата включает подготовку сырья, регенерирование, механическую обработку.

Полимерные отходы – ценный вторичный полимерный продукт, использование их в рециклинге позволяет экономить первичные материалы, в том числе нефтепродукты и энергозатраты, и получать новые полимерные материалы и изделия, которые возможно использовать в различных производствах, в том числе и в качестве строительных материалов.

Резиновая крошка – резина из отходов автомобильных шин.

Технический углерод – продукт, получаемый путем утилизации старых автопокрышек методом пиролиза ТОО «ЭКО-Шина», г. Шымкент.

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящей диссертации применены следующие сокращения и обозначения

АБС	– асфальтобетонная смесь искусственно созданный и рационально подобранный <i>состав</i> , получаемый в результате смешения различных минеральных: щебень различных пород.
БНД	– битум нефтяной дорожный
БН	– битум нефтяной
БЦА	– бициклические ароматические углеводороды
ВНИИНП	– Всесоюзный (ныне – всероссийский) научно-исследовательский институт переработки нефти
ГХС	– групповой химический состав
НДС	– нефтяные дисперсные системы
НПЗ	– нефтеперерабатывающий завод
ГПИ	– глубина проникания иглы
КиШ	- кольцо и шар
ММР	– молекулярно-массовое распределение
ММФП	- микроинкапсулированные материалы с фазовым переходом
МЦА	- моноциклические ароматические углеводороды
НПВО	– нарушенное полное внутреннее отражение
ПАВ	– поверхностно-активные вещества
ПБВ	– полимерно-битумные вяжущие
ПЦА	- полициклические ароматические углеводороды
СБС	– стирол-бутадиен-стирол
ССЕ	– сложная структурная единица
ПЭТ	– полиэтилентерефталат
ПШР	– полученный шинный регенерат
Тр	- температура размягчения
ТУИА	- технический углерод из изношенных автошин
ЭБГ	- сополимер этилена с бутилакрилатом и глицидилметакрилатом

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика диссертационного исследования. Диссертация посвящена изучению и регулированию структурных превращений в сырье и продуктах производства на основе остатков тяжелых нефтей Казахстанских месторождений битумных материалов, отвечающих современным требованиям.

Актуальность темы исследования. Важнейшими задачами, стоящими сегодня перед отечественной нефтеперерабатывающей промышленностью, являются повышение эффективности переработки нефти и качества выпускаемых нефтепродуктов. В технологической схеме современного нефтеперерабатывающего завода одним из главных моментов является процесс компаундирования и стадии введения функциональных, модифицирующих добавок и присадок. Именно эти технологические приемы позволяют обеспечить формирование качественных, т.е. отвечающих требованиям стандартов, и количественных показателей товарной продукции нефтепереработки, в том числе и нефтяных битумов.

Наиболее актуальными в нефтеперерабатывающей промышленности наряду с углубленной переработкой нефти, остаются проблемы повышения качества нефтепродуктов, в том числе различных битумов. С учетом постоянного увеличения автопарка, интенсивности движения и грузоподъемности транспортных средств, а также значительного возрастания динамических нагрузок на дорожное покрытие, возрастает потребность в качественных асфальто-бетонных смесях (АБС).

Одним из основных показателей, определяющих качество АБС в процессе эксплуатации, являются свойства битума. Несмотря на то, что качество дорожных битумов хоть и соответствует свойствам битумов различных марок согласно ГОСТ 22245-90 «Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические условия», оно все еще нуждается в совершенствовании. Под влиянием внешних факторов (температура воздуха, вода, динамические нагрузки и т.д.) в битуме происходят необратимые процессы, приводящие к изменению его структуры и свойств и, как следствие, изменение свойств асфальтобетона и дорожного покрытия в целом.

В настоящее время спрос на высококачественные нефтяные битумы имеет тенденцию к росту. Повышаются также требования к качеству вырабатываемых нефтебитумов, предъявляемые потребителями данного вида продукции [1].

В связи с тем, что битум долгое время считался в нашей стране не целевым, а побочным продуктом нефтепереработки, большинство вырабатываемых в РК битумов не удовлетворяло требованиям технических норм. Кроме того, неуклонно повышающиеся требования к качеству и эксплуатационным характеристикам материалов на основе битума уже не могут быть удовлетворены лишь за счет выбора сырья и совершенствования технологии производства битума.

С 2013 г. в Казахстане высококачественные битумы получают на предприятии ТОО «Kaspi Bitum», которое работает, главным образом на сырье месторождения Каражанбас. На предприятии производится битумы нефтяные дорожные вязкие БНД 60/90 и БНД 90/130, а также дорожный битум, модифицированный стирол-бутадиен-стирольным блок-сополимером.

Дорожные битумы получают также на ТОО «Павлодарский нефтехимический завод» (марки БНД 70/100 и БНД100/130); ТОО «Qazaq Bitum», ранее — ТОО «Газпромнефть-Битум Казахстан», г. Шымкент (БНД 60/90 и 70/100) и ТОО «Асфальтбетон 1» в Алматинской области.

Существенного улучшения свойств битума можно достичь введением наполнителей, поверхностно-активных веществ, и различных модификаторов, в частности полимерами и их отходами, т.е. получая битумно-полимерные композиции. Модификация битумов полимерами позволяет увеличить тепло-, морозо-, атмосферостойкость и стойкость к агрессивным средам, пластичность и эластичность композиций.

Исследования, направленные на изучение новых местных сырьевых источников для производства высококачественных дорожных битумов, разработка и изучение основных принципов и закономерностей при подготовке сырья битумного производства и в процессе его окисления, а также при производстве товарной продукции, основанных на научном подходе к выбору и применению модифицирующих добавок и компонентов к битумам представляет собой весьма **актуальную** тему.

В большинстве случаев в качестве модификаторов битума используют полимеры. Себестоимость таких полимерно-модифицированных битумов достаточно высока. Поэтому актуальным является вопрос снижения себестоимости вяжущего за счёт вовлечения в состав битумных композиций более дешёвых добавок, которыми могут выступать различные техногенные отходы.

Целью исследования является регулирование структурных превращений в сырье и продуктах производства окисленных и модифицированных битумных материалов, отвечающих современным требованиям к качеству, из остатков некоторых нефтей Казахстанских месторождений.

Задачи исследования:

- исследование характеристик ряда остатков тяжелых нефтей различной глубины отбора, полученных при перегонке тяжелой высокосмолистой нефти Западного Казахстана и оценка возможностей их использования для производства высококачественных дорожных битумов;

- исследование группового химического состава сырья и его влияния на результаты процесса окисления битума и основных качественных показателей полученных битумов;

- обоснование выбора нефтяных остатков в наибольшей степени пригодных для получения высококачественных дорожных битумов;

- наработка лабораторных образцов окисленных битумов - основ для модифицирования, соответствующих маркам БНД 90/130; БНД 70/100; БНД 50/70;

- исследование структуры модифицированных битумов и установление механизма взаимодействия выбранных добавок с битумным вяжущим;

- подбор технологии совмещения битумов с деструктатами резиновых отходов и исследование процессов получения полимер резиносодержащих битумных вяжущих.

Методы и объекты исследования. Методология исследования заключалась в системном изучении физико-химических свойств, детального фракционного и химического составов исходных гудронов и битумов, полученных на их основе и базируется на фундаментальных и экспериментальных достижениях в области переработки тяжелых нефтяных остатков и нефтяных дисперсных систем. В работе для исследования свойств сырья битумного производства, битумных материалов и битумно-полимерных композиций использовались стандартные методы определения температуры размягчения на приборе «Кольцо и Шар» по ГОСТ 11506, температуры хрупкости по ГОСТ 11507-78, пенетрации по ГОСТ 11501, дуктильности по ГОСТ 11505. При выполнении работы были применены современные физико-химические методы исследования и анализа исходных и конечных продуктов: ИК-Фурье-спектроскопия (Shimadzu JR Prestige-21) и низковакуумная сканирующая электронная микроскопия (JEOLJSM-6490 LA). При обработке результатов экспериментальных исследований использованы методы математического моделирования и статистической обработки данных.

Объектами исследования являются: нефть месторождения Каламкас; остатки этой нефти, выкипающие выше 380, 400, 420°C; шинный регенерат из шинной крошки; модификатор битумов - сополимер этилена с бутилакрилатом и глицидилметакрилатом (ЭБГ); резиновая крошка с размерами 0,6–1,0 мм; технический углерод (полученный утилизацией старых автопокрышек методом пиролиза) ТОО «ЭКО-Шина».

Основные положения, выносимые на защиту:

- совокупность новых данных об изменении структурно-группового состава битумов из остатков тяжелых нефтей Казахстана;

- результаты экспериментальных исследований зависимостей физико-химических свойств дорожных битумов от глубины отбора дистиллятных фракций тяжелой высокосмолистой Каламкасской нефти;

- рациональные составы модифицированных битумных и полимернобитумных вяжущих;

- результаты модификации битума шинным регенератом;

- результаты модификации битума техническим углеродом из изношенных шин;

- математическая модель производства битума модифицированного полимерными добавками;

- основные экономические показатели производства битумного материала модифицированного техническим углеродом ТОО «ЭКО-Шина».

Основные результаты исследования:

- определены оптимальные технические требования к сырью, на базе остатков переработки Каламкаской нефти, предназначенному для получения высококачественных дорожных битумов;

- технологические решения получения комбинированных полимерсодержащих добавок, их оптимальные концентрации для модифицирования свойств битумов с целью обеспечения их необходимым качеством;

- установление максимально возможного введения технического углерода из изношенных автошин в битум марки БНД 50/70 меньше (4% масс.). В битум марки БНД 70/100 имеется возможность вводить технический углерод из изношенных шин до 5% масс.;

- опытно-промышленные испытания модифицированных техническим углеродом ТОО «ЭКО-Шина» битумов марок БНД70/100 и БНД 50/70 на ТОО «Нефтехимстрой-Юг»;

- технология получения модифицированного битума, которая подтверждена патентами РК на полезную модель №9179; и №9497 (приложения А и Б);

- результаты предварительных технико-экономических расчетов, которые показывают, что экономическая эффективность производства битумных материалов, модифицированных техническим углеродом из изношенных автошин ТОО «ЭКО-Шина» составляет 34 334 136 тенге в год.

Обоснование новизны и важности полученных результатов:

- установлено, что окисленные битумы, полученные из вакуумного остатка Каламкаской нефти, выкипающих при температуре выше 380 и 400°C соответствуют нефтяному дорожному битуму марки БНД 70/100 по СТ РК 1373 – 2013. Остатки атмосферно-вакуумной перегонки тяжелой нефти Каламкаского месторождения рекомендуются в качестве самостоятельного сырья, компонента сырья при производстве окисленных дорожных битумов или основы для получения модифицированных битумов на предприятиях Республики Казахстан;

- установлена взаимосвязь между групповым составом и показателями качества остаточных и окисленных битумов, полученных из различных остатков Каламкаской нефти. С увеличением смол и асфальтенов в остатках (17,4/7,7 при 380°C; 19,6/9,8 при 400°C; 22,5/12,4 при 420°C) увеличивается плотность (964,0 кг/м³ при 380°C; 969,2 кг/м³ при 400°C; 975,8 кг/м³ при 420°C), содержание общей серы (1,82 %масс. при 380°C; 1,97 % масс. при 400°C; 2,06 %масс. при 420°C), коксуемость по Конрадсону (8,5% при 380°C; 10,3% при 400°C; 11,4% при 420°C), температура вспышки (214°C при 380°C; 219°C при 400°C; 228°C при 420°C) и условная вязкость при 80°C (8,6 сек. при 380°C; 16,8 сек. при 400°C; 20,2 при 420°C).

- установлено, что оптимальная битумно-регенератная композиция (с

содержанием шинного регенерата 20%) превосходит по комплексу свойств битум, модифицированный оптимальным содержанием ЭБГ (1,6%). Технология модификации битума регенератом менее длительна, экономически более выгодна и экологически эффективна, поскольку при этом утилизируются многотоннажные отходы изношенных автошин;

- установлена возможность применения технического углерода из изношенных автошин в качестве модификатора нефтяного битума. Рациональным количеством добавки следует считать 4% технического углерода из изношенных автошин для БНД50/70, а для БНД70/100 до 5%;

- предложен химический метод девулканизации резин для модификации битумов, в котором девулканизация происходит непосредственно в среде битума. При этом достигается основная цель - модификация битума линейным каучуком. В качестве девулканизирующих агентов используются соединения, состоящего из ДБУ и ТФФ (1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен и компатибилизатор) весовое соотношение 1:1. Компатибилизатором является продукт перегонки нефти с температурой кипения выше 240°C.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в обосновании изменения группового химического состава гудронов при проведении окисления при различной продолжительности. Определены оптимальные технические требования к сырью на базе остатков переработки Каламкаской нефти, предназначенных для получения высококачественных битумов дорожных марок. Установлен рабочий диапазон условной вязкости сырья при 80°C, что составляет 8.6-16.8с.;

Данная работа имеет практическое значение при оптимизации рецептуры сырья битумного производства и в процессе его окисления, а также при производстве товарной продукции, для получения нефтяных битумных материалов с качеством, удовлетворяющим современным требованиям потребителей. Об эффективности применения использования технического углерода из изношенных автошин в качестве модифицирующих добавок свидетельствуют результаты проведенных промышленных испытаний, где установлено, что введение технического углерода из изношенных автошин оказывает различное влияние на разные битумы: снижает температуру размягчения, улучшает эластичность битумного вяжущего, понижает пенетрацию на основе битума БНД70/100, а на основе битума БНД50/70 повышает, что приводит к изменению марки исходного битума, а также улучшает важный показатель низкотемпературных свойств – температуру хрупкости. Рациональным количеством добавки рекомендуется 4% технического углерода из изношенных автошин для БНД 50/70, а для БНД 70/100 до 5%. (акт испытаний на предприятии ТОО «Нефтехимстрой-Юг» битумов марок БНД70/100 и БНД 50/70. №99, 31.05.2024г.) (приложение В). Результаты работы также внедрены в учебный процесс по дисциплине «Современные и перспективные термолитические процессы нефтепереработки» (акт №89 от 29.05.2024г.), (приложение Г).

По результатам исследований получены 2 патента на полезную модель РК №9179; и №9497.

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам. Диссертационная работа выполнена на кафедре «Технология неорганических и нефтехимических производств» в НАО «Южно-Казахстанский университет имени М.Ауэзова», научно-исследовательской лаборатории «Нефтехимия и композитные полимерные материалы» в рамках государственной бюджетной НИР Б-21-03-03: по теме «Разработка новых технологий и процессов переработки углеводородного сырья Республики Казахстан для получения моторных топлив и продуктов специального назначения с улучшенными эксплуатационными свойствами».

Научные данные диссертации основаны на результатах, полученных проведением экспериментальных работ и физико-химических исследований с применением современных исследовательских оборудования и приборов. Работы связанные с математическим моделированием и обработкой данных выполнены с использованием среды программирования MatLab.

Принцип достоверности. Научные данные диссертации основаны на результатах, полученных проведением экспериментальных работ и физико-химических исследований с применением современных исследовательских оборудования и приборов. Работы связанные с математическим моделированием и обработкой данных выполнены с использованием компьютерных технологий.

Апробация работы. Результаты исследований и основные положения диссертации были представлены и доложены на международных и республиканских научных конференциях в РК и за рубежом (С-Петербург, РФ, Бухара, РУз и др.), а также материалы были представлены на республиканском конкурсе НИРД и заняли 2 место.

Личный вклад докторанта в подготовку каждой публикации:

По теме диссертации опубликованы 13 научных работ, в том числе: 1 статья в международных научных изданиях, входящих в базу данных «Scopus», 3 статьи в изданиях, рекомендуемых уполномоченным органом, 7 статей в сборниках международных и республиканских конференций, 2 патента РК на полезную модель.

1. Статья «Bituminous modified materials from Kazakhstani oil field» в журнале *Advances in Polymer Technology* - подготовка обзора и анализ данных, получение и обработка результатов.

2. Статья «Выбор сырья для получения битумных материалов на основе местных ресурсов» в журнале «Известия НАН РК» - подготовка обзора и анализ литературных данных, получение и обработка результатов.

3. Статья «Influence of group chemical composition of highly viscous oil residues on quality of petroleum road bitumens» в журнале «НЕФТЬ И ГАЗ» - подготовка обзора и анализ литературных источников.

4. Статья «Use of carbon black as a modifier for petroleum bitumen» в журнале «НЕФТЬ И ГАЗ» - получение и обсуждение экспериментальных данных.

5. Статья «Модификацияланғанбитумдыматериалдардыңөндіру» в сборнике 25-й международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых на тему «Химическая технология и биотехнология XXI века» посвященная 30 летию Дня независимости Казахстана, а также 180 летию Ыбырай Алтынсарина, 110 летию Батырбека Биримжанова- подготовка обзора и анализ литературных источников.

6. Статья «Possibilities of regulating structural transformations using sulfur - bypassed oil product» в сборнике Proceedings of International Conference ICITE-2021 – подготовка обзора литературных источников.

7. Статья «Дорожные битумы из нефтей Казахстана» в сборнике Неделя науки СПбГМТУ-2021: сборник докладов Всероссийского фестиваля науки «Наука 0+» - подготовка обзора литературных данных.

8. Статья «Значимость регулирования свойств сырья на эффективность производственных технологий получения битумов» в сборнике трудов МНТК «Актуальные проблемы морской энергетики» - поиск и анализ аналогов, подготовка обзора литературных источников.

9. Статья «Научно-технологические основы модификации свойств битумных материалов» в сборнике Неделя науки СПбГМТУ-2021: сборник докладов Всероссийского фестиваля науки «Наука 0+» - поиск и анализ аналогов, подготовка обзора литературных источников.

10. Статья «Изучение деструкции регенерата в процессе модификации битума» в трудахМНПК«Современные тренды высшего образования и науки в области химии и химической инженерии», посвященная 90-летию со дня рождения академика НАН РКЕ.М. Шайхутдинова - получение и обсуждение экспериментальных данных, поиск и анализ аналогов и прототипа.

11. Статья «Применения модифицированных битумных материалов казахстанских месторождений» в сборнике МНТК “Инновационные технологии и актуальные проблемы пищевой, химической и нефтегазовой промышленности” - получение и обсуждение экспериментальных данных.

12. Айнабеков Н.Б., Сагитова Г.Ф. Способ получения модифицированного битума. Патент на полезную модель №9197 РК, 2024.

13. Айнабеков Н.Б., Сагитова Г.Ф. Способ получения модифицированного битума. Патент на полезную модель №9497 РК, 2024.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 117 страницах компьютерного текста, включает 18 таблицы и 40 рисунков. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка 170 использованных источников и приложений.

1 СТРУКТУРА И СОСТАВ НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ

1.1 Структура и групповой химический состав нефтяных битумов

1.1.1 Структура нефтяных битумов

Битум, один из продуктов процессов нефтепереработки, является наиболее распространенным связующим, используемым в дорожных покрытиях и в строительной отрасли в целом. Это сложная органическая смесь широкого спектра углеводородов, разделенных на четыре химических семейства, в совокупности известные под аббревиатурой фракции SARA (saturates, aromatics, resins, asphaltenes), которые включают насыщенные углеводороды, ароматические соединения, смолы и асфальтены [6]. Итак, групповой химический состав (ГХС) битумов очень сложен, перечень обнаруженных в них соединений составляет более 300 ед. [7]. Раскрыть групповой состав и свойства веществ, входящих в его группы, удалось благодаря изучению растворимости компонентов битума в органических растворителях. Сегодня наиболее применяемым методом определения ГХС битума является осаждение его нерастворимой в низших алканах части (асфальтенов), с последующим разделением оставшихся мальтенов на парафино-нафтеновые (ПН), ароматические углеводороды (Ар) и смолы (См) жидкостной хроматографией [8].

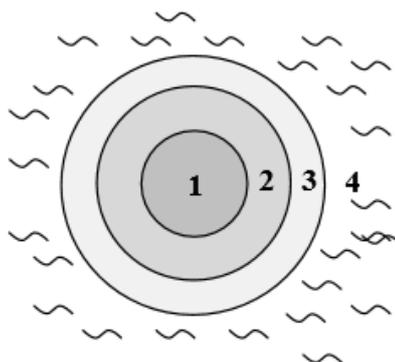
В процессе многолетнего изучения свойств и состава битумов, эволюционировали и представления об их структуре. Розингер в 1914 г. предложил коллоидную структуру битума [9]. Однако первое описание коллоидной структуры битума обычно приписывают Нелленштейну в 1923 г. [10]. Он считал, что битум состоит из мицелл, диспергированных в масляной среде и утверждал, что это подтверждается эффектом Тиндаля растворов асфальтенов, ультрамикроскопическое наблюдением броуновского движения асфальтенов в таких растворах и отсутствием диффузии через мембраны [11]. В данной теории ядро битумной мицеллы составляют асфальтены. При этом ядро, покрытое слоем стабилизирующих его смол, и удерживает и связывает масла мицелл. Установлено, что рост температуры приводит к распаду мицелл на меньшие частицы – агрегаты. Смолы увеличивают растворение асфальтенов и растворяются в маслах. При этом меняется соотношение фаз. Нефтяные мицеллы очень малы, однако, с переходом к более вязким структурам – битумам, они увеличиваются в размерах. Содержание масел снижается. Однако рентгенографические исследования не подтвердили представлений Нелленштейна о наличии углеродистого ядра мицелл. Битумы также можно рассматривать как растворы асфальтенов в мальтенах согласно выводам К. Макка [12], такая точка зрения является менее распространенной. Мальтены являются растворителями и пластификаторами для асфальтенов. Макромолекулы асфальтенов распределены в мальтеновой части, от температуры сильно зависит равновесие между фазами. При изменении

температуры чем лучше сохраняется равновесие между фазами, тем битум является более стабильным [13-14].

Формированием современного представления о свойствах и структуре НДС, коллоидного строения битумов занималось большое количество научных коллективов, большой вклад в освещение этой области внесли Ребиндер П.А., Колбановская А.С., Гун Р.Б., Унгер Ф.Г., Сюняев З.И., Глаголева О.Ф., Капустин В.М., А.А. Гуреевым Михайлов В.В., Фрязинов В.В., Поконова Ю.В., Гурарий Е.М., Кемалов А.Ф., Ганеева Ю.М. и др.

В соответствии с современными представлениями битумы рассматривают как коллоидно дисперсные системы, свойства которых зависят не только от их состава, но и от строения дисперсных частиц и характера взаимодействия между ними. Первичный элемент дисперсной частицы нефтяной дисперсной системы, образовавшийся в результате межмолекулярного взаимодействия отдельных частиц, который способен при данных условиях к независимому существованию, принято, по представлениям З.И. Сюняева, называть сложной структурной единицей (ССЕ), состоящей из смолисто-асфальтенового комплекса. Согласно литературным данным [15, 16], в составе ССЕ имеется ядро – внутренняя область с сольватной оболочкой, а также дисперсионная среда или переходная зона - раствор парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов или спиртобензольных смол. При этом внутренняя область структурной единицы представлена надмолекулярной структурой, которая состоит из наиболее склонных к ассоциации молекул. Это асфальтены или асфальтено-карбоидные ассоциаты [17-19]. Ядром ССЕ в битумах являются асфальтены, так как они отличаются высокой концентрацией парамагнитных молекул, которые обладают максимальной силой взаимодействия. Сольватная оболочка образована из менее склонных к молекулярным взаимодействиям соединений, в основном ароматизированными смолами с высокими значениями молекулярных масс. ССЕ не имеет четких границ раздела между ядром, адсорбированно-сольватным слоем и дисперсной средой [20].

Под влиянием внешних условий (температуры, давления и т.д.) происходит изменение размеров ядра и сольватной оболочки [21], что проявляется в изменении макросвойств НДС [22]. Принципиальное строение ССЕ приведено на рисунке 1 [23].



1 – ядро (газ, жидкость, твердое вещество); 2 – сольватный слой; 3 – переходная зона; 4 – дисперсионная среда.

Рисунок 1 – Принципиальное строение ССЕ

Соотношением указанных компонентов определяется структура битумов. Так, увеличение соотношения дисперсионная среда: дисперсная фаза приводит к ослаблению взаимодействия отдельных частиц [24].

Нефтяные дисперсные системы представляют собой, в силу чрезвычайного разнообразия входящих в них соединений и примесей, весьма сложные объекты, изучение состава и структуры которых необходимо для квалифицированного управления процессами добычи, переработки, транспортировки и хранения нефти и нефтепродуктов. Знание состава и структуры нефтяных дисперсных систем, ее зависимость от внешних воздействий, от изменения условий, влияющих на нее возможность интенсификации технологических процессов. Необходимо учитывать полигетерогенный состав и многоуровневую структуру нефтяных дисперсных систем при определении оптимальных воздействий на них [25].

Сложные структурные единицы способны к самостоятельному существованию при неизменных внешних условиях. Изменение размеров ядра и сольватной оболочки НДС, причем антибатно, с перераспределением компонентов битума между ядром, сольватной оболочкой и дисперсионной средой может быть достигнуто внешними воздействиями, например, изменением температуры, концентрации поверхностно-активного вещества, введением в систему растворителя. Следствием такой перестройки является экстремальное изменение физико-химических макросвойств [23, 23с.; 26].

Одной из причин структурирования в нефтяных системах, содержащих смолисто-асфальтеновые вещества, является спин-спиновое взаимодействие свободных нейтральных радикалов [27]. На основании результатов исследований была предложена следующая модель сложной структурной единицы битума [28]. Ядро образовано асфальтенами или молекулами смол и высокомолекулярных полициклических углеводородов, обладающих наиболее высоким потенциалом парного взаимодействия. Ядро окружено сольватными слоями из диамагнитных молекул смол, ароматических, нафтеноароматических,

парафино-нафтенных и гетероатомных соединений в порядке убывания их потенциала парного взаимодействия.

Методом температурно-модулированной дифференциальной сканирующей калориметрии проведен анализ структурно-термических свойств нефтяного битума. Метод позволяет разделить переходы типа “порядок–беспорядок” и стеклования, обеспечивая наблюдение и идентификацию структурно-фазовых превращений, сигналы от которых невидимы или перекрываются на термограммах обычной дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что битум является коллоидной дисперсной системой только в определенных температурно-временных условиях. Дисперсная фаза может быть представлена агрегатами коллоидных размеров двух типов. Предельные углеводороды формируют твердую кристаллическую фазу по закономерностям структурных фазовых переходов первого рода и нуклеационному механизму фазового разделения. Асфальтены и смолы образуют в течение относительно длительного времени твердую аморфную фазу в результате структурного релаксационного перехода стеклования по спинодальному механизму разделения фаз [29].

Ранее предполагалось, что коллоидные объекты являются системами, степень дисперсности которых слабо зависит от внешних условий. Иная картина складывается при исследовании НДС. Характерной особенностью надмолекулярных структур НДС, кроме сверхструктур, является их способность менять свои размеры под действием внешних воздействий, чем пользуются для регулирования свойств нефтяных дисперсных систем. Надмолекулярные структуры могут под действием внешних факторов также изменять степень своей дисперсности. Между дисперсностью и макросвойствами НДС существует взаимосвязь, выражаемая полиэкстремальными зависимостями (экстрограммами). Они позволяют подбирать оптимальные сочетания внешних воздействий, вызывающие целенаправленные изменения свойств НДС для эффективного проведения нефтетехнологических процессов или создания композиций нефтепродуктов заданного качества. В битумах не существует резкой границы между дисперсной фазой и дисперсионной средой, так как между ними находится сольватная оболочка ядра. Сольватная оболочка компенсирует избыточную свободную поверхностную энергию ядра. Однако, с изменением температуры или других факторов изменяется энергия межмолекулярных взаимодействий (ММВ) между дисперсной фазой и дисперсионной средой, что приводит к изменению размеров частиц дисперсной фазы, которое может быть полиэкстремально. В общем случае размеры ССЕ в НДС различны, т.е. системы являются полидисперсными. Высокая степень дисперсности асфальтенов в НДС могут создавать избыток поверхностной энергии, вследствие чего такие системы термодинамически не устойчивы и стремятся к расслоению на две фазы и характеризуются коллоидной неустойчивостью, склонностью к коагуляции, расслаиванию, образованию осадков. Эти характеристики необходимо знать при подборе сырья для технологических процессов

получения нефтяных битумов и приготовлении товарных продуктов при компаундировании. Для выявления оптимальных технологических параметров воздействия на нефтяное сырье в процессе его переработки многочисленными экспериментами [30-38] было показано, что размеры ССЕ существенно зависят от степени воздействия внешних факторов. Роль внешних воздействий может играть введение в нефтяную систему специальных химических добавок, в частности, веществ нефтяного происхождения и ПАВ, использование ультразвука или других энергетических полей. Под их влиянием происходит антибатное изменение размеров ядра и толщины сольватного слоя. В зависимости от особенностей одни технологические процессы целесообразно осуществлять при минимальных значениях размеров ядра ССЕ, а другие - при максимальных. Применяя терминологию теории нефтяных дисперсных систем, система должна находиться в активированном состоянии. Более полную информацию о состоянии и поведении НДС можно получить, исследуя наряду с физико-химическими свойствами и их дисперсные характеристики. Дисперсность НДС, которая характеризуется размерами частиц дисперсной фазы, определяется различными методами: седиментационным, кондуктометрическим, фотоколориметрическим, а также электронной микроскопии, ЯМР-спектроскопии, малоуглового рассеивания рентгеновских лучей и др. Из большого числа разработанных методов наиболее адекватную информацию о состоянии НДС тяжелых нефтяных остатков и битумов можно получить лишь при помощи неразрушающих методов, не связанных с добавлением растворителей или наложением интенсивных механических нагрузок на исследуемые нефтяные системы. Однако, методы типа гель-проникающей хроматографии, фотоколориметрии, седиментационные, реологические и другие также можно использовать для измерения структурных характеристик НДС и определения точек фазовых переходов. Они частично разрушают надмолекулярную структуру исследуемых систем, изменяют толщину и химический состав сольватных оболочек, иногда приводят к диссоциации или рекомбинации части соединений, несколько искажая характеристики исследуемых нефтяных систем [7, 234 с.].

Коллоидная структура битумов определяется концентрацией образующих надмолекулярных структур компонентов и их химической природой, что используется для классификации битумов. За счет применения битумов оптимального структурного типа, обладающих эластичностью и имеющих современные эксплуатационные свойства, можно увеличить срок службы дорожных покрытий в 1,5-3 раза по сравнению с покрытиями, устраиваемыми на битумах золеобразной структуры [39, 40]. Если битум не будет обладать оптимальными свойствами, то и при переработке и приготовлении асфальтобетонных смесей нельзя будет получить продукцию с должным качеством, поэтому встает необходимость в управлении структурой битумов в процессе их производства. Необходимо отметить, что существование генетической зависимости образования определенной структуры в окисленном битуме от дисперсного состояния исходного сырья дает предпосылки к

прогнозируемому регулированию структуры битума через целенаправленное регулирование дисперсности сырья. В этих условиях в составе современного производственно-технологического комплекса производства битумных материалов, научно-технологические основы и принципы функционирования которого разработал проф. А. А. Гуреев [41], наряду с основным физикохимическим термоокислительным процессом целесообразно использование технологических стадий подготовки сырья и выпуска товарной продукции, базирующихся на технологиях компаундирования. В этой связи перспективным направлением улучшения качества битумов является разработка технологий производства битумов, основанных на научном подходе к выбору и применению компонентов смесового окисляемого сырья, активирующих и/или модифицирующих добавок, компонентов товарной продукции на базе положений теории нефтяных дисперсных систем.

Таким образом, нефтяные битумы представляют собой сложную коллоидную систему, состоящую из высокомолекулярных соединений. Раскрыть групповой состав и свойства веществ, входящих в его группы, удалось благодаря изучению растворимости компонентов битума в органических растворителях. Малакометрические показатели битумов определяются как их групповым компонентным составом и химическим строением отдельных компонентов, так и надмолекулярной структурой. Исследование влияния технологических режимов при получении дорожных битумов, изменение их компонентного состава в процессе окисления, а также влияние состава на эксплуатационные характеристики битумов представляют собой достаточно сложную, но важную задачу.

Важно отметить, что глубокое знание структуры битумов могут быть рационально использованы при создании новых технических решений и оказать положительное влияние на постоянное развитие методов и технологий их производства.

1.1.2 Классификация структурных типов нефтяных битумов

А.С. Колбановской [42] и Л.М. Гохманом на основе проведенного ими анализа взаимосвязей групп химического состава битумов предложена классификация структурных типов битумов по степени взаимодействия между частицами дисперсной фазы [43]. Битумы по данной классификации разделяют на следующие структурные типы: гель (1 тип), золь (2 тип) и золь-гель (3 тип).

Битумы 1 структурного типа (гель) характеризуется следующим составом: асфальтенов более 25% мас., смол – менее 24% мас. и углеводородов – более 50 % мас. Отношение асфальтенов к сумме смол и углеводородов более 0,35, а содержание асфальтенов при этом в смолисто-асфальтеновых веществах - не менее 0,5% [44]. Такой тип характеризуется «слипшейся» сеткой-каркасом, которая состоит из смолисто-асфальтеновых веществ, которые находятся в не структурированной дисперсионной среде смол, которая состоит из ароматических и парафинонафтеновых соединений.

При содержании твердых парафинов в битуме 1 структурного типа образуется еще одна структурная сетка. Кристаллизуясь на асфальтенах твердые парафины образуют дополнительную кристаллизационную сетку, которая пронизывает всю систему, и влияет на реологические и адгезионные свойства битума [42, 54 с.].

Структура 2 типа (золь) является противоположностью структуре 1 типа и содержат в своем составе: асфальтены – не более 18%, смолы – более 36% и масла – не более 48%. В общей сумме смолисто-асфальтеновых веществ доля асфальтенов составляет не более 0,34 и менее 0,22 по отношению к сумме полициклических ароматических углеводородов и смол. Такие битумы представляют собой в сильно структурированной смолами дисперсионной среде предельно стабилизированную разбавленную суспензию асфальтенов [42, 63 с.]. Асфальтены практически не связаны между собой, отсутствует межмолекулярное взаимодействие между ними.

Битумы 3 структурного типа (золь-гель) состоят из асфальтенов на 21-23%, смол – 29-34%, масел 46-50%. Асфальтены представлены как в виде отдельных частиц, так и в виде агрегатов, структурированность дисперсионной среды смолами выше, чем в структуре 1 типа, но ниже, в сравнении со структурой 2 типа. Асфальтены в данных системах вступают в межмолекулярное взаимодействие, однако их концентрации недостаточно для образования цельного каркаса. Физико-химические свойства 3 структурного типа будут определяться размером и стабильностью коллоидных частиц, а также взаимодействием внешних сольватных слоев. Отношение $A/(C+A)$ должно быть в диапазоне от 0,39 до 0,44, а отношение $A/(C+M)$ равно 0,25-0,3. Битумы будут характеризоваться системой, в которой дисперсионная среда имеет отдельные образования или иные вторичные структурные образования самих асфальтенов. Такая структура является желательной при производстве дорожных битумов.

Основные преимущества битумов 3 структурного типа: прочный коагуляционный каркас (отсутствует у битумов 2 структурного типа), устойчивость к процессам старения (в отличие от битумов 2 структурного типа). Поэтому такие битумы являются желательными при дорожном строительстве.

Битумы 3 структурного типа, по сравнению с битумами 2 структурного типа, дорожных марок БНД обладают более высокой стойкостью к образованиям трещин (T_{xp}) и теплостойкостью (T_p) при одинаковой глубине проникания иглы, а по сравнению с битумами 1 структурного типа обладают большей устойчивостью к процессам старения [45].

На рисунке 2 приведены схематичные изображения коллоидных структур битумов всех трех типов [46].

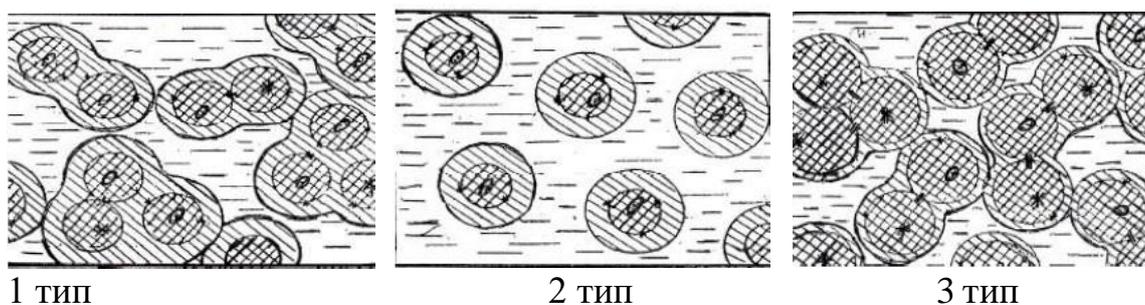


Рисунок 2 - Схематичные изображения коллоидных структур битумов

Считается, что наиболее благоприятной для использования в дорожном строительстве являются битумы, обладающие структурой 3 (промежуточного) типа, поскольку они обладают прочным коагуляционным каркасом, и при этом обладают удовлетворительной пластичностью и эластичностью.

1.2 Химический и компонентный состав нефтяных битумов

Элементный состав битумов варьируется в определенных пределах, содержание углерода в среднем составляет 70–87%, водорода 8–12%, серы 0,5–7%, кислорода 0,2–12%, азота 0–2%. Ввиду огромного многообразия соединений, входящих в состав битумов, принято выделять следующие группы: асфальтены, смолы, масла, карбены, карбоиды, парафины. Масла и смолы принято объединять под понятием мальтены. Разделение на компоненты основано на их растворимости в различных растворителях. Содержание и химический состав каждого из компонентов битума оказывает влияние на его физико-химические и эксплуатационные свойства. Групповой химический состав битумов зависит от природы сырья и методов их получения. Так неокисленные битумы, получаемые вакуумной перегонкой или деасфальтизацией, характеризуются отношением асфальтенов к смолам А:С равным от 0,25 до 0,41: 1, тогда как окисленные битумы имеют отношение А: С в пределах от 1,5 до 2,0: 1 [47].

В работах [48-56] приводится подробное описание влияние компонентов битумов на их свойства.

Химическая природа компонентов и их соотношения оказывают существенное влияние на образование внутренней структуры битумов и на их эксплуатационные характеристики. В отличие от классических коллоидных систем, в которых структурное состояние определяется соотношением концентраций определенных по составу дисперсной фазы и дисперсионной среды, дисперсная система битума образуется из молекул, входящих в его состав [57].

Гуном Р.Б. [50, 4-5с.] разработана классификация групп компонентов битумов по Маркуссону. По предложенной номенклатуре, битум состоит из не растворимой ни в каких растворителях части, называемой карбоидами; карбенов, растворимых в сероуглероде, но нерастворимых в четыреххлористом

углероде, асфальтенов, полученные отделением карбенов и карбоидов и осаждением парафиновыми углеводородами; а также мальтенов. Также широко применяется также методика, разработанная ВНИИ НП [50, 9с.]: битумы делят на масла, смолы и асфальтены. Сумма масел и смол называется при этом мальтенами.

Масла состоят из парафиновых, парафино-нафтеновых, нафтеновых и ароматических соединений. Масла оказывают значительное влияние на свойства битумов: понижают вязкость, температуры размягчения и хрупкости, повышают пенетрацию и температуру вспышки. В составе битумов масла выступают в роли пластификаторов, придают им текучесть. Содержание масел варьируется в достаточно широких пределах (35-60 % масс.) В стандартных условиях они представляют собой вязкие жидкие вещества с плотностью 0,79-0,82 г/см³. По химическому составу в маслах содержатся алканы, нафтены, арены, гетероатомные соединения, молекулярная масса которых колеблется в пределах 100-800. Нафтеновые и ароматические углеводороды представлены моноциклическими, бициклическими и полициклическими соединениями. По элементному составу преобладает углерод- 85-88%, водорода 10-14%, содержание серы, азота и кислорода сильно зависит от происхождения сырья. Атомное отношение С/Н, которое косвенно характеризует степень ароматичности, как правило, составляет 0,55-0,66 [58].

