

На правах рукописи



АНДРЕЕВ АЛЕКСЕЙ АНАТОЛЬЕВИЧ

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ СБС-МОДИФИЦИРОВАННЫХ
БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КАЧЕСТВА
БИТУМНОЙ ОСНОВЫ, ПОЛУЧЕННОЙ НА РАЗЛИЧНЫХ НПЗ**

2.6.12. – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Самара - 2022

Работа выполнена на кафедре «Химическая технология переработки нефти и газа» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет», г. Самара

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент
Тыщенко Владимир Александрович

Официальные оппоненты: **Евдокимова Наталья Георгиевна**
доктор технических наук, доцент
филиал Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Уфимский государственный
нефтяной технический университет» в г. Салавате /
кафедра химико-технологических процессов,
профессор

Емельянычева Елена Анатольевна
кандидат технических наук, доцент
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Казанский национальный
исследовательский технологический университет» /
кафедра «Химическая технология переработки нефти
и газа», доцент

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Пермский национальный исследовательский
политехнический университет», г. Пермь

Защита состоится «22» июня 2022 года в 16-00 на заседании диссертационного совета 24.2.428.02 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2022 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Бадикова Альбина Дарисовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Одним из наиболее актуальных направлений в решении задачи повышения эксплуатационных свойств дорожных покрытий является модификация применяемого битумного вяжущего полимерными добавками, направленная на расширение температурного интервала его надежной работы. Использование модифицированных вяжущих в полной мере отвечает целям национального проекта «Безопасные и качественные автомобильные дороги», Указу Президента Российской Федерации от 7 мая 2018 года № 204 «О национальных целях и стратегических задачах развития Российской Федерации на период до 2024 года», а также задачам государственной целевой программы «Развитие транспортной системы России», в соответствии с которой в стране к 2030 г. должно появиться не менее 20 тысяч километров дорог, отвечающих современным требованиям.

В общем виде полимерно-модифицированный битум представляет собой трехкомпонентную систему – битумная основа / пластификатор / полимер – и качество конечного продукта зависит от качества каждого отдельного компонента. При этом промышленные партии полимера и пластификатора (в рамках одной марки) хоть и имеют колебания качества, однако они незначительны и не оказывают существенного влияния на свойства получаемого модифицированного вяжущего. Что же касается основного компонента – битумной основы – то в этом случае ситуация совсем другая. В настоящее время в качестве битумной основы применяются товарные битумы по ГОСТ 22245-90 и ГОСТ 33133-2014. При этом известно, что даже при полном соответствии требованиям ГОСТ показатели качества битума одной марки могут значительно различаться. Это особенно актуально при сравнении битумов, полученных на разных НПЗ с использованием различной сырьевой базы. В условиях динамичного роста производства модифицированных вяжущих в России, обусловленного в том числе включением их в проектную документацию на строительство и реконструкцию автомобильных дорог, увеличения рынка и возрастания конкуренции, появляется экономическая целесообразность изменения подхода к выбору основного компонента сырья для их получения. Изучение влияния качества битумной основы на характеристики получаемого полимерно-битумного продукта с выявлением соответствующих зависимостей позволит обеспечить возможность прогнозирования его свойств на стадии приготовления основы, осуществляя ее подбор с учетом выбранного назначения конечного продукта, а также готовить битумный полуфабрикат целевого назначения, обладающий всеми требуемыми свойствами, без необходимости его паспортизации в качестве товарного битума. Это окажет положительное влияние как на качество, так и на себестоимость конечного

модифицированного продукта, а значит и дорожных покрытий в целом, а также расширит номенклатурный перечень продукции, предлагаемой производителями битумов. Таким образом, формируются условия для обеспечения высокого синергетического эффекта от углубления кооперации двух отдельных процессов: производства нефтяного битума (битумной основы) и производства модифицированного битумного вяжущего.

Степень разработанности темы исследования

Битумное направление заслуженно занимает одну из ключевых позиций в науке по своей значимости для экономического развития государства. В нашей стране сформировалось несколько научных школ, занимающихся изучением и внедрением в производство актуальных и перспективных битумных материалов и технологий. Издается большое количество трудов – монографий, статей и др. – посвященных данной тематике, расширяя богатую научную базу, сформированную в своей основной массе в середине 20 века.