В составе масел выделяют насыщенные компоненты - парафинонафтеновые (ПН), а также ароматические: моноциклоароматические (МЦА), бициклоароматические (БЦА). Молекулы ПН соединений битума имеют до шести колец и от 20 до 35 углеродных атомов в боковых цепях [59, 60]. Содержание парафино-нафтеновой части в битумном сырье – тяжелых остатках переработки нефти может изменяться в пределах от 10 до 60% мас. ПН компоненты обладают самой низкой температурой застывания, в составе битумов обеспечивают его трещиностойкость. МЦА и БЦА углеводороды характеризуются высокой эластичностью, обладают выраженной пространственной структурой и тиксотропностью.

При изучении состава битумов следует отдельно упомянуть парафины-высокомолекулярные прямоцепочные алканы с высокой температурой плавления, которые концентрируются в масляной части и способны образовывать структурный каркас. Парафины считаются нежелательным компонентом битумов, поскольку они уменьшают адгезионные свойства битумов, ухудшают дуктильность, снижают интервал пластичности. Установлено, что при содержании твердого парафина более 3 % мас. битумы теряют свою пластичность и становятся хрупкими при отрицательных температурах. Это объясняется способностью парафина к кристаллизации. Парафино-нафтеновые соединения различаются, как правило, количеством циклов в молекуле, которые обычно сконденсированы. В то же время в литературе приводится [61-63] и положительный эффект от воздействия твердых парафиновых структур. Так, для повышения пластичности и удобоукладываемости асфальтобетонных смесей в мировой практике сегодня

довольно широко используют различные добавки, состоящие из твердых синтетических или природных парафинов [64].

Ароматические соединения битумов состоят из групп моноциклических ароматических (МЦА), бициклических ароматических (БЦА) и полициклических ароматических соединений (ПЦА). Установлено, что алифатические структуры ПЦА слабо развиты, в их циклах преобладают лишь метильные группы, выступающие заместителями. МЦА и БЦА преобладают в ряду ароматических соединений битума [50, 48-49 с.].

Под смолами, входящими в состав битумов, понимают твердые пластичные при комнатной температуре вещества, как правило, красно-бурого цвета. Это высокомолекулярные соединения циклической и гетероциклической структуры, связанные между собой алифатическими цепями. Такое строение обеспечивает им растворимость в низкокипящих алканах [65]. Смолы считают промежуточной группой между маслами и асфальтенами. Смолы придают битумам пластичность, растяжимость, а также обеспечивают их цементирующую способность и адгезию. Их содержание в битумах обычно варьируется от 20 до 40 % масс. В элементный состав смол входят углерод (79-87%), водород (8,5-9,5%), кислород (1-10%), сера (1-10%), азот (до 2%), а также металлы (Fe, Ni, V, Cr, Mg, Co и др.) (рис.3). Соотношение С/Н в смолах составляет примерно 8:1. Молекулярная масса смол составляет 300-2500 а.е.м., относительная плотность - 0,99-1,08 г/см³, число атомов углерода - 80-100. В состав смол входят по большей части конденсированные нафтеновые и ароматические соединения, с числом колец от двух до четырех, соединенные между собой алифатическими мостиками, имеющие боковые цепи-заместители. Смолы содержат также различные функциональные группы, такие как -ОН; -NH₂; -SH; -COOH. Наличием подобных заместителей обуславливается адгезия смол к некоторым материалам.

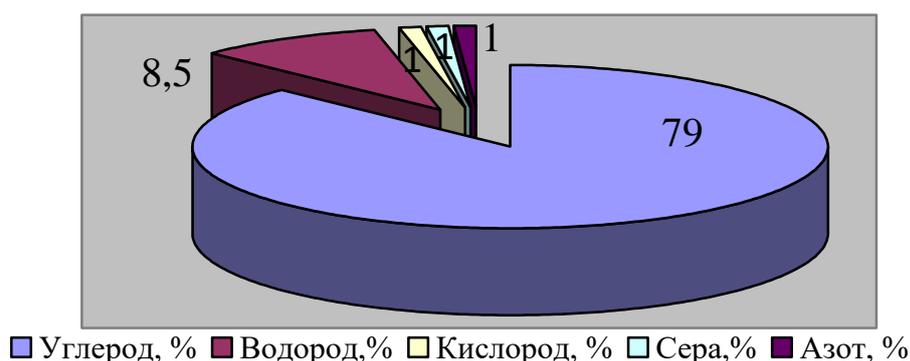


Рисунок 3 - Элементный состав нефтяных смол

Смолы при комнатной температуре представляют собой черное твердое вещество [66].

Смолы считаются химически нестабильными переходными соединениями от масел к асфальтенам, при старении битумов наблюдается превращение смол

в асфальтены, сопровождающееся увеличением степени конденсированности и уменьшением длины алифатических заместителей. Для смол характерна межмолекулярная ассоциация. В составе смол выделяют бензольные (БС) и спиртобензольные смолы (СБС). СБС отличаются от БС наличием полярных групп в качестве заместителей. Основой строения молекул смолы является плоская конденсированная циклическая сеть, состоящая в основном из бензольных колец. Молекулы смолы представляют собой структурные блоки, из которых строятся молекулы в результате реакций дегидрирования и конденсации [67].

Смолы наряду с кислотами, фенолами, основаниями и др. поверхностно-активными веществами выступают в качестве компонентов адсорбционно-сольватного слоя в нефтяных остатках [68]. Поверхностная активность смол растет с увеличением содержания в них кислых и нейтральных омыляющих компонентов, а также с ростом суммарного содержания серы, азота и кислорода [69]. По мнению авторов [70, 71], наряду со смолами в составе адсорбционно-сольватных слоев могут присутствовать ароматические и парафино-нафтеновые углеводороды, причем смолы участвуют и в формировании адсорбционно-сольватных слоев парафиновых надмолекулярных структур. С увеличением концентрации смол блокируются растущие центры кристаллов, затрудняя диффузию молекул твердых парафинов, при этом размеры кристаллов твердых парафинов уменьшаются.

Роль смол как стабилизатора асфальтенов была изучена Кутсом и Спейт, который подтвердил, что асфальтены будут выпадать в осадок из нефтесодержащих компонентов битума без смол. Они подсчитали, что не менее 75 % исходного содержания смолы было необходимо для предотвращения осаждения асфальтенов [72]. Интересно, что они также заметили, что смолы одной нефти не могли стабилизировать асфальтены другой нефти.

Результаты работы [73] показывают, что роль легких смол в битуме отличается от роли тяжелых смол, поскольку они являются составляющими дисперсной среды и дисперсной фазы соответственно.

Стабилизация асфальтенов битумов их смолами было продемонстрировано в работах [74]. Они действуют как нечто вроде поверхностно-активные вещества, создающие так называемый сольватный слой и способствующие поддержанию их во взвешенном состоянии.

Смолы и асфальтены являются наиболее полярными компонентами битума. Эти компоненты характеризуются наибольшим размером молекул и наибольшей молекулярной массой. Гетероатомные соединения также придают молекулам битума полярность. Наибольшее количество гетероатомных соединений представлено смолами и асфальтенами [75-77].

Термин «асфальтены» был введен Ж.-Б. Буссенго в 1837 г. Так он назвал остаток от перегонки битума, нерастворимый в спирте, но растворимый в скипидаре [78]. Асфальтены представляют собой сложные и менее всего изученные высокомолекулярные соединения. Асфальтены характеризуют как

фракцию нефти, нерастворимую в *n*-алканах, таких, как пентан и гептан, но растворимую в толуоле [79].

Выделенные осаждением асфальтены представляют собой твердые хрупкие вещества черного или темно бурого цвета, нерастворимые в легких алканах, бензине. Асфальтены обычно рассматривают как продукты уплотнения смол, по химическому составу они представляют собой трехмерные полициклические структуры с наличием алифатических заместителей. По представлениям ряда ученых, молекулы асфальтенов представляют собой 12-14 конденсированных ароматических и нафтеновых колец, в т.ч. гетероатомных, имеющих боковые цепи [80].

Асфальтены – это соединения, молекулы которых построены из полициклических ароматических или нафтенно-ароматических ядер, включающих гетероатомы и боковые заместители. Кроме того, в составе асфальтенов содержится основное количество солей, золообразующих компонентов, металл-, кислород-, азот- и серосодержащих соединений. Наиболее активной частью асфальтенов являются порфирины, которые входят в их состав [81]. В асфальтенах повышенное содержание гетероатомов и металлов, они обладают повышенной полярностью и молекулярной массой. Они выполняют структурообразующую функцию, придают битумам твердость и теплостойкость.

Содержание асфальтенов в нефтях достигает от следовых количеств в легких нефтях до 16–20% в высоковязких [82], в природных асфальтах – до 73% масс., в высококипящих фракциях процессов нефтепереработки - 10–30% масс. [83] и в составе дорожного битума от 5 до 20 мас.% [14, 66] и являются, безусловно, наиболее изученными фракциями битума из-за их роли в формировании вязкости [84].

Молекулярная масса асфальтенов составляет от 1000-5000 и более, плотность – более 1г/см³. Усредненный элементный состав (% масс.): углерода – 80 ÷ 84, водорода – 7,5 ÷ 8,5, серы – 4,6 ÷ 8,3, кислорода – до 6, азота – 0,1 (рис.4). Атомное отношение С: Н составляет порядка 0,94-1,3 [85].

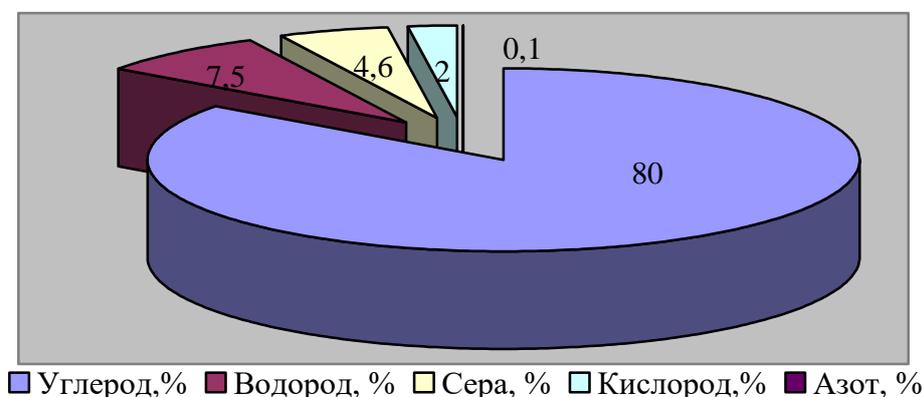


Рисунок 4 - Элементный состав нефтяных асфальтенов

В работе [86] элементный состав асфальтенов из остатков атмосферно-вакуумной перегонки западно-сибирской нефти (ЗСН) с температурой кипения больше 500°C определяли рентгенофлуоресцентным анализом на аппарате Спектроскан Макс G. Согласно проведенным исследованиям содержание углерода составляет 81,04%, водорода – 7.66%, кислорода – 4.94%, азота – 1.56%, серы – 4.80% .

Методами масс-спектрометрии и рамановской спектроскопии установлено, что нефтяные асфальтены имеют диапазон молекулярных масс 200-1500 г/моль, а их средняя молекула представляет собой одно ароматическое ядро, состоящее из 3-7 конденсированных колец, окруженных алифатическими фрагментами, содержащими 17-41 атом углерода. [87-89]. В работе [90] методом циклотронной резонансной спектроскопии с Фурье-преобразованием изучены молекулярно-массовые распределения (ММР) фракций асфальтенов, выделенных в *n*-гептане и других растворителях. Полученные результаты указывают, что имеется широкий разброс молекулярных масс асфальтенов.

В литературных источниках существуют различные представления о строении асфальтенов. Обычно их рассматривают как продукты уплотнения смол, по химическому составу они представляют собой трехмерные полициклические структуры с наличием алифатических заместителей. По отдельным представлениям [51, 105-17с.] молекулы асфальтенов представляют собой 12-14 конденсированных ароматических и нафтеновых колец, в т.ч. гетероатомных, имеющих боковые цепи.

Исследования асфальтенов при их незначительном нагревании в условиях ультравысокого разрежения (10-10 mbar) позволили получить около 150 индивидуальных молекул асфальтенов и изучить их методами атомно-силовой и сканирующей туннельной микроскопии [91, 92]. Полученные результаты показали, что в подавляющем большинстве случаев исследованные молекулы представляют собой конденсированное ароматическое ядро с периферийными алифатическими заместителями.

Считается, что высокая ароматичность и взаимодействие функциональных групп являются движущей силой ассоциации и агрегации наиболее высокомолекулярных и полярных компонентов нефтей – асфальтенов. Наиболее близкие им по строению смолы образуют сольватный слой.

Авторы работ [93] утверждают, что асфальтены в битуме образуют молекулярный раствор на основе параметров их растворимости. Однако, хотя соответствие параметров растворимости является необходимым условием молекулярной растворимости, но ни в коем случае не достаточная, особенно если речь идет о больших молекулах [94]. Также, сольубилизация в мицеллярном растворе - это особая форма растворимости, возникающая в присутствии амфифильных молекул, такие как поверхностно-активные вещества [95]. В последнем случае понятие растворимости недостаточно для объяснения их своеобразного поведения в растворе.

Поскольку асфальтены проявляют поверхностно-активные свойства [96], их поведение в растворе не может быть полностью отражено только с помощью подхода параметра растворимости. Это наглядно продемонстрировало компьютерное моделирование асфальтенов – агрегация Рогеля [97], который наблюдал более низкий параметр растворимости молекул асфальтенов в виде молекулярных агрегатов.

Информация о строении асфальтенов нефтяных дисперсных систем (НДС) играет значительную роль при решении ряда фундаментальных и прикладных задач, связанных с генезисом нефтей, их добычей, транспортировкой и переработкой [98-101]. Несмотря на большой объем работ по асфальтовым веществам, химическая природа этих компонентов изучена недостаточно, что во многом обусловлено чрезвычайной сложностью строения асфальтенов, представляющих собой непрерывный ряд соединений с различной молекулярной массой, полярностью и растворимостью [102-107]. В отличие от остальных компонентов нефти, асфальтены более склонны к образованию молекулярных ассоциатов в виде коллоидных частиц значительных размеров. В составе таких частиц собственно асфальтовые молекулы образуют ядра, на поверхности которых адсорбируются молекулы гетероатомных и углеводородных компонентов нефтяных дистиллятов [108, 109]. Формирование асфальтовых агрегатов различных иерархических уровней неразрывно связано с составом и строением асфальтовых молекул, а соотношение этих уровней оказывает влияние на физико-химические свойства НДС [110-115].

Существуют различные гипотезы относительно строения пространственных моделей асфальтенов. В работе [52, 93с.] предполагается, что трехмерная модель асфальтенов представляет собой двухмерные дискообразные слои радиусом 8,5-15 Å и толщиной 16-20 Å, которые ассоциированы в пачки, состоящие из 5-6 таких слоев («пачечная модель»).

Современными методами исследования было установлено две основные модели усредненной молекулы асфальтенов - тип «континент» и тип «архипелаг». Согласно модели «континент», молекула асфальтенов представляет собой конденсированное ароматическое ядро, содержащее малое количество нафтеновых колец и коротких боковых заместителей. Модель «архипелаг» представляет собой небольшие фрагменты конденсированных ароматических колец, соединенных посредством метиленовых, сложноэфирных, сульфидных и кислородных мостиков. Заместители содержат как прямоцепочные, так и разветвленные алифатические ветви, а также гидроксильные, карбоксильные группы. Асфальтены способны к самоассоциации с образованием надмолекулярных соединений - наноагрегатов, которые в свою очередь за счет Ван-дер-Ваальсовых сил образуют нанокластеры [116-118]. Структура асфальтенов оказывает большое влияние на строение битумов и их малакометрические характеристики.

Авторы работ [119] придерживаются гипотезы строения асфальтенов типа «архипелаг», которая предполагает наличие большого числа «островков», состоящих из конденсированных нафтенно-ареновых колец, соединенных

достаточно длинными алифатическими мостиками.

В работах авторов [120, 121] предлагается диаметрально противоположное представление о структуре асфальтенов – модель типа «континенты». Данная модель рассматривает пространственную структуру асфальтенов в виде монолитных трехмерных образований, состоящих из конденсированных нафтено-ареновых колец с наличием коротких боковых алкильных заместителей.

Методом ИК-спектроскопии выполнен структурно-групповой анализ асфальтенов остатков Западно-Сибирской нефти. На основании ИК-спектра сделано заключение о присутствии в структурах асфальтенов конденсированных ароматических структур (1607 см^{-1}). Полосы поглощения при 1365 и 1380 см^{-1} соответствуют имеющимся в молекулах длинно-цепочным алкильным заместителям. Интенсивное поглощение в ИК-спектре при частотах 1679 см^{-1} является доказательством наличия в структурах молекул асфальтенов карбонильных групп, соответственно. Изучение ИК-спектра подтвердило присутствие пиррольного кольца (3408 см^{-1}), тиольной группы (2565 см^{-1}) и ОН-группы (3203 см^{-1}) в молекулах асфальтенов. На основе данных химического анализа и спектроскопии построена усредненная гипотетическая структура молекулы асфальтенов “континентального” типа (рис. 5) [86].

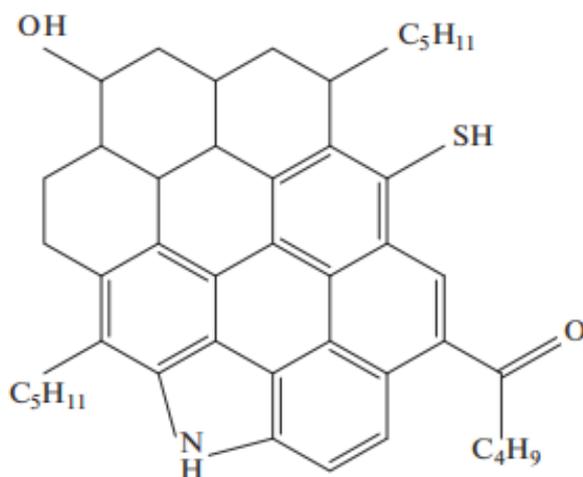


Рисунок 5 - Структура молекулы асфальтенов

Из литературных данных известно [122], что метод атомно-силовой микроскопии может быть успешно использован для исследования поверхностного состояния твердотельных структур, приповерхностных слоев и пленок. Необходимость систематизации сведений о моделях молекул асфальтенов и трудности ее осуществления указывают на необходимость анализа возможности применения атомно-силовой микроскопии (АСМ) для исследования структуры поверхности асфальтенов [123].

Обобщенные в работе [124] сведения показывают, что асфальтеновые углеводороды в зависимости от типа нефти, а также условий добычи и транспортировки формируются в виде различных гипотетических структурных

моделей. Эти знания могут быть рационально использованы при создании новых технических решений переработки тяжелых нефтей и прогнозировании качества получаемых нефтепродуктов.

В обзоре [125] рассмотрены теоретические подходы к изучению асфальтенов и систем, содержащих асфальтены, с помощью компьютерного моделирования при различной степени детализации – от квантово-химических расчетов до использования атомистических и крупнозернистых моделей. Применение квантово-химических расчетов для исследования систем, содержащих асфальтены, ограничивается, главным образом, большими затратами машинного времени, поскольку молекулы асфальтенов содержат десятки атомов. Поэтому методами квантовой химии обычно имеет смысл изучать только относительно небольшие по размерам системы, которые состоят из 1-2 молекул асфальтенов [126-132].

Несмотря на некоторый опыт в исследовании асфальтенов, состав и структура асфальтенов не изучены до конца. Структура асфальтенов оказывает большое влияние на строение битумов и их малакометрические характеристики.

Продуктами дальнейшего уплотнения асфальтенов в ходе термического воздействия и термоокислительного старения битумов являются карбены и карбоиды. Это высокомолекулярные соединения, по своему строению представляющие собой сшитые трехмерные кристаллические структуры. Карбены и карбоиды оказывают негативное влияние на свойства битумов, снижая их пластичность.

В вопросах молекулярной структуры асфальтенов остается достаточно много неизученных аспектов и противоречий, многие из которых могут быть устранены с помощью информации об их надмолекулярном строении – составе и структуре асфальтеновых агрегатов и причинах их образования. Информация о строении асфальтенов нефтяных дисперсных систем играет значительную роль при решении ряда фундаментальных и прикладных задач, связанных с генезисом нефтей, их добычей, транспортировкой и переработкой.

1.3 Влияние состава сырья и модификаторов на качество получаемых битумов

1.3.1 Состояние и сырьевой потенциал битумного производства в Казахстане

Нефтегазовая отрасль Республики Казахстан, как одна из ведущих отраслей промышленного производства, является основой развития экономики и во многом определяет экономическую независимость страны. Значимую роль в развитии страны в нефтегазовом комплексе играют три крупнейших месторождения: Тенгиз, Карачаганак и Кашаган. Производство нефтепродуктов по итогам 2022 года составило 13,68 млн. тонн, что на 7,1 % больше чем за 2021 год. Казахстан занимает 17 место среди стран в мире по добыче нефти.

В Западном Казахстане на глубинах до 120 метров залегает более одного миллиарда тонн природных битумов, или свыше 15-20 млрд. тонн нефтебитумиозных пород, которые по ряду причин все еще недостаточно

используются при строительстве дорог. Комплексные исследования нефтебитумиозных пород с целью оценки перспективы их использования в национальной экономике показали, что в казахстанской части Прикаспийского и в Северкавказско-Мангистауском нефтегазоносных бассейнах выявлено и описано более 100 месторождений и проявлений природных битумов, из которых доведены до стадии предварительной разведки только восемь. Они расположены в северо-восточной части Прикаспийской впадины Мангистауского и Тубкараганского районов [133].

Доля нефтяных битумов в общем объеме товарной продукции мировой нефтепереработки составляет 3-4%. Общий спрос на битум сегодня оценивается на уровне 102 млн т в год, при этом 85% потребности в битуме приходится на дорожную отрасль. В первую тройку структуры глобального потребления нефтебитумов в 2010 году вошли США (29,22%), Китай (9,38%), Япония (6,59%).

На сегодняшний день в Казахстане действует 4 завода по производству дорожного битума – ТОО «СП «CaspіBitum» г.Актау, ТОО «Павлодарский нефтехимический завод» г.Павлодар, ТОО «Газпромнефть-Битум Казахстан» г.Астана и ТОО «Асфальтбетон 1» г.Алматы, суммарная мощность которых составляет 1,0 млн. тонн в год. Доли компаний в производстве битумов в РК за 2023 г. показаны на рисунке 6 [134].

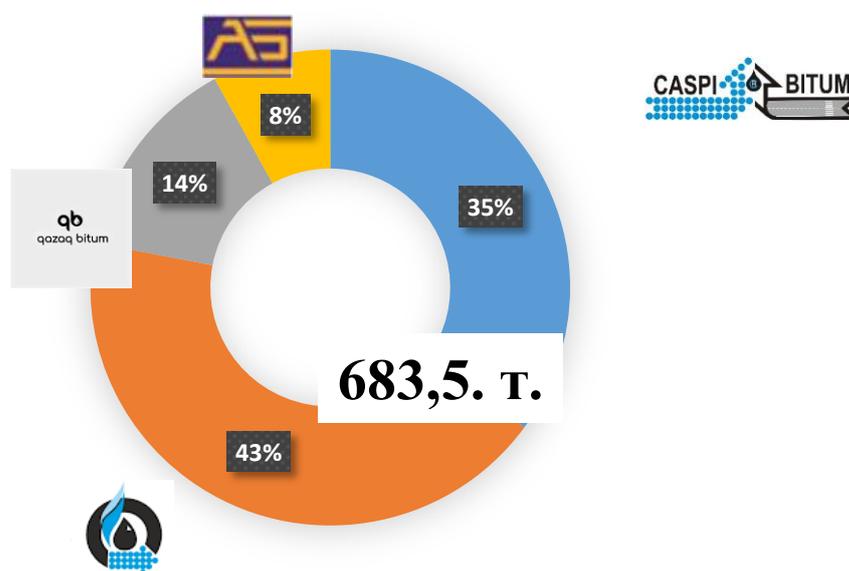


Рисунок 6 - Доли компаний в производстве битумов в РК.

«Объем производства битума за 2022 год составил 950 тыс. тонн битума или 85,6% к плану 2022 года. Основная причина недостижения планового

показателя связана с высокой ценой битума на ТОО «Qazaq Bitum». По причине дорогого импортного сырья – гудрона, поставляемого с России». Завод «Газпромнефть – Битум Казахстан» в год выпускает около 280 тыс. т битума. Сырье для производства продукции он завозит из России. Сегодня на казахстанском рынке производителем строительного битума занимается также Павлодарский нефтеперерабатывающий завод, который работает на российском сырье [135].

Общеизвестно, что Казахстан обладает немалыми запасами нефтей, пригодных для производства высококачественной битумной продукции. Поэтому задачей исследователей является выявление наиболее предпочтительных для производства битумов нефтей, изучение их свойств и разработка рациональных технологий переработки этих нефтей в высококачественный дорожный битум [136].

Сегодня остро стоит вопрос создания современных крупнотоннажных битумных производств в Республике Казахстан и выпуска собственного битума из казахстанских нефтей, обладающего улучшенными показателями устойчивости, как к повышенным, так и к низким температурам, характерным для климата республики, а также к старению в процессе эксплуатации [137]. Эти производства напрямую должны быть связаны с потребителем, удовлетворяя его все возрастающие потребности не только в количестве, но и в регулируемом качестве ценного продукта [138].

Асфальтобетонные покрытия широко применяются в Казахстане, России и многих других странах. Качество их строительства во многом определяют не только удобство и комфорт в эксплуатации, но и долговечность всей автомобильной дороги. Важнейшим компонентом асфальтобетона, определяющим многие его показатели, является вяжущий материал – битум.

От свойств битума зависят устойчивость покрытия к погодным условиям, прочность, долговечность и т.д. Направленным регулированием свойств битума можно добиться значительного улучшения срока службы покрытий.

В Казахстане используют различные марки битума в зависимости от конкретных требований и условий проекта. Некоторые из популярных марок битума, которые могут использоваться в Казахстане, включают в себя марки БНД 50/70, БНД 70/100, БНД 90/130, БНД 40/60 и т.д. Конкретный выбор марки битума зависит от требований качества дорожного строительства или других инфраструктурных проектов.

В работе [136, 25с.] представлены результаты исследований нефтей месторождений Караарна, Карсак и Каражанбас, остатков атмосферной перегонки этих нефтей и дорожных битумов, полученных окислением остатков [138, 90с.]. Проведена качественная оценка лабораторных битумных образцов.

Согласно классификации БашНИИ НП [50, 44с.], наилучшими для производства битумов являются высокосмолистые малопарафинистые, высокосмолистые парафинистые и смолистые малопарафинистые нефти. Их

показатель пригодности должен быть больше 8. Каратурунская и карсакская нефти Западноказахстанского региона относятся к высокосмолистым малопарафинистым, караарнинская нефть — к высокосмолистым парафинистым. Их показатели пригодности равны соответственно 18,35; 21,5 и 14,95 [139]. Каражанбасская нефть по классификации [140] также принадлежит к группе наилучших нефтей с точки зрения пригодности для битумного производства. Следовательно, эти нефти можно использовать как источники сырья для производства битумов.

Исследованы [141] общие характеристики ряда нефтей Западного Казахстана. Показано, что полностью пригодными для производства дорожных битумов являются остатки, полученные из нефтей месторождений Карсак и Караарна. В наибольшей степени для решения поставленной задачи пригодны остатки, полученные при перегонке Каламкаской нефти, выкипающие в диапазоне: выше 350°C – 400°C.

Качество как остаточных, так и окисленных битумов зависит от природы исходной нефти, химического состава и структуры углеводородных соединений, входящих в ее состав, а также глубины и четкости отбора из нефти дистиллятных фракций. Наиболее пригодными для производства битумов являются тяжелые высокосмолистые нефти, значительные запасы которых находятся в Эмбинской нефтеносной области Западного Казахстана.

В связи с тем, что в последние годы доля тяжелых нефтей в общем объеме нефтедобычи и нефтепереработки Казахстана увеличивается, вновь возрастает интерес к тяжелым западно-казахстанским нефтям [142].

На нефтеокислительных установках, перерабатывающих тяжелые нефти караарнинского месторождения в 1970-х и 1980-х годах, дорожные вяжущие получали прямым окислением тяжелых нефтей или их отбензиненных остатков. Такие вяжущие имели повышенную склонность к старению, низкие растяжимость и температуру вспышки, неудовлетворительное сцепление с эталонными минеральными материалами [143].

Физико-химические свойства тяжелых и высоковязких нефтей и газоконденсатов месторождений Казахстана систематизированы и обобщены академиком Н.К. Надировым [144].

В [137, 14-15с.] обосновано важное технологическое требование к условной вязкости битумного сырья, вырабатываемого из мазута Павлодарского НХЗ: битумное сырье, производимое путем глубоковакуумной перегонки мазута Павлодарского НХЗ, должно иметь условную вязкость при 80°C (V_{80}) в диапазоне 20–80с. Это означает, что при разработке технологии производства высококачественных дорожных битумов из мазута Павлодарского НХЗ по способу прямого окисления сырья, вакуумный блок нужно эксплуатировать, исходя из необходимости получения остатка в найденном диапазоне условной вязкости.

Тяжелые нефти полуострова Бузачи (Каражанбас, Каламкас) являются высокосмолистыми, относятся к сернистым и высокосернистым нефтям, отличаются низким выходом легких фракций. Несмотря на это, нефти являются низкозастывающими, что обусловлено незначительным содержанием твердых

парафинов при весьма избыточном количестве смолисто-асфальтеновых веществ [145]. В статье [146] каражанбасскую нефть предлагают перерабатывать в смеси с тяжелыми сернистыми нефтями полуострова Бузачи и легкими нефтями небольших по запасам месторождений, расположенных поблизости. Также остатки каражанбасской нефти являются хорошим сырьем для производства битумов различных марок, в том числе окисленных.

К.И. Дюсенгалиевым, Н.К. Ишмухамедовой и др. [147] разработана технология получения гидроизоляционных, кровельных, а также дорожных битумов из нефтяных остатков – гудрона в композициях с высоковязкими нефтями Прикаспийского региона. Получены гидроизоляционные и кровельные битумы путем прямого окисления гудрона смеси нефтей Мартыши и Мангыстау при температурах 220–280⁰С в течение 10–70 часов с расходом воздуха 1–7 л/мин на 1 кг сырья.

В работе [136, 25с.] показано, что мазут Павлодарского НХЗ можно рассматривать как дополнительный источник сырья при организации производства битумов в Республике Казахстан.

Авторами [136, 24-25 с.] показана возможность проведения процесса окисления нефти месторождения Каражанбас и мазутов НПЗ РК при пониженных температурах (190–230⁰С) за короткое время (3–4 ч) в присутствии хлорида железа (III) (1%). Установлено, что активность FeCl₃ обусловлена его иницирующими свойствами радикально-цепного процесса окисления, приводящая к увеличению содержания ароматических масел и кислородсодержащих соединений в продуктах окисления. В результате окисления тяжелой нефти и мазутов с добавкой FeCl₃ повышается температура размягчения, снижается температура хрупкости и расширяется интервал пластичности продуктов окисления, которые по техническим показателям соответствуют битумам БНД 60/90, БНД 40/60.

1.3.2 Влияние группового химического состава сырья на качество битумов

Современное состояние качества производимых нефтяных битумов в Республике Казахстан, а также объем их производства не в полной мере соответствуют требованиям рынка битумных материалов. В этой связи перед нефтепереработчиками стоит вопрос кардинального улучшения технологии производства современных битумных материалов [148].

Для решения этой проблемы необходим комплексный подход, включающий несколько аспектов. Самым основным и определяющим из них является выбор (и/или технологии получения) сырья. В настоящее время в РК только АО «CaspiBitum» работает на местном сырье. Остальные предприятия по выпуску битумов (Павлодарский НХЗ, ТОО «Газпромнефть-Битум», АО «Асфальтобетон») используют привозное сырье. В то же время в Казахстане имеется собственная база пригодных для получения качественного битумного материала нефтяных месторождений [149].

Свойства нефтяных битумов главным образом зависят от его группового химического состава, который в свою очередь обуславливается природой

нефтяного сырья и технологией производства битумов. Известно, что товарные битумы с одинаковыми физико-химическими свойствами, температурой размягчения, растяжимостью и другими показателями могут обладать различными эксплуатационными свойствами [150].

В этом аспекте актуален вопрос вовлечения в битумное производство специальных видов сырья. Наиболее приемлемыми для битумного производства являются высокоароматизированные, высокосмолистые нефти ароматического, нафтено-ароматического основания. Существует положительный мировой опыт получения качественных битумов из венесуэльских, тяжелых арабских, мексиканских нефтей. Благоприятным сырьем для производства битумов являются тяжелые высокосмолистые нефти Западного Казахстана [148, 12 с.; 150, 240 с.].

Институтом нефтехимпереработки Республики Башкортостан предложено классифицировать нефти по их пригодности для производства битумов. По этой классификации нефти можно разделить на три группы: наилучшие нефти, пригодные нефти и непригодные нефти в зависимости от отношения содержания твердых парафинов, смол и асфальтенов. Используя данную классификацию, возможно подобрать сырье (нефть) для получения улучшенных дорожных битумов. Однако ее существенным недостатком является отсутствие требований к качеству исходного гудрона, направляемого на получение окисленных битумов [149, 23 с.].

На территории РК также имеются немало нефтяных месторождений, непригодных для получения битумов, отвечающих необходимым требованиями. Это прежде всего, парафинистые и высокопарафинистые месторождения Узень, Жетыбай, Кумколь и др.

При вовлечении в битумное производство менее качественных парафинистых нефтей и различных остатков вторичных процессов переработки нефти необходимо использовать различные приемы обогащения сырья ароматическими углеводородами:

- компаундирование в определенных соотношениях гудронов различных нефтей;
- утяжеление гудрона - снижение степени его парафинистости и повышение степени его ароматизированности;
- активирование мазута путем введения концентратов ароматических углеводородов (например, экстракта селективной очистки масел фенолом);
- активирование гудрона компаундированием с различными ароматизированными концентратами и добавками (например, экстракта селективной очистки масел фенолом, смолой пиролиза, крекинг-остатком и др., что позволяет одновременно регулировать фракционный состав и дисперсную структуру гудрона.

Реализация вышеуказанных мероприятий позволит производству расширить ассортимент выпускаемой продукции и повысит качество производимых битумов.

Свойства нефтяных битумов главным образом зависят от его группового химического состава, который в свою очередь обуславливается природой нефтяного сырья и технологией производства битумов.

При производстве битума окислением нефтяного сырья групповой углеводородный состав сырья определяет как качество получаемого битума, так и интенсивность его окисления [149, 23-24 с.].

Исследованы взаимосвязи асфальтенов, смол и масел, а также их различных соотношений на показатели качества битумов. Высказывается предположение, что для смол и асфальтенов характерно проявление «коллективных» свойств, обусловленных близостью их природы и строения. Границы между асфальтенами и смолами весьма условна, поэтому целесообразнее рассматривать их совместное влияние на характеристики битумов.

При производстве битума окислением нефтяного сырья групповой углеводородный состав сырья определяет как качество получаемого битума, так и интенсивность его окисления.

Показано, что регулирование физико-химических свойств окисленных битумов возможно определением группового углеводородного состава гудронов и подбором оптимального соотношения групп углеводородов в исходном сырье. Стабилизация сырья оптимального состава, а также баланс соотношения групп углеводородов в данном сырье позволяют изменять качество дорожных битумов в соответствии с нормативными требованиями современных стандартов [150, 240 с.].

Остатки высокосмолистых нефтей ароматического основания являются наилучшим видом сырья для получения окисленных битумов. При этом, входящая в состав тяжелых остатков перегонки смолистых сернистых нефтей, сера способствует получению высококачественных битумов [148, 13 с.; 151].

Исследованы [148, 13 с.] взаимосвязи асфальтенов, смол и масел, а также их различных соотношений на показатели качества битумов. Высказывается предположение, что для смол и асфальтенов характерно проявление "коллективных" свойств, обусловленных близостью их природы и строения. Границы между асфальтенами и смолами весьма условна, поэтому целесообразнее рассматривать их совместное влияние на характеристики битумов.

При производстве битума окислением нефтяного сырья групповой углеводородный состав сырья определяет, как качество получаемого битума, так и интенсивность его окисления [149, 24 с.].

Показано [148, 13 с.], что регулирование физико-химических свойств окисленных битумов возможно определением группового углеводородного состава гудронов и подбором оптимального соотношения групп углеводородов в исходном сырье. Стабилизация сырья оптимального состава, а также баланс соотношения групп углеводородов в данном сырье позволяют изменять качество дорожных битумов в соответствии с нормативными требованиями современных стандартов.

Таким образом, разработка рациональной технологии производства качественных дорожных битумов из специально подобранного сырья, в частности, тяжелых смолистых нефтей, обладающих высоким интервалом пластичности и устойчивостью к термоокислительному старению представляет собой актуальную задачу нефтепереработки [150, 241 с.].

1.3.3 Модифицирование битумов полимерными материалами

Важнейшими задачами, стоящими сегодня перед отечественной нефтеперерабатывающей промышленностью, являются повышение эффективности переработки нефти и качества выпускаемых нефтепродуктов. В технологической схеме современного нефтеперерабатывающего завода одним из ведущих является процесс компаундирования и стадии введения функциональных, модифицирующих добавок и присадок. Именно эти технологические приемы позволяют обеспечить формирование качественных, т.е. отвечающих требованиям стандартов, и количественных показателей товарной продукции нефтепереработки, в том числе и нефтяных битумов.

Вопросам улучшения качества битумов посвящены работы многих ученых: Erdman, J.G., Jen T.F., Schmitt V., Poulin P., Гун Р.Б., Сергеенко С.Р., Колбановская А.С., Грудников И.Б., Котов С.В., Кутьин Ю.А., Кемалов А.Ф., Гуреев А.А. и др.

Нефтяные битумы благодаря ряду ценных эксплуатационных свойств и увеличивающимся масштабам производства являются одними из наиболее широко используемых в строительной индустрии продуктов нефтепереработки, особенно в дорожном строительстве. Их используют для строительства и ремонта дорожных и аэродромных покрытий, оснований полов промышленных зданий, стабилизации грунтов, защиты от коррозии металла и бетона, изготовления кровельных, гидро-, тепло- и пароизоляционных покрытий и материалов, защиты от радиоактивных излучений, в производстве лакокрасочных материалов и др. [151-153].

Для поиска новых методов интенсификации битумного производства, улучшения качества битумов, поиска и испытания новых эффективных добавок целесообразно использовать основные принципы теории нефтяных дисперсных систем. В частности, регулирование свойств битумного сырья и битумных материалов, как типичных нефтяных дисперсных систем (НДС), возможно за счет изменения их размеров частиц дисперсной фазы внешними воздействиями и создания, тем самым, пространственной структуры необходимого качества.