Вопросы улучшения качества вяжущих материалов для дорожного строительства, включая разработку способов его регулирования, отражены в работах таких ученых, как Л.М. Гохман, Т.С. Худякова, В.Д. Галдина, А.А. Гуреев, И.Б. Грудников, Э.Г. Теляшев, Д.А. Розенталь, А.Ф. Кемалов, А.С. Колбановская, А.В. Руденский, З.И. Сюняев, Ю.А. Кутьин, Г.А. Бонченко и др.

К настоящему времени проделан значительный объем работ, направленных на преодоление главного препятствия для масштабного использования модифицированных вяжущих в нашей стране – высокой себестоимости получаемых материалов. Импортным полимерам успешно подбираются отечественные аналоги, проводится большое количество исследований по расширению перечня применяемых модификаторов, включая вторичные материалы, совершенствуются технологические способы производства и т.п.

При этом, тема зависимости эксплуатационных характеристик модифицированных битумных вяжущих, определяемых в соответствии с методологией «Суперпэйв», от качества исходных битумных основ, получаемых на отечественных НПЗ, остается малоизученной. Исследования, проведенные в рамках настоящей работы, основаны на актуализированных данных по качеству промышленных сырьевых компонентов ряда заводов ПАО «НК «Роснефть» с учетом тенденций их развития и направлены на изучение влияния исходной битумной основы на качество получаемого модифицированного продукта.

Целью диссертационной работы является выявление прогностических закономерностей, обеспечивающих возможность эффективного прогнозирования свойств СБС-модифицированного битумного вяжущего на основе данных по качеству исходной битумной основы, и разработка механизма их практического использования.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

- проведение экспериментальных исследований промышленных образцов битумных материалов производства нескольких отечественных НПЗ;
- наработка и исследование лабораторных образцов полимерно-модифицированных битумов (ПМБ);
- формирование массива статистических данных и его аналитическая обработка;
- установление и анализ закономерностей, характеризующих зависимость эксплуатационных свойств полимерно-битумных вяжущих от качества исходной битумной основы, разработка механизма практического использования выявленных зависимостей.

Научная новизна

1. На основе массива статистических данных выявлен и показан ряд зависимостей ключевых реологических характеристик битумного вяжущего, модифицированного стирол-бутадиеновым блоксополимером (СБС), от показателей качества исходной битумной основы, полученной в промышленных условиях на сырьевой базе различных регионов РФ.

2. По результатам оценки взаимосвязи «классических» физико-химических показателей модифицированных и немодифицированных вяжущих с реологическими характеристиками по системе «Суперпэйв» показано, что эффективность ее использования при описании высокотемпературных свойств (теплостойкости) выше, чем для низкотемпературных (морозостойкости).

3. Впервые проведена экспериментальная оценка влияния группового химического состава битума на его вязкоупругие свойства, определяемые в соответствии с методиками, регламентированными ГОСТ Р 58400.1-2019, до и после модифицирования стирол-бутадиеновым блоксополимером, показавшая возможность эффективного прогнозирования эксплуатационных характеристик получаемых продуктов.

4. Предложена оригинальная система классификации битумных основ, предназначенных для приготовления модифицированных вяжущих, от группового химического состава с разделением на категории по их предпочтительному использованию на основании прогнозируемых эксплуатационных характеристик.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в научном обосновании и экспериментальном подтверждении возможности прогнозирования свойств полимерно-модифицированных битумных вяжущих на основе характеристик исходных битумных основ (битумов, гудронов). Установленные закономерности изменения эксплуатационных свойств битумных вяжущих при модификации стирол-бутадиеновым блоксополимером позволили разработать систему классификации битумных основ и предложить наиболее эффективные варианты их использования для каждого конкретного случая.

Практическая значимость работы заключается в разработке системы классификации битумных основ, предназначенных для модификации, учитывающей современные методы испытаний и позволяющей выбирать оптимальные рецептурные решения уже на стадии подбора битумной основы. Выявленные зависимости реологических характеристик модифицированных и немодифицированных битумных вяжущих от группового химического состава позволяют адаптировать предлагаемый механизм прогнозирования к применению на разных производственных площадках. Разработанная система внедрена в план учебного процесса кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет».