Нефтяные битумы являются одними из наиболее широко используемых в строительной индустрии продуктов нефтепереработки, в особенности в дорожном строительстве. В настоящее время битумы производятся более чем в 70 странах мира при суммарной мощности около 110 млн т/г. При строительстве дорог расходуется большое количество органических вяжущих материалов (на 1 км дороги с асфальтобетонным покрытием необходимо затратить от 50 до 200 т битума). Учитывая тенденции к росту капиталности

конструкций дорожных одежд, расход органических вяжущих может увеличиться до 150-500 т/км [152, 4 с.].

С 1992-го по 2009-й годы мировое производство битума возросло на 30%. Основные мощности по производству битума расположены в США, которые занимают первое место по объемам производства нефтяного битума. Тем не менее, производство битума развивается и в странах Средней, Южной и Восточной Азии. На долю Казахстана и других стран СНГ в этом потенциально возможном объеме выработки битумов приходится 11,9% общемирового производственного потенциала.

Для повышения эксплуатационной надежности дорожных покрытий оказывается достаточным изменить качество дорожного битума. В последние годы разработаны и внедрены новые, нетрадиционные битумные технологии, позволяющие производить высококачественные дорожные битумы без стадии окисления (например, нефтяные остаточные битумы марок БНН). Данная технология основана на производстве компаундированных битумов на базе асфальтов пропан-бутановой или бутановой деасфальтизации, производстве остаточных и компаундированных дорожных битумов путем глубоковакуумной перегонки мазутов высокосернистых и высокосмолистых нефтей. В мировой практике дорожного строительства в основном применяются остаточные нефтяные дорожные битумы, из которых на Западе строится более 80% автомобильных дорог [152, 5 с.]. В отличие от окисленных, они способны в 3 - 4 раза продлить срок службы дорожных покрытий, так как у них существенно лучшие показатели по водостойкости, устойчивости к износу, образованию трещин и температурным перепадам. Немаловажно и то, что использование в дорожном строительстве водно-битумных эмульсий, изготовленных на основе битумов, и наличие соответствующей техники позволяют производить ремонт и строительство автодорог даже при отрицательных температурах, занимаясь их производством, транспортировкой и применением практически круглый год.

С возникновением модифицированных и полимерно-битумных вяжущих (ПБВ) началась новая эпоха в области производства нефтяных битумов. По оценкам профессионалов, 80% от общего объема выпуска битумных кровельных материалов составляют ПБВ. В среднем 2021 г. - количество модифицированных битумов, использованных в дорожном строительстве в европейских государствах, составило 7% (Рис. 7а). Характер распределения объема потребления модифицированных битумов по видам модификаторов (Рис. 7б) показывает, что наибольшее применение находят полимеры: полиолефины, полибутADIEN, термоэластопласты типа СБС. Производство битумов, модифицированных полимерами типа СБС, в европейских государствах возросло в среднем до 50% и составило, например, во Франции - 80%, в Германии - 95%, в Испании - 65%, Бельгии - 80%, в Италии - 100% от всего объема изготавливаемых модифицированных битумов [152, 6 с.].

За последнее 10-летие существенно изменилась ситуация с обеспечением производителей битумов нормативным битумным сырьем. НПЗ ставят перед собой задачу по увеличению глубины переработки нефти, что приводит к

сокращению производства нормативного битумного сырья марок СБ 20/40 и СБ 40/60, несмотря на то, что в 2010 г. ресурсы гудрона по НПЗ РФ составили 63,7 млн т. По прогнозу на 2020 г. ресурсы гудрона вырастут до 68,5 млн т (рост 7,5%), из них на производство нефтяного битума будет использовано 11%.

В настоящее время техническое перевооружение НПЗ, связанное с увеличением выпуска основной продукции (моторных и котельных топлив), с вводом новых установок каталитического крекинга, коксования и висбрекинга, приводит к уменьшению и утяжелению сырьевых компонентов для производства битума (гудрона, слопа, асфальта). Следовательно, объемы производства гудронов с нормативной вязкостью будут неуклонно снижаться, что, безусловно, отразится как на качестве получаемых битумов, так и на объеме его выработки.

Нефтяной битум - один из важных продуктов переработки нефти, который в и за рубежом в основном получают на установках непрерывного действия окислением тяжелых нефтяных остатков кислородом воздуха при температуре 180-300°C. Кроме процесса окисления для производства нефтяных битумов используют процессы вакуумной перегонки и деасфальтизации. Сырьем вакуумной перегонки обычно является мазут, для окисления и деасфальтизации применяют гудрон [152, 9 с.].

Процесс получения окисленных битумов основан на гетерогенных реакциях окисления. Окисление воздухом позволяет существенно увеличить содержание смолисто-асфальтеновых веществ, наиболее желательных компонентов в составе битумов, способствующих повышению температуры размягчения битумов и улучшению адгезионных и эластичных свойств товарного продукта.

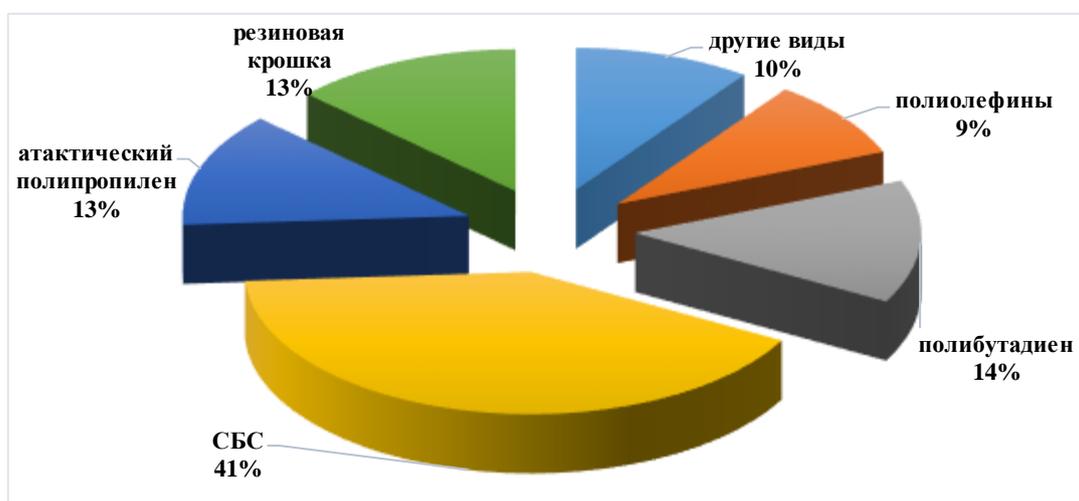
Из мировой практики производства битумов известно, что природа и состав сырьевых компонентов являются основополагающими факторами обеспечения высоких качественных характеристик получаемых битумов. По этой причине на ведущих зарубежных предприятиях, вырабатывающих битумную продукцию, правильному выбору исходной нефти придается первостепенное значение. Нефти, предназначенные для производства битумов, не смешивают с нефтями, предназначенными для выработки топлив.

В настоящее время предъявляются новые повышенные требования к материалам, используемым в дорожном и промышленно-гражданском строительстве, жилищно-коммунальном хозяйстве. В этих условиях весьма актуальны исследования, направленные на поиск надежных сырьевых источников для производства битумов, на совершенствование технологий производства битумов и материалов улучшенного качества на их основе, а также решающих экологические и экономические аспекты проблемы утилизации техногенных отходов [152, 4 с.].

На рисунке 7 показаны данные по европейским государствам по потреблению недодифицированных и модифицированных битумов, а также по видам модификаторов.



а – доля потребления не модифицированных и модифицированных битумов в европейских государствах



б – доля потребления разных видов модификаторов в европейских государствах

Рисунок 7 – Доля модифицированных битумов, использованных в дорожном строительстве и характер распределения объема потребления модифицированных битумов по видам модификаторов

Но даже при правильном подборе исходного сырья битумы, полученные по любым доступным ныне технологиям по качественным показателям, не всегда соответствуют предъявляемым требованиям к современным дорожным битумам. Не модифицированные битумы имеют ряд недостатков, негативно влияющих на качество асфальтобетонных материалов и соответственно дорожных покрытий: высокая термическая чувствительность (повышенная пластическая деформация при летних температурах и хрупкость при зимних), плохие механические характеристики и низкая эластичность, склонность к старению.

Ввиду этого и с учётом экономических факторов в дорожной отрасли находят всё большее применение битумные вяжущие, модифицированные продуктами и отходами химической и нефтехимической промышленности [152, 9 с.] –серой, органо-марганцевыми компаундами, резиновой крошкой, волокнистыми наполнителями, нефтеполимерными, инден-кумароновыми и прочими смолами, жидкие каучуками типа дивинилакрилонитрильных, дивинилкарбоксилатных и других, различными высокомолекулярными полимерами, микроинкапсулированными материалами с фазовым переходом (ММФП), синтезированные с различными материалами оболочки с помощью метода эмульсионной полимеризации [152, 6 с.].

В настоящее время модификация нефтяных битумов полимерами признана необходимым технологическим способом получения высокоэффективных дорожно-строительных материалов на основе этого главного органического вяжущего [152, 7-9 с.].

Особенности получения и свойства модифицирующих добавок, их влияние на свойства битумов и материалов на его основе нашли отражение в работах А. С. Колбановской, В. В. Михайлова, А. Дж. Хойберга, М. И. Кучмы, И. В. Королева, А. П. Платонова, Л. М. Гохмана и др.

Сегодня почти все виды полимеров - линейные термопласты, эластомеры, термоэластопласты (ТЭП) и ряд олигомеров (эпоксидные, фурановые и др. смолы) опробованы и зачастую успешно в качестве модификаторов нефтяных битумов. Наибольший интерес вызывает применение эластомеров и синтетических термоэластопластов, поскольку они обладают высокими деформационными характеристиками при низких температурах и передают эти свойства битуму.

На сегодняшний день существует два основных подхода к модификации битумов. До последнего времени наилучшими модификаторами битумов считались каучуки и термоэластопласты, которые, не взаимодействуя с битумом химически, растворялись в нём, придавая свойства полимера. Однако даже лучшие битум-полимерные композиции такого типа имеют некоторые недостатки. Например, самые популярные модификаторы битума - блоксополимеры СБС при введении в битум не решают проблему подверженности его атмосферному старению ввиду большого количества двойных связей в основной цепи. Общим недостатком таких композиций является расслаиваемость их под действием разностей плотностей битумов и полимеров.

Второй перспективный подход - модификация битумов реакционноспособными добавками. Такие модификаторы можно вводить в меньших количествах, а получающиеся композиции не расслаиваются.

Высокая относительная стоимость термоэластопластов и каучуков сдерживает их широкое применение для улучшения свойств битумов. В связи с этим большой практический интерес вызывают отходы резинотехнических изделий, подавляющий объём которых составляют изношенные автомобильные шины. Шины выходят из строя в процессе эксплуатации вследствие

механического износа протектора, расслоения и разрыва деталей. При этом резина, как конструкционный материал, к моменту выхода изделий из эксплуатации претерпевает лишь незначительные изменения топологической структуры и химического строения, чему способствует наличие в ней ингибитора, тормозящего развитие процесса окисления, который лежит в основе старения резины [154].

В настоящее время синтезировано достаточно много модификаторов свойств битумов, однако, в большинстве случаев, эти добавки получены на основе достаточно дорогих и дефицитных веществ или требуют осуществления сложных технологических операций. Поэтому получение новых эффективных модифицирующих добавок на основе отходов или побочных продуктов производств нефтехимии и нефтепереработки с невысокой стоимостью и простым технологическим оформлением является достаточно актуальным направлением.

1.3.4 Значимость регулирования свойств сырья на эффективность производственных технологий получения битумов

Для поиска новых методов интенсификации битумного производства, улучшения качества битумов, поиска и испытания новых эффективных добавок целесообразно использовать основные принципы теории нефтяных дисперсных систем. В частности, регулирование свойств битумного сырья и битумных материалов, как типичных нефтяных дисперсных систем (НДС), возможно за счет изменения их размеров частиц дисперсной фазы внешними воздействиями и создания, тем самым, пространственной структуры необходимого качества.

Проблема повышения качества и долговечности, эксплуатирующихся в атмосферных и подземных условиях битумных материалов приобретает особую актуальность в современных условиях, характеризующихся увеличением энергетических, материальных и трудовых затрат особенно при строительстве и эксплуатации зданий, сооружений, мостов и трубопроводов [155].

Новые требования к качеству битумов и эффективности технологии их производства определяют необходимость создания системы регулирования физико-химическим процессом, позволяющей получать качественные вяжущие широкого ассортимента вне зависимости от свойств исходной нефтесмеси при безусловном обеспечении рентабельности производства.

Современный подход к эффективному регулированию того или иного процесса нефтепереработки, в том числе и битумного производства, основан на представлении об организации производственно-технологических комплексов, предназначенных как для решения проблем регулирования фракционного, группового и элементного составов сырья, так и для обеспечения стабильного производства товарной продукции. Организация системы технологического регулирования производства дорожных битумных вяжущих материалов требует разработки научных подходов к прогнозированию и управлению их качеством при использовании нефтяного сырья различной природы.

Целевым назначением стадии подготовки сырья битумного производства является обеспечение необходимого для проведения физико-химического процесса окисления гудронов их группового химического, фракционного и/или элементного составов. А целевым назначением стадии производства товарной битумной продукции - обеспечение требований действующих нормативных документов к качеству товарных битумов. Следовательно, в составе современного производственно-технологического комплекса производства битумных материалов, наряду с основным физико-химическим термоокислительным процессом целесообразно использование технологических стадий подготовки сырья и выпуска товарной продукции, базирующихся также на технологиях компаундирования и введении добавок

Тенденция, наблюдаемая в течение последнего десятилетия - модификация сырья битумного производства за счет введения в него различных добавок с целью обеспечения заданных свойств битумным материалам. Метод компаундирования или модифицирование свойств битумных материалов добавками весьма эффективен и на стадии получения товарной продукции, особенно в случаях необходимости обеспечения необходимых ее структурно-механических свойств. Кроме того, при модифицировании нефтяных окисленных битумов добавками можно получать вязущие материалы с улучшенными низкотемпературными, адгезионными и др. свойствами.

Модифицирующие добавки и компоненты перегонки нефти при окислении модифицированного сырья изменяют его пространственную НДС. Эти изменения, в свою очередь, приводят к изменению структуры окисленного битума, его пластификации.

Добавка (в частности, полимерный материал), вводимый в битум, растворяется в его дисперсионной среде и одновременно взаимодействует с надмолекулярными асфальтовыми структурами. Это взаимодействие можно рассматривать как процесс «адсорбции» макромолекул полимера на поверхности частиц дисперсной фазы битума с образованием адсорбционного слоя, который увеличивает размер дисперсных частиц [155, 13 с.].

Дисперсионной средой называют непрерывную фазу, в объёме которой распределены вещества, представляющие собой пузырьки газа, твёрдые частицы или капельки жидкости. Следовательно, дисперсионная среда может быть, как твёрдой, так и жидкой или газообразной. В принципиальном представлении дисперсионная среда НДС состоит из различных нефтяных компонентов. Дисперсное строение таких тяжелых фракций как гудроны и битумы, установлено более 100 лет назад Ф.Л. Нелленштейном. Коллоидное строение дистиллятных топливных фракций установлено лишь недавно, и только благодаря применению методов электронной микроскопии высокого разрешения, а также криотехники. Перед описанием структуры битумов, следует напомнить об их групповом химическом составе (ГХС). Химический состав битумов очень сложен, перечень обнаруженных в них соединений составляет более 300 единиц.

Для обеспечения эффективного функционирования современного производственно-технологического комплекса битумного производства требуются исследования: по обоснованию природы и оптимальной величины внешних воздействий на сырье и окисленный продукт, изучению влияния внешних воздействий на эффективность термоокислительного процесса (например, на выход и качество битума), модернизации действующих технологических схем с включением необходимых блоков, обеспечивающих внешнее воздействие на битумное сырье и продукцию, а также технико-экономическая оценка разработанных технологий [155, 14 с.].

Выводы по аналитическому обзору

Нефтяные битумы представляют собой сложную коллоидную систему, состоящую из высокомолекулярных соединений. Малакометрические показатели битумов определяются как их групповым компонентным составом и химическим строением отдельных компонентов, так и надмолекулярной структурой. Исследование влияния технологических режимов при получении дорожных битумов, изменение их компонентного состава в процессе окисления, а также влияние состава на эксплуатационные характеристики битумов представляют собой достаточно сложную, но важную задачу.

Глубокое знание структуры битумов могут быть рационально использованы при создании новых технических решений и оказать положительное влияние на постоянное развитие методов и технологий их производства.

Наиболее благоприятной для использования в дорожном строительстве являются битумы, обладающие 3 структурным типом (золь-гель), состоящим из 21-23% асфальтенов, 29-34% смол, 46-50% масел., поскольку они обладают прочным коагуляционным каркасом, и при этом обладают удовлетворительной пластичностью и эластичностью. Отношение $A/(C+A)$ должно быть в диапазоне от 0,39 до 0,44, а отношение $A/(C+M)$ равно 0,25-0,3. Битумы будут характеризоваться системой, в которой дисперсионная среда имеет отдельные образования или иные вторичные структурные образования самих асфальтенов. Такая структура является желательной при производстве дорожных битумов.

Соединения, входящие в состав битумов, принято выделять на следующие группы: асфальтены, смолы, масла, карбены, карбоиды, парафины. Масла и смолы принято объединять под понятием мальтены. Разделение на компоненты основано на их растворимости в различных растворителях. Содержание и химический состав каждого из компонентов битума оказывает влияние на его физико-химические и эксплуатационные свойства. Групповой химический состав битумов зависит от природы сырья и методов их получения. Установлено, что при содержании твердого парафина более 3 % мас. битумы теряют свою пластичность и становятся хрупкими при отрицательных температурах. Это объясняется способностью парафина к кристаллизации. Парафино-нафтеносоединения различаются, как правило, количеством циклов в молекуле, которые обычно сконденсированы. В то же время отмечен

положительный эффект от воздействия твердых парафиновых структур. Так, для повышения пластичности и удобоукладываемости асфальтобетонных смесей в мировой практике сегодня довольно широко используют различные добавки, состоящие из твердых синтетических или природных парафинов.

Смолы считают промежуточной группой между маслами и асфальтенами. Смолы придают битумам пластичность, растяжимость, а также обеспечивают их цементирующую способность и адгезию. Их содержание в битумах обычно варьируется от 20 до 40 % масс. Смолы считаются химически нестабильными переходными соединениями от масел к асфальтенам, при старении битумов наблюдается превращение смол в асфальтены, сопровождающееся увеличением степени конденсированности и уменьшением длины алифатических заместителей. Также установлена стабилизация асфальтенов битумов их смолами, их действие как поверхностно-активных веществ, создающих так называемый сольватный слой и способствующие поддержанию их во взвешенном состоянии.

Асфальтены – это соединения, молекулы которых построены из полициклических ароматических или нафтено-ароматических ядер, включающих гетероатомы и боковые заместители. Кроме того, в составе асфальтенов содержится основное количество солей, золообразующих компонентов, металл-, кислород-, азот- и серосодержащих соединений. Наиболее активной частью асфальтенов являются порфирины, которые входят в их состав. В асфальтенах повышенное содержание гетероатомов и металлов, они обладают повышенной полярностью и молекулярной массой. Они выполняют структурообразующую функцию, придают битумам твердость и теплостойкость. Содержание асфальтенов в высококипящих фракциях процессов нефтепереработки достигает 10–30% масс., а в составе дорожного битума от 5 до 20 мас.% и являются наиболее изученными фракциями битума из-за их роли в формировании вязкости. Несмотря на некоторый опыт в исследовании асфальтенов, состав и структура асфальтенов не изучены до конца. Структура асфальтенов оказывает большое влияние на строение битумов и их малакометрические характеристики.

Продуктами дальнейшего уплотнения асфальтенов в ходе термического воздействия и термоокислительного старения битумов являются карбены и карбоиды. Это высокомолекулярные соединения, по своему строению представляющие собой сшитые трехмерные кристаллические структуры. Карбены и карбоиды оказывают негативное влияние на свойства битумов, снижая их пластичность.

Сегодня остро стоит вопрос создания современных крупнотоннажных битумных производств в Республике Казахстан и выпуска собственного битума из казахстанских нефтей, обладающего улучшенными показателями устойчивости, как к повышенным, так и к низким температурам, характерным для климата республики, а также к старению в процессе эксплуатации. Качество как остаточных, так и окисленных битумов зависит от природы исходной нефти, химического состава и структуры углеводородных

соединений, входящих в ее состав, а также глубины и четкости отбора из нефти дистиллятных фракций. Наиболее пригодными для производства битумов являются тяжелые высокосмолистые нефти, значительные запасы которых находятся в Эмбинской нефтеносной области Западного Казахстана.

Разработка рациональной технологии производства качественных дорожных битумов из специально подобранного сырья, в частности, тяжелых смолистых нефтей, обладающих высоким интервалом пластичности и устойчивостью к термоокислительному старению представляет собой актуальную задачу нефтепереработки.

В настоящее время синтезировано достаточно много модификаторов свойств битумов, однако, в большинстве случаев, эти добавки получены на основе достаточно дорогих и дефицитных веществ или требуют осуществления сложных технологических операций. Поэтому получение новых эффективных модифицирующих добавок на основе отходов или побочных продуктов производств нефтехимии и нефтепереработки с невысокой стоимостью и простым технологическим оформлением является достаточно актуальным направлением.

Для обеспечения эффективного функционирования современного производственно-технологического комплекса битумного производства требуются исследования: по обоснованию природы и оптимальной величины внешних воздействий на сырье и окисленный продукт, изучению влияния внешних воздействий на эффективность термоокислительного процесса (например, на выход и качество битума), модернизации действующих технологических схем с включением необходимых блоков, обеспечивающих внешнее воздействие на битумное сырье и продукцию, а также технико-экономическая оценка разработанных технологий.

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

В качестве объектов исследования выбраны: остатки нефти Каламкасского месторождения;

Модифицирующие добавки: шинный регенерат - деструктат сетчатых эластомеров разной химической природы. Процесс получения шинного регенерата из шинной крошки включает операции смешения ингредиентов в смесителе сыпучих компонентов, девулканизацию резины в кулачковом экструдере и на вальцах при температуре, не превышающей 100°C. Для получения шинного регенерата используется шинная крошка размером до 2,0 мм, полученная бародеструкционным методом измельчения. Отличительной особенностью такой крошки является ее развитая поверхность, что увеличивает восприимчивость крошки к воздействию девулканизирующих факторов.

При получении шинного регенерата на валковом оборудовании резиновую крошку предварительно смешивали с мягчителем. В качестве мягчителя использовали soapstock-отход масложировой промышленности.

Составы композиций включали битум марки БНД 90/130 (100 масс.ч.) и шинный регенерат (4-20 масс.ч.). Регенераты вводились в разогретый до 175°C битум. Приготовление осуществлялось путём принудительного перемешивания компонентов лопастной мешалкой со скоростью вращения ротора 100 об/мин, 2 часа.

- модификатор битумов «ЭБГ»: сополимер этилена с бутилакрилатом и глицидилметакрилатом, представляет собой бесцветные прозрачные гранулы и является сополимером этилена с бутилакрилатом и глицидилметакрилатом;

- резиновая крошка с размерами 0,6–1,0 мм;

- технический углерод (полученный утилизацией старых автопокрышек методом пиролиза) ТОО «ЭКО-Шина», г.Шымкент.

Составы и основные технические характеристики битумов приведены в таблицах 1-3.

Таблица 1 - Групповой состав битумов

Марка битума	Асфальтены, %	Смолы, %	Масла, %	Насыщенные ароматические, %
БНД-90/130	21,9	30,5	7,18	40,42

Результаты испытаний показали, что фактические показатели БНД 90/130, такие как температура размягчения по кольцу и шару 44°C, растяжимость при 25 °C – ≥ 150 см, вязкость кинематическая при 135 °C – 352 мм²/с, температура вспышки – 282°C, хрупкость по Фраасу – 24°C и соответствуют требованиям СТ РК 1373-2013.

Таблица 2 - Характеристики битумов

марка битума БНД-90/130	температура размягчения, °С	пенетрация, 0,1мм		дуктильность, см		эластичность при 25 °С, %
		25°С	0°С	25°С	0°С	
Образец	44	97	50	95	0	13
По нормам СТ РК 1373 – 2013;	Не менее 43	91-130	Не менее 28	Не менее 65	4,0	-

Таблица 3 - Характеристика битума нефтяного дорожного марки БНД 90/130

Наименование показателя	Нормативные показатели марки БНД 90/130	Факт. значение	Метод испытания
Глубина проникания иглы, не ниже, при температуре 25 °С, мм	101-130	113	СТ РК 1226
Температура размягчения по КиШ °С, не ниже	43	44	СТ РК 1227
Растяжимость, не менее: при температуре 25 °С, см	90	>150	СТ РК 1374
Вязкость динамическая при 135 °С, мм ² /с не менее	180	352	СТ РК 1210
Температура вспышки °С, не ниже	230	282	СТ РК 1804
Температура хрупкости по Фраасу °С, не выше	-22	-24	
Индекс пенетрации	-0,1 до +1,0	-0,7	
Растворимость %, не менее	99,0	99,9	

2.2 Методы исследования

Состав нефтяного битума определяли с помощью метода адсорбционно-жидкостной хроматографии на приборе “Jatroscan МК-5”. Компонентный состав определялся по стандартной методике [51, 61 с.].

ИК-спектральный анализ исходного битума и битума, модифицированного 2%-ом ЭБГ проводили на приборе ИК-Фурье спектрометр ShimadzuIRPrestige-21 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Miracle фирмы PikeTechnologie.

Температура размягчения (Тр)-определяется на приборе "Кольцо и Шар" (КиШ), (ГОСТ11506). Сущность метода заключается в определении температуры, при которой битум, находящийся в кольце заданных размеров, в условиях испытания размягчается и, перемещаясь под действием стального шарика, достигает нижней пластинки.

Температуру хрупкости определяли по ГОСТ 11507-78. Это температура, при которой материал разрушается под действием кратковременно

приложенной нагрузки. Температура хрупкости характеризует поведение битума при низких температурах (чем она ниже, тем выше качество битума); Сущность метода заключается в охлаждении и периодическом изгибе образца битума и определении температуры, при которой появляются трещины или образец битума ломается;

Пенетрация (П) - определяется согласно ГОСТ 11501, характеризует твердость битума и определяется как глубина погружения (проникновения) калиброванной иглы диаметром 1мм в образец битума под действием определенного груза в течение заданного времени при фиксированной температуре. Измеряется в десятых долях мм.

Дуктильность (Д) –способность битумов растягиваться в нить. Определяется как длина нити, образовавшейся к моменту разрыва при фиксированных нагрузках и температуре 25°C (Д₂₅), 0°C (Д₀), (ГОСТ 11505).

Образец - двойная лопатка, исходная толщина шейки -1см, длина -3см.

Эластичность (Э) характеризует способность битума к обратимым деформациями устанавливается по сокращению длины образца, предварительно растянутого до разрыва после определения дуктильности.

Осаждение асфальтенов проводилось из битумов 40-кратным избытком петролейного эфира (35-75°C). Разделение деасфальтизата на масла и смолы проводилось методом колоночной хроматографии с использованием растворителей: петролейный эфир + четыреххлористый углерод, бензол и спирто-бензол.

Составы композиций включали битум марки БНД 90/130 (100 масс.ч) и шинный регенерат (4-20 масс.ч.). Регенераты вводились в разогретый до 175°C битум. Приготовление осуществлялось путём принудительного перемешивания компонентов лопастной мешалкой со скоростью вращения ротора 100 об/мин, 2 часа.

Полимерные отходы получены методом механического рециклинга. Суть этого метода состоит в механическом измельчении пластиковых отходов с целью дальнейшей термической обработки и получения качественного сырья.

Растяжимость определяли дуктилометром ЦКБ-974Н по СТ РК 1374. Температура хрупкости по Фраасу определяли на аппарате для определения температуры хрупкости битумов АТХ-04.

Электронно-микроскопические снимки модифицированных битумов были получены с помощью низковакуумного сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6490 LA

2.2.1. Методика окисления нефтяных остатков в битумы в лабораторных условиях

Окисление нефтяных остатков в лабораторных условиях осуществляли в лабораторном кубике периодического действия. В общем, процесс окисления сырья в лабораторных условиях аналогичен промышленному процессу производства битумов в окислительных кубах.

Лабораторный куб (рис. 8) представляет собой термоизолированный аппарат с регулируемым электрообогревом. Во внутреннюю часть аппарата вставляется стальной стакан, в котором происходит собственно окисление. Стакан оборудован крышкой, на которой крепятся: штуцер для подачи воздуха на окисление, штуцер для вывода отгона и газов окисления и термометр. Штуцер для подачи воздуха имеет в нижней части керамическую цилиндрическую насадку для тонкого диспергирования воздуха в объеме сырья.

Работу по окислению нефтяных остатков в битумы проводят в вытяжном шкафу при включенной вытяжной вентиляции.

В стакан заливают предварительно разогретый нефтяной остаток. Рабочий объем продукта в стакане не должен превышать 70 % от геометрического объема. Стакан закрывают крышкой оборудованной перечисленными приспособлениями и включают электрообогрев. При достижении температуры продукта в стакане 140-150⁰С начинают подачу воздуха. Расход воздуха, подаваемого на окисление, регулируют ротаметром.

Окисление различных остатков перегонки Каламкаской нефти [148, 13 с.] проводили в лабораторном кубе периодического действия согласно методике, описанной в разделе 2.1.3. Условия окисления во всей серии экспериментов были идентичными:

- температура процесса – 250⁰С;
- расход воздуха на окисление 1.5 л на 1 кг сырья в минуту.

Именно такие условия ведения процесса окисления приняты в качестве оптимальных в большинстве действующих битумных производств при получении битумов дорожных марок. Эти условия были приняты как рабочие и при наработке опытных лабораторных образцов дорожных битумов без изменений, поскольку в задачи исследований не входил подбор оптимальных норм ведения технологического режима при получении дорожных битумов из остатков перегонки Каламкаской нефти.

Оптимальным рабочим расходом воздуха считают 1,5 л на 1 л сырья в минуту. Температуру в окислительном кубике при получении битумов дорожных марок поддерживают в пределах 240-260⁰С. Газы окисления и отгон через верхний штуцер, сообщающийся с зоной сепарации аппарата, выводят в сепаратор, охлаждаемый водой. Сконденсированный отгон выводят с низа сепаратора, а несконденсировавшиеся пары и газы выводят в вытяжную вентиляцию.

Отчет времени процесса начинается, как только подается воздух на окисление. Через два часа специальным пробоотборником проводится первый отбор пробы окисляемого продукта на определение температуры размягчения. По истечению следующих двух часов проводится очередной отбор пробы для проведения анализа. Для достоверного построения кинетики процесса, с учетом интенсивности процесса, следует установить иные интервалы времени для получения пробы. Как только «температура размягчения» подходит к

требуемому показателю, каждые 15-20 минут отбираются пробы для испытания.

Когда «температура размягчения» оказывается на 2-3°C ниже заданного в техническом задании уровня, приостанавливается подача воздуха и отключается электрообогрев кубика.

Когда температура битума в кубике снижается до диапазона 100-120°C, его извлекают в специальные формы, предназначенные для выполнения полного спектра испытаний.

Оценку скорости протекания процесса окисления осуществляют по формуле Локвуда:

$$K = 1/\tau \ln t_{pr} / t_{p0}, \quad (1)$$

где: K – суммарная константа скорости реакции окисления, c^{-1} ;

τ – продолжительность реакции, с;

t_{pr} – температура размягчения битума за время окисления τ , °C;

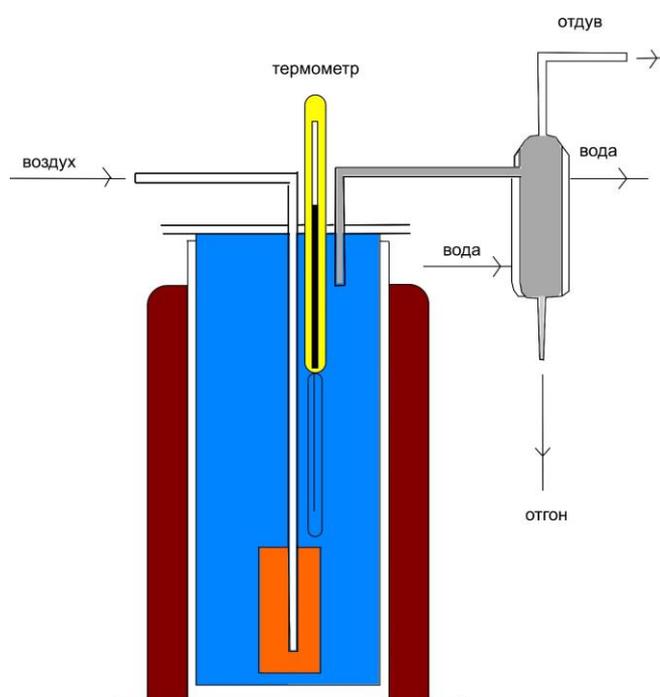


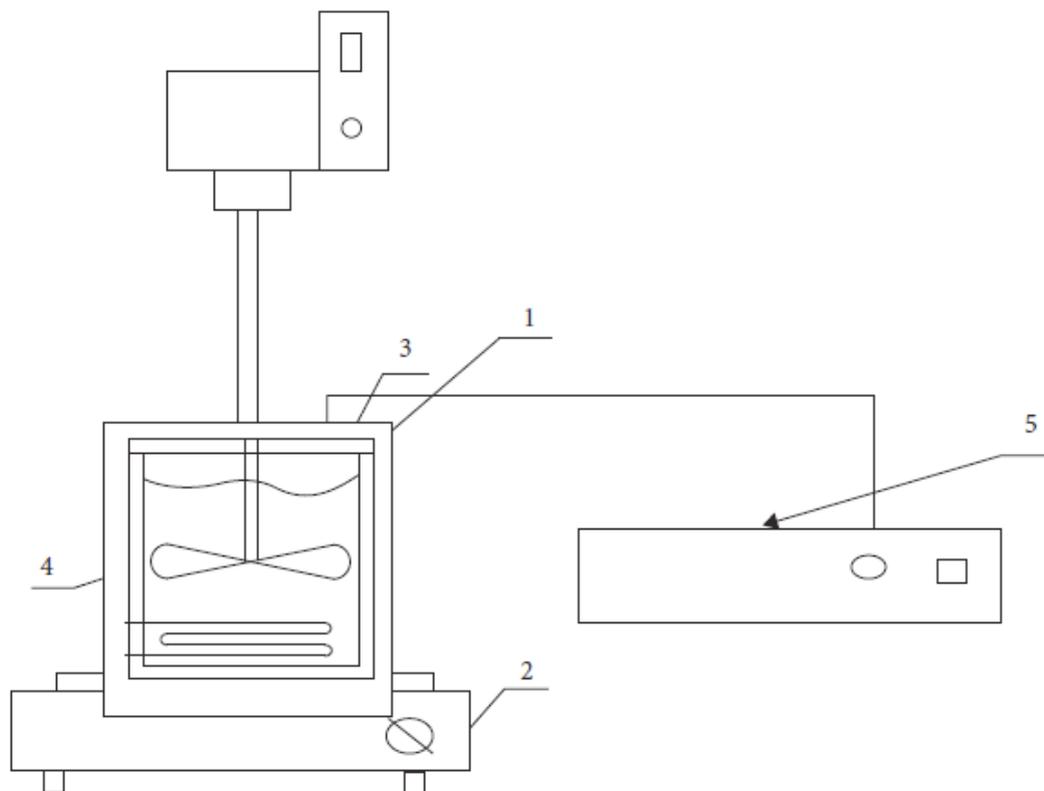
Рисунок 8 - Лабораторный окислительный куб периодического действия

2.2.2 Модификация битума

Модификацию битума проводили следующим образом. В металлический стакан (1) загружали определённый объём битума и нагревали его до температуры 140–160°C. Когда битум расплавлялся, в него добавляли необходимый объём технического углерода из изношенного автошин (а при использовании вторичных полимерных добавок в него добавляли необходимый объём полимерные бытовые отходы (ПЭТ) и готовый полимер (ЭБГ) и пластификатор в виде моторного масла марки ПШ-6Ш), и

мешалкой (4) перемешивали в течение 40 мин. Содержание модифицирующей добавки (ТУИА) в композициях составляло 1,0-5,0 % масс (рисунок 9).

Для приготовления модификацию битума была собрана установка, схема которой показана на рисунке 9 [156].



1-металлический стакан; 2-электрообогреватель; 3-термометр; 4-мешалка; 5-температурный регулятор

Рисунок 9 - Схема установки для приготовления модификацию битума

2.2.3 ИК-спектроскопия

ИК-спектральный анализ отходов масложирового производство проводили на приборе ИК-Фурье спектрометр Shimadzu IR Prestige-21 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Miracle фирмы PikeTechnologie.

Основой метода инфракрасной спектроскопии является инфракрасное излучение. Все нагретые тела излучают энергию в инфракрасном спектре, длина волны зависит от температуры нагревания - короткая длина волны соответствует более высокой температуре и интенсивности излучения.

Полосы поглощения появляются в результате переходов между колебательными уровнями основного электронного состояния изучаемой системы. Максимумы полос, их полуширина, интенсивность каждой молекулы зависят от масс составляющих ее атомов, строения, особенностей межатомных сил и др. Поэтому инфракрасные спектры отличаются большой индивидуальностью, что и является ценным при идентификации и изучении

строения различных как органических, так и неорганических соединений. При поглощении группами атомов образца электромагнитных излучений в инфракрасном диапазоне происходит поглощение тех квантов, частоты которых соответствуют частотам колебаний молекул. В связи с этим одно из наиболее распространенных применений инфракрасной спектроскопии - это анализ смесей и идентификация чистых веществ. Идентификацию веществ проводят с помощью сравнения полученного спектра с электронными базами спектров. На сегодняшний день базы созданы для множества классов и групп соединений, их количество исчисляется десятками и сотнями тысяч спектров [157].

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Получение битумных материалов на основе местных ресурсов

3.1.1 Выбор сырья для получения битумных материалов на основе местных ресурсов

В данном разделе диссертационной работы проведены исследования каламкасской нефти и продуктов ее перегонки, а также состава остатков и битумов дорожных марок, полученных по традиционной технологии получения битумов высокотемпературным окислением остатков разной глубины отбора газойлевых фракций.

Для поиска путей рационального использования нефти месторождения Каламкас Бузачинского полуострова были определены основные физико-химические характеристики с оценкой возможности производства из нее битумов.

Каламкасская нефть имеет плотность 912 кг/м³, сернистая (1,62% мас.), парафинистая (содержание парафина 3,15% с температурой плавления 57°C), высокосмолистая (1,4% асфальтенов, 17,42% силикагелевых смол, коксуюемость - 4,7%), низкозастывающая (-27°C) [150, 241 с.]

По показателю А + С – 2,5П Каламкасская нефть полностью пригодна для производства высококачественных битумов широкого ассортимента.

Основные требования к сырью для производства вязких дорожных битумов нормируются техническими условиями ТУ 0258-113-00151807-2002 «Сырье для производства нефтяных вязких дорожных битумов». Данными техническими условиями условная вязкость сырья, определяемая при 80°C (ВУ₈₀), нормируется в пределах 20-40 сек. Однако нормирование этого диапазона вязкостей справедливо, как правило, для остатков, полученных из товарных смесей западносибирских нефтей. Если для производства битумов используют нефти, заметно отличающиеся по происхождению, составу и свойствам от нефтей западносибирских, то диапазон условной вязкости остатков, предполагаемых для использования в качестве сырья для получения качественных дорожных битумов может и скорее всего, должен быть иным.

Прямогонный мазут каламкасской нефти подвергали вакуумной перегонке на автоматической установке с компьютерным управлением Dist D-1160 СС для проведения дистилляционных анализов нефтепродуктов в соответствии со стандартом ASTM D 1160. Были получены образцы гудрона, выкипающих выше 380°C, 400°C и 420°C. Образцы гудрона подвергали окислению на лабораторной установке - кубе периодического действия при постоянных режимных показателях: температура процесса 250°C; расход воздуха на окисление – 1.5 л на 1 кг сырья в минуту. Опытные образцы битумов испытывали на соответствие требованиям действующей нормативно-технической документации и на основании полученных результатов испытаний выделяли образец с оптимальными техническими характеристиками [150, 241 с.].

Остатки и битумы анализировали путем определения группового химического состава и общепринятыми стандартными методами оценки качества, используемыми в нефтепереработке, результаты анализов представлены в таблице 4 [149, 25 с.].

Таблица 4 – Характеристика остатков разной глубины отбора, полученных из Каламкаской нефти

Наименование показателей	Единицы измерения	Значения показателей для остатков, выкипающих выше, °С		
		380	400	420
Относительная плотность при 20°С	кг/м ³	964,0	969,2	975,8
Содержание общей серы	% масс.	1,82	1,97	2,06
Коксуемость по Конрадсону	%	8,5	10,3	11,4
Температура вспышки	°С	214	219	228
Условная вязкость при 80°С	сек	8,6	16,8	20,2
Групповой химический состав: содержание углеводородов				
- парафино-нафтеновых		29,4	26,7	23,3
- ароматических, в т. ч.		45,5	43,9	41,8
- легких	% масс.	8,2	7,2	6,1
- средних		10,5	9,4	7,9
- тяжелых		26,8	27,3	27,8
- смол		17,4	19,6	22,5
- асфальтенов		7,7	9,8	12,4
Отношение А/С		0,44	0,50	0,55
Отношение АУ/ПН		1,55	1,64	1,79
Выход на нефть	% масс.	56,1	53,4	51,6

По мере углубления отбора в остатках снижается содержание парафино-нафтеновых, легких и средних (моно- и бициклических) ароматических углеводородов. За счет этого доля тяжелых полициклических ароматических соединений возрастает.

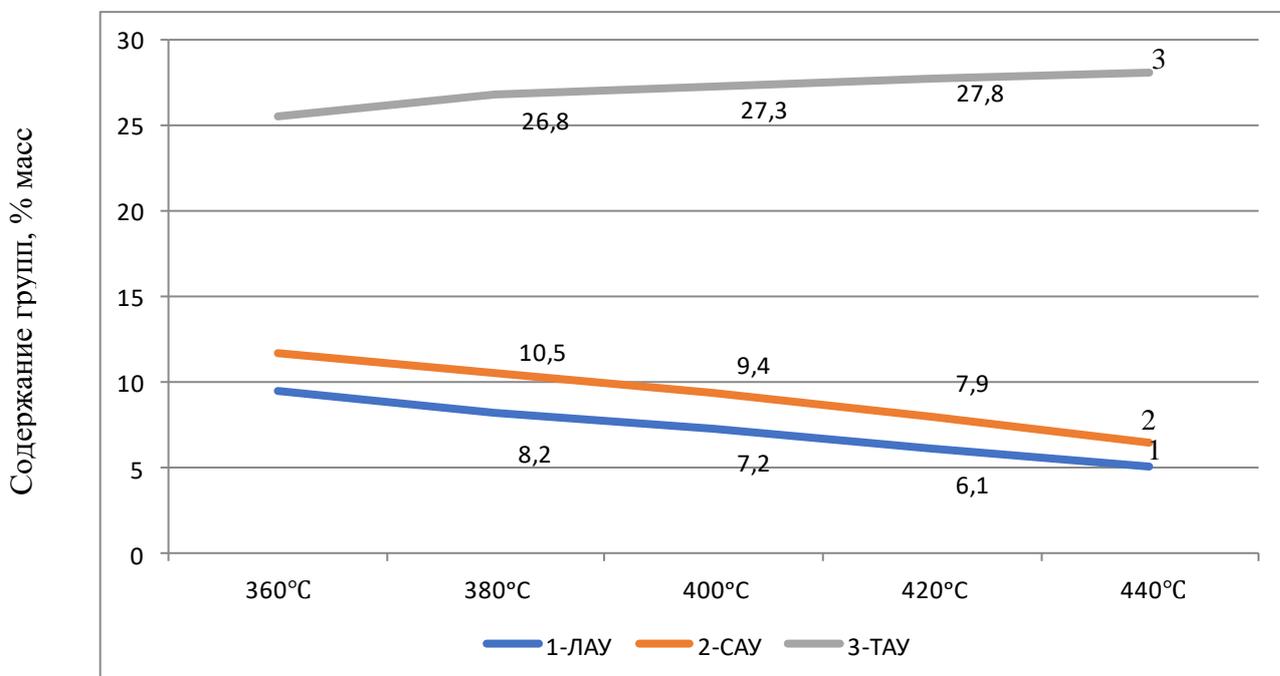
Чем тяжелее остаток, тем выше в нем содержание смол и асфальтенов. С увеличением глубины отбора вакуумных дистиллятов растут плотность и условная вязкость гудрона.

Известно, что чем выше в нефти отношение асфальтенов к смолам и ниже содержание твердых парафинов, тем лучше качество получаемых битумов и проще технология их производства [149, 25с.].

Из данных таблицы 4 следует, что остатки каламкаской нефти, полученные перегонкой до различной глубины отбора дистиллятных фракций, характеризуются разным групповым химическим составом. При этом изменяется групповой состав остатков — снижается содержание парафино-нафтеновых углеводородов с 29,4 до 23,3% мас. и повышается доля тяжелых ароматических углеводородов с 26,8 до 27,8% мас. Повышается также содержание асфальтенов (с 7,7 до 12,4% мас.) и смол (с 17,4 до 22,5% мас.).

Соотношение асфальтенов и смол (А/С) при этом увеличивается с 0,44 до 0,55. При увеличении глубины отбора дистиллятных фракций до 420°С степень ароматичности — отношение количества ароматических углеводородов к парафино-нафтеновым (АУ/ПН) возрастает до 1,79.

На рисунке 10 представлены изменения содержания отдельных групп ароматических углеводородов в зависимости от глубины отбора остатков.



ЛАУ — значения показателей для остатков, выкипающих выше, °С легкие ароматические углеводороды; САУ — средние ароматические углеводороды; ТАУ — тяжелые ароматические углеводороды

Рисунок 10 – Характер изменения содержания отдельных групп ароматических углеводородов в остатках перегонки Каламкаской нефти разной глубины отбора

На данном рисунке (и далее) парафино-нафтеновые углеводороды – ПНУ; легкие ароматические углеводороды – ЛАУ; средние ароматические углеводороды – САУ и тяжелые ароматические углеводороды – ТАУ. В зависимости от глубины отбора в остатках происходит снижение в содержании ПНУ, ЛАУ и САУ (моноциклических и бициклических), так как они выводятся в виде легких и тяжелых вакуумных газойлей. За счет этого доля тяжелых полициклических ароматических соединений (ТАУ) возрастает.

Высокое содержание масел в сырье обеспечивает битуму хорошую морозостойкость. Так, образец, полученный окислением остатка выше 380 °С обладает наиболее высокими низкотемпературными свойствами (температура хрупкости — минус 26°С). При этом образец обладает невысокой термоокислительной стабильностью, о чём свидетельствуют испытания после

прогрева в тонкой плёнке при температуре 163°C в присутствии кислорода воздуха по методу EN 12607-1 (RTFOT).

Чем тяжелее остаток, тем выше в нем содержание смол и асфальтенов. С увеличением глубины отбора растут также плотность, вязкость, содержание серы и значение показателя «коксуемость» [150, 241-242с.].

При оценке наибольшей пригодности полученных остатков для использования их в качестве сырья для производства битумов дорожных марок по величине показателя «условная вязкость при 80°C» согласно требований действующих технических условий на битумное сырье, предпочтение, казалось бы, следует отдать остатку, выкипающему выше 400°C, поскольку его вязкость находится в пределах, нормируемых ТУ (20-40с). Возможно, что и остаток, выкипающий выше 380°C, также окажется пригодным для использования в качестве битумного сырья, поскольку его вязкость близка к нормативной. Что касается остатка, выкипающего выше 350°C, то его пригодность или непригодность для производства качественных дорожных битумов следует отдельно доказать экспериментальным путем, поскольку вязкость этого остатка более, чем в два раза ниже минимального нормативного значения.

Особенностью группового химического состава этого остатка является высокое содержание структурообразующих реакционноспособных компонентов – тяжелых ароматических соединений, смол и асфальтенов.

Именно повышенное содержание тяжелых ароматических соединений в составе данного остатка свидетельствует о его повышенной реакционной способности. Известно, что в процессе окисления ароматические соединения преобразуются в полициклические соединения – смолы, и наиболее легко в эти реакции вступают полициклические тяжелые ароматические соединения.

Ввиду повышенного содержания смол и асфальтенов, которые составляют структурную основу для будущих битумов, необходимо оценить данный остаток на предмет его пригодности для использования в производстве высококачественных дорожных битумов.

Весьма значительные показатели коксуемости и температуры вспышки этого остатка также являются аргументами в пользу обоснованности принятого решения.

3.1.2 Исследования процесса окисления нефтяных остатков Каламкаской нефти

Кинетика окисления остатков перегонки Каламкаской нефти разной глубины отбора представлена на рисунке 11.

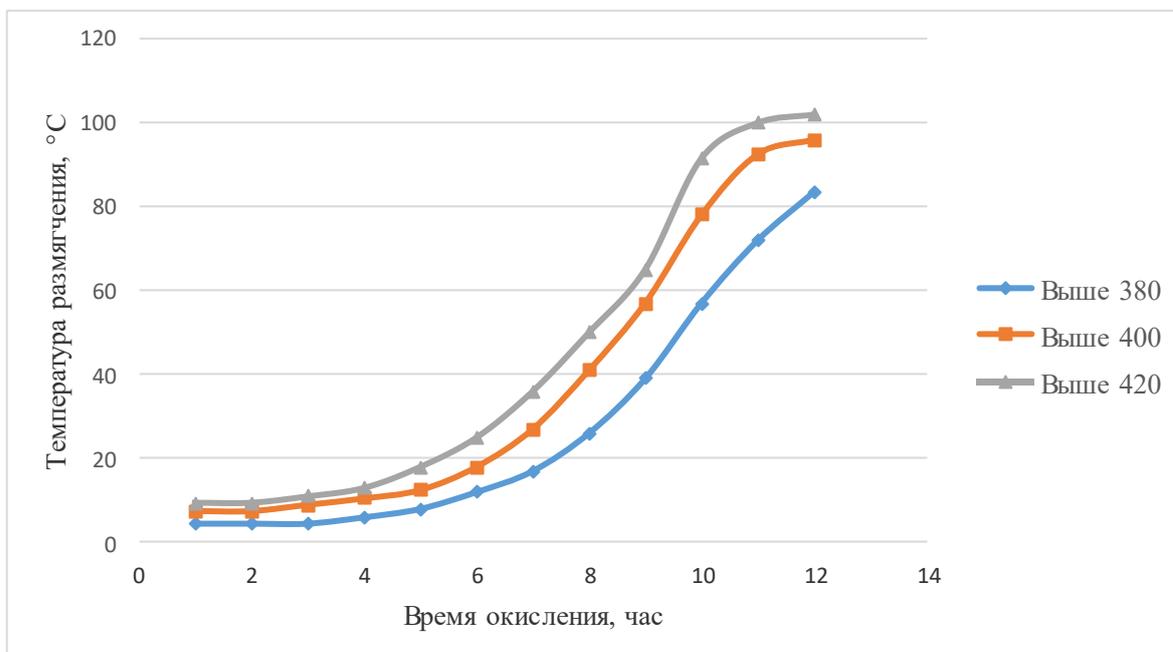


Рисунок 11 – Кинетика окисления остатков Каламкаской нефти различной глубины отбора

Характер изменения суммарных скоростей реакций окисления остатков с различной глубиной отбора газойлевых фракций, вычисленных по формуле Локвуда [158] представлен на рисунке 12.

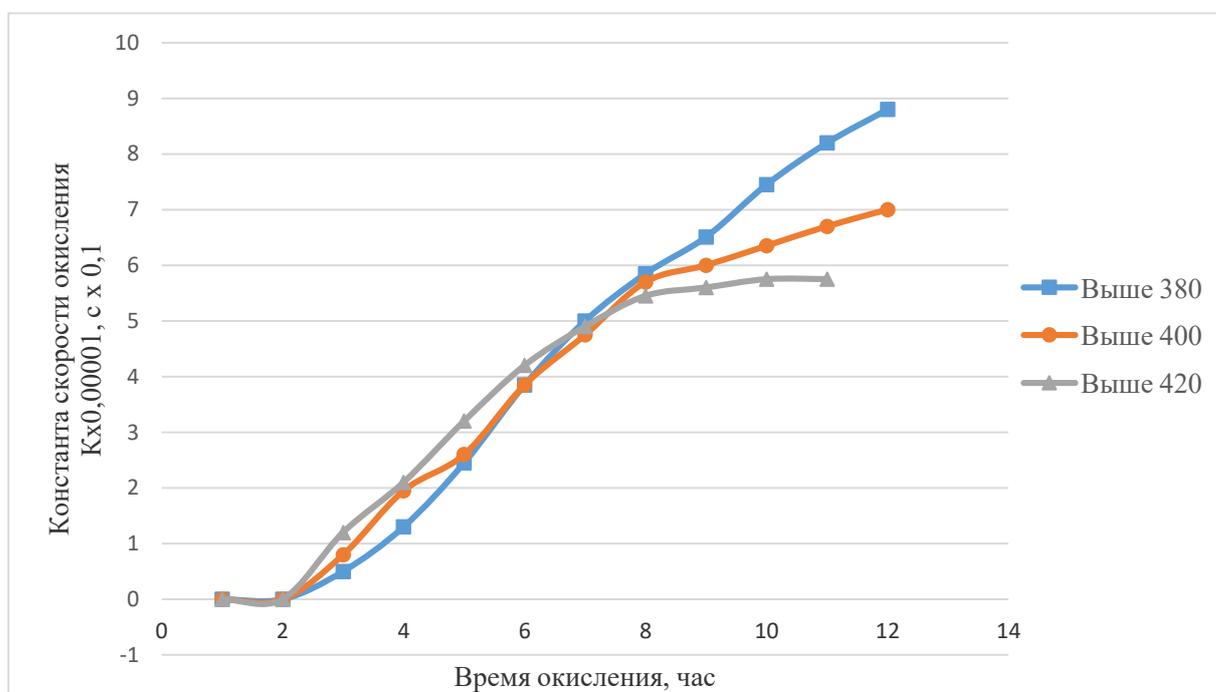


Рисунок 12 – Изменение суммарных скоростей реакции окисления остатков Каламкаской нефти разной глубины отбора

Представленные зависимости однозначно свидетельствуют о том, что более тяжелые остатки перегонки Каламкасской нефти окисляются на начальном этапе процесса быстрее, чем остатки легкие. В качестве одной из основных причин в различии скоростей окисления различных остатков можно, по нашему мнению, принять следующую.

Приведенные выше групповые химические составы свидетельствуют о высоком содержании смол и асфальтенов в остатках, характеризующихся повышенной степенью отбора.

В то же время битумы, полученные при окислении различных остатков до вполне определенной степени окисления, которую характеризует показатель «температура размягчения» имеют в своем составе еще более высокое содержание смол и асфальтенов [150, 242 с.]. Но содержание этих компонентов незначительно различаются у битумов, имеющих одинаковую степень окисления, хотя исходные остатки имели разницу в составах более ощутимую.

Понятно, что при окислении более тяжелого остатка до требуемой степени превращения, прирост концентрации смол и асфальтенов составит величину меньшую, чем при окислении остатка более легкого, в котором содержание этих компонентов ниже. Соответственно и время, требующееся для прироста меньшего количества продуктов реакции, будет меньше. В более легком остатке должно накопиться большее количество продуктов реакции, для того, чтобы он превратился в битум с заданной степенью окисления. Поэтому и время, потребующееся для достижения необходимой степени превращения, будет более продолжительным.

Остаток, выкипающий выше 420°C , имеет наиболее короткий индукционный период процесса и наибольшую скорость окисления до достижения значения показателя T_p порядка 100°C . В начальный период окисления (первые 3-5 часов) константы средних скоростей реакций превращения этого остатка имеют наиболее высокие значения.

Но далее в зависимости от расходования реакционноспособных составляющих сырья т.е. ароматических соединений происходит снижение скорости реакции, заметное уменьшение прироста показателя T_p и прекращение процесса окисления после 9-10 часов при таких условиях окисления. Чтобы продолжить процесс окисления этого остатка нужно повысить энергетику реакции, к примеру, поднять температуру.

Остаток, выкипающий выше 380°C , имеющий наименьшую глубину отбора газойлевых фракций, по сравнению с предыдущим, имеет более длительный индукционный период и меньшие показатели реакции по средней скорости в начале окисления (3-5 час.). Но данный остаток отличается наличием наиболее высокого содержания ароматических соединений. В то время, когда к концу подходит окисление более тяжелого остатка, то процесс окисления легкого остатка будет еще активно продолжаться, и максимальное значение показателя T_p для этого остатка окажется выше.

ПНУ являются наименее реакционноспособными и встречаются в большем количестве в менее вязких облегченных остатках. Они имеют

меньшую степень отбора газойлевых фракций при перегонке. Процесс окисления парафинонафтеновых соединений отличается значительно меньшей скоростью поглощения кислорода и сравнительно длительным индукционным периодом. Окисление парафинонафтеновых соединений протекает с существенно более низкой скоростью поглощения кислорода и относительно длительным начальным этапом.

3.1.3 Исследование качественных экспериментальных характеристик дорожных битумов

Основные физико-химические характеристики лабораторных образцов дорожных битумов, полученных прямым окислением остатков разной глубины отбора, каламкаской нефти представлены в таблице 5. [149, 26 с.] Для сравнения и сопоставления полученных качественных характеристик экспериментальных битумов в этой же таблице представлены требования СТ РК 1373 – 2013.

Таблица 5 - Основные технические характеристики окисленных остатков, полученных при вакуумной перегонке мазута каламкаской нефти

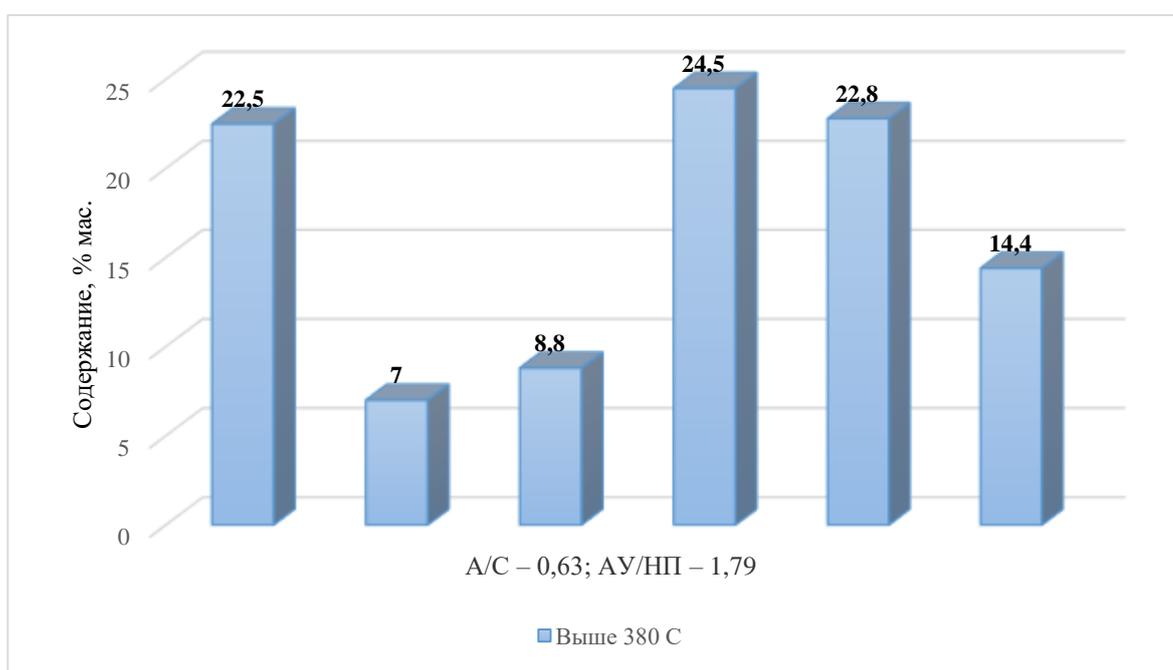
Наименование показателей. Единицы измерения	СТ РК 1373 – 2013		Фактические значения показателей для остатков, выкипающих выше °С:		
	БНД 70/100	БНД 100/130	380	400	420
Глубина проникания иглы, 0,1мм при 25 °С при 0 °С	71-100	101-130	84	75	63
	не ниже 22	не ниже 30	42	33	22
Температура размягчения, °С, не ниже	45	43	50,7	51,4	51,2
Дуктильность, см, при 25°С при 0 °С	не менее 75	не менее 90	более 100	более 100	более 100
	3,8	4,0	4,7	3,8	3,5
Температура хрупкости, °С	не выше - 20	не выше -22	-24,8	-22,3	-18,7
Индекс пенетрации	от - 1,0 до + 1,0		-0,3*	-0,3*	-0,3*
После прогрева при 163°С в течение 5 ч					
Потеря массы. % мас.	не более 0,6	не более 0,8	0,38	0,24	0,09
Изменение температуры размягчения. °С	не более 7	не более 8	4,0	4,1	4,5
Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм % от первоначальной величины	не менее 60	не менее 50	70,0	72,7	74,3
Примечание - * Индекс пенетрации определен по СТ РК 1373 – 2013. п.8.2.2					

Отрицательная величина индекса пенетрации свидетельствует о том, что получаемый битум как коллоидная система имеет структуру «золь»,

представляет собой стабилизированную суспензию асфальтенов в сильно структурированной смолами дисперсионной среде.

В процессе окисления нефтяных остатков одновременно протекает множество последовательно-параллельных реакций: реакции конденсации, в которых происходит увеличение размеров молекул; реакции, в которых размеры молекул изменяются незначительно или не изменяются; реакции деструкции, в которых размеры молекул уменьшаются; концентрация с отгонкой легких нефтяных фракций.

Групповые химические составы дорожных битумов одинаковой степени окисления, полученных окислением остатков Каламкаской нефти, выкипающих выше 380, 400 и 420°C представлены на рисунках 13 а,б,в [149, 26-27 с.]

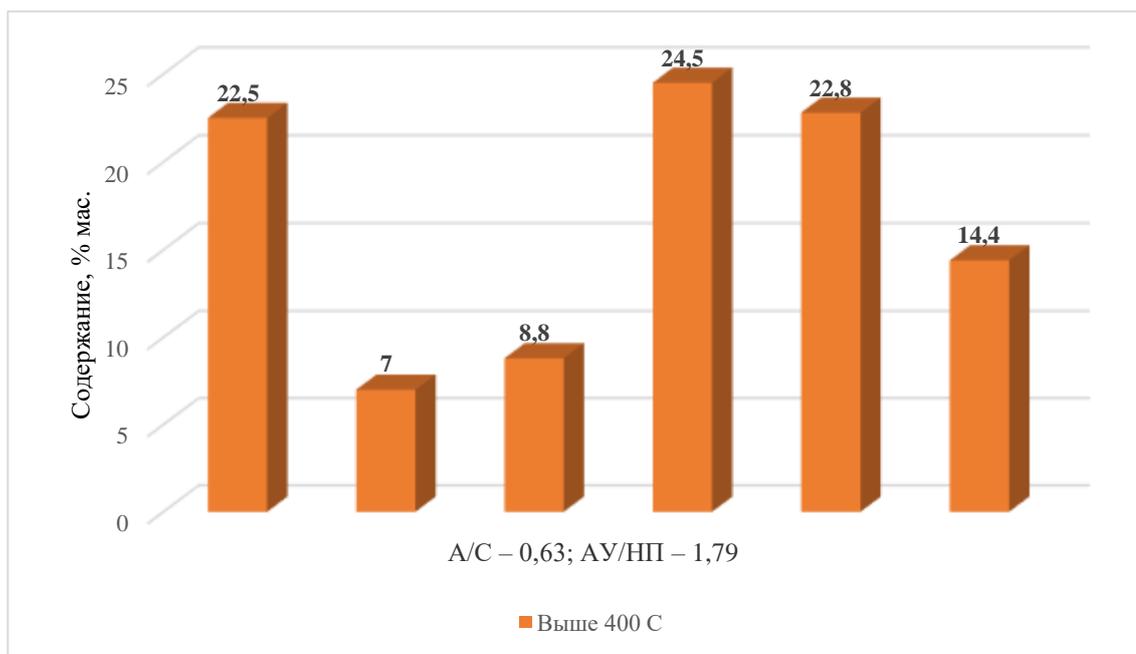


а

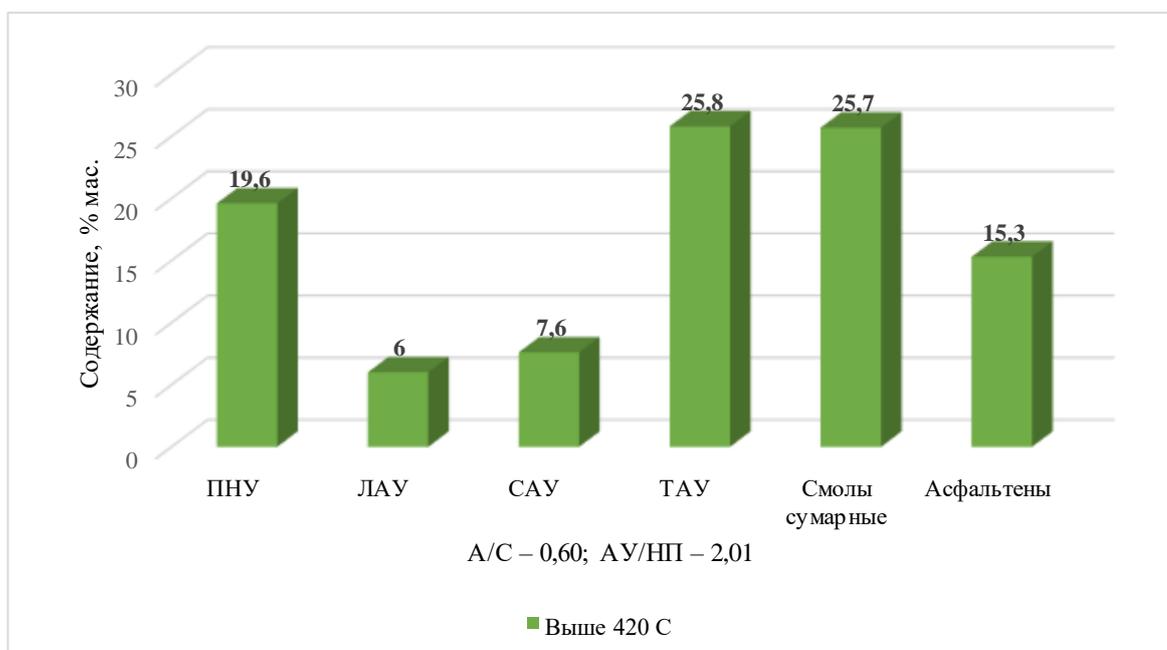
а - групповые химические составы дорожных битумов, полученных прямым окислением остатков каламкаской нефти, выкипающих выше 380°C

ПНУ – парафино-нафтеновые углеводороды; ЛАУ – легкие ароматические углеводороды; САУ – средние ароматические углеводороды; ТАУ – тяжелые ароматические углеводороды; А/С – отношение асфальтены/смолы; АУ/ПН – отношение ароматические углеводороды/парафино-нафтеновые углеводороды. а – 380°C; б - 400°C; в – 420°C.

Рисунок 13 - Групповые химические составы дорожных битумов, полученных прямым окислением остатков каламкаской нефти, лист 1



б



в

б - групповые химические составы дорожных битумов, полученных прямым окислением остатков каламкаской нефти, выкипающих выше 400°C; в - групповые химические составы дорожных битумов, полученных прямым окислением остатков каламкаской нефти, выкипающих выше 420°C

Рисунок 13, лист 2

Из представленного экспериментального материала следует, что в окисленных битумах содержится несколько меньшее в сравнении с исходными остатками количество парафино-нафтеновых углеводородов.

Из-за минимальной степени окисления соединений данного типа при указанных условиях, можно сделать вывод, что их основная часть, будучи высоколетучей, удаляется из реакционной массы в виде паров вместе с газами окисления без значительных деструктивных превращений.

В битуме содержится меньшее количество ароматических соединений по сравнению с исходным остатком.

Это объясняется тем, что часть этих соединений участвует в химических реакциях, образуя более тяжёлые полициклические ароматические соединения, которые имеют большую молекулярную массу, более высокую вязкость и температуру кипения. Такие соединения включают смолы, которые, в свою очередь, в процессе уплотнения превращаются в асфальтены.

Процесс «уплотнения» остатков вызван возрастающей потерей водорода при окислении, что в сочетании с реакциями циклизации приводит к образованию высокомолекулярных продуктов, характеризующихся высокой степенью ароматичности – асфальтенов и смол [149, 28 с.].

В результате сопоставления требований действующих стандартов на дорожные битумы и фактических показателей качества экспериментальных лабораторных образцов битумов, наработанных из остатков разной глубины отбора, полученных при перегонке Каламкаской нефти можно сделать следующие выводы:

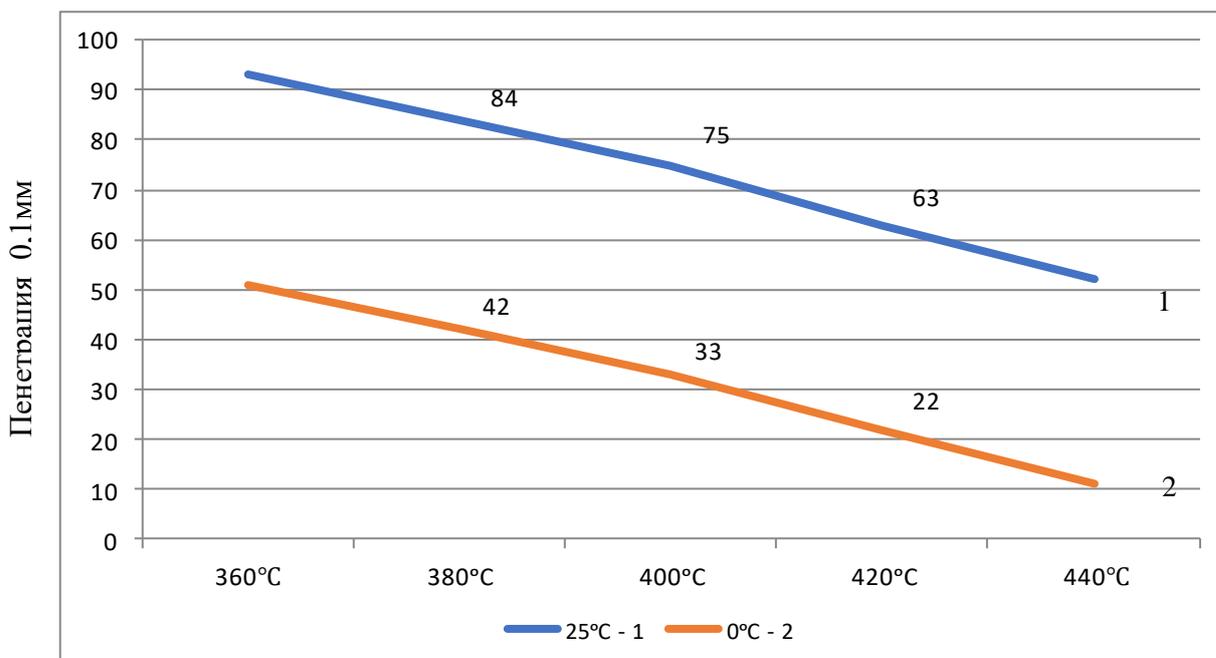
- окисленные битумы, полученные из вакуумных остатков Каламкаской нефти, выкипающих выше 380 и 400°C соответствуют нефтяному дорожному битуму марки БНД 70/100 по СТ РК 1373 – 2013; остаток, выкипающий выше 420°C не соответствуют нефтяному дорожному битуму марки по показателю пенетрации при 25°C.

- с повышением глубины отбора дистиллятных фракций в остатке пластичность битумов, полученных из него, снижается;

- наиболее пластичный битум с наилучшими низкотемпературными характеристиками получается при окислении наиболее легкого остатка, выкипающего выше 380°C.

Найденные закономерности хорошо согласуются с результатами исследований группового химического состава битумов и остатков, из которых они были получены [149, 28 с.].

Понижение пластичности битумов с увеличением глубины отбора газойлевых фракций при перегонке нефти, сопровождаемым ростом температуры кипения остатка, обусловлено снижением концентрации парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов (рис. 14.). Эти соединения, действуя как пластификаторы, способствуют увеличению пластичности битума. Именно по этой причине битум из остатка, выкипающего выше 380°C, является наиболее пластичным.



Фактические значения показателей для остатков, выкипающих выше °С:

Рисунок 14 - Показатели по пенетрации битумов из остатков каламкаской нефти

Хорошие низкотемпературные характеристики битумов, полученных из остатков невысокой глубины отбора, объясняются повышенным содержанием парафино-нафтеновых соединений в составе этих битумов.

Из таблицы 4 следует, что наибольшее содержание парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов приходится именно на долю остатка, выкипающего выше 380°C.

Таким образом, при перегонке каламкаской нефти именно данной глубины отбора образующийся остаток, обладает наиболее сбалансированным содержанием основных групп углеводородов в своем составе [150, 244 с.].

Поэтому битумы, полученные путем прямого окисления данного остатка, отличаются улучшенными показателями качества по сравнению с битумами, произведёнными из более тяжёлых остатков.

Нефть с месторождения Каламкас, характеризующаяся высоким содержанием смол и тяжёлой фракцией, является благоприятным сырьём для производства окисленных и остаточных битумов.

На основании экспериментальных данных можно сделать вывод: битумы дорожных марок, вырабатываемые из остатков вакуумной перегонки мазута каламкаской нефти по технологии прямого окисления сырья, имеют наилучшие эксплуатационные характеристики, если они получены из остатков, выкипающих в диапазоне 380–400°C. Остатки, выкипающие выше 380 и 400°C, могут служить сырьем для получения окисленных дорожных битумов марки БНД 70/100.

Битумы со структурой, близкой к золю, марок БНД имеют весьма высокие показатели деформативности, теплоустойчивости, трещино-стойкости

и устойчивости к старению. Такие битумы целесообразно применять в асфальтобетонах в IV, V дорожно-климатических зонах Казахстана.

Таким образом, экспериментально подтверждено возможность получения высококачественных окисленных дорожных битумов из остатков вакуумной перегонки тяжелой нефти Каламкасского месторождения, поэтому рекомендуем остатки атмосферно-вакуумной перегонки этой нефти в качестве самостоятельного сырья или компонента сырья при производстве дорожных битумов на предприятиях Республики Казахстан.

Применение битумов данного уровня качества дает возможность достижения высоких эксплуатационных характеристик асфальтобетонных и будет способствовать повышению безремонтных сроков эксплуатации дорожных покрытий не только в обычных, но и в режимах интенсивных транспортных нагрузок на дорожное полотно [150, 245-246 с.].

3.2 Битумные модифицированные материалы из нефти казахстанского месторождения

3.2.1 Модификация нефтяных битумов отходами резинотехнических изделий и ЭБГ

Исследована возможность и эффективность модификации нефтяных битумов БНД 90/130, полученных окислением остатка тяжелой каламкасской нефти комплексной добавкой «ЭБГ» (рис. 15), являющей сополимером этилена с бутилакрилатом и глицидилметакрилатом, полученной на кафедре «Технология неорганических и нефтехимических производств». Сополимер «ЭБГ», расширяет диапазон рабочих температур, придает битуму эластичность и повышает адгезию битума [159].

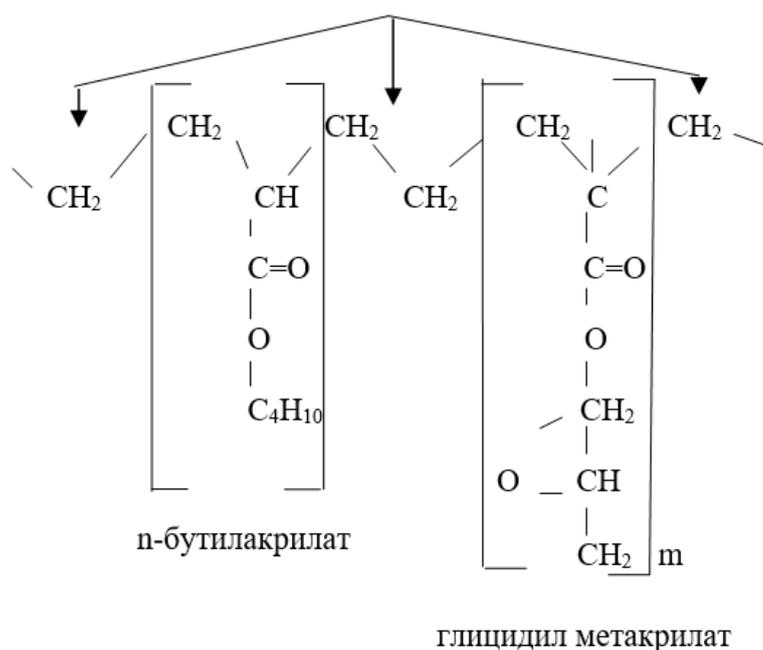
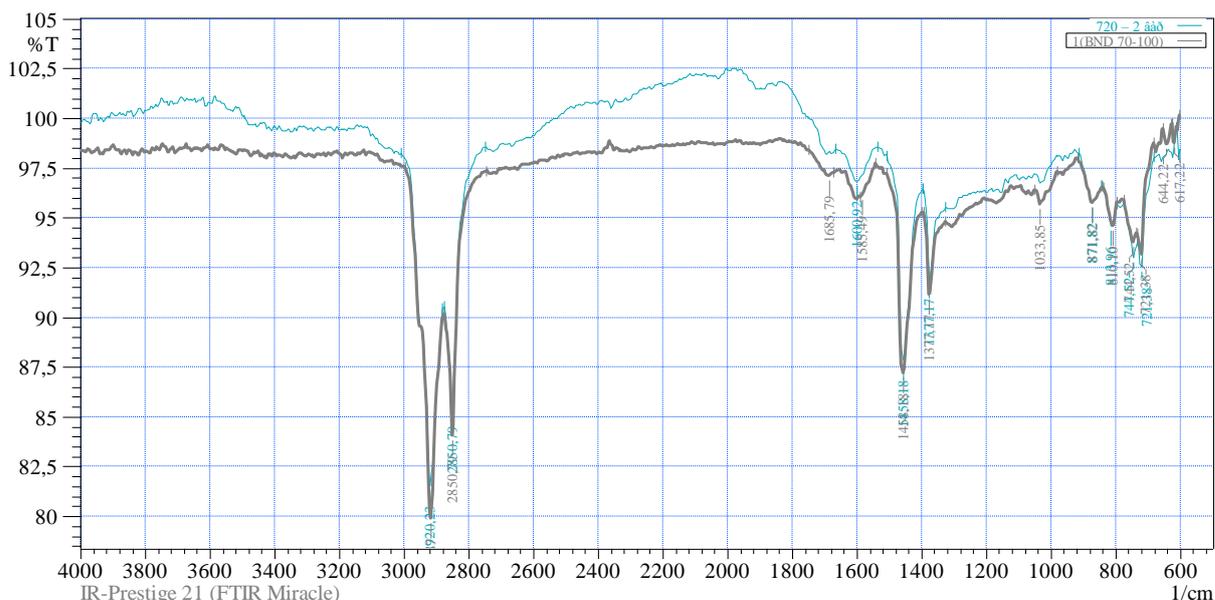


Рисунок 15 – Структурная формула сополимера этилена с бутилакрилатом и глицидил метакрилатом (ЭБГ)

Для сравнительного анализа изменений, происходящих в групповом и химическом составе битума при его модификации с ЭБГ, в настоящей работе использовался метод ИК-спектроскопии.