Экспериментально показана возможность снижения содержания масла (пластификатора) в составе модифицированного вяжущего за счет подбора оптимальной битумной основы, что является одним из способов оптимизации себестоимости ПМБ и способствует расширению их использования в дорожно-строительной отрасли.

Методология и методы исследования

Методология исследования основывалась на сочетании эмпирических и теоретических методов. На основе теоретической проработки вопросов исследования осуществлялось планирование эксперимента, а его результаты послужили базой, предметом для применения других научных методов, в частности: анализа, обобщения и сравнения, индукции и дедукции.

Экспериментальные методы исследования включали определение характеристик битумных вяжущих в соответствии с действующими ГОСТ и ГОСТ Р.

Объектами исследования являлись битумные основы различного качества, произведенные в промышленных условиях на нескольких НПЗ, расположенных в разных регионах России, а также СБС-модифицированные битумные вяжущие, полученные из них в лабораторных условиях по заданной (стандартной) технологии.

Предметом научного исследования являлась взаимосвязь эксплуатационных характеристик полимерно-модифицированных битумных вяжущих и качества исходных битумных основ, оцениваемых по различным физико-химическим и реологическим показателям (методам испытаний).

Положения, выносимые на защиту

1. Зависимости физико-механических и реологических характеристик модифицированных битумных вяжущих от свойств и состава исходного битумного сырья (битумных основ).

2. Система классификации битумных основ по их предпочтительному использованию на основании прогнозируемых эксплуатационных характеристик.

3. Перспективность применимости предложенных способов прогнозирования для оптимизации рецептурных решений по модификации битумов стирол-бутадиеновым блоксополимером (СБС-модификатором).

Степень достоверности и апробация результатов

Основные результаты работы доложены и обсуждены на международных научно-практических конференциях: «Актуальные задачи нефтеперерабатывающего и нефтехимического комплекса - X форум «Стратегия объединения» (Москва, РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина, 2017), «XXXI-я ежегодная научная сессия международной ассоциации исследователей асфальтобетона» (Москва, МАДИ, 2019), «Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса. Добыча и переработка» (Москва, РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина, 2019, 2020), 2-я международная практическая конференция «Сибирские дороги» (Иркутск, 2020).

Публикации

Основные результаты диссертации изложены в 12 публикациях, из них 1 – в базах данных Scopus; 4 – в реферируемых научных журналах, включенных в список ВАК; 6 – в материалах научных конференций; получен 1 патент.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из следующих основных разделов: введение, 5 глав, заключение, список сокращений и условных обозначений, список литературы, включающий 148 наименований. Работа изложена на 149 стр., включает 11 таблиц, 50 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и задачи работы, отражена ее научная новизна и практическая значимость.

В первой главе проведен обзор и анализ литературных источников по теме диссертационного исследования. Рассмотрено современное состояние физико-химических и технологических аспектов процесса производства немодифицированных и модифицированных битумных вяжущих в России и за рубежом. Приведены факторы, влияющие на качественные показатели дорожных битумов и полимерно-модифицированных битумных вяжущих, включая технологические параметры процессов производства и действие вовлекаемых компонентов (пластификаторов, модификаторов).

По результатам литературного обзора обоснован выбор типа модификатора и показано, что новые методики оценки качества вяжущих для дорожного строительства (в соответствии с

пакетом стандартов ГОСТ Р 58400.1-11-2019) существенно расширяют возможности оценки эксплуатационных характеристик применяемых материалов.

Во второй главе описаны компоненты, взятые для исследований (тип продукта, производитель), а также приведены характеристики использованных модификатора и пластификатора.

Объектами исследований служили промышленные образцы высоковязких нефтепродуктов (гудронов, битумов), полученные на восьми нефтеперерабатывающих заводах ПАО «НК «Роснефть», а также полученные на их основе полимерно-модифицированные битумы (ПМБ).

Описана методика приготовления лабораторных образцов модифицированных битумов с СБС, лабораторное оборудование для исследования вяжущих (по показателям, входящим в перечень ГОСТ 33133-2014 и ГОСТ Р 58400.1-2019), методика определения группового химического состава битумных основ (метод жидкостной адсорбционной вытеснительной хроматографии на анализаторе «Градиент-М»).