Результаты ИК-спектроскопии исходного и модифицированного 2%-ом ЭБГ битумов представлены на рис. 16 и табл. 4. При этом в соответствии с методикой проведения сравнительного анализа химического состава соединений с использованием ИК-спектроскопии, полученные спектры накладывались с масштабированием по CH_2 -группам, содержание которых не зависит от условий проведения эксперимента.



1-исходный битум (серая); 2 – модифицированный битум (синяя)

Рисунок 16 - ИК-спектры исходного битума и битума, модифицированного 2%-ом ЭБГ

Таблица 6 - Экспериментальные частоты ν (cm^{-1}) и оптические плотности некоторых полос в ИК спектрах в районе $500\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$

БНД 90/130		
Частоты ν , (cm^{-1})	Оптическая плотность	Отнесение
1688	20	ν (C=O)
1602	57	ν (C-Car)
БНД 90/130 + 2% ЭБГ		
1695	30	ν (C=O)
1602	52	ν (C-Car)

Анализ полученных результатов исследований битумов марки БНД 90/130 показал наличие характерных для битумов интенсивных полос в области

3000-2800 cm^{-1} (валентные колебания $\nu(\text{CH})$ и CH_2 групп), 1460 cm^{-1} (деформационные колебания $\delta(\text{CH}_2)$) и 1377 cm^{-1} (деформационные колебания $\delta(\text{CH}_3)$). Указанные полосы всегда присутствуют в спектрах предельных углеводородов, парафинов, масел [223].

В спектрах компонентов четко видна полоса пропускания при 720 cm^{-1} , которая соответствует деформационным колебаниям $\delta(\text{CH}_2)$ групп в свободных парафиновых цепях. Отчетливо проявляется характеристический триплет 747, 812, и 870 cm^{-1} - признак наличия ароматических структур [159, 4 с.].

Значительно большей интенсивностью характеризуются полосы пропускания в области 1600-1700 cm^{-1} , свидетельствующие о присутствии кислородосодержащих соединений. Полоса около 1602 cm^{-1} характеризует валентные колебания непредельных $\text{C}=\text{C}$ связей, в основном, циклического строения, и прежде всего бензольные кольца. Большая полуширина и сложная структура данной полосы свидетельствуют о широком распределении по составу ароматических соединений - асфальтенов в битумах. В области 1688 cm^{-1} находятся полосы карбонильных и карбоксильных $\text{C}=\text{O}$ групп, возникающие при окислении органических соединений (табл. 6).

Наиболее информативными с точки зрения проведения сравнительного анализа являются:

1) высокочастотный пик 3344 cm^{-1} (в исходном битуме). Частота и малая полуширина этого пика однозначно позволяют отнести его к валентным колебаниям гидроксильных групп OH , не ассоциированных каким-либо типом водородной связи. Модификация битума ЭБГ приводит к изменениям частоты валентных $\nu(\text{OH})$ в высокочастотной части: интенсивность увеличивается, а максимум смещается от 3344 cm^{-1} (спектр битума) к 3440 cm^{-1} (модифицированного битума). Это изменение связано с некоторой перестройкой в структуре водородных связей битума при введении в него ЭБГ.

2) характерная полоса поглощения карбонильной группы, которая в спектре модифицированного битума имеет большую интенсивность, чем в спектре исходного и смещается с 1689 до 1695 cm^{-1} [159, 4 с.]

Анализ приведенных спектров указывает на повышенное содержание в модифицированном битуме высокомолекулярных асфальтенов с некоторым увеличением структурирующих смол, поскольку наблюдается усиление полос поглощения карбонильной группы при 1689 cm^{-1} (смещение в модифицированном битуме до 1695 cm^{-1}) и ароматических колец при 1602 cm^{-1} . Кроме того, при взаимодействии с модификатором в битуме снижается содержание масляной фракции, в частности, парафино-нафтеновых углеводородов, характеризующихся парафиновыми цепями с полосой спектра при 720 cm^{-1}

Снижение концентрации парафино-нафтеновых углеводородов в битуме приводит к повышению лиофильности асфальтенов, которые сольватируются и набухают в ароматических углеводородах и нерастворимы в парафино-нафтеновых.

Такой битум отличается тем, что асфальтены могут взаимодействовать своими полярными (лиофобными) участками поверхности, образуя агрегаты и зародыши коагуляционной структуры, а на лиофильной внешней стороне асфальтенов ориентированно адсорбируются смолы [159, 5 с.].

Изучались изменения физико-механических свойства битума БНД 90/130 в зависимости от концентрации в них модификатора «ЭБГ»: 0,5%; 0,8%; 1% и 1,6%. Перемешивание компонентов проводили в течение двух часов при температуре 175° С, после чего смесь выдерживали при той же температуре ещё в течение четырёх часов для более полного прохождения химического взаимодействия битума с полимером, после чего получалась гомогенная, однородная масса.

На рисунке 17 [159, 7 с.] представлена зависимость температуры размягчения (Tr) дорожного битума (1), от концентрации в нем модификатора ЭБГ, а также дорожного битума от концентрации шинного регенерата (2) и резиновой крошки (РК).

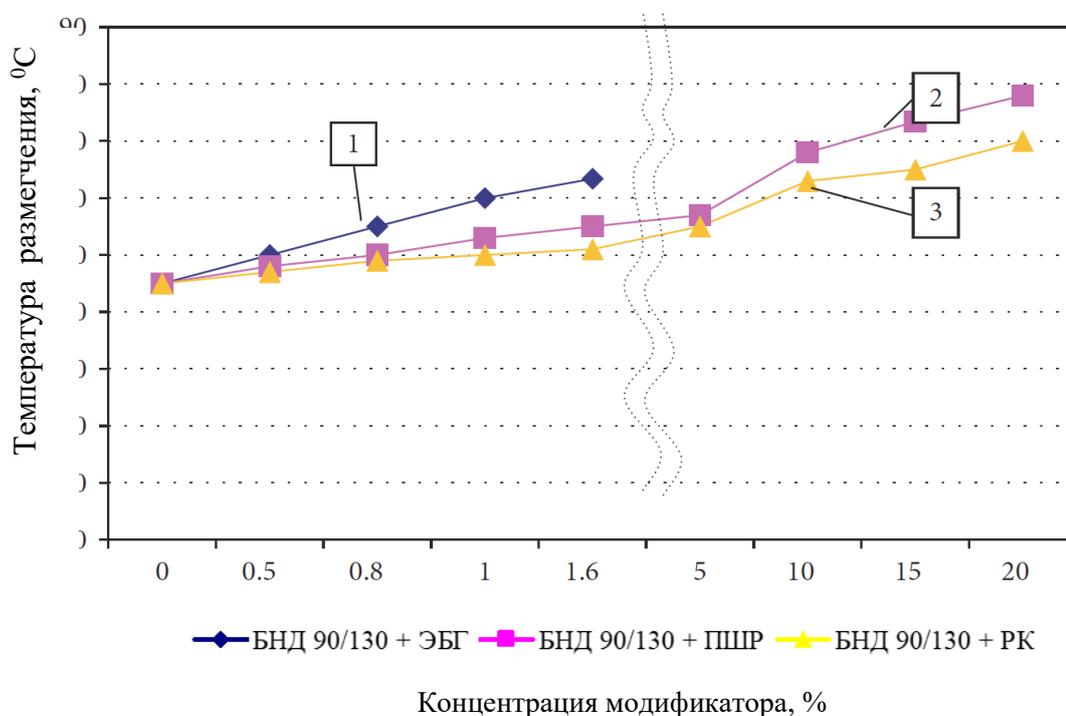


Рисунок 17 - Зависимость температуры размягчения битум-полимерных композиций от концентрации модификаторов

Как видно, кривой 1 возрастают эквидистантно, что говорит о схожести механизма действия добавки ЭБГ в битумах. Температура размягчения дорожного битума возрастает на 20°С. Максимально возможная концентрация ЭБГ регламентируется производителем и составляет 1,6%, что объясняется существенно возрастающей вязкостью композиции и высокой ценой модификатора.

Сравнивая кривые 1,2 и 3, можно сделать вывод, что при одинаковых концентрациях модификатора (1,6%), ЭБГ является более эффективной

добавкой, однако оптимальная композиция с регенератом и резиновой крошкой (20%) имеет температуру размягчения на 12 °С большую и, учитывая низкую стоимость регенерата и резиновой крошки, является экономически более выгодной.

Пенетрация при 25°С (P_{25}) модифицированных битумов (рис. 18) [159, 7с.] снижается во всех случаях, что говорит об увеличении твёрдости композиций с повышением в них содержания добавки. Здесь кривая дорожного битума (1) - от 98 до 59. Модификация битума полученным шинным регенератом и девулканизованной РК также приводит к увеличению твёрдости вяжущего.

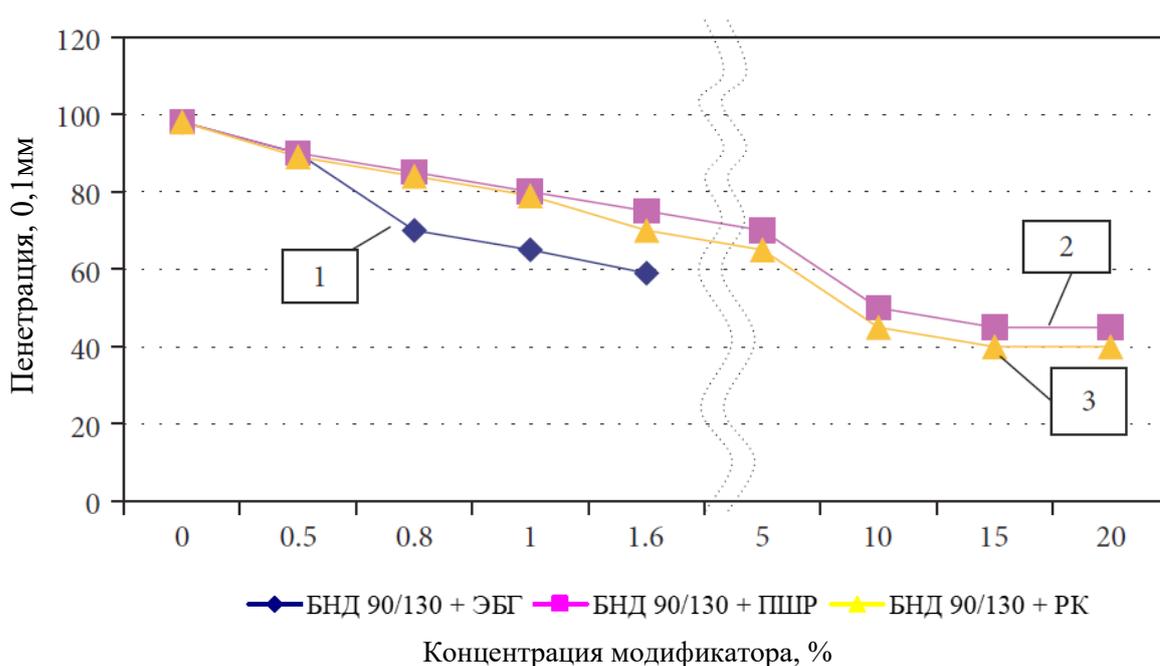


Рисунок 18 - Зависимость пенетрации битум-полимерных композиций при 25°С от концентрации модификаторов

Из представленных данных по T_r и пенетрации чётко прослеживается корреляция между этими показателями свойств получаемых битум-полимерных композиций, т.е. с повышением твёрдости битума повышается его температура размягчения.

Снижение дуктильности (D_{25}) (рис. 19) [159, 7с.] дорожных битумов (1,2,3) при введении в них полимеров - известный закономерный эффект для низковязких битумов.

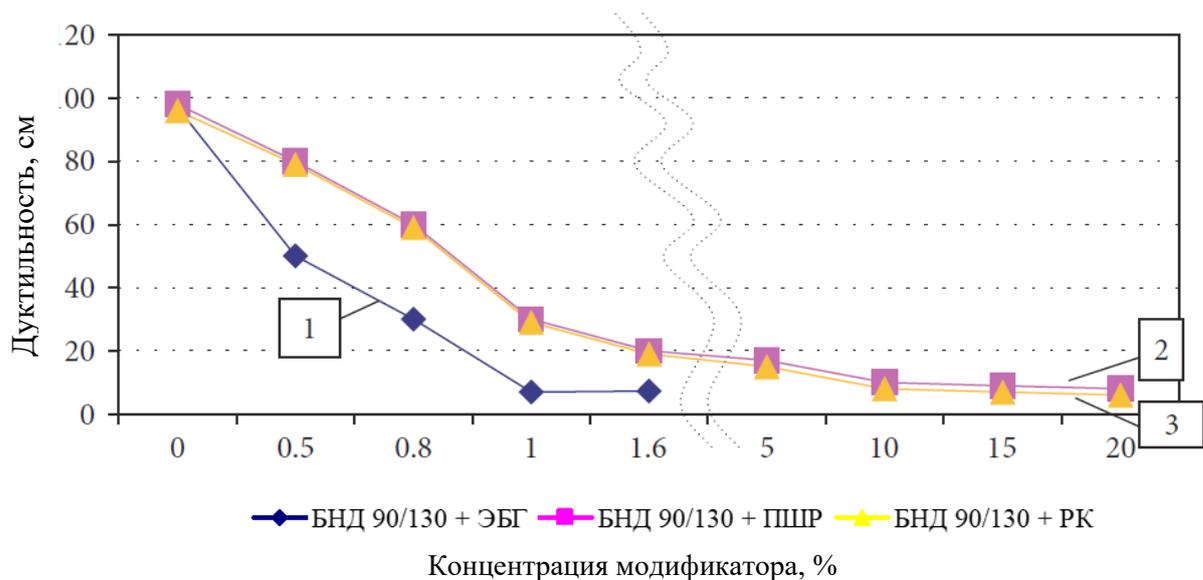


Рисунок 19 – Зависимость дуктильности битум-полимерных композиций при 25°C от концентрации модификаторов

Эластичность битумов при 25°C (рис. 20) [159, 8 с.] с повышением в них концентрации модификаторов во всех случаях увеличивается – до 51% для дорожного (1), при концентрации в них ЭБГ 1,6%. Эластичность оптимальной битумнорегенератной композиции (2) значительно выше и составляет 83% при содержании в ней 20% регенерата, а оптимальной битумнорезиновой композиции (3) составляет 80%.

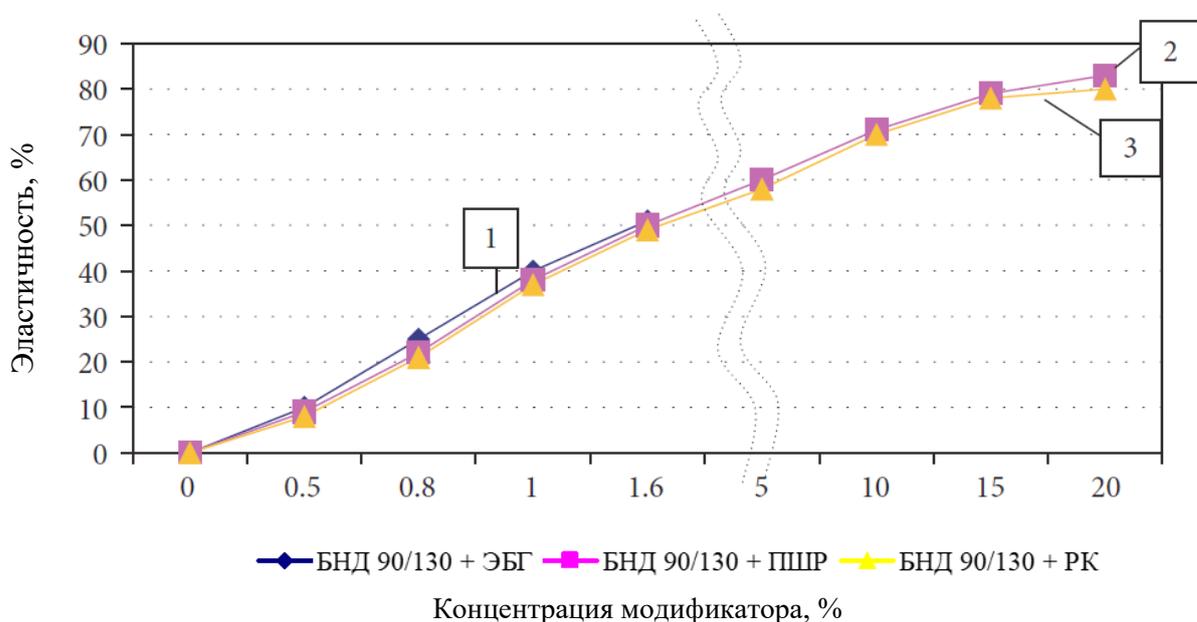


Рисунок 20 – Зависимость эластичности битум-полимерных композиций при 25 °C от концентрации модификаторов

Приведённые данные показывают, что модификация дорожного битума сополимером этилена с бутилакрилатом и глицидилметакрилатом эффективна

при малых его концентрациях, что объясняется химическим взаимодействием его с асфальтенами битума. Однако оптимальные битумно-регенератные композиции по комплексу свойств (температуре размягчения, твёрдости, эластичности) существенно превосходят вяжущие, модифицированные ЭБГ. Кроме того, технология модификации битума полученным шинным регенератом (ПШР) и резиновой крошкой менее длительна, экономически более выгодна и экологически эффективна, поскольку при этом утилизируются многотоннажные отходы изношенных автошин. Результаты проведённых исследований представлены в таблице 7 [159, 8 с.].

Таблица 7 - Свойства модифицированных битумных вяжущих

Состав	Пенетрация при 0°C, 0,1 мм	Дуктильность при 0°C, см	Эластичность при 0°C, %
БНД 90/130	50	0	0
БНД 90/130 + 1,6% ЭБГ	42	5,9	45
БНД 90/130 + 20% ПШР	36	5	75
БНД 90/130 + 20% РК	35	4	74

Тем не менее, возможность химического взаимодействия ЭБГ с асфальтенами битума позволяет эффективно модифицировать этим полимером высоковязкие строительные битумы с высоким содержанием асфальтенов, где эластомеры малоэффективны и практически не используются. Помимо традиционных эффектов модификации битумов ЭБГ: роста температуры размягчения, твёрдости, эластичности битумов, были обнаружены необычные эффекты: увеличение растяжимости при 25°C и пенетрации при 0°C. Пенетрация при пониженной температуре (P_0) (рис. 21) [159, 8с.] снижается (1, 2) для БНД от 43 до 38 и от 50 до 42 соответственно.

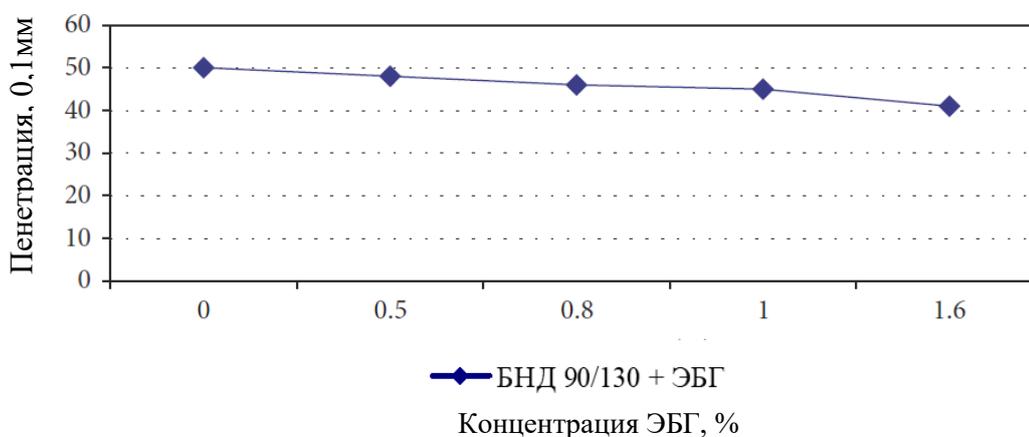


Рисунок 21 – Зависимость пенетрации битум-полимерных композиций при 0°C от концентрации модификатора

Снижение пенетрации, т.е. повышение твёрдости модифицированных битумных композиций, существенное улучшение низкотемпературных и эластических свойств является фактором весьма положительным для низковязких битумов.

Установлено, что высокие технические показатели (Тр, П₀, П₂₅, Д₂₅, Д₀, Э₂₅, Э₀) достигаются при концентрации ЭБГ - 0,8 - 1,6%, т.е. при малой концентрации, что в некоторой степени оправдывает высокую цену ЭБГ.

Таким образом, модификация битумов сополимером этилена с бутилакрилатом и глицидилметакрилатом приводит к улучшению свойств дорожных битумов: повышаются температура размягчения, твёрдость, деформативность при пониженной температуре, эластичность и адгезия к металлу и минеральному заполнителю. Однако оптимальная композиция с регенератом (20%) имеет температуру размягчения на 12°C большую и, учитывая низкую стоимость регенерата, является экономически более выгодной.

Выводы:

1. Показано, что ЭБГ химически взаимодействует с функциональными группами асфальтенов битума через эпоксидную группу глицидилметакрилата.

2. Установлено, что оптимальная битумно-регенератная композиция (с содержанием регенерата 20%) превосходит по комплексу свойств битум, модифицированный оптимальным содержанием ЭБГ (1,6%).

3. Вакуумный остаток, модифицированный резиновой крошкой размером 0,6–1,0 мм, обладает высокой эластичностью.

4. Технология модификации битума регенератом менее длительна, экономически более выгодна и экологически эффективна, поскольку при этом утилизируются многотоннажные отходы изношенных автошин.

5. Полученные битум-полимерные композиции обладают высоким положительным комплексом свойств: температурой размягчения, твёрдостью, эластичностью; морозостойкостью; низкотемпературными характеристиками.

3.2.2 Использование технического углерода в качестве модификатора нефтяного битума

Актуальной проблемой в развитых государствах мира можно считать повторное вовлечение в промышленное производство отходов резинотехнических изделий. Выброшенные на свалки, либо закопанные шины разлагаются в естественных условиях не менее 100 лет. Контакт шин с дождевыми осадками и с грунтовыми водами сопровождается вымыванием ряда токсичных органических соединений: дифениламина, дибутилфталата, фенантрена и др., которые попадают в почву. Кроме того, даже если резина не эксплуатируется, она выделяет некоторое количество химических веществ (до 100).

Вместе с тем, изношенные автомобильные шины являются ценным источником вторичного сырья: резины, технического углерода и т.д. Изношенные шины представляет собой ценное вторичное сырьё, содержащее

65-70% резины (каучук), 15-25% технического углерода и т.д. Экономическое значение использования отработанных шин определяется тем, что добыча природных ресурсов становится все более дорогостоящей, а в ряде случаев – ограниченной. Утилизация изношенных автошин позволит существенно снизить потребление некоторых дефицитных природных ресурсов. Поэтому использование отработанных шин приобретает все большую значимость. Методом утилизации шин посвящены работы ряда авторов [154, 174 с.].

Наиболее экологичным способом утилизации является пиролиз изношенных шин. Пиролиз перспективен в силу возможности переработки целых шин. В реакторе сырье подвергается разложению при температуре примерно 450⁰С, в процессе которого получают продукт технического углерода.

Вопросам пиролиза автошин и исследованию продуктов пиролиза в последнее время посвящено много работ.

Наибольший интерес из продуктов пиролиза, пригодных к дальнейшему использованию, вызывает именно технический углерод. Использование технического углерода перспективно в разных отраслях промышленности.

В наших исследованиях были выявлены возможности переработки технического углерода – порошкообразного остатка пиролиза автошин в качестве модифицирующих добавок для нефтяного битума.

Целью данной работы явилось установить природу взаимодействий, происходящих между компонентами технического углерода из изношенных автошин и битумов нефтяных дорожных (БНД) [154, 174 с.].

Введение технического углерода (ТУИА) в качестве модифицирующих добавок приводит к значительному изменению физико-механических свойств битумных вяжущих (БВ). Для дальнейшего изучения эффекта модификации, нами получены - модифицированный битум. Во время исследований мы модифицировали битум разных марок (БНД 70/100 и БНД 50/70) техническим углеродом в соотношениях (таблица 8) [154, 176с; 160]:

- 99%(БНД70/100)+1%ТУИА;
- 98%(БНД70/100)+2%ТУИА;
- 97%(БНД70/100)+3%ТУИА;
- 96%(БНД70/100)+4%ТУИА;
- 95%(БНД70/100)+5%ТУИА;
- 99%(БНД50/70)+1%ТУИА;
- 98%(БНД50/70)+2%ТУИА;
- 97%(БНД50/70)+3%ТУИА;
- 96%(БНД50/70)+2%ТУИА;
- 95%(БНД50/70)+1%ТУИА.

Таблица 8 - Состав модифицированного битума (БНД 70/100, БНД 50/70) с техническим углеродом из изношенных автошин

№	Состав битума, масс %		Состав технического углерода из изношенных автошин, масс %
	БНД 70/100	БНД 50/70	
1	100	100	-
2	99	99	1
3	98	98	2
4	97	97	3
5	96	96	4
6	95	95	5

Для сравнительного анализа изменений, происходящих в групповом и химическом составе битума при его модификации с ТУИА, в настоящей работе использовался метод ИК-спектроскопии.

Результаты ИК-спектроскопии исходного (БНД 70/100; БНД 50/70) и модифицированного 1-5%-ом ТУИА битумов представлены на рисунках 22-25 [154, 177-178 с]. При этом в соответствии с методикой проведения сравнительного анализа химического состава соединений с использованием ИК-спектроскопии, полученные спектры накладывались с масштабированием по CH_2 -группам, содержание которых не зависит от условий проведения эксперимента. Известно, что битум является сложной органо-минеральной системой, состоящей из большого числа предельных алифатических и ароматических углеводородов. На рисунке 22 приведен ИК-спектр исходного битума БНД 70/100 без модифицирующих добавок. Спектр характеризуется наличием полос, отвечающих валентным ($2916, 2850 \text{ см}^{-1}$) и деформационным ($1454, 1377$ и 721 см^{-1}) колебаниям CH_2 и CH_3 групп.

Ароматическим структурам соответствует полоса 1454 см^{-1} и пики в низкочастотной области $867, 810$ и 721 см^{-1}

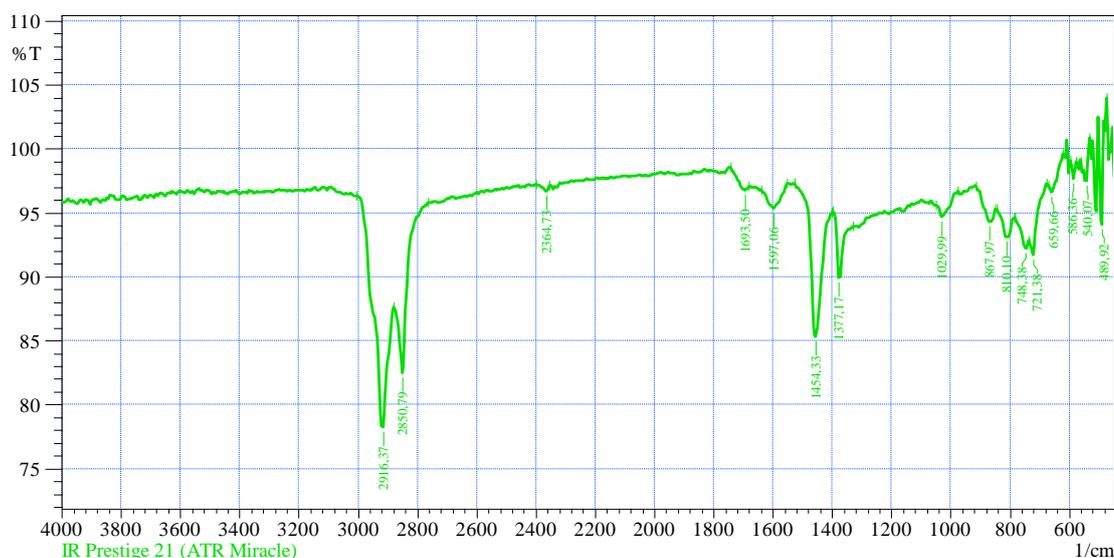


Рисунок 22 – ИК-спектры исходного битума БНД 70/100

На рисунке 23 приведен ИК-спектр исходного битума БНД 50/70 без модифицирующих добавок. Спектр характеризуется наличием полос, отвечающих валентным ($2920, 2850 \text{ см}^{-1}$) и деформационным ($1458, 1377$ и 721 см^{-1}) колебаниям CH_2 и CH_3 групп.

Ароматическим структурам соответствует полоса $1600, 1458 \text{ см}^{-1}$ и пики в низкочастотной области $871, 813$ и 721 см^{-1}

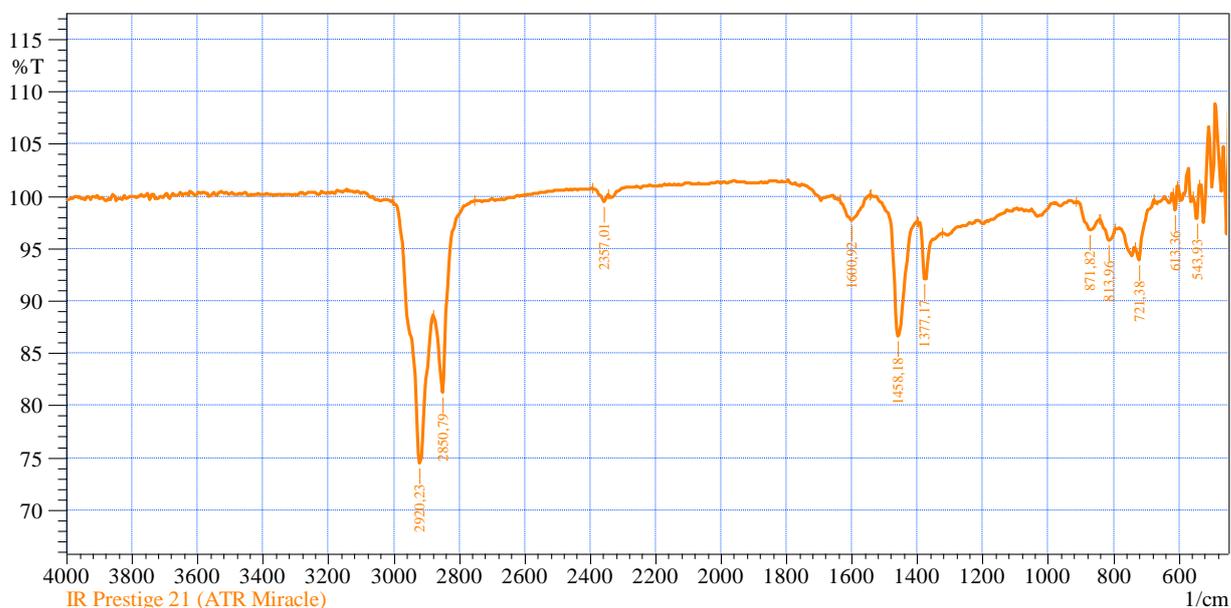


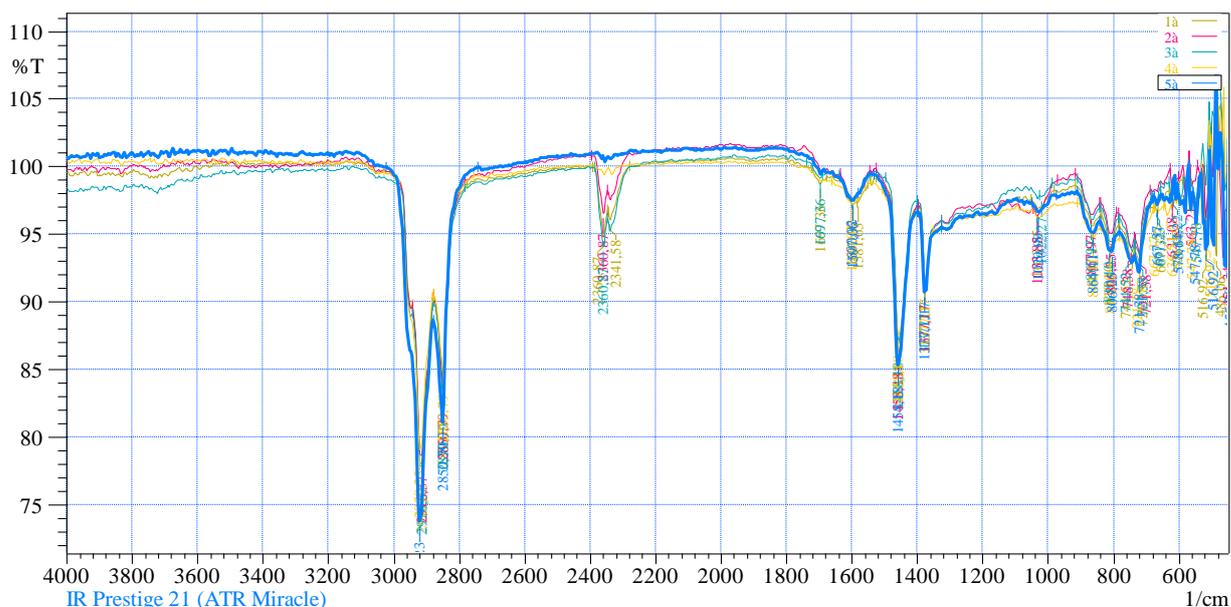
Рисунок 23 – ИК-спектры исходного битума БНД 50/70

На рисунке 24 приведены ИК-спектры исходного и модифицированного ТУИА битумов: Исходной битум БНД 70/100 (кривая 1) и 99%(БНД70/100)+1%ТУИА (кривая 2); 98%(БНД70/100)+2%ТУИА (кривая 3); 97%(БНД70/100)+3%ТУИА (кривая 4); 96%(БНД70/100)+4%ТУИА (кривая 5) 95%(БНД70/100)+5%ТУИА.

В битумной составляющей модифицированных вяжущих, как в случае БНД 70/100-ТУИА, так и БНД 50/70+ТУИА разных содержаниях выделяется поолоса 1029 см^{-1} , которая соответствует соединениям, содержащим группу S=O (соединения типа R-SO_3^-).

$2850, 2920 \text{ см}^{-1}$ – область валентных колебаний группы CH . Самая высокая частота валентных колебаний $\nu\text{C-H}$ 3300 см^{-1} принадлежит $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$. Алифатические углеводороды поглощаются в интервале $2800-3000 \text{ см}^{-1}$, ароматические и ненасыщенные – около 3100 см^{-1} . $1458, 1597 \text{ см}^{-1}$ – область колебаний двойных связей.

Самые распространенные и характеристичные – колебания карбонильной группы. Ниже 900 см^{-1} – область особенно полезна для идентификации ароматических соединений, она содержит полосы деформационных колебаний C-H в алкенах и производных бензола, а также валентные колебания C-Cl .



кривая 1 - исходной битум БНД 70/100; кривая 2 - 99%(БНД70/100)+1%ТУИА; кривая 3 - 98%(БНД70/100)+2%ТУИА; кривая 4 - 97%(БНД70/100)+3%ТУИА; кривая 5 - 96%(БНД70/100) + 4% ТУИА; кривая 6 - 95% (БНД70/100) + 5% ТУИА

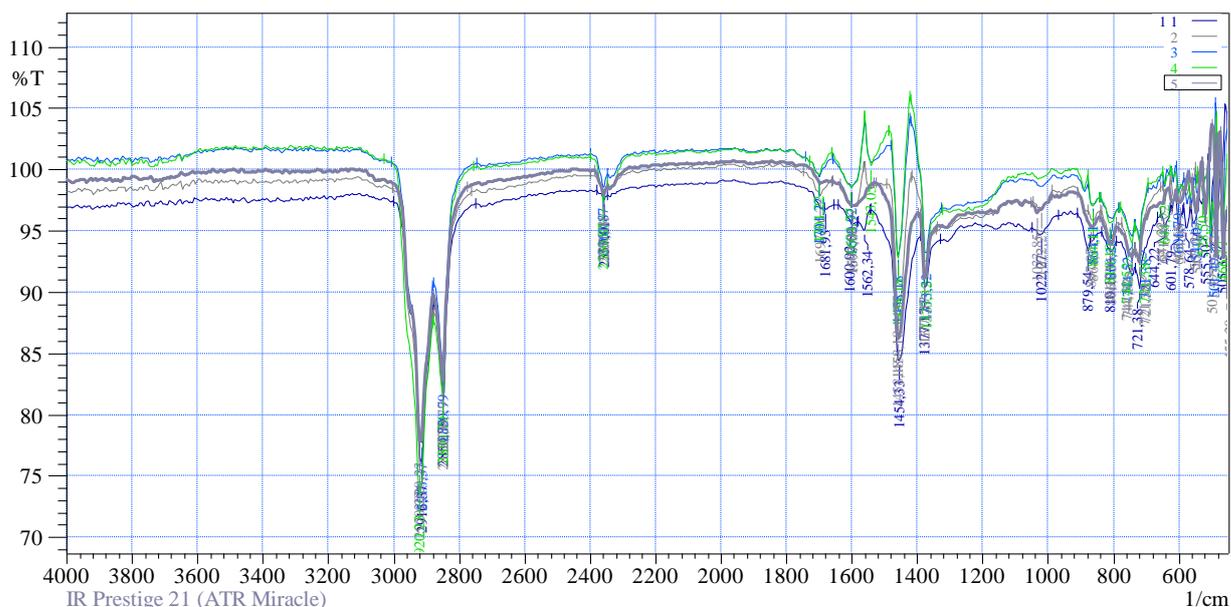
Рисунок 24 – ИК-спектры исходного и модифицированного ТУИА битумов

Качественный анализ спектров, приведенных на рисунках 24 и 25 демонстрирует, что структура битумной составляющей в процессе формирования вяжущих меняется. Можно отметить существенное изменение группового состава ароматических соединений в битуме. После модификации битума марки БНД 70/100 с ТУИШ (рис. 24) появляется пики в низкочастотной области, соответствующих ароматическим соединением (864, 806, 721, 667).

На спектре битумной составляющей, полученной вычитанием из спектра РВВ спектра ТУИА, не наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к парафино-нафтенной фракции (например, при интенсивности 1029 см⁻¹) [154, 178 с].

На рисунке 25 приведены ИК–спектры исходного и модифицированного ТУИА битумов: Исходной битум БНД 50/70 (кривая 1) и 99%(БНД50/70)+1%ТУИА (кривая 2); 98%(БНД50/70)+2%ТУИА (кривая 3); 97%(БНД50/70)+3%ТУИА (кривая 4); 96%(БНД50/70)+4%ТУИА (кривая 5) 95%(БНД50/70)+5%ТУИА(кривая 6).

Характер изменений в структуре битума марки БНД 50/70 с ТУИА (рис. 25) схож с изменениями, вызванными введением ТУИА. Групповой состав парафино-нафтенных углеводородов меняется в области 1030 см⁻¹, когда на спектре битумной составляющей после модификации вырождается данная полоса поглощения, присутствующая на спектре исходного битума.



кривая 1 - исходного битума БНД 50/70; кривая 2 - 99% (БНД50/70)+1% ТУИА; кривая 3 - 98% (БНД50/70)+2% ТУИА; кривая 4 - 97% (БНД50/70)+3% ТУИА; кривая 5 - 96% (БНД50/70)+4% ТУИА; кривая 6 - 95% (БНД50/70)+5% ТУИА

Рисунок 25 – ИК-спектры исходного и модифицированного ТУИА битумов

При использовании ТУИА наблюдаются изменения в области 900–600 см^{-1} , относящейся к ароматическим соединениям. Происходит вырождение полос индивидуальных ароматических соединений ($721, 744, 810 \text{ см}^{-1}$), а также полос при интенсивности 1604 и 1701 см^{-1} , характеризующих пяти-, шестичленные циклы ароматических соединений. Модификация с ТУИА приводит к появлению полосы поглощения в области 1373 см^{-1} (ацетаты, фенолы).

Исследования физико-механических свойств исходного битума и полученного модифицированного ТУИА битумов проводились в лаборатории кафедры «Технология неорганических и нефтехимических производств» ЮКУ имени М. Ауэзова, а также в лабораториях Санкт-Петербургского государственного морского технического университета, г.Санкт-Петербург, РФ.

Основные свойства образцов нефтяного битума модифицированного техническим углеродом из изношенных автошин приведены в таблицах 9 и 10.

Здесь представлены образцы, модифицировавшие нефтяной битум БНД 70/100 техническим углеродом изношенных автошины (рисунок 26-27) [154, 179 с]: 1-1%ТУИА; 2-2%ТУИА; 3-3%ТУИА; 4-4%ТУИА; 5%ТУИА, а также образец нефтяного битума БНД 50/70, модифицированного техническим углеродом изношенных автошин: 1/-1%ТУИА; 2/-2%ТУИА; 3/-3%ТУИА; 4/-4%ТУИА; 5%ТУИА

Исследование пенетрации проводили при 25 и 0°C.



Рисунок 26 – Пиролизный технический углерод из изношенных автошин



Рисунок 27 – Модифицированный битум с техническим углеродом из изношенных автошин

В соответствии с данными, приведенными в таблице 9 и 10 [154, 180 с.] у всех образцов битумных композиций, температура размягчения по КиШ выше, чем у исходных битумов. Только образцов №1',2' в количестве добавок 1% и 2 % ТУИА снижается температура размягчения по КиШ. Один из важнейших показателей низкотемпературных свойств битума – температура хрупкости. У всех образцов №1-№5 не выше -20°C , образцов №1'-№5' не выше -18°C . Наблюдается повышение температуры хрупкости по сравнению с исходным битумом. Другой важный показатель качества битумов – уровень пенетрации. Показатель пенетрации при 25°C и 0°C образцов №1-№5 снижается, а образцов №1'-№5' повышается. Подобная динамика наблюдается и в отношении показателя дуктильности. У всех образцов битумного вяжущего наблюдается снижение показателя

эластичности при 25°C и 0°C по сравнению с исходным битумом, а образец №1 с модифицирующей добавкой ТУИА 1% по сравнению с исходным битумом остается стабильным.

Таблица 9 – Основные свойства образцов битумного вяжущего, полученного на основе битума БНД 70/100 с добавкой технического углерода из изношенного автошин

№	Свойство	БНД 70/100	№ образца				
			1	2	3	4	5
1	Температура размягчения по КиШ, °С	не ниже 48	49	50	51	50	59
2	Температура хрупкости, °С	не выше -20	-21,3	-22	-23,1	-23,2	-24,1
3	Пенетрация при 25 °С	70/100	65	63	59	55	53
4	Пенетрация при 0 °С	не ниже 22	21	20	20,1	20,2	20,3
5	Дуктильность при 25 °С, см	не менее 75	68	67	65	58	53
6	Дуктильность при 0 °С, см	не менее 3,8	3,8	3,6	3,5	3,5	3,4
7	Температура вспышки, °С,	не ниже 240	250	240	250	255	256

Таблица 10 – Основные свойства образцов битумного вяжущего, полученного на основе битума БНД 50/70 с добавкой технического углерода из изношенных автошин

№	Свойство	БНД 50/70	№ образца				
			1'	2'	3'	4'	5'
1	Температура размягчения по КиШ, °С	не ниже 50	48	49	50	51	50
2	Температура хрупкости, °С	не выше -18	-19,3	-20,7	-21,1	-21,6	-22,4
3	Пенетрация при 25 °С	51-70	66	67	65,8	65,9	66
4	Пенетрация при 0 °С	не ниже 18	21	21	22	22,1	21,3
5	Дуктильность при 25 °С, см	не менее 65	46	47	47	38	26
6	Дуктильность при 0 °С, см	не менее 3,5	3,4	3,2	3,0	2,9	2,1
7	Температура вспышки, °С,	не ниже 230	243	244	240	241	243

Таким образом, согласно анализу данных таблиц 9 и 10 при введении в состав битумов технического углерода из изношенных автошин снижение показателя пенетрации наблюдается в большей степени для битума (БНД 70/100). Температура размягчения повышается для битумов (БНД 70/100) и для битумов (БНД 50/70) образцов №3'-5'.

Исследование битумов показали, что битумы имеющие высокие значения дуктильности, могут не сохранить ее в процессе эксплуатации. И наоборот, битумы имевшие значение дуктильности ниже требуемого ГОСТом, сохраняли его в течение срока службы асфальтобетонного покрытия, также объясняется то, что максимально возможное введение технического углерода из изношенных автошин в битум БНД 50/70 меньше (4% масс.), тогда как в марку БНД 70/100 имеется возможность вводить технический углерод из изношенных шин до 5% масс.

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы: применение метода вычитания спектров позволило оценить структурные изменения, происходящие в битуме и его модификаторах в процессе изготовления модифицированных битумных вяжущих. Установлено, что при такой модификации происходит диффузия ароматических углеводородов из битумной составляющей в частицы модификаторов. В процессе модификации в битумной части формируются шестичленные циклические ароматические соединения, изменяется состав парафино-нафтеновых углеводородов, образуются соединения серы, которая «переходит» из частиц модификаторов в битум. Таким образом, в данном исследовании с помощью ИК-спектроскопии было подтверждено явление взаимодиффузии между битумом и модификатором ТУИА.

Использование технического углерода из изношенных шин как модификатора нефтяного битума снижает температуру размягчения, улучшает эластичность битумного вяжущего, понижает пенетрацию на основе битума БНД 70/100, а повышает на основе битума БНД 50/70, что приводит к изменению марки исходного битума, а также улучшает важный показатель низкотемпературных свойств – температуру хрупкости.

Введение технического углерода из изношенного автошин оказывает различное влияние на разные битумы.

Рациональным количеством добавки следует полагать 4% технического углерода из изношенных автошин для БНД 50/70, для БНД 70/100 до 5% ТУИА.

Таким образом можно констатировать возможность применения технического углерода из изношенных автошин в качестве модификатора нефтяного битума и может быть весьма эффективным для получения асфальтобетона для дорожных покрытий с наилучшими эксплуатационно-техническими характеристиками [154, 181 с.].

3.2.3 Использование вторичных полимерных добавок для модифицирования нефтяных дорожных битумов

Задача получения качественных дорожных битумов была поставлена главой нашего государства К.К. Токаевым с в Послании народу Казахстана «Справедливое государство. Единая нация. Благополучное общество». Особое внимание было уделено качеству автомобильных дорог. Поставлена задача к 2025 году довести долю местных дорог высокого качества до 95%. Однако эта задача, как было отмечено, не может быть успешно решена из-за перебоев с обеспечением отрасли высококачественным битумом. Президент отметил, что это не нонсенс для страны, которая ежегодно добывает около 90 млн. тонн нефти [1]. На сегодня на заводе Caspi Vitum (г. Актау), а также на Павлодарском нефтехимическом заводе выпускается битум высокого качества.

Существует в нашей стране еще ряд минизаводов по производству различных битумов, в т.ч. нефтяных дорожных. Однако по ряду причин качество выпускаемой продукции на этих установках не соответствует предъявляемым требованиям по основным показателям. Главным из которых

является низкое качество получаемых нефтяных остатков-гудронов из-за несоответствия содержания в них асфальтенов, смол и масел. Особенно менее подходящим сырьем для производства окисленных битумов являются остатки вакуумной перегонки (гудроны) парафинистых нефтей. Эти нефти отличаются высоким содержанием парафинистых соединений, низким содержанием серы асфальтенов и смол.

Исходя из сказанного, для получения окисленных битумов, гудроны парафинистых нефтей, необходимо модифицировать различными поверхностно-активными добавками, например, полимеризации.

В связи с ежегодным увеличением количества автотранспорта, объемов перевозок пассажиров и грузов нагрузка на покрытие из асфальтобетона постоянно возрастает. Это приводит к более быстрому разрушению дороги [161]. Так как в настоящее время темпы строительства автомобильных дорог сдерживаются высокой стоимостью или отсутствием необходимых дорожно-строительных материалов, то непереносимым условием повышения эффективности дорожного строительства является повышение качества дорожно-строительных материалов [148, 1 с.].

Одним из перспективных направлений улучшения качества дорожных покрытий является использование различных добавок при изготовлении асфальтобетонных покрытий, к числу которых относятся отходы полимеров. Практика эксплуатации автомобильных дорог РК показывает, что долговечность асфальтобетонных покрытий на них значительно ниже нормативных сроков.

Поэтому поддержание автомобильных дорог в состоянии, соответствующем требованиям транспортных потоков невозможно без применения новых, прогрессивных материалов и технологий. Основным фактором, влияющим на резкое снижение сроков службы дорожных покрытий, является применение в асфальтобетонных смесях в качестве вяжущего, битума низкого качества, так как микротрещины развиваются преимущественно в его пленке.

Несмотря на растущие объемы перерабатываемой нефти и получения тяжелых нефтяных остатков спрос на битумы полностью не удовлетворяется, т.к. качество многих битумных материалов не полностью соответствует современным требованиям дорожно-строительной отрасли. Эксплуатационные свойства битума под влиянием агрессивной окружающей среды ухудшаются и не всегда отвечают желаемым качественным требованиям. Улучшения свойств битума можно достичь введением в их состав наполнителей, поверхностно-активных веществ и различных модификаторов, в частности полимерных отходов [152, 6 с.].

Пластмассовые (пластиковые) материалы имеют особо важную роль в повышении уровня жизни человека в течение последних 50 лет. Пластмасса является основой инноваций многих продуктов в различных секторах, таких как строительство, здравоохранение, электроника, автомобилестроение, упаковка и др.

В настоящее время человечество производит более 350 миллионов тонн пластиковых отходов в год. Без изменений в текущей политике, согласно прогнозам, к 2060 году мировое производство пластиковых отходов утроится и достигнет ошеломляющего уровня в один миллиард метрических тонн.

В настоящее время менее 10 процентов пластиковых отходов перерабатывается в год. Подавляющее большинство образующихся пластиковых отходов либо выбрасывается на свалку, либо сжигается, выделяя вредные загрязняющие вещества.

По статистике в Европе около 38 % пластиковых отходов поступают на полигоны, из них 26 % восстанавливаются, а 36 % перерабатываются для получения альтернативных источников энергии. Это показывает, что наибольшее количество пластмассовых отходов все еще отправляется на полигоны, что является следствием нехватки свободного пространства для их хранения [162].

По последним данным государственной статистики, в 2021 году на переработку в Казахстане направили менее 132000 тонн пластиковых отходов, что составляет не более 21,9% от всего объема ежегодно производимых в стране отходов пластика. Получается, ежегодно страной производится 602 740 тонн пластиковых отходов.

К примеру, ежедневно только из Алматы вывозится более 1000 - 1200 тонн твердо-бытовых отходов. В среднем морфологический состав ТБО в городе составляют: пищевые отходы – 34%; бумага и картон – 23%; полимеры (пластик, пластмасса) – 26%; стекло – 8%; металлолом – 3%; текстиль – 3%; опасные отходы – 1%; прочие остатки отходов – 2%. Получается горожане в день производят 260 тонн пластиковых отходов [163] причем этот объем, с каждым годом, растет в геометрической прогрессии.

Биодеградация или естественное разложение пластмассы может занять около миллиардов лет. Непрерывное накопление пластмассовых изделий на свалках может привести к серьезным экологическим проблемам. Неправильная утилизация пластиковых отходов оказывает негативное влияние на экологию и здоровье человека из-за многих причин: полимеры имеют повышенные свойства пожароопасности, иными словами при сгорании они плохо поддаются тушению и выделяют токсичные вещества; токсичные вещества из сжигаемых полимерных материалов могут мигрировать в атмосферу, литосферу и гидросферу. В этой связи, многие страны ввели запрет на выбрасывание использованных полимеров, и начали их вторичную переработку. Поэтому, именно вторичная в перспективе будет целесообразным для утилизации этих отходов. Задача разработки новых и эффективных технологий утилизации отходов пластмасс, которые будут решать вопросы, касающиеся охраны окружающей среды и производства дополнительных видов изделий является актуальным.

Разработка технологии модификация нефтяных дорожных битумов полимерными материалами, отходов полиэтилентерефталата и вяжущих веществ на основе растительных жирных кислот гудронов дистилляции будут

использованы для получения модифицированных битумов с заданными свойствами в зависимости от области применения.

В дорожной промышленности наиболее подходящими классами полимеров для модификации битумов являются термоэластопласты и термопласты. Термопластичные пластмассы составляют около 80 % от всех произведенных пластмасс. Поэтому основную часть отходов составляют пластиковые отходы на основе полиэтилентерефталата (ПЭТ) и они находят применение в качестве добавок при дорожном производстве, т.к. состоят в основном из сложного полиэфира.

Исследований, посвященных использованию ПЭТ в дорожной отрасли не так много, в частности, в работах [156, 2-5 с.] показано, как их использование непосредственно в асфальтобетонной смеси улучшает устойчивость смеси к колееобразованию.

Авторами работ [156, 2 с.], показаны исследования добавления ПЭТ в составе битумного вяжущего. Установлено, что добавление ПЭТ в диапазоне 2-10% эффективно воздействовало на деформативные характеристики битума. Данное исследование рекомендовано как новый способ вторичного использования ПЭТ-отходов для их применения в составе битумного вяжущего.

Последнее годы условия работы дорожных битумов в покрытии позволили сформулировать некоторые требования к используемым полимерам, которые наиболее пригодны для получения полимерно-битумных вяжущих с заданными свойствами. Т.е. молекулы полимера должны обладать склонностью к ассоциации и должны хорошо и быстро распределяться в дисперсионной среде битума без деструкции.

Полимеры должны образовывать в битуме структурную сетку, сохраняющую эластичность при температуре до минус 60°C и прочность при температурах не ниже 60°C.

Предварительно авторами было изучено влияние полимерных отходов на основе ПЭТФ на физико-механические характеристики модифицированных битумов.

Для приготовления полимербитумных вяжущих была собрана установка, схема которой показана в главе 2.

Одним из основных свойств, которым должно обладать полимербитумное вяжущее – однородность распределения качественных характеристик во всем объеме вяжущего. В ходе транспортировки на длительные расстояния, при производстве асфальтобетонной смеси полимербитумное вяжущее ненадлежащего качества может расслаиваться, образуя не однородную коллоидную систему, а распределение полимерных конгломератов или вовсе отслоение полимера от битума.

В этом случае асфальтобетон, изготовленный на таком вяжущем не будет обладать прогнозируемой надежностью в местах разрыва полимера и битума, и укладывая участок дороги, подрядчик изначально не сможет гарантировать расчетную прочность асфальтобетона, а при эксплуатации дороги неизбежно

будут возникать локальные «слабые» зоны, которые приведут к преждевременному разрушению дорожного покрытия.

Из рисунка 28, с увеличением количества добавляемых полимерных отходов наблюдается повышение температуры размягчения, которая характеризует твердость материала. Без добавления ЭБГ полимера и в присутствии только полимерного отхода в модификации битумов происходит небольшое смягчение битума, но затем при добавлении ЭБГ полученный продукт отвердевает.

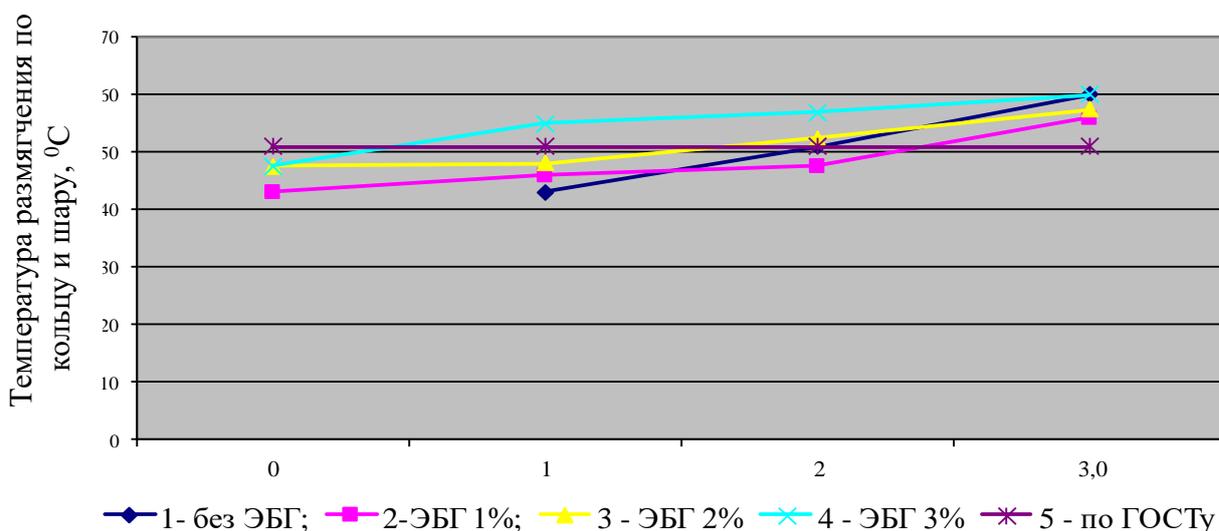


Рисунок 28 – И Массовая доля пластиковых отходов, % цированного битума от концентраций сополимера ЭБГ

Эти данные подтверждают гипотезу о постепенном уплотнении дорожного битума в присутствии ЭБГ и полимерных отходов. Среди приготовленных образцов, вяжущее с содержанием 2 и 3 мас. % полимерного отхода по показателям удовлетворяет требованиям технических условий на ПБВ 90.

На рисунке 29 представлена зависимость изменения пенетрации модифицированного битума от количества вводимых полимерных отходов при различных соотношениях [156, 4-5 с.].

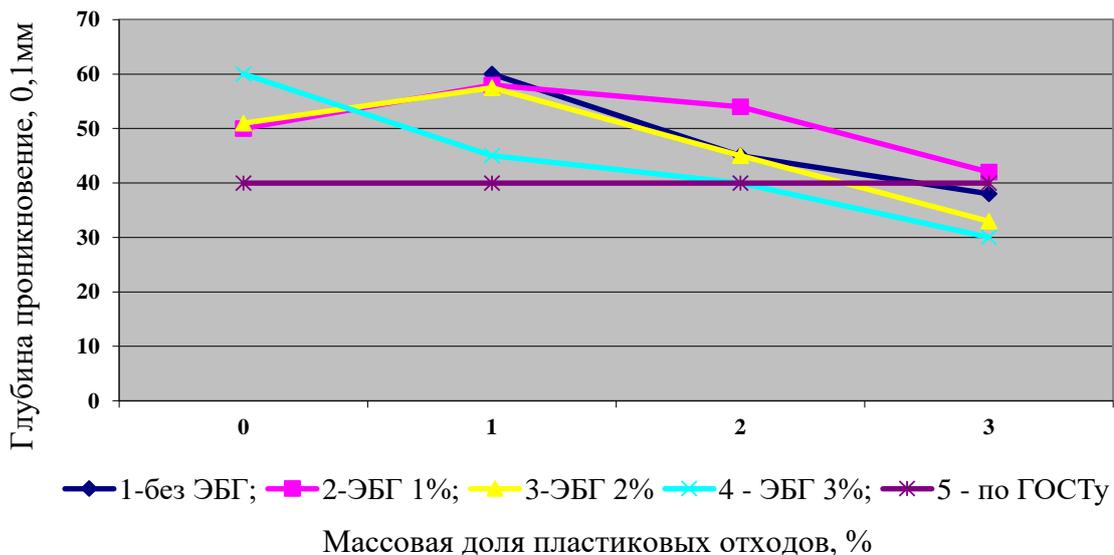
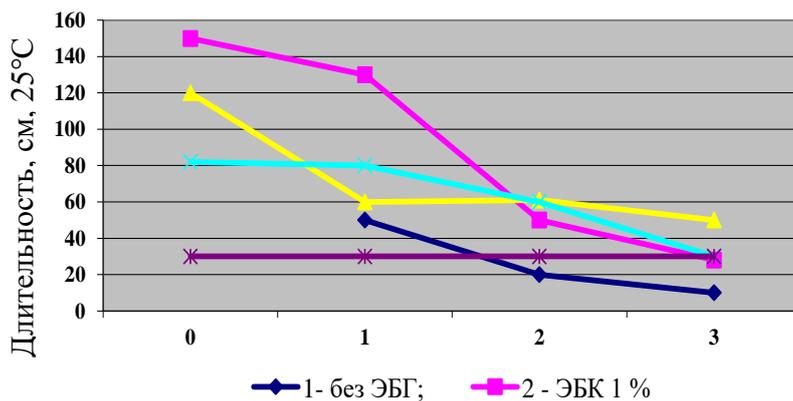


Рисунок 29 – Изменение пенетраций от концентраций полимерных отходов

Из графика видно, что в результате модификации битума полимерными отходами в присутствии ЭБГ значение пенетрации понижается. Это объясняется тем, что в результате введения полимерных отходов в битум вязкость системы становится больше, что и уменьшают глубину проникновения иглы (пенетрацию) по сравнению с образцом без добавления ЭБГ. В образцах 2 и 3 при добавлении 1% полимерного отхода повышается пенетрация, но затем понижается. Это связано, очевидно, с тем, что в результате термодеструкции полимерных отходов процесс набухания происходит быстрее в сравнении с обычными полимерами.

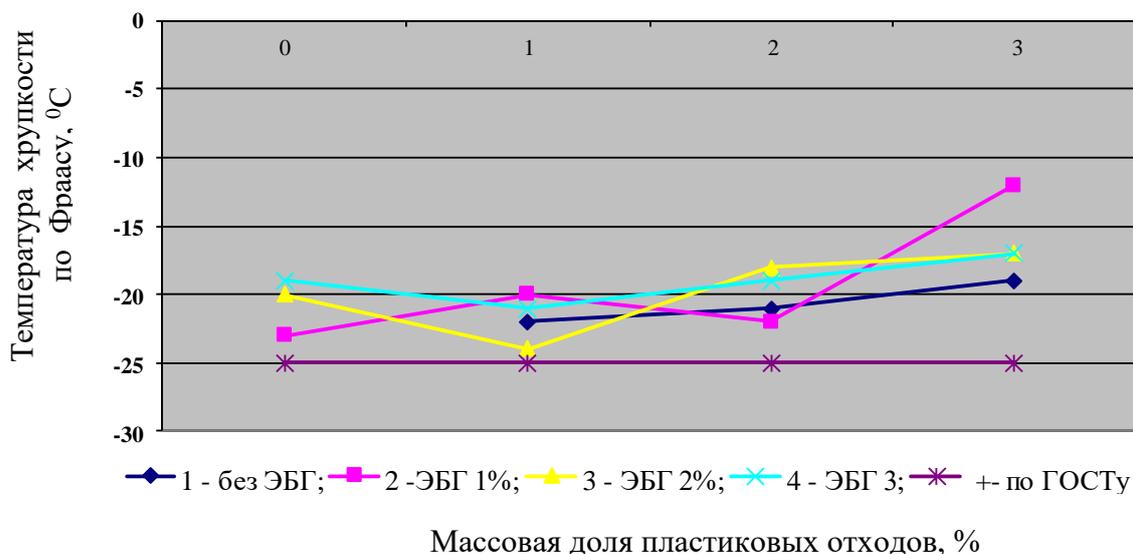
На рисунке 30 представлена зависимость изменения растяжимости полимер-битумных вяжущих от количества вводимых отходов. Растяжимость изменяется монотонно и достигает своего минимального значения 10 см при 3-х процентном содержании полимерного отхода. Это объясняется тем, что в процессе диспергирования полимерного отхода в объеме нерастворимых набухших полимерных частиц находятся смолы и полиароматические компоненты, влияющие на значение показателя растяжимости вяжущего. Среди приготовленных образцов, вяжущее с содержанием 1, 2 и 3 мас. % полимерного отхода по показателям удовлетворяет требованиям технических условий.



Массовая доля пластиковых отходов, %

Рисунок 30 – Изменение растяжимости от концентраций полимерных отходов

Изменение температуры хрупкости объясняется тем, что добавляются полимерные отходы, которые являются смесевым компонентом (рис. 31).



Массовая доля пластиковых отходов, %

Рисунок 31 – Изменение температуры хрупкости по Фраасу от концентраций полимерных отходов

Показатель хрупкости вяжущих в случае компаундирования с полимерами ЭБГ имеет более сложную зависимость, и увеличение концентрации ЭБГ приводит к адсорбции мальтеновой составляющей битума, в то время полимерные отходы плохо реагируют с компонентами битума. Мальтеновая составляющая битума с большим количеством ароматических соединений способствует интенсивному набуханию, диспергированию и растворению полимера. Компоненты полимерных отходов, модифицированных

полимером, стремятся сохранить на периферии своих мицелл углеводороды и смолы. То есть появляются пластичность. Это доказывает использование полимерных отходов в составе асфальтобетонной смеси, для улучшения устойчивости к колееобразованию.

Предполагается, что полученный вяжущий материал в целом обладает большей когезионной прочностью и высокими адгезионными свойствами, которые способствуют улучшению устойчивости модифицированной асфальтобетонной смеси к сдвиговым и динамическим деформациям.

Примечательно, что при изменении концентрации полимерной добавки на всем исследуемом диапазоне изменение пенетрации, температуры размягчения и растяжимости имеет отчетливый тренд, в то время как температура хрупкости «зависла» в пределах сходимости метода измерения и в среднем имеет значение в минус 20°C, что говорит о насыщении коллоидной системы, когда процессы коагуляции полимера можно фиксировать при достижении данного значения температуры размягчения.

Полученное полимерно-битумное вяжущее целесообразно применять в климатических районах, где нет низких отрицательных температур земли (ниже минус 30°C), либо модернизировать рецептуру введением пластификатора, способного понизить температуру хрупкости. Поэтому далее проводили эксперименты введением пластификатора в виде моторного масла для снижения себестоимости получаемого продукта.

Модифицированный битум, полученный нами с добавлением полимерного отхода Казахстана отличающиеся улучшенными эксплуатационными характеристиками по сравнению с нефтяным битумом. Введение использованных полимерных отходов в качестве модификатора не требует установки дополнительного гомогенизатора (коллоидной мельницы), также нет необходимости вводить пластификатор для достижения нужной однородности системы и требуемой по казахстанскому стандарту.

Благодаря использованию данного технологического решения возможно нивелировать проблему утилизации бытовых полимерных отходов (ПЭТФ) с получением полимерно-битумного вяжущего.

Данный полимерный модификатор отличается дешевизной его получения. Достоинством использованной полимерной добавки является стадия приготовления полимера – процесса совместной химической деструкции вторичного ПЭТ в присутствии ЭБГ для торможения расслаивания полимерных компонентов в битуме, благодаря которой решается проблема изготовления качественного усреднения продукта.

3.2.4 Изучение деструкции регенерата в процессе модификации битума

Сегодня модификация нефтяных битумов полимерами признана необходимым технологическим способом получения высокоэффективных строительных материалов на основе этого главного органического вяжущего. Однако высокая относительная стоимость термоэластопластов и каучуков сдерживает их широкое применение для улучшения свойств битумов. В связи с

этим большой практический интерес вызывают отходы резинотехнических изделий, подавляющий объём которых составляют изношенные автомобильные шины [164].

Шины выходят из строя в процессе эксплуатации вследствие механического износа протектора, расслоения и разрыва деталей. При этом резина, как конструкционный материал, к моменту выхода изделий из эксплуатации претерпевает лишь незначительные изменения топологической структуры и химического строения, чему способствует наличие в ней ингибитора, тормозящего развитие процесса окисления, который лежит в основе старения резины.

Нами разработан химический метод девулканизации резин для модификации битумов, в котором девулканизация происходит непосредственно в среде битума. При этом достигается основная цель - модификация битума линейным каучуком. Этот способ обладает рядом преимуществ: он дешёв, непродолжителен, битум может выдерживать высокие технологические температуры, метод не требует чистоты регенерата, так как содержащиеся примеси - технический углерод, текстиль или металлический корд эффективно наполняют битум.

При выборе девулканизирующего агента опирались на материалы. Таким образом, в качестве девулканизирующих агентов были выбраны основания - соединения, состоящего из ДБУ и ТФФ (1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен и компатибилизатор) весовое соотношение 1:1. Компатибилизатор является продуктом перегонки нефти с температурой кипения выше 240°C.

Для определения оптимального времени перемешивания была построена концентрационная зависимость температуры размягчения, выбранной в качестве контрольного параметра, от этого фактора (рис. 32). Температуру перемешивания при этом фиксировали на 200°C, что соответствует исследованиям. В качестве девулканизирующего агента использовали ДБУ и ТФФ в количестве 0,2 г. [164, 140 с.]

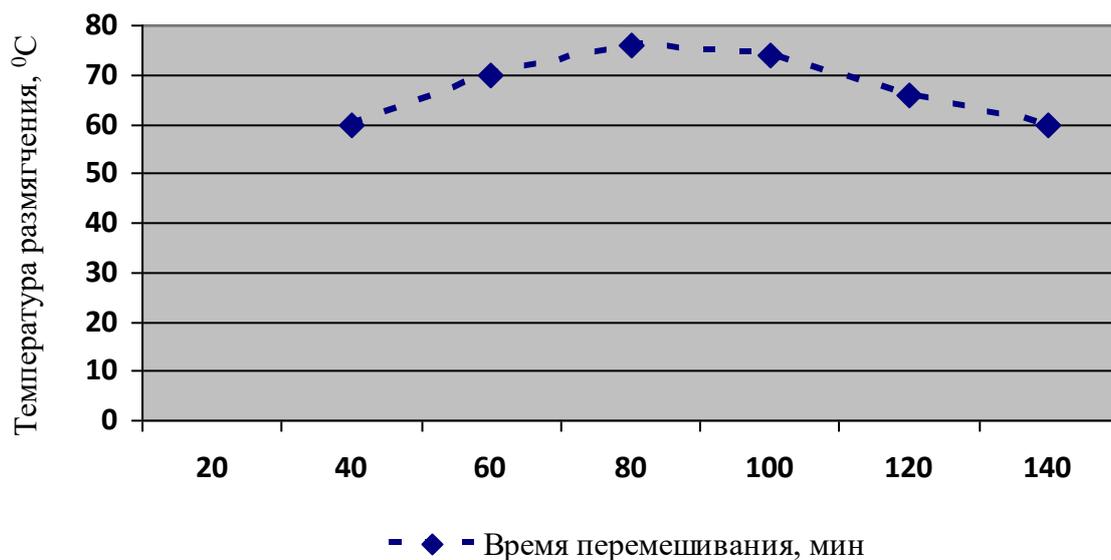


Рисунок 32 – Зависимость температуры размягчения битумнорезиновой композиции от времени перемешивания

Таким образом, за оптимальное время перемешивания битумнорезиновой композиции, при котором наблюдается максимальная температура размягчения, равная 78°C , было принято 80 минут. При этом по сравнению с чистым битумом, температура размягчения которого равна 44°C , этот показатель повысился на 32°C .

По разработанному режиму была осуществлена модификация битума регенератором с девулканизирующим агентом ДБУ и ТФФ.

Необходимо, чтобы при проведении девулканизации резины в среде битума в присутствии девулканизирующих агентов происходила её деструкция по поперечным серным связям — вулканизационным «мостикам». Роль девулканизирующих агентов при этом заключается в облегчении этого процесса, то есть снижении энергии поперечной связи. В нашем случае возможны два механизма действия агентов:

1) являясь донорами электронов (в случае аминов), могут изменять энергии связей за счёт поставки электронной плотности;

2) могут образовать комплексы (как за счёт химического взаимодействия, так и за счёт электростатических сил), препятствующие повторному структурированию каучуков в резины и гарантируя превосходство реакций диспропорционирования над рекомбинацией, то есть деструкции над структурированием [164, 141с.].

Выводы: Разработан химический метод девулканизации резин для модификации битумов, в котором девулканизация происходит непосредственно в среде битума. При этом достигается основная цель - модификация битума линейным каучуком. Этот способ обладает рядом преимуществ: он дешёв, непродолжителен, битум может выдерживать высокие технологические температуры, метод не требует чистоты регенерата, так как содержащиеся

примеси - технический углерод, текстиль или металлический корд эффективно наполняют битум.

В качестве девулканизирующих агентов были выбраны основания - соединения, состоящего из ДБУ и ТФФ (1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен и компатибилизатор) весовое соотношение 1:1. Компатибилизатор является продуктом перегонки нефти с температурой кипения выше 240°C.

4 МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ОЦЕНКА ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИТУМОВ КАЗАХСТАНСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

4.1 Математическая оптимизация основных параметров процесса модификации битума

С целью подбора оптимальных параметров процесса модификации БНД 90/130 нами были использованы методы математического моделирования с использованием среды программирования MatLab.

Возможности применения метода математического моделирования стремительно развиваются в зависимости от современного уровня развития вычислительной техники, т. е. при изучении гомогенной и гетерогенной химической кинетики, при выборе реакций, лежащих в основе производственных процессов, химическом реакторе, типе теплообменного и массообменного оборудования, прогнозировании изменяющегося состава сырья и производства, а также при проектировании новых технологических схем, при разработке производственных мощностей, также для решения задач оптимизации технологических режимов ведения процессов и получения оперативных прогнозов.

Важным этапом математического моделирования является создание математической модели, адекватно описывающей рассматриваемый процесс. Как правило, из индивидуальных характеристик, основанных на моделях процессов, создаются математические модели. В зависимости от сложности процесса и возможностей описания экспериментальной информации о его прохождении при работе математических моделей применяется либо детерминированный подход, основанный на фундаментальных законах, либо эмпирический, экспериментальный подходы.

Поскольку математические модели характеризуются линейными, нелинейными, дифференциальными уравнениями, автономными производными уравнениями и их системами, в зависимости от сложности моделируемых явлений используются численные методы их решения.

Приведённые данные показывают, что модификация дорожного битума сополимером этилена с бутилакрилатом и глицидилметакрилатом эффективна при малых его концентрациях, что объясняется химическим взаимодействием его с асфальтенами битума. Однако оптимальные битумно-регенератные композиции по комплексу свойств (температуре размягчения, твёрдости, эластичности) существенно превосходят вяжущие, модифицированные ЭБГ. Кроме того, технология модификации битума полученным шинным регенератом (ПШР) [158, 9 с.] и резиновой крошкой менее длительна, экономически более выгодна и экологически эффективна, поскольку при этом утилизируются многотоннажные отходы изношенных автошин. Результаты проведённых исследований представлены в таблице 11.

Таблица 11 - Свойства модифицированных битумных вяжущих

Состав	Пенетрация при 0°C, 0,1 мм	Дуктильность при 0°C, см	Эластичность при 0°C, %
БНД 90/130	50	0	0
БНД 90/130 + 1,6% ЭБГ	42	5,9	45
БНД 90/130 + 20% ПШР	36	5	75
БНД 90/130 + 20% РК	35	4	74

Тем не менее, возможность химического взаимодействия ЭБГ с асфальтенами битума позволяет эффективно модифицировать этим полимером высоковязкие строительные битумы с высоким содержанием асфальтенов, где эластомеры малоэффективны и практически не используются. Помимо традиционных эффектов модификации битумов ЭБГ: роста температуры размягчения, твёрдости, эластичности битумов, были обнаружены необычные эффекты: увеличение растяжимости при 25 °С (рис. 33) и пенетрации при 0°C (табл. 11).

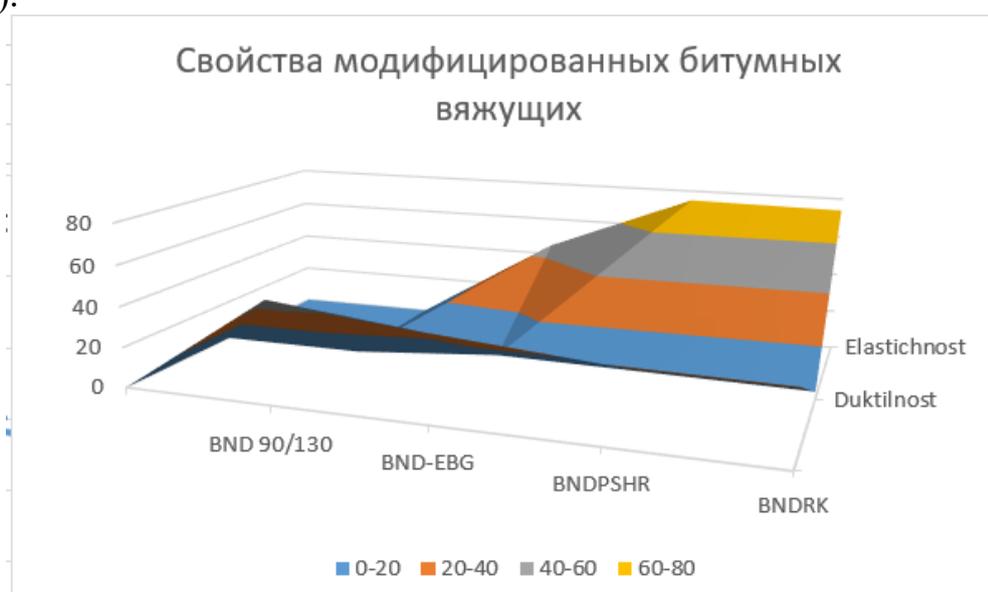


Рисунок 33 - Свойства модифицированных битумных вяжущих

Пенетрация при пониженной температуре (По) (рис. 34) снижается (1, 2) для БНД от 43 до 38 и от 50 до 42 соответственно.