В третьей главе приведены основные результаты испытаний и сравнение немодифицированных вяжущих с разделением образцов по регионам производства: Республика Башкортостан (РБ), Приволжский федеральный округ (ПФО), Центральный федеральный округ (ЦФО), Сибирский федеральный округ (СФО). Расположение нефтеперерабатывающих заводов в разных регионах страны обуславливает различия в сырьевой корзине нефтей, поступающих в переработку. Так, если НПЗ центрального федерального округа (АО «РНПК») перерабатывает преимущественно среднетрубную нефть западно-сибирских месторождений, то на предприятиях ПФО и СФО значительную долю в составе нефтесмесей занимают нефти региональных месторождений: Саратовских, Самарских, Оренбургских (АО «СНПЗ», АО «НК НПЗ», ПАО «Саратовский НПЗ»), Башкирских (Башнефть-Новоил, Башнефть-Уфанефтехим), а также Красноярского края (АО «АНПЗ ВНК», АО «АНХК»). Использование разного исходного сырья является одним из главных факторов, определяющих расхождения в качестве получаемых продуктов. Выделение производственных площадок Республики Башкортостан в отдельную группу – несмотря на то, что территориально они относятся к ПФО – связано со значительными отличиями в составе корзины перерабатываемых нефтей, а именно: с широким использованием тяжелой нефти Арлано-Чекмагушевских месторождений.

Таким образом, образцы, отобранные для исследования, позволили охватить широкий спектр потенциальных битумных основ для получения модифицированных вяжущих и обеспечить возможность выявления зависимостей показателей качества конечного продукта от исходного.

В качестве основных показателей, характеризующих эксплуатационные свойства вяжущих, были взяты:

- по ГОСТ 33133-2014 - температура размягчения по методу «кольцо и шар» (КиШ), глубина проникания иглы при 25 °С, температура хрупкости, интервал пластичности (ИП);

- по ГОСТ Р 58400.1-2019 – верхняя предельная температура ТДЭ (температурного диапазона эксплуатации), нижняя предельная температура ТДЭ, температурный диапазон эксплуатации (ТДЭ), динамическая вязкость при 135 °С.

Полученные результаты испытаний исходных битумных основ показали значительные расхождения в качестве образцов как по температуре размягчения (диапазон значений от 37,5 до 56 °С), так и по пенетрации (глубине проникания иглы) при 25 °С (диапазон значений от 35 до 182 · 0,1 мм), и по температуре хрупкости (диапазон значений от -35 °С до -7 °С). Это свидетельствует о достаточно широкой выборке образцов, обеспечивающей хорошую репрезентативность исследования.

На основе полученных данных были построены графики, иллюстрирующие зависимости одних показателей от других, и было показано, что группирование образцов по регионам производства дает более выраженные зависимости по всем рассмотренным показателям. На Рисунках 1 и 2 приведены графики взаимозависимости глубины проникания иглы при 25 °С и температуры размягчения битумных основ с разделением и без разделения по регионам производства.

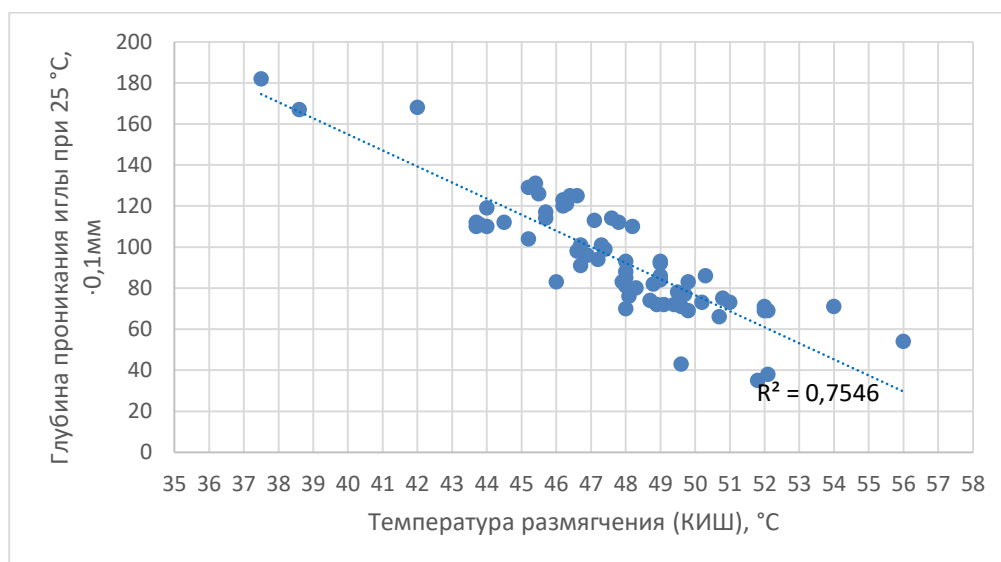


Рисунок 1 - Взаимозависимость глубины проникания иглы при 25 °С и температуры размягчения битумных основ без разделения по регионам производства