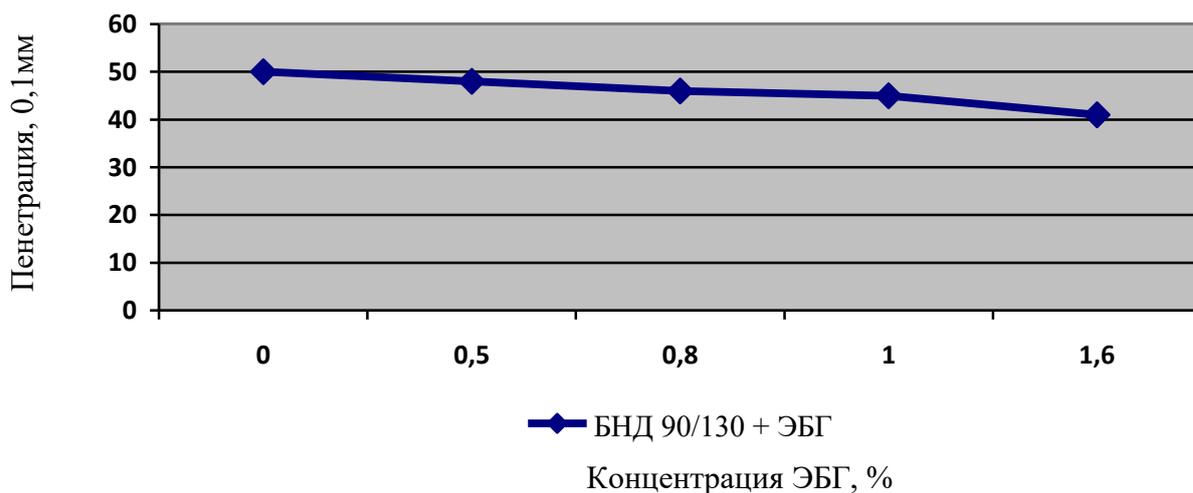


Рисунок 34 - Зависимость пенетрации битум-полимерных композиций при 0 °С от концентрации модификатора

Снижение пенетрации, т.е. повышение твёрдости модифицированных битумных композиций, существенное улучшение низкотемпературных и эластических свойств является фактором весьма положительным для низковязких битумов. Анализируя эти данные по пенетрации, дуктильности и эластичности были созданы диаграммы, сравнивающие линию тренда и определяющее уравнение регрессии для каждого фактора (рис.35,36,37).

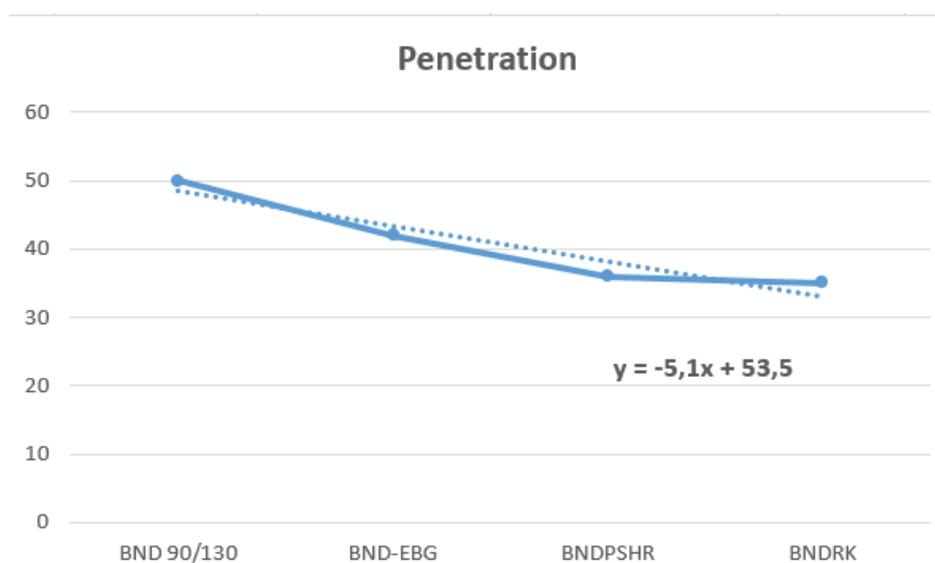


Рисунок 35 - График пенетрации с уравнением регрессии

Установлено, что высокие технические показатели (Тр, П0, П25, Д25, До, Э25, Э0) достигаются при концентрации ЭБГ - 0,8 - 1,6%, т.е. при малой концентрации, что в некоторой степени оправдывает высокую цену ЭБГ.

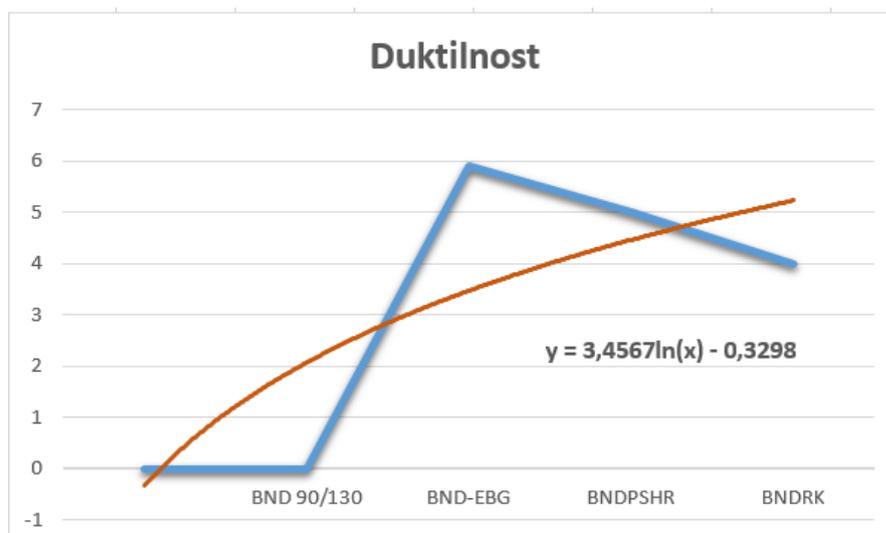


Рисунок 36 - График дуктильности с уравнением регрессии

Таким образом, модификация битумов сополимером этилена с бутилакрилатом и глицидилметакрилатом приводит к улучшению свойств дорожных битумов: повышаются температура размягчения, твёрдость, деформативность при пониженной температуре, эластичность и адгезия к металлу и минеральному заполнителю. Однако оптимальная композиция с регенератом (20%) имеет температуру размягчения на 12 °С большую и, учитывая низкую стоимость регенерата, является экономически более выгодной.

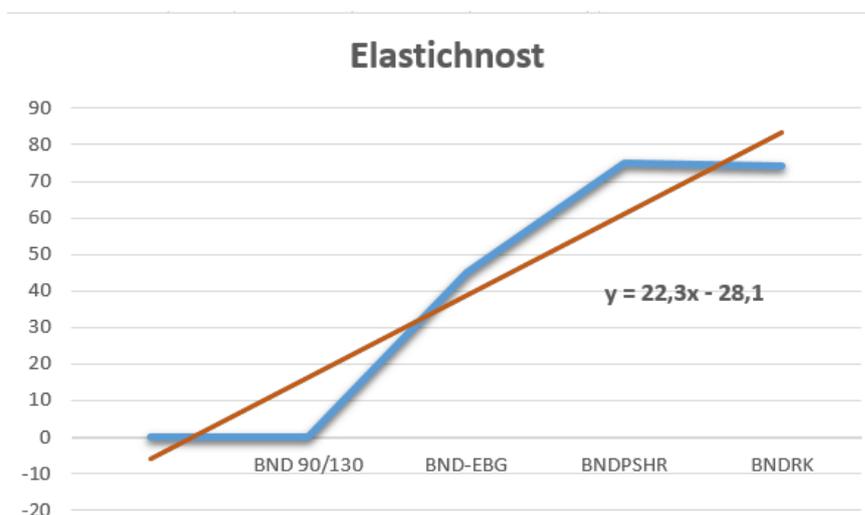


Рисунок 37 - График эластичности с уравнением регрессии

Используя эти данные для каждого фактора по проникновению, дуктильности и эластичности проведен регрессионный анализ. Расчет матрицы планирования указан в таблице 12.

Таблица 12 – Матрица планирования

	a11	a12	a13
a11	1		
a12	0,731314657	1	
a13	0,995985642	0,778367588	1

Матрица планирования является инструментом статистического анализа, позволяющим определить степень зависимости между переменными, оценить их взаимосвязь и использовать полученные данные для прогнозирования или принятия решений. В каждой ячейке таблицы представлена корреляция между двумя количественными переменными [165, 166].

Расчетные коэффициенты матрицы планирования отражают плотность связей между факторами. Чем больше абсолютная величина коэффициентов, тем ближе соответствующий фактор к результату. Матрица анализируется в двух этапах:

1. Если в первом столбце вычисленной матрицы планирования находятся элементы, удовлетворяющие заданному условию $|r^{xy}| < 0.5$, соответствующие им факторы исключаются из модели.

2. При рассмотрении связи коэффициентов, рассчитанных в матрице планирования факторов, необходимо оценить их независимость друг от друга. Это само по себе является необходимым условием регрессионного анализа.

По нашим расчетам значения всех параметров находятся на достаточном уровне (табл. 13).

Таблица 13 – Регрессионная статистика

Множественный R	0,99844044
R-квадрат	0,996883312
Нормированный R-квадрат	0,990649937
Стандартная ошибка	0,667013629
Наблюдения	4

Еще одним важным показателем является R-квадрат и также называется коэффициентом детерминации. Это доля дисперсии переменной ответа, которую можно объяснить предикторной переменной.

Значение R-квадрата может варьироваться от 0 до 1. Значение 0 указывает на то, что переменная ответа вообще не может быть объяснена переменной-предиктором. Значение 1 показывает, что переменная ответа может быть полностью объяснена без ошибок с помощью переменной-предиктора.

Одним из важных показателей является значение, расположенное на пересечении строки "пересечение Y (пересечение)" и столбца "коэффициенты". Здесь значение "пересечение Y (пересечение)" становится важным. По результатам расчетов это значение равно 49,94 (табл. 14).

Таблица 14 – Расчет коэффициентов Y-пересечения, переменных X 1 и X 2

	Коэффициенты
Y-пересечение	49,94025366
Переменная X 1	0,29549441
Переменная X 2	0,212184956

Кроме того, на пересечении столбца и строки "переменная X1" и "Коэффициенты", также значение указывает уровень зависимости между Y и X. Коэффициент 0,295, полученный в результате расчетов, считается хорошим показателем эффекта.

Расчеты производились по "Методу наименьших квадратов". Метод наименьших квадратов - это статистическая процедура для точного прогнозирования поведения зависимых переменных. Суть метода наименьших квадратов заключается в нахождении ближайшего приближения к истине из всех линейных функций. Это можно сделать, выполнив поиск функции с наименьшим отклонением, а именно, найдя минимальную сумму квадратов отклонений значений Y из уравнения регрессии, полученного в процессе (2).

Запишем уравнение регрессии:

$$Y = 0,295x_1 + 0,212x_2 + 49,94 \quad (2)$$

Matlab-популярный инструмент, используемый для работы с матричными базами данных, виртуализацией и математикой. Язык Matlab является высокоуровневым и используется в моделировании механических, химико-технологических процессов. Он включает в себя пакет прикладных программ, а также интегрированную среду разработки.

Решая уравнение регрессии с помощью программного кода через значения факторов в среде программирования MatLab, получены результаты следующего вида (рис.38,39):

Среда программирования MATLAB предоставляет команды и функции для создания трехмерных графиков. Значения элементов числового массива рассматриваются как z-координаты точек над плоскостью, определяемые координатами X и Y. Эти функции и команды выполняют операции по соединению точек в разрезе (функция plot3), созданию поверхностей сетки (функции mesh и surf). Построенная с помощью функции Mesh, это сетчатая поверхность, ячейки которой имеют цвет фона, а их границы могут иметь цвет, определяемый свойством edgcolor графического объекта surface.

```

Command Window
Untitled
>> Y

Y =

Columns 1 through 10

48.9260 48.9850 49.0440 49.1030 49.1620 49.2210 49.2800 49.3390 49.3980 49.4570
48.9684 49.0274 49.0864 49.1454 49.2044 49.2634 49.3224 49.3814 49.4404 49.4994
49.0108 49.0698 49.1288 49.1878 49.2468 49.3058 49.3648 49.4238 49.4828 49.5418
49.0532 49.1122 49.1712 49.2302 49.2892 49.3482 49.4072 49.4662 49.5252 49.5842
49.0956 49.1546 49.2136 49.2726 49.3316 49.3906 49.4496 49.5086 49.5676 49.6266
49.1380 49.1970 49.2560 49.3150 49.3740 49.4330 49.4920 49.5510 49.6100 49.6690
49.1804 49.2394 49.2984 49.3574 49.4164 49.4754 49.5344 49.5934 49.6524 49.7114
49.2228 49.2818 49.3408 49.3998 49.4588 49.5178 49.5768 49.6358 49.6948 49.7538
49.2652 49.3242 49.3832 49.4422 49.5012 49.5602 49.6192 49.6782 49.7372 49.7962
49.3076 49.3666 49.4256 49.4846 49.5436 49.6026 49.6616 49.7206 49.7796 49.8386
49.3500 49.4090 49.4680 49.5270 49.5860 49.6450 49.7040 49.7630 49.8220 49.8810
49.3924 49.4514 49.5104 49.5694 49.6284 49.6874 49.7464 49.8054 49.8644 49.9234
49.4348 49.4938 49.5528 49.6118 49.6708 49.7298 49.7888 49.8478 49.9068 49.9658
49.4772 49.5362 49.5952 49.6542 49.7132 49.7722 49.8312 49.8902 49.9492 50.0082
49.5196 49.5786 49.6376 49.6966 49.7556 49.8146 49.8736 49.9326 49.9916 50.0506
49.5620 49.6210 49.6800 49.7390 49.7980 49.8570 49.9160 49.9750 50.0340 50.0930
49.6044 49.6634 49.7224 49.7814 49.8404 49.8994 49.9584 50.0174 50.0764 50.1354
49.6468 49.7058 49.7648 49.8238 49.8828 49.9418 50.0008 50.0598 50.1188 50.1778
49.6892 49.7482 49.8072 49.8662 49.9252 49.9842 50.0432 50.1022 50.1612 50.2202
49.7316 49.7906 49.8496 49.9086 49.9676 50.0266 50.0856 50.1446 50.2036 50.2626
49.7740 49.8330 49.8920 49.9510 50.0100 50.0690 50.1280 50.1870 50.2460 50.3050

```

Рисунок 38 - Результаты расчетов в программе MatLab

```

Command Window
49.6468 49.7058 49.7648 49.8238 49.8828 49.9418 50.0008 50.0598 50.1188 50.1778
49.6892 49.7482 49.8072 49.8662 49.9252 49.9842 50.0432 50.1022 50.1612 50.2202
49.7316 49.7906 49.8496 49.9086 49.9676 50.0266 50.0856 50.1446 50.2036 50.2626
49.7740 49.8330 49.8920 49.9510 50.0100 50.0690 50.1280 50.1870 50.2460 50.3050

Columns 11 through 20

49.5160 49.5750 49.6340 49.6930 49.7520 49.8110 49.8700 49.9290 49.9880 50.0470
49.5584 49.6174 49.6764 49.7354 49.7944 49.8534 49.9124 49.9714 50.0304 50.0894
49.6008 49.6598 49.7188 49.7778 49.8368 49.8958 49.9548 50.0138 50.0728 50.1318
49.6432 49.7022 49.7612 49.8202 49.8792 49.9382 49.9972 50.0562 50.1152 50.1742
49.6856 49.7446 49.8036 49.8626 49.9216 49.9806 50.0396 50.0986 50.1576 50.2166
49.7280 49.7870 49.8460 49.9050 49.9640 50.0230 50.0820 50.1410 50.2000 50.2590
49.7704 49.8294 49.8884 49.9474 50.0064 50.0654 50.1244 50.1834 50.2424 50.3014
49.8128 49.8718 49.9308 49.9898 50.0488 50.1078 50.1668 50.2258 50.2848 50.3438
49.8552 49.9142 49.9732 50.0322 50.0912 50.1502 50.2092 50.2682 50.3272 50.3862
49.8976 49.9566 50.0156 50.0746 50.1336 50.1926 50.2516 50.3106 50.3696 50.4286
49.9400 49.9990 50.0580 50.1170 50.1760 50.2350 50.2940 50.3530 50.4120 50.4710
49.9824 50.0414 50.1004 50.1594 50.2184 50.2774 50.3364 50.3954 50.4544 50.5134
50.0248 50.0838 50.1428 50.2018 50.2608 50.3198 50.3788 50.4378 50.4968 50.5558
50.0672 50.1262 50.1852 50.2442 50.3032 50.3622 50.4212 50.4802 50.5392 50.5982
50.1096 50.1686 50.2276 50.2866 50.3456 50.4046 50.4636 50.5226 50.5816 50.6406
50.1520 50.2110 50.2700 50.3290 50.3880 50.4470 50.5060 50.5650 50.6240 50.6830
50.1944 50.2534 50.3124 50.3714 50.4304 50.4894 50.5484 50.6074 50.6664 50.7254
50.2368 50.2958 50.3548 50.4138 50.4728 50.5318 50.5908 50.6498 50.7088 50.7678
50.2792 50.3382 50.3972 50.4562 50.5152 50.5742 50.6332 50.6922 50.7512 50.8102
50.3216 50.3806 50.4396 50.4986 50.5576 50.6166 50.6756 50.7346 50.7936 50.8526
50.3640 50.4230 50.4820 50.5410 50.6000 50.6590 50.7180 50.7770 50.8360 50.8950

```

Рисунок 39 - Продолжение результатов расчетов в программе MatLab

Для графического представления результатов уравнения регрессии использовали функции среды программирования MATLAB. С помощью функции Mesh получен чертеж следующего вида (рис. 40):

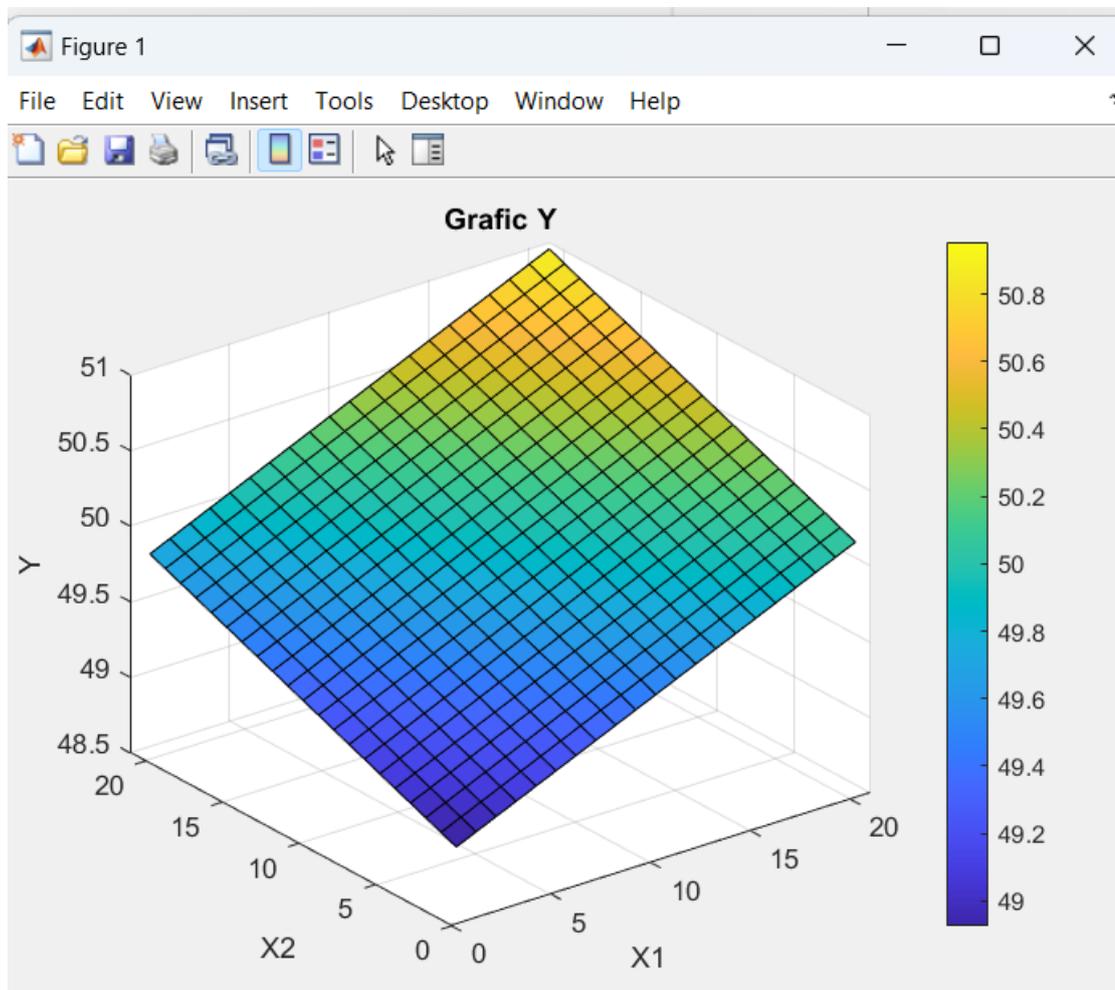


Рисунок 40 - График уравнения регрессии по результатам расчетов в программной среде MatLab

Значения остатков в расчетах очень малы, удовлетворяют всем заданным условиям. Определяем стандартные погрешности, то есть вычисляем отклонения наблюдаемых значений от линии регрессии. Такие рассчитанные значения также удовлетворяют условиям.

В ходе анализа данных рассчитаем следующие параметры:

df -это уровень свободы регрессии, который, в свою очередь, равен количеству коэффициентов регрессии (3).

$$df = \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2} \right)^2}{\left(\frac{s_1^2}{n_1} \right)^2 / (n_1 - 1) + \left(\frac{s_2^2}{n_2} \right)^2 / (n_2 - 1)} \quad (3)$$

SS_l - сумма квадратов остатков расчетов и рассчитывается по следующей формуле (4):

$$ss_l = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (X_{ij} - \bar{X}_l)^2 = \sum_{i=1}^a (n_i - 1) s_i^2 = (n_1 - 1) s_1^2 + \dots + (n_a - 1) s_a^2 \quad (4)$$

где: MS_a MS_a - представляет средние остаточные квадраты расчетов.

Рассчитывается по следующим формулам (5, 6):

$$MS_a = \frac{SS_a}{a - 1} \quad (5)$$

$$MS_l = \frac{SS_l}{a - 1} \quad (6)$$

Статистика F рассчитывается как регрессия MS/остаточный MS. Эта статистика показывает, что регрессионная модель обеспечивает лучшее соответствие данным, чем модель без независимых переменных.

По сути, он проверяет, полезна ли регрессионная модель в целом. Как правило, если ни одна из переменных-предикторов в модели не является статистически значимой, общая статистика F также не является статистически значимой. Согласно нижеприведенной формуле (7) определяются остаточные средние показатели регрессии:

$$F = \frac{MS_a}{MS_l} \quad (7)$$

Получены следующие результаты (табл. 15).

Таблица 15 – Остаточные средние показатели регрессии

	df	SS	MS	F	Значимость F
Регрессия	2	142,3050928	71,15254641	159,9267206	0,055827303
Остаток	1	0,444907181	0,444907181		
Итого	3	142,75			

Критерием Стьюдента проверяются на достоверность полученные данные в ходе анализа регрессии. Для установления статической значимости несходств средних значений. Чтобы рассчитать этот критерий, вы должны вычесть

среднее значение параметра, принадлежащего первой исследуемой группе, из среднего значения параметра, принадлежащего второй исследуемой группе, и разделить их на сумму квадратов ошибок. Последнее необходимо для приведения t-критерия к желаемому критерию. Условия применения t-статистического критерия (8):

$$t = \frac{X_1 - X_2}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad (8)$$

Результаты регрессионного анализа указаны в таблице 16.

Таблица 16 – Результаты регрессионного анализа

	Коэффициенты	Стандартная ошибка	t-статистика	P-значение
Y-пересечение	49,94025366	0,664332414	75,17359173	0,008468163
Переменная X 1	0,29549441	0,235764859	1,253343742	0,428724069
Переменная X 2	0,212184956	0,017426534	12,17596987	0,05216758

Анализируем расчетное значение t-критерия в таблице. Получаем количество заранее изученных факторов, заданных в каждой группе. Находим значения степеней по следующей формуле (9):

$$f = (n_1 + n_2) - 2 \quad (9)$$

После всех расчетов мы решили, что необходимый уровень значимости t-критерия правильный. Расчетное значение t-критерия достаточно велико, оно оказалось больше критического значения. Это позволяет сделать вывод, что наблюдаемые различия статистически значимы (уровень значимости $p < 0,05$).

4.2 Оценка экономической эффективности при получении битумов модифицированных техническим углеродом из изношенных автошин ТОО «ЭкоШина»

Битумное производство играет ключевую роль в инфраструктурном развитии и строительстве. Этот материал является важным компонентом для дорожного строительства, гидроизоляции, производства кровельных материалов и многих других отраслей промышленности.

Процесс производства битума подвергается постоянному совершенствованию и современные технологии позволяют повышать эффективность производства, снижать затраты и улучшать качество конечного продукта. Важным направлением развития является также экологическая безопасность производства, в том числе снижение выбросов и энергопотребления.

Битумное производство играет важную роль в обеспечении строительной отрасли необходимыми материалами высокого качества. С учетом постоянного роста строительства и ремонта дорог, а также развития других отраслей промышленности, спрос на битум остается стабильным, что делает эту отрасль перспективной для инвестиций и развития.

Основной задачей экономической части диссертации является проведение расчетов по экономической целесообразности и технической возможности проектирования и реализации производства полимерного битумного вяжущего, модифицированного техническим углеродом полученного путем пиролиза изношенных автошин ТОО «ЭКО-Шина».

Стандартная номенклатура основных статей затрат использована для расчета экономической эффективности производства битума, модифицированного техническим углеродом: сырье; топливо и энергия для технологических целей; заработная плата производственных рабочих; расчет заработной платы работников данного производства; накладные расходы; общие текущие затраты; прочие производственные затраты; затраты на продажу [167, 168].

Экономическая эффективность рассчитывается исходя из стоимости 1 тонны сырья и годовой производительности товарной продукции. В плановом периоде абсолютная экономия от снижения себестоимости товаров рассчитывается по следующей формуле (10):

$$\mathcal{E}_{аб.э.к.с.т.} = \frac{З_{э.тв.р.в.} - З_{н.св.в.} \cdot mп}{100} \quad (10)$$

На основании этих же данных определяется процент снижения затрат на 1 тонну товарной продукции в плановом периоде по сравнению с отчетным периодом (Sp.c.) (11):

$$S_{н.сн.} = \frac{З_{н.сн.п} - З_{н.сн.н}}{З_{н.сн.п}} \cdot 100 \quad (11)$$

где: $З_{п.сн.т.}$ – 1 т. товарная продукция в отчетном периоде, тг;

$З_{п.сн.в}$ - аналогично, в плановый период;

ТП - стоимость товара в плановом периоде, тыс. тенге.

При расчете необходимо учитывать, что на уровень затрат влияет ряд факторов, в том числе изменение норм расхода и цен материалов, повышение производительности труда, изменение объемов производства и т. д. Учитывая это, при расчете необходимо определить суммарный экономический эффект каждого из вышеперечисленных факторов [169]. Цеховые, общезаводские, непроизводственные затраты включают также затраты на персонал, доставку продукции и сырья [170].

Информация об экономической эффективности произведенной модифицированной битумной продукции приведена в таблицах 17 и 18.

Таблица 17 – Затраты и нормы затрат сырья и средств на 1 тонну продукции

Вид сырья	Единица измерения, кг	1 кг. цена, тенге	Общая сумма, тенге
Битум 50/70	960	100	96000
Технический углерод	40	35	1400
Всего	1000	135	97400

Планируемая цена на 1 тонну готовой продукции с учетом рыночных цен конкурентов установлена в размере 165 000 тенге.

Из таблицы 17 видно, что затраты на закупку сырья составляют 97 000 тенге за 1 тонну произведенной продукции. Производственная мощность завода по выпуску готовой продукции составляет 1200 тонн в год, продажная стоимость готовой продукции – 165 000 тенге за тонну, объем реализуемой продукции (с учетом того, что завод работает 240 дней в году) – 198 000 000 тенге. Данные расчеты не учитывают аренду помещения (табл.18).

Таблица 18 – Экономическая эффективность годового производства модифицированного битума

Наименование	Единица измерения	Объем продукции	Цена, тенге	Стоимость, тенге
1	2	3	4	5
Объем продажи в год	тонна	1200	165000	198 000 000
Прибыль от реализованной продукции, тенге	тенге	34334136	-	34 334 136
В том числе стоимость годовой продукции:	тенге	163665864	-	163665864
- сырье и материалы	тенге	116400000	-	116400000
- заработная плата работникам (10 человек) с соц. отчислениями	тенге	32600000	-	32600000
- стоимость электроэнергии	кВт.час /тенге	8000	30,50	2440000
- вода	м ³	720	31,37	225864
амортизация оборудования в год	в год /тенге	4000 000	-	4000000
Стоимость перевозки сырья и материалов в год	в год /тенге	8000000	-	8000000
Валовая прибыль от реализации продукции	-	-	-	34334136

Себестоимость считаем путем вычисления из пункта 1.

Прибыль в тенге от реализации одной тонны продукции рассчитывается по следующей формуле (12):

$$П = Ц - С \quad (12)$$

где: П – прибыль;

Ц – цена;

С – себестоимость

Считаем прибыль, $П = 198\,000\,000 - 163\,665\,864 = 34\,334\,136$.

Рентабельность или доход (R) (13) определяется по формуле:

$$R = П / С \times 100 \quad (13)$$

где: $R = 34\,334\,136 / 163\,665\,864 = 0,20 \times 100 = 20\%$.

При реализации предполагаемого цеха предусмотрено решение следующих задач:

- создание нового цеха по производству модифицированных битумных материалов;
- создание новых рабочих мест;
- поступление в бюджет и других отчислений.

В результате будут созданы 10 рабочих мест, в дальнейшем при расширении производства возможно трудоустройство большего числа работников.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что основное различие между битумами окисленными и остаточными является различная степень их устойчивости к старению. По показателю «температура размягчения», определённого до и после старения, стабильность остаточных битумов на 40 % превосходит стабильность битумов окисленных. Следовательно, использование в дорожном строительстве остаточных битумов из высокосернистых высокосмолистых тяжелых нефтей, предпочтительнее, чем применение для тех же целей битумов окисленных.

Установлена взаимосвязь между групповым составом и показателями качества дорожных битумов, полученных из кумкольской нефти различными методами. Определен диапазон соотношений компонентов группового состава дорожных битумов, обеспечивающий требуемое качество.

Показано, что использование чистых окисленных или остаточных нефтепродуктов в качестве основы для получения ПБВ приводит к недостаточной пластичности вяжущего или высокому требуемому расходу модификатора соответственно.

Доказано, что при получении ПБВ с использованием модификаторов стирол-бутадиен-стирольного (СБС) типа на окисленно-остаточной битумной основе, обогащенной ароматическими компонентами, высококачественный продукт возможно получить при сниженной (до 2-3 мас.%) концентрации полимера.

По результатам проведенных исследований структуры компонентов группового состава с применением ИК-спектроскопии можно заключить, что в зависимости от режимов окисления одного и того же сырья получают битумы с достаточно отличающейся структурой.

Это выражается в различном участии отдельных компонентов группового состава как в реакциях с образованием кислородсодержащих веществ, так и в реакциях конденсации с повышением ароматичности и уменьшением разветвленности молекул.

На основании полученных экспериментальных данных сделаны следующие выводы:

1. Установлено, что неокисленные (остаточные) битумы, полученные из тяжелой нефти Каламкасского месторождения, не отвечают требованиям к качеству по действующему стандарту.

2. Окисленные битумы, полученные из вакуумных остатков Каламкасской нефти, выкипающих выше 380 и 400⁰С соответствуют нефтяному дорожному битуму марки БНД 70/100 по СТ РК 1373 – 2013. Остатки атмосферно-вакуумной перегонки тяжелой нефти Каламкасского месторождения рекомендуются в качестве самостоятельного сырья или компонента сырья при производстве окисленных дорожных битумов или основы для получения модифицированных битумов на предприятиях Республики Казахстан.

3. Установлена взаимосвязь между групповым составом и показателями качества остаточных и окисленных битумов, полученных из различных остатков каламкаской нефти.

4. Установлено, что оптимальная битумно-регенератная композиция (с содержанием шинного регенерата 20%) превосходит по комплексу свойств битум, модифицированный оптимальным содержанием ЭБГ (1,6%). Технология модификации битума регенератом менее длительна, экономически более выгодна и экологически эффективна, поскольку при этом утилизируются многотоннажные отходы изношенных автошин.

5. Установлена возможность применения технического углерода из изношенных автошин в качестве модификатора нефтяного битума. Рациональным количеством добавки следует полагать 4% технического углерода из изношенных автошин для БНД 50/70, для БНД 70/100 до 5% ТУИА.

6. Показана возможность получения модифицированных битумов с добавлением полимерных отходов, отличающиеся улучшенными эксплуатационными характеристиками по сравнению с нефтяным битумом марки БНД-90/130. Достоинством использованной полимерной добавки является стадия приготовления полимера – процесса совместной химической деструкции вторичного ПЭТ в присутствии сополимера этилена с бутилкарбонатом и глицидил метакрилатом для торможения расслаивания полимерных компонентов в битуме, благодаря которой решается проблема изготовления качественного усреднения продукта.

7. Разработан химический метод девулканизации резин для модификации битумов, в котором девулканизация происходит непосредственно в среде битума. При этом достигается основная цель - модификация битума линейным каучуком. Этот способ обладает рядом преимуществ: он дешёв, непродолжителен, битум может выдерживать высокие технологические температуры, метод не требует чистоты регенерата, так как содержащиеся примеси - технический углерод, текстиль или металлический корд эффективно наполняют битум. В качестве девулканизирующих агентов были выбраны основания – соединения, состоящего из ДБУ и ТФФ (1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен и компатибилизатор) весовое соотношение 1:1. Компатибилизатор является продуктом перегонки нефти с температурой кипения выше 240°C.

Оценка полноты решения поставленных задач. Задачи, поставленные для достижения цели исследования, выполнены полностью.

В заключение следует отметить, что предложенные модифицированные битумы по эффективности действия не уступают применяемым образцам. Отличаются относительно невысокой себестоимостью, так как получают на основе полимерных отходов (шинного). Проведены опытно-промышленные испытания разработанной технологии по получению модифицированного битума в производственных условиях ТОО «Нефтехимстрой-Юг» подтвердившие ее эффективность (приложение В). На

основе результатов, представленных в диссертационной работе, опубликовано 13 научных работ [148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 159, 160, 161, 164].

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Послание Главы государства К.К. Токаева народу Казахстана «Справедливое государство. Единая нация. Благополучное общество» от 1 сентября 2022 года. URL: <https://www.akorda.kz/ru/poslanie-glavy-gosudarstva-kasym-zhomarta-tokaeva-narodu-kazahstana-181130> (дата обращения: 2023-08-25).
- 2 ГОСТ 22245-90. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические условия. – Введ. 1991-01-01. – М.: Стандартинформ, 1990.
- 3 ГОСТ 6617-76. Строительные битумы. – Введ. 1977-07-01. – М.: Стандартинформ, 1976.
- 4 ГОСТ 9812-74. Битумы нефтяные изоляционные. – Введ. 1976-01-01. – М.: Стандартинформ, 1974.
- 5 ГОСТ 9548-74. Битумы нефтяные кровельные. – Введ. 1987-01-01. – М.: Стандартинформ, 1974.
- 6 Porto M., Angelico R., Caputo P., Abe A.A., Teltayev B., Rossi C.O. The Structure of Bitumen: Conceptual Models and Experimental Evidences // *Materials*. – 2022. – Vol. 15. – P. 905. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15030905>.
- 7 Евдокимова Н.Г. Разработка научно-технологических основ производства современных битумных материалов как нефтяных дисперсных систем: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.07. – М., 2015. – 417 с.
- 8 Современные методы исследования нефтей / Н. Н. Абрютин, В. В. Абушаева, О. А. Арефьев и др. / под ред. А. И. Богомолова, М. Б. Темялко, Л. И. Хотинцевой. – Л.: Недра, 1984. – 431 с.
- 9 Rosinger A. Beiträge zur Kolloidchemie des Asphalts // *Kolloid Z.* – 1914. – Т. 15. – С. 177–179.
- 10 Nellensteyn F. J. Bereiding en Constitutie van Asphalt: Ph.D. Thesis. – Delft: Delft University, 1923.
- 11 Nellensteyn F. J. The constitution of asphalt // *J. Inst. Petrol. Techn.* – 1924. – Vol. 10. – P. 311–325.
- 12 Битумные материалы (асфальты, смолы, пеки) / под ред. А.Дж. Хойберга. – М.: Химия, 1974. – 247 с.
- 13 Руденская И.М. Нефтяные битумы. – М.: Высшая школа, МАДИ, 1964. – 40 с.
- 14 Speight J.G. Petroleum Asphaltenes. Part 1. Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum // *Oil and Gas Science and Technology*. – 2004. – Т. 59, № 5. – С. 467–477.
- 15 Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы. – М.: Химия, 1990. – 226 с.
- 16 Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти. – М.: Химия, 1998. – 448 с.
- 17 Колбановская А.С., Головкина О.К. Химический состав и свойства дорожных битумов // *Химическая и технология топлив и масел*. – 1962. – № 2. – С. 31–36.

- 18 Производство нефтяных битумов / А.А. Гуреев, Е.А. Чернышева, А.А. Коновалова и др. – М.: Нефть и газ, 2007. – 102 с.
- 19 Ядыкина В.В. Управление процессами формирования и качеством строительных композитов с учетом состояния поверхности дисперсного сырья. – М.: Изд-во АСВ, 2009. – 374 с.
- 20 Сюняев З.И. Концентрация сложных структурных единиц в нефтяных дисперсных системах и методы ее регулирования // Химия и технология топлив и масел. – 1980. – № 7. – С. 53–57.
- 21 Унгер Ф.Г. Проблемы химии нефти / Ф.Г. Унгер. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд. РАН, 1992. – С. 114–121.
- 22 Сюняев З.И. Нефтяные дисперсные системы / З.И. Сюняев. – М.: МИНХ и ГП им. И.М. Губкина, 1981. – 84 с.
- 23 Тюкилина П.М. Комплексное технологическое регулирование производства современных дорожных битумных вяжущих: дис. ... д-ра техн. наук: 2.6.12 / П.М. Тюкилина. – М.: РГУ им. И.М. Губкина, 2021. – 527 с.
- 24 Посадов И.А. Коллоидная структура битумов // Коллоидный журнал. – 1985. – № 2. – С. 31.
- 25 Пивоварова Н.А., Татжиков А.Д. Состав и строение нефтяных дисперсных систем // Нефтегазовые технологии и экологическая безопасность. – 2023. – № 4. – С. 14–27.
- 26 Розенталь Д.А. Изучение процесса образования битумов при окислении гудронов: дис. ... д-ра техн. наук: 02.00.13 / Д.А. Розенталь ; Ленинградский технологический институт им. Ленсовета. – Ленинград, 1972. – 298 с.
- 27 Применение метода ЭПР к анализу парамагнетизма в нефтях и нефтепродуктах / Ф.Г. Унгер, Д.Ф. Варфоломеев, Л.Н. Андреева и др. // Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов. – М.: Наука, 1985. – С. 181–197.
- 28 Модель сложной структурной единицы в конденсированных средах / Н.Н. Красногородская, Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева и др. // Химия и технология топлив и масел. – 1997. – № 5. – С. 35–36.
- 29 Frolova, I.N., Yusupova, T.N., Ziganshin, M.A., Okhotnikova, E.S., Firsin, A.A. Features of Colloidal Disperse Structure Formation in Petroleum Bitumen // Colloid journal. – 2016. – Vol. 78. – No. 5.
- 30 Розенталь, Д.А. Битумы. Получение и способы модификации / Д.А. Розенталь. – Л.: ЛТИ, 1979. – 80 с.
- 31 Гуреев, А.А. Физико-химическая технология производства и применения нефтяных битумов: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / А.А. Гуреев. – М., 1993. – 52 с.
- 32 Сюняев, З.И. Интенсификация технологических процессов регулированием фазовых переходов / З.И. Сюняев // Химия и технология топлив и масел. – 1985. – № 6. – С. 2–5.

33 Надиров Н.К., Жумашева К.С., Буркитбаев С.М., Кенжебаева А.Б. Влияние добавок на дисперсный состав нефти // Химия и технология топлив и масел. – 1987. – № 2. – С. 30–32.

34 Афанасьева Н.Н. Регулирование физико-химических свойств и дисперсности сырья для производства окисленных битумов: автореф. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Н.Н. Афанасьева. – М., 1987. – 25 с.

35 Серебряков А.Ю. Регулирование фазовых переходов в процессе окисления нефтяных остатков: автореф. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / А.Ю. Серебряков. – М., 1985. – 24 с.

36 Евдокимова Н.Г. Интенсификация процесса получения битумов активацией нефтяных остатков: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Н.Г. Евдокимова. – М., 1992. – 151 с.

37 Евдокимова Н.Г., Жирнов Б.С., Кортянович К.В., Ханнанов Н.Р. Амины и гликоли как модификаторы адгезионных свойств дорожных битумов // Нефтяные дисперсные системы: Тез. докл. III Междунар. симпозиума / Под ред. В.М. Капустина. – М.: Техника, ТУМА ГРУПП, 2004. – С. 93–94.

38 Пивоварова Н.А. Природа влияния постоянного магнитного поля на нефтяные дисперсные системы // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2004. – № 10. – С. 20–25.

39 Майданова Н.В., Розенталь Д.А., Сыроежко А.М. Структурные изменения битумов после их окисления // Ст.-Петербургский ГТИ. – 1969. – С. 9–10.

40 Dybalski J.N. Chemically Modified Asphalt // Presented at the 1988 Annual meeting of the Asphalt Emulsion Manufacturers Association, Maui, Hawaii, 1988.

41 Капустин В.М. Технология переработки нефти. Физико-химические процессы / В.М. Капустин, А.А. Гуреев. – М.: Химия, 2015. – 400 с.

42 Колбановская А.С. Дорожные битумы / А.С. Колбановская. – М.: Транспорт, 1973. – 264 с.

43 Гохман Л.М. Комплексные органические вяжущие материалы на основе блоксополимеров типа СБС: учебное пособие / Л.М. Гохман. – М.: Экон-Информ, 2004. – 585 с.

44 Грудников И.Б. Теория и практика битумного дела. – Уфа: Нефтегазовое дело, 2013. – 420 с.

45 Гохман Л.М. Битумы, полимерно-битумные вяжущие, асфальтобетон, полимерасфальтобетон / Л.М. Гохман. – М.: ЗАО «Экон-Информ», 2008. – 117 с.

46 Печеный Б.Г. Битумы и битумные композиции / Б.Г. Печеный. – М.: Химия, 1990. – 256 с.

47 Галиуллин Э.А. Разработка технологии производства дорожных битумов из сверхвязкой нефти: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 02.00.13 / Э.А. Галиуллин. – Казань: КНИТУ, 2020. – 134 с.

48 Фрязинов В.В., Грудников И.Б. Зависимость некоторых структурно-механических и товарных свойств битумов от компонентного состава и

качества масляного компонента // Труды Гос. Всесоюз. дор. науч.-исслед. ин-та. – Вып. 46. – Балашиха, 1970. – С. 40–47.

49 Гурарий Е.М. Влияние природы асфальтенов на упруго-вязкие характеристики моделей нефтяных битумов // Труды Гос. Всесоюз. дор. НИИ. – Вып. 49. – М., 1971. – С. 75–81.

50 Гун Р.Б. Нефтяные битумы. – М.: Химия, 1973. – 548 с.

51 Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены / С.Р. Сергиенко, Б.А. Таимова, Е.И. Талалаев. – М.: Наука, 1979. – 269 с.

52 Поконова Ю.В. Нефтяные битумы. – СПб.: Синтез, 2005. – 154 с.

53 Руденская И.М., Руденский А.В. Реологические свойства битумов. – М.: Высшая школа, 1967. – 119 с.

54 Кемалов А.Ф. Научно-практические основы физико-химической механики и статистического анализа дисперсных систем: учебное пособие / А.Ф. Кемалов, Р.А. Кемалов. – Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2008. – 472 с.

55 Гохман Л.М. Битумы, полимерно-битумные вяжущие, асфальтобетон, полимерасфальтобетон: учебно-методическое пособие / Л.М. Гохман. – М.: ЗАО «ЭКОН-ИНФОРМ», 2008. – 117 с.

56 Сафиева Р.З. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства. Часть 1: учебное пособие / Р.З. Сафиева. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004.

57 Розенталь Д.А., Левченко Е.С. Формирование дисперсной структуры битума / Д.А. Розенталь, Е.С. Левченко. – М.: ЦНИИТ Энефтехим, 2005. – № 62-НХ-05. – 2 с.

58 Туманян Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем / Б.П. Туманян. – М.: Техника, 2000. – 336 с.

59 Thompson C.J., Dooley, J.E., Vogh, J.W., Hirsch, D.E. Analyzing heavy ends of crude [370 to 535/sup 0/C distillate] // Hydrocarbon Processing Catalog. – 1974. – Vol. 53, № 8. – P. 93–98.

60 Hunter R.N., Self A., Read J. The Shell Bitumen Handbook / R.N. Hunter, A. Self, J. Read. – London: ICE Publishing, 2014. – 808 p.

61 Edwards Y. Rheological Effects of Waxes in Bitumen / Y. Edwards, P. Redelius // Energy & Fuels. – 2003. – Т. 17, № 3. – С. 511–520.

62 Edwards Y. Effects of commercial waxes on asphalt concrete mixtures performance at low and medium temperatures / Y. Edwards, Y. Tasdemir, U. Isacsson // Cold Regions Science and Technology. – 2006. – Т. 45. – С. 31–41.

63 Lu X. Effect of bitumen wax on asphalt mixture performance / X. Lu, P. Redelius // Construction and Building Materials. – 2007. – Т. 21. – С. 1961–1970.

64 Покровский А.В. Применение дефлегматоров / А.В. Покровский, Н.В. Майданова // Автомобильные дороги. – 2014. – № 2. – С. 120–122.

65 Руденская И.М. Органические вяжущие для дорожного строительства / И.М. Руденская, А.В. Руденский. – М.: Транспорт, 1984. – 228 с.

- 66 Corbett L.W. Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphalting, elution-adsorption chromatography and densimetric characterization // *Analytical Chemistry*. – 1969. – Т. 41. – С. 576–579.
- 67 Шарифуллин А.В., Камара М., Байбекова Л.Р. Современные представления о структуре нефтяных смол и асфальтенов // *Наука России: Цели и задачи*. – 2020 год. – Часть 2. – С.5-11.
- 68 Шехтер Ю.Н. Маслорастворимые поверхностно-активные вещества / Ю.Н. Шехтер, С.Э. Крейн, М.Н. Тетерина. – М.: Химия, 1978. – 302 с.
- 69 Абразон А.А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение / А.А. Абразон. – Л.: Химия, 1973. – 248 с.
- 70 Казакова Л.П. Твердые углеводороды нефти / Л.П. Казакова. – М.: Химия, 1986. – 176 с.
- 71 Комарова Е.В. Регулирование свойств сырья атмосферно-вакуумной перегонки с целью увеличения выхода светлых нефтепродуктов / Е.В. Комарова, Н.Г. Евдокимова, М.Р. Марданова // *Нефтегазовое дело*. – 2013. – Т. 11, № 4. – С. 141–144.
- 72 Koots J.A., Speight J.G. Relation of petroleum resins to asphaltenes // *Fuel*. – 1975. – Т. 54. – С. 179–184.
- 73 Czechowski F. Colloidal Stability of Bitumens Related to their Generic Composition // *Petroleum and Petrochemical Engineering Journal*. – 2022. – Т. 6, № 4. – С. 322.
- 74 Lian H., Lin J.-R., Yen T.F. Peptization studies of asphaltene and solubility parameter spectra // *Fuel*. – 1994. – Т. 73. – С. 423–428.
- 75 Adhesion in bitumen–aggregate systems and quantification of the effects of water on the adhesive bond: Research Report ICAR / International Center for Aggregates Research. – Report 505-1. – College Station: ICAR, 2005.
- 76 Майданова Н.В. Модификация нефтяных битумов природными асфальтитами: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Н.В. Майданова. – СПб., 2010. – 200 с.
- 77 Petersen J.C., Plancher H., Ensley E.K. Chemistry of asphalt-aggregate interaction: Relationship with pavement moisture-damage prediction test // *Transportation Research Record*. – 1982. – № 843. – С. 95–104.
- 78 Высокомолекулярные углеводородные и не углеводородные компоненты нефти. URL: <https://moodle.kstu.ru/mod/book/view.php?id=18170> (дата обращения: 2024-03-13).
- 79 Speight J.G. Petroleum asphaltenes. Part 1. Asphaltenes, resins and the structure of petroleum // *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*. – 2004. – Т. 59, № 5. – С. 479.
- 80 Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов / Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева. – Новосибирск: Наука, Сибирская издательская фирма РАН, 1995. – 192 с.
- 81 Галимова Г.А., Юсупова Т.Н., Ибрагимова Д.А., Якупов И.Р. Состав, свойства, структура и фракции асфальтенов нефтяных дисперсных систем // *Вестник технологического университета*. – 2015. – Т. 18, № 20. – С. 60–64.

82 Plyin S.O., Arinina M.P., Polyakova M.Y., Kulichikhin V.G., Malkin A.Y. // *Fuel*. – 2016. – V. 186. – P. 157.

83 Чернышева Е.А., Пискунов И.В., Капустин В.М. Повышение эффективности процесса перегонки нефти на НПЗ путем предварительного оптимального смешения сырья (обзор) // *Нефтехимия*. – 2020. – Т. 60, № 1. – С. 3–19.

84 Branthaver J.F., Petersen J.C., Robertson R.E. Binder Characterization and Evaluation – Vol. 2 Chemistry, SHRP Report A-368, National Research Council, Washington D.C., 1994.

85 Надилов Н.К., Тервартанов М.А., Елькин В.Н. Нефтебитуминозные породы: Тяжелые нефти и природные органические вяжущие / Н.К. Надилов, М.А. Тервартанов, В.Н. Елькин и др. – Алма-Ата: Наука, 1983. – 240 с.

86 Долломатов М.Ю., Шуткова С.А., Бахтизин З., Долломатова М.М., Латыпов К.Ф., Гильманшина К.А., Бадретдинов Б.Р. Структура молекул асфальтенов и нанокластеров на их основе // *Нефтехимия*. – 2020. – Т. 60, № 1. – С. 20–25.

87 Jarrell T.M., Jin C., Riedeman J.S., Owen B.C. Elucidation of structural information achievable for asphaltenes via collision-activated dissociation of their molecular ions in MSn experiments: a model compound study // *Fuel*. – 2014. – V. 133. – P. 106–114.

88 Tang W., Hurt M.R. Sheng, H., Riedeman J.S. Structural comparison of asphaltenes of different origins using multistage tandem mass spectrometry // *Energy Fuels*. – 2015. – V. 29, № 3. – P. 1309–1314.

89 Riedeman J.S., Kadasala N.R., Wei A., Kenttamaa H.I. Characterization of asphaltene deposits by using mass spectrometry and Raman spectroscopy // *Energy Fuels*. – 2016. – V. 30, № 2. – P. 805–809.

90 Krajewski L.C., Rodgers R.P., Marshall A.G. // *Analytical Chemistry*. – 2017. – V. 89, № 21. – P. 11318.

91 Shuler B., Meyer G., Pena D., Mullins O.C., Gross L. Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – V. 137, № 31. – P. 9870–9876.

92 Розенталь Д.А. Нефтяные окисленные битумы: учебное пособие / Д.А. Розенталь. – Ленинград: Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, 1973. – 47 с.

93 Камьянов В.Ф., Елисеев В.С., Кряжев Ю.Г. Исследование структуры нефтяных асфальтенов и продуктов их озонлиза // *Нефтехимия*. – 1978. – Т. 18, № 1. – С. 138–144.

94 Ботнева Т.А., Грайзер Э.М., Шулова Н.С. Особенности состава ароматических углеводородов как критерий генетического сопоставления нефтей // *Труды ВНИГРИ*. – Ленинград: ВНИГРИ, 1976. – Т. 196. – С. 133–141.

95 Куклинский А.Я., Пушкина Р.А., Говорова В.Л. Ароматические углеводороды высококипящих фракций нефтей // *Нефтехимия*. – 1976. – Т. 16, № 1. – С. 28–37.

96 Redelius P. The structure of asphaltenes in bitumen // *Road Materials and Pavement Design*. – 2006. – Special issue EATA. – P. 143–162.

97 Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N., Gomes de Azevedo, E. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3rd Ed. – Englewoods Cliff: Prentice Hall, 2000. - 860 p.

98 Israelachvili J.N. *Intermolecular and Surface Forces*, 3rd Ed. – UNIVERSITY OF CALIFORNIA

SANTA BARBARA, CALIFORNIA, USA: Academic Press, 2011. – 674 p.

99 Mullins O., Sheu E.Y. Eds. *Structures and Dynamics of Asphaltenes*. – New-York: Plenum Press, 1998. - 438 p.

100 Rogel, E. *Studies on asphaltene aggregation via computational chemistry // Colloids and Surfaces A*. – 1995. – V. 104. – P. 85–93.

101 *Distribution Features of Biomarker Hydrocarbons in Asphaltene Thermolysis Products of Different Fractional Compositions (Using as an Example Oils from Carbonate Deposits of Tatarstan Oil fields) / G.N. Gordadze, M.V. Giruts, V.N. Koshelev, T.N. Yusupova // Petroleum Chemistry*. – 2015. – V. 55. – № 1. – P. 22–31.

102 Pan Y.H., Liao Y.H., Sun Y.G. *The Characteristics of Bound Biomarkers Released from Asphaltenes in a Sequence of Naturally Biodegraded Oils // Organic Geochemistry*. – 2017. – V. 111. – P. 56–66.

103 *Nanoaggregates of Diverse Asphaltenes by Mass Spectrometry and Molecular Dynamics / W.G. Wang, C. Taylor, H. Hu, K.L. Humphries, A. Jaini, M. Kitimet, T. Scott, Z. Stewart, K.J. Ulep, S. Houck, A. Luxon, B.Y. Zhang, B. Miller, C.A. Parish, A.E. Pomerantz, O.C. Mullins, R.N. Zare // Energy and Fuels*. – 2017. – V. 31. – № 9. – P. 9140–9151.

104 *Analysis of Asphaltene Instability Using Diffusive and Thermodynamic Models during Gas Charges into Oil Reservoirs / J.Y. Zuo, S. Pan, K. Wang, O.C. Mullins, H. Dumont, L. Chen, V. Mishra, J. Canas // Energy and Fuels*. – 2017. – V. 31. – № 4. – P. 3717–3728.

105 *Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy / B. Schuler, G. Meyer, D. Pena, O.C. Mullins, L. Gross // Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – V. 137. – № 31. – P. 9870–9876.

106 *Review on Aggregation of Asphaltene visavis Spectroscopic Studies / A.K. Ghosh, P. Chaudhuri, B. Kumar, S.S. Panja // Fuel*. – 2016. – V. 185. – P. 541–554.

107 Chen Z.T., Zhang L.H., Zhao S.Q., Shi Q., Xu C.M. *Molecular Structure and Association Behavior of Petroleum Asphaltene // Structure and Bonding*. – 2016. – V. 168. – P. 1–38.

108 Evdokimov I.N., Fesan A.A., Losev A.P. *New Answers to the Optical Interrogation of Asphaltenes: Monomers and Primary Aggregates from Steady-State Fluorescence Studies // Energy and Fuels*. – 2016. – V. 30. – № 6. – P. 4494–4503.

109 Al Humaidan F.S., Hauser A., Rana M.S., Lababidi H.M.S., Behbehani M. *Changes in Asphaltene Structure during Thermal Cracking of Residual Oils: XRD Study // Fuel*. – 2015. – V. 150. – P. 558–564.

110 Chacon Patino M.L., Rowland S.M., Rodgers R.P. *Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 1: Asphaltenes are Composed of Abundant Island and*

Archipelago Structural Motifs // *Energy and Fuels*. – 2017. – V. 31. – № 12. – P. 13509–13518.

111 Chacon Patino M.L., Vesga Martinez S.J., Blanco Tirado C., Orrego Ruiz J.A., Gomez Escudero A., Combariza M.Y. Exploring Occluded Compounds and their Interactions with Asphaltene Networks Using High Resolution Mass Spectrometry // *Energy and Fuels*. – 2016. – V. 30. – № 6. – P. 4550–4561.

112 Cheng B., Zhao J., Yang C.P., Tian Y.K., Liao Z.W. Geochemical Evolution of Occluded Hydrocarbons inside Geomacromolecules: a Review // *Energy and Fuels*. – 2017. – V. 31. – № 9. – P. 8823–8832.

113 Mamin G.V., Gafurov M.R., Yusupov R.V., Gracheva I.N., Ganeeva Yu.M., Yusupova T.N., Orlinskii S.B. Toward the Asphaltene Structure by Electron Paramagnetic Resonance Relaxation Studies at High Fields (3.4 T) // *Energy and Fuels*. – 2016. – V. 30. – № 9. – P. 6942–6946.

114 Nelyubov D.V., Semikhina L.P., Vazhenin D.A., Merkul'ev I.A. Influence of Resins and Asphaltenes on the Structural and Rheological Properties of Petroleum Disperse Systems // *Petroleum Chemistry*. – 2017. – V. 57. – № 3. – P. 203–208.

115 Sjoblom J., Simon S., Xu Z.H. Model Molecules Mimicking Asphaltenes // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2015. – V. 218. – P. 1–16.

116 Rogel E., Moir M. Effect of Precipitation Time and Solvent Power on Asphaltene Characteristics // *Fuel*. – 2017. – V. 208. – P. 271–280.

117 Torkaman M., Bahrami M., Dehghani M. Influence of Temperature on Aggregation and Stability of Asphaltenes. I. Perikinetic Aggregation // *Energy and Fuels*. – 2017. – V. 31. – № 10. – P. 11169–11180.

118 Molina D., Leon E.A., Chaves Guerrero A. Understanding the Effect of Chemical Structure of Asphaltenes on Wax Crystallization of Crude Oils from Colorado Oil Field // *Energy and Fuels*. – 2017. – V. 31. – № 9. – P. 8997–9005.

119 Барская Е.Е., Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н. Роль различных типов асфальтенов в формировании структуры высоковязких нефтей // *Материалы IX междунар. конф. «Химия нефти и газа»*. – Томск: Изд-во СО РАН, 2015. – С. 454–460.

120 Чешкова Т.В., Сергун В.П., Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Структура асфальтенов нефтей различной химической природы // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2018. – Т. 329, № 9. – С. 61–71.

121 Xiong R., Guo J., Koyingi W., Feng H. Method for Judging the Stability of Asphaltenes in Crude Oil // *ACS Omega*. – 2020. – № 5. – P. 21420–21427. DOI: 10.1021/acsomega.0c01779.

122 Strausz O.P., Lown E.M. *The Chemistry of Alberta Oil Sands, Bitumens and Heavy Oils*. – Alberta Energy Research Institute, 2003. – 695 p.

123 Groenzin H., Mullins O.C. Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources // *Energy & Fuels*. – 2000. – V. 14, № 3. – P. 677–684.

124 Вабищевич С.А., Васюков А.В., Суховило Н.П. Атомно-силовая микроскопия пленок позитивного диазохинонноволачного фоторезиста,

имплантированного ионами бора // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С, Фундаментальные науки. – 2018. – № 12. – С. 37–41.

125 Васюков А.В., Вабищевич С.А. Сканирование поверхностей твердотельных структур и нефтяных дисперсных систем методом атомно-силовой микроскопии // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С, Фундаментальные науки. – 2017. – № 4. – С. 52–56.

126 Васюков А.В., Вабищевич С.А., Суховило Н.П., Вабищевич Н.В. Исследование поверхности асфальтенов с помощью атомно-силовой микроскопии // Вестник Полоцкого Государственного университета. Серия С. – 2020. – № 4. – С. 58–63.

127 Ахмадова Х.Х., Хадисова Ж.Т., Мусаева М.А., Идрисова Э.У. Модели строения асфальтеновых молекул // НефтеГазоХимия. – 2023. – № 3–4. – С. 66–70.

128 Lyulin S.V., Glova A.D., Falkovich S.G., Ivanov V.A., Nazarychev V.M., Lyulin A.V., Larin S.V., Antonov S.V., Ganan P., Kenny J.M. Computer simulation of asphaltenes // Petroleum Chemistry. – 2018. – V. 58, № 12. – P. 983–1004.

129 Wang H., Xu H., Jia W., Liu J., Ren S. Revealing the Intermolecular Interactions of Asphaltene Dimers by Quantum Chemical Calculations // Energy & Fuels. – 2017. – V. 31, № 3. – P. 2488-2495.

130 Hernández-Bravo R., Miranda A.D., Martínez-Mora O., Domínguez Z., Martínez-Magadán J.M., García-Chávez R., Domínguez-Esquivel J.M. Calculation of the Solubility Parameter by COSMO-RS Methods and Its Influence on Asphaltene-Ionic Liquid Interactions // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2017. – V. 56, № 17. – P. 5107-5115.

131 Jena N.K., Lyne Å.L., Arul Murugan N., Ågren H., Birgisson B. Atomic level simulations of the interaction of asphaltene with quartz surfaces: role of chemical modifications and aqueous environment // Materials and Structures. – 2017. – V. 50, № 1. – P. 99.

132 Torres A., Amaya Suárez J., Remesal E.R., Márquez A.M., Fernández Sanz J., Rincón Cañibano C. Adsorption of Prototypical Asphaltenes on Silica: First-Principles DFT Simulations Including Dispersion Corrections // Journal of Physical Chemistry B. – 2018. – V. 122, № 2. – P. 618.

133 Производство битума в Мангистауской области. Доступно на: <https://daz.asia/ru/proizvodstvo-bituma-v-mangistauskoj/> (дата обращения: 2023-10-27).

134 Компания "ОМТ-Консалт". Доступно на: www.omt-consult.ru. (дата обращения: 2024-02-15).

135 Мамышев Ж. «Дочка» «КазМунайГаза» нарастит производство битума в 1,5 раза // Международное деловое издание «Курсив». URL: <https://kz.kursiv.media/2023-10-17/zhnb-bitumplans/> (дата обращения: 2024-01-20).

136 Теляшев Э.Г., Хайрудинов И.Р., Кутьин Ю.А., Оразова Г.А., Буканова С.К. Источники сырья для производства дорожных битумов в Казахстане // Экспозиция. – 2008. – Вып. 5/Н (73). – С. 24–26.

- 137 Буканова С.К., Кутьин Ю.А., Хайрудинов И.Р. Исследование качества нефтяных остатков – сырья для получения дорожных битумов // Башкирский химический журнал. – 2013. – Т. 20, № 1. – С. 14–17.
- 138 Теляшев Э.Г., Хайрудинов И.Р., Кутьин Ю.А., Оразова Г.А., Тазабекова И.М. Подбор сырья для производства дорожных битумов в Казахстане // Башкирский химический журнал. – 2008. – Т. 15, № 2. – С. 89–91.
- 139 Оразова Г.А. Нефти Казахстана как источник сырья для производства битумов // Химия и технология топлив и масел. – 2008. – № 3. – С. 34–36.
- 140 Фрязинов В.В., Ахметова Р.С. Классификация нефтей по их пригодности для производства битумов // Высокосернистые нефти и продукты их переработки: сб. науч. тр. – Вып. VIII. – М.: Химия, 1968. – С. 167–170.
- 141 Тазабекова И.М. Изучение особенностей производства дорожных битумов из остатков переработки нефти месторождения Караарна: дис. ... канд. техн. наук. – Атырау, 2008. – 111 с.
- 142 Галдина В.Д. Дорожные битумы из тяжелой Западно-Казахстанской нефти // Вестник СибАДИ. – 2009. – Т. 4, № 14. – С. 22–27.
- 143 Пушмынцев А.В., Гун Р.Б. Тяжелые нефти – дополнительные сырьевые ресурсы для производства битумов // Переработка нефти: тематический обзор. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982. – 54 с.;
- 144 Надиров Н.К. Нефть и газ Казахстана. Часть 2. – Алматы: Ғылым, 1995. – 400 с.
- 145 Шульженко Э.Д., Дорогочинская В.А., Маноян А.К. Нефти новых месторождений полуострова Бузачи // Химия и технология топлив и масел. – 1983. – № 9. – С. 28–30.
- 146 Дорогочинская В.А., Шульженко Э.Д., Варшавер В.П., Хабибулина Р.К., Кочулева Л.Р. Нефть месторождения Каражанбас // Химия и технология топлив и масел. – 1989. – № 1. – С. 28–29.
- 147 Ишмухамедова Н.К., Дюсенгалиев К.И. Окисление гудрона в присутствии высокосмолистой нефти // Химия и технология топлив и масел. – 1990. – № 8. – С. 14–15.
- 148 Айнабеков Н.Б., Сагитова Г.Ф., Нифонтов Ю.А., Дауренбек Н.М. Дорожные битумы из нефтей Казахстана // Сборник докладов Неделя науки Всероссийского фестиваля науки «Наука 0+». Том 1. – Санкт-Петербург, 2021. – С. 10–15.
- 149 Айнабеков Н.Б., Сагитова Г.Ф., Нифонтов Ю.А., Дауренбек Н.М. Выбор сырья для получения битумных материалов на основе местных ресурсов // Известия НАН РК. – 2023. – Т. 4, № 457. – С. 19–30.
- 150 Ainabekov N.B., Sagitova G.F., Daurenbek N.M. Influence of group chemical composition of highly viscous oil residues on quality of petroleum road bitumens // Neft i Gaz – Oil and Gas. – 2024. – Т. 2, № 140. – P. 238–246.
- 151 Turebekova G.Z., Pussurmanova G.Zh., Sarsenbayeva A.U., Ainabekov N.B. Possibilities of regulating structural transformations using sulfur-bypassed oil product // Proceeding VII International Conference «Industrial Technologies and Engineering» ICITE – 2021. Volume I. – P. 164–167.

152 Айнабеков Н.Б., Сагитова Г.Ф., Нифонтов Ю.А., Дауренбек Н.М. Научно-технологические основы модификации свойств битумных материалов // Сборник докладов Неделя науки Всероссийского фестиваля науки «Наука 0+». Том 1. – Санкт-Петербург, 2022. – С. 45–55.

153 Айнабеков Н.Б., Сагитова Г.Ф., Дауренбек Н.М., Сырманова К.К. Применение модифицированных битумных материалов казахстанских месторождений // Материалы международной научно-технической конференции «Инновационные технологии и актуальные проблемы пищевой, химической и нефтегазовой промышленности». – Бухара, 2024. – С. 242–244.

154 Ainabekov N.B., Daurenbek N.M., Sagitova G.F. Use of carbon black as a modifier for petroleum bitumen // Neft i Gaz – Oil and Gas. – 2024. – Т. 4, № 142. – P. 171–182.

155 Айнабеков Н.Б., Сагитова Г.Ф., Дауренбек Н.М. Значимость регулирования свойств сырья на эффективность производственных технологий получения битумов // Материалы одиннадцатой международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы морской энергетики». – Санкт-Петербург, 2022. – С. 12–15.

156 Айнабеков Н.Б., Сагитова Г.Ф. Способ получения модифицированного битума: пат. на полезную модель № 9179 РК, 2024.

157 Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: справочные материалы / Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова. – М., 2012. – 55 с.

158 Lockwood E.H., Barth C.G., Guest J.J. Discussion: “On the Design of Speed Cones: A New Formula” (Guest, James J., 1900) // Transactions of the ASME. – January 1900. – Т. 21. – P. 837–843.

159 Sagitova G.F., Ainabekov N.B., Daurenbek N.M., Assylbekova D.D., Sadyrbayeva A.S., Bitemirova A.E., Takibayeva G.A. Modified Bitumen Materials from Kazakhstani Oilfield // Advances in Polymer Technology. – 2024. – P. 8078021. – P.10 pages.

160 Айнабеков Н.Б., Сагитова Г.Ф. Способ получения модифицированного битума: пат. на полезную модель № 9497 РК, 2024.

161 Ешманова А.С., Сагитова Г.Ф., Айнабеков Н.Б. Модификацияланған битумды материалдарды өндіру // ҚР тәуелсіздігіне 30 жылдығына, Ыбырай Алтынсариннің 180 жылдығына, Батырбек Биримжановтың 110 жылдығына арналған «XXI ғасырдағы химиялық технология және биотехнология» атты студенттердің және жас ғалымдардың 25-ші халықаралық ғылыми-практикалық конференциясының жинағы. – Шымкент-Минск-Бухара, 2022. – С. 95–96.

162 Alves B. Plastic waste worldwide - statistics & facts. Available at: <https://www.statista.com/topics/5401/global-plastic-waste/#topicOverview> (дата обращения: 2024-02-05).

163 Бой пластику! Доступно на: <https://clck.ru/3CkkBV> (дата обращения: 2024-04-12).

164 Айнабеков Н.Б., Сагитова Г.Ф., Нифонтов Ю.А. Изучение деструкции регенерата в процессе модификации битума // Сборник тезисов

Международной научно-практической конференции «Современные тренды высшего образования и науки в области химии и химической инженерии», посвященной 90-летию со дня рождения академика НАН РК Е.М. Шайхутдинова. – Алматы, 2023. – С. 140–141.

165 Лазарев, Ю. Моделирование процессов и систем в MATLAB: учебный курс / Ю. Лазарев. – СПб.: Питер; Киев: Издательская группа BHV, 2005. – 512 с.

166 Гумеров А.М. Математическое моделирование химико-технологических процессов: учебное пособие / А.М. Гумеров. – 2-е изд., перераб. – Санкт-Петербург: Лань, 2014. – 176 с.

167 Новый экономический словарь / под ред. А.Н. Азрилияна. – М.: Институт новой экономики, 2006. – 1088 с.

168 Райзберг Б.А., Лозовский Л.Ш., Стародубцева Е.Б. Современный экономический словарь. – М.: Инфра-М, 2006. – 567 с.

169 Козлова Е.П., Патрушин Н.В., Бабченко Т.Н. Бухгалтерский учет в промышленности. – М.: Финансы и статистика, 1993. – 432 с.

170 Бочкарева И.И., Левина Г.Г. Бухгалтерский финансовый учет: учеб. – М.: Магистр, 2008. – 413 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Патент на полезную модель №9179



ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Патент на полезную модель №9497

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ПАТЕНТ
PATENT

№ 9497

ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ / НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ / FOR UTILITY MODEL

 (21) 2024/0461.2

(22) 30.03.2024

(45) 23.08.2024

(54) Модифициланған битумды алу тәсілі
Способ получения модифицированного битума
Method for producing bitumen modified

(73) «М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті» коммерциялық емес акционерлік қоғамы (KZ)
Некоммерческое акционерное общество «Южно-Казакстанский университет имени М.Ауэзова» (KZ)
Non-profit Joint-Stock Company «M.Auezov South Kazakhstan University» (KZ)

(72) Айнабеков Нуржан Бауыржанович (KZ) Ainabekov Nurzhan Bauyrzhanovich (KZ)
Сагітова Гузалия Фаритовна (KZ) Sagitova Guzaliya Faritovna (KZ)

 ЭЦК қол қойылды
Подписано ЭЦП
Signed with EDS

А. Артықова
A. Artykova
A. Artykova

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМҚ директорының м.а.
И.о. директора РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Executive director of RSE «National institute of intellectual property»

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Акт о промышленных испытаниях

«Согласовано»
 Проректор по ИО
 ЮКУ им. М. Ауэзова

«Утверждено»
 Зам. директора
 ТОО «Нефтехимстрой-Юг»
 Сапанов И.Н.

АКТ
 № 99 от 31.05.2024

о промышленных испытаниях, модифицированных техническим углеродом ТОО «ЭКО-Шина» битумов марок БНД70/100 и БНД 50/70

Мы, нижеподписавшиеся, представители ТОО «Нефтехимстрой-Юг»: технолог Сарбасов И.Н., мастер участка Танашев Е.Ж. с одной стороны, и представители ЮКУ им. М. Ауэзова: к.т.н., профессор Сагитова Г.Ф., к.т.н., доцент Дауренбек Н.М., докторант Айнабеков Н.Б. с другой стороны, составили настоящий акт о том, что на ТОО «Нефтехимстрой-Юг» в период с 26 марта по 4 апреля 2024 г. были проведены промышленные испытания разработанной технологии по переработки технического углерода – пиролиза автошин в высококачественный концентрат, который может служить сырьем для модификации нефтяного битума.

Исследована природа взаимодействий, происходящих между компонентами технического углерода и матрицей нефтяных дорожных битумов. Доказано химическое взаимодействие технического углерода с матрицей битума по непердельным С=С связям. Введение технического углерода в качестве модифицирующих добавок приводит к значительному изменению физико-механических и реологических свойств, полученных битумных вяжущих систем.

Введение технического углерода из изношенных автошин (ТУИА) в качестве модифицирующих добавок приводит к значительному изменению физико-механических свойств битумных вяжущих. Для дальнейшего изучения эффекта модификации нами получен модифицированный битум. Во время исследований мы модифицировали битумы разных марок БНД 70/100 и БНД 50/70 техническим углеродом в разных содержаниях:

Таблица 1. Состав модифицированного битума (БНД 70/100, БНД 50/70) с техническим углеродом из изношенных автошин

№	Состав битума, масс %		Состав технического углерода из изношенных автошин, масс %
	БНД 70/100	БНД 50/70	
1	100	100	-
2	99	99	1
3	98	98	2
4	97	97	3
5	96	96	4
6	95	95	5

Таблица 2 - Основные свойства образцов битумного вяжущего, полученного на основе битума БНД 70/100 с добавкой технического углерода из изношенного автошин

№	Свойство	БНД 70/100	№ образца				
			1	2	3	4	5
1	Температура размягчения по КиШ, °С	не ниже 48	49	50	51	50	59
2	Температура хрупкости, °С	не выше -20	-21,3	-22	-23,1	-23,2	-24,1
3	Пенетрация при 25 °С	70/100	65	63	59	55	53

4	Пенетрация при 0 °С, х 0,1мм	не ниже 22	21	20	20,1	20,2	20,3
5	Дуктильность при 25 °С, см	не менее 75	68	67	65	58	53
6	Дуктильность при 0 °С, см	не менее 3,8	3,8	3,6	3,5	3,5	3,4
7	Температура вспышки, °С,	не ниже 240	250	240	250	255	256

Таблица 3 - Основные свойства образцов битумного вяжущего, полученного на основе битума БНД 50/70 с добавкой технического углерода из изношенных автошин

№	Свойство	БНД 50/70	№ образца				
			1'	2'	3'	4'	5'
1	Температура размягчения по Килл, °С	не ниже 50	48	49	50	51	50
2	Температура хрупкости, °С	не выше -18	-19,3	-20,7	-21,1	-21,6	-22,4
3	Пенетрация при 25 °С, х 0,1мм	51-70	66	67	65,8	65,9	66
4	Пенетрация при 0 °С, х 0,1мм	не ниже 18	21	21	22	22,1	21,3
5	Дуктильность при 25 °С, см	не менее 65	46	47	47	38	26
6	Дуктильность при 0 °С, см	не менее 3,5	3,4	3,2	3,0	2,9	2,1
7	Температура вспышки, °С,	не ниже 230	243	244	240	241	243

Заключение

Использование технического углерода из изношенных шин как модификатора нефтяного битума снижает температуру размягчения, улучшает эластичность битумного вяжущего, понижает пенетрацию на основе битума БНД 70/100, а на основе битума БНД 50/70 повышает, что приводит к изменению марки исходного битума, а также улучшает важный показатель низкотемпературных свойств – температуру хрупкости.

Введение технического углерода из изношенного автошин оказывает различное влияние на разные битумы.

Рациональным количеством добавки рекомендуется 4% технического углерода из изношенных автошин для БНД 50/70, для БНД 70/100 до 5% ТУИА.

Таким образом, можно констатировать возможность применения технического углерода из изношенных автошин в качестве модификатора нефтяного битума. Это может быть весьма эффективным для получения асфальтобетона для дорожных покрытий с наилучшими эксплуатационно-техническими характеристиками, что подтверждена положительными результатами испытаний на ТОО «Нефтехимстрой-Юг».

От предприятия

Технолог

Сарбасов И.Н.

Мастер участка

Танайев Е.Ж.

От ВУЗа

к.т.н., профессор

Сагитова Г.Ф.

к.т.н., доцент

Дауренбек Н.М.

докторант

Айнабеков Н.Б.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Акт внедрения НИР в учебный процесс

Ф.7.07-14

Согласовано:

Проректор по НР и И
ЮКУ им. М. Ауэзова

Султеев У.С.



Утверждаю

Вр.и.о. проректора по академическим
вопросам

Сарыкулов К.



АКТ №89 06.29.05.24

внедрения НИР Б-21-03-02. «Разработка технологии глубокой переработки углеводородного сырья Республики Казахстан» в учебный процесс

Настоящий акт составлен по результатам диссертационной работы по теме «Регулирование структурных превращений в процессах производства модифицированных битумных материалов из остатков нефтей казахстанских месторождений», выполненной на кафедре «Технология неорганических и нефтехимических производств» в 2024 году.

Настоящий акт подтверждает, что результаты НИР, выполненные к.т.н., проф. Сагитовой Г.Ф., докторантом Айнабековым Н.Б. по разработке технологии получения модифицированной полимерно-битумной композиции с использованием полимерных отходов. Произведена модификация нефтяного битума марки БНД 90/130, производимого на СП «Caspi Bitum» модификатором «ЭБГ» (сополимер этилена с бутилакрилатом и глицидилметакрилатом), взятым в количестве 0,5-1,6% мас. и шинным регенератом (4-20% мас.) - деструктатом сетчатых эластомеров разной химической природы, обоснование возможности применения разработанных битум-эластомерных вяжущих в дорожных асфальтобетонах.

Результаты НИР опубликованы:

1. Н.Б.Айнабеков, Г.Ф.Сагитова, Ю.А.Нифонтов, Н.М.Дауренбек Выбор сырья для получения битумных материалов на основе местных ресурсов// Известия РОО «НАН РК» ЧФ «Халык», 2023, 4(457), Т4, Алматы, с.19-30 <https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.189>

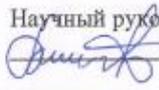
2.Sagitova G.F., Ainabekov N. B., Daurenbek N.M., Assylbekova D. D., Sadyrbayeva A.S., Takibayeva G. A. Modified Bitumen Materials from Kazakhstani Oilfield// Advances in Polymer Technology Volume 2024, Article ID 8078021, 10 pages, <https://doi.org/10.1155/2024/8078021>

Результаты НИР внедрены в учебный процесс:

в лекционные занятия по дисциплине «Современные и перспективные термолитические процессы нефтепереработки». Тема 14. Производство окисленных и компаундированных битумов. Модифицирование битумов, №28. Интенсификация процесса получения нефтяных битумов. Модифицирование битумов.

в лабораторные занятия по дисциплине «Современные и перспективные термолитические процессы нефтепереработки», №14. Определение дуктильности битума.

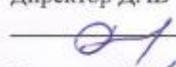
Научный руководитель темы

 Дауренбек Н.М.

Научный руководитель

 Сагитова Г.Ф.

Директор ДАВ

 Науkenова А.С.

Директор ДАН

 Назарбек У.Б.