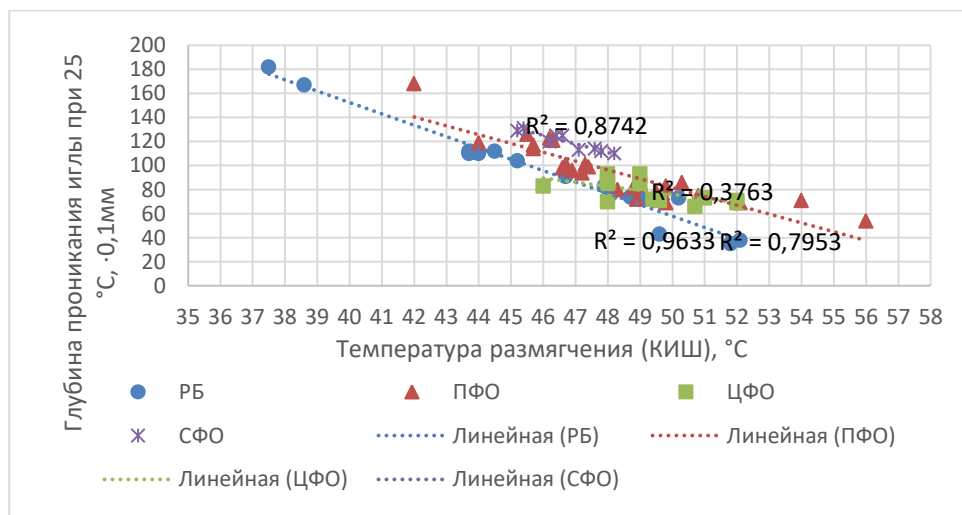
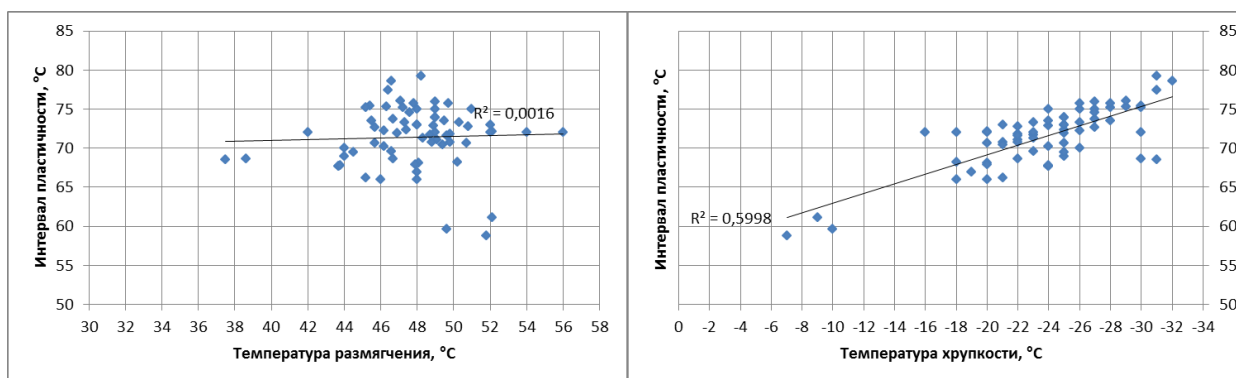


Рисунок 2. Взаимозависимость глубины проникания иглы при 25 °С и температуры размягчения битумных основ с разделением по регионам производства

Как следует из графиков, разделение по регионам производства дает более высокие уровни корреляции (величина достоверности аппроксимации R^2 : 0,80-0,96), за исключением образцов, полученных в ЦФО, где отмечен больший разброс полученных значений ($R^2=0,38$).

Исследование зависимости интервала пластичности битумных основ от граничных показателей (Рисунок 3) показало, что в представленной выборке большее влияние на интервал пластичности имеет температура хрупкости, чем температура размягчения. В целом, чем ниже температура хрупкости, тем более широким интервалом пластичности характеризуется битумная основа. В отношении температуры размягчения явной зависимости не зафиксировано. Наименьшим интервалом пластичности характеризуются неокисленные тяжелые гудроны с производственной площадки Башкирского региона, имеющие худшие значения температуры хрупкости по сравнению со всеми другими образцами – окисленными битумами.



а

б

Рисунок 3 - Значения интервала пластичности исходных битумных основ в зависимости от температуры размягчения (а) и температуры хрупкости (б)

Далее было проведено исследование образцов битумных основ по показателям, входящим в ГОСТ Р 58400.1-2019, разработанный на основе методологии «Суперпэйв», построенную на определении фундаментальных характеристик битумного вяжущего в зависимости от температуры и нагрузки.

Анализ значений динамической вязкости при 135 °С и температуры размягчения показал отсутствие выраженной взаимосвязности этих показателей (Рисунок 4).

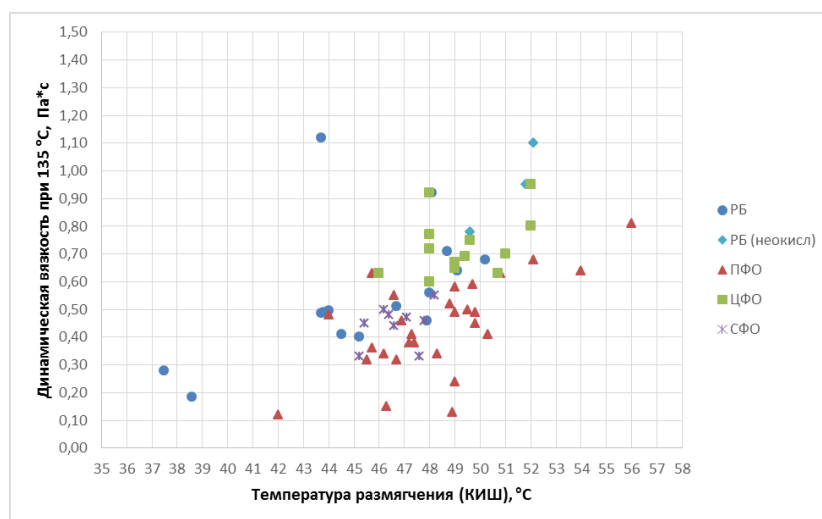


Рисунок 4 - Значения динамической вязкости при 135 °С битумных основ в зависимости от температуры размягчения

Ключевой причиной этого вероятно является высокая температура испытания - 135 °С, установленная требованиями ГОСТ Р 58400.1-2019. Динамическая вязкость имеет экспоненциальную зависимость от температуры, значение которой играет важную роль в обеспечении адекватности и применимости получаемых результатов. Так, если при 60 °С динамическая вязкость битумов (с КИШ от 45 до 55 °С) составляет в среднем 100-500 Па*с, и ее взаимосвязь с температурой размягчения, как правило, достаточно явно прослеживается, то при 135 °С значения вязкости существенно уменьшаются: до уровня 0,1-1,0 Па*с. При таких значениях возрастает влияние погрешности измерений и установить зависимость динамической вязкости от температуры размягчения (в том диапазоне КИШ, который характерен для стандартных дорожных битумов) не представляется возможным, что подтвердили полученные результаты. Оптимальным интервалом определения для таких битумных основ следует считать температурный интервал 80-100 °С, где значение определяемого параметра вязкости для различных марок битума изменяется в достаточно широких пределах: в среднем на уровне 2-10 Па*с при 100 °С и 7-70 Па*с при 80 °С.

Анализ взаимосвязи других показателей по ГОСТ 58400.1-2019 с соответствующими характеристиками битумных вяжущих по ГОСТ 33133-2014 показал, что:

- между верхней предельной температурой ТДЭ (температурного диапазона эксплуатации) и температурой размягчения исходных битумных основ зависимость прослеживается и носит линейный характер (Рисунок 5);

- между нижней предельной температурой ТДЭ и температурой хрупкости исходных битумных основ выраженной зависимости не наблюдается, в том числе и с учетом разделения по регионам производства (Рисунок 6).

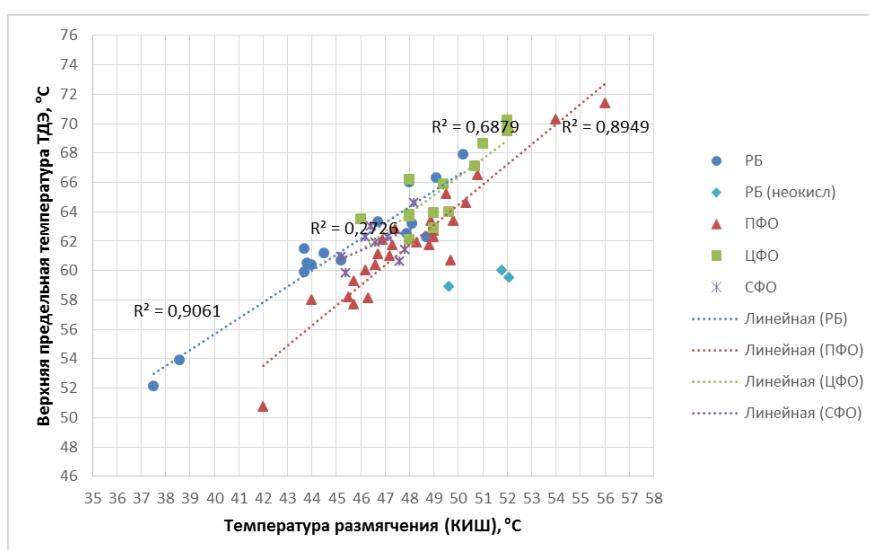


Рисунок 5 - Значения верхней предельной температурой ТДЭ битумных основ в зависимости от температуры размягчения

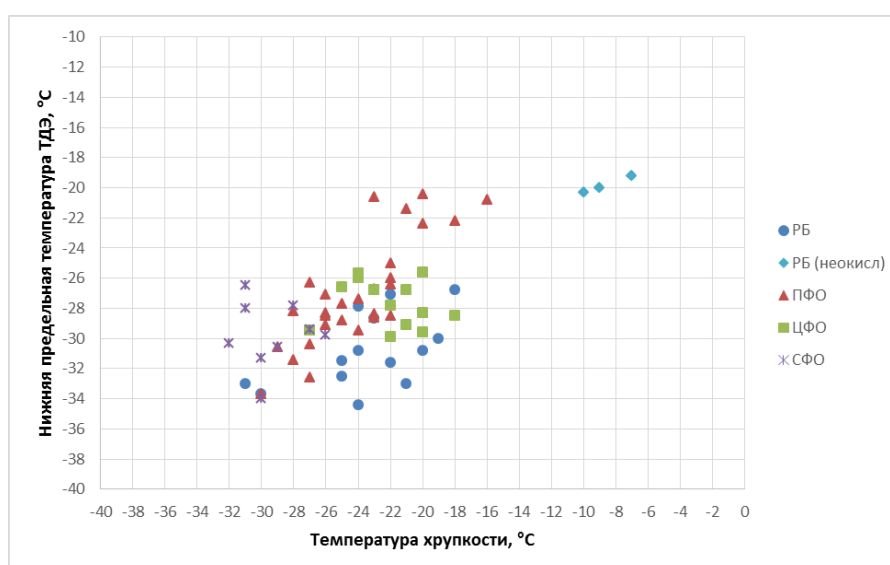


Рисунок 6 - Значения нижней предельной температурой ТДЭ битумных основ в зависимости от температуры хрупкости

Аналогичное сравнение было проведено для интервала пластичности (ИП) и температурного диапазона эксплуатации (ТДЭ) - показателей, объединяющих верхние и нижние предельные температуры и являющихся основой для оценки работоспособности вяжущего при различных температурных условиях. Анализ полученных данных показал, что разброс значений довольно хаотичен, явных зависимостей не наблюдается, в том числе и с учетом группирования по регионам производства. Это связано с аналогичной картиной для низкотемпературных характеристик.

Следующим шагом было определение группового химического состава (ГХС) битумных основ и оценка его влияния на эксплуатационные свойства вяжущих. На Рисунке 7 представлены данные по групповому химическому составу.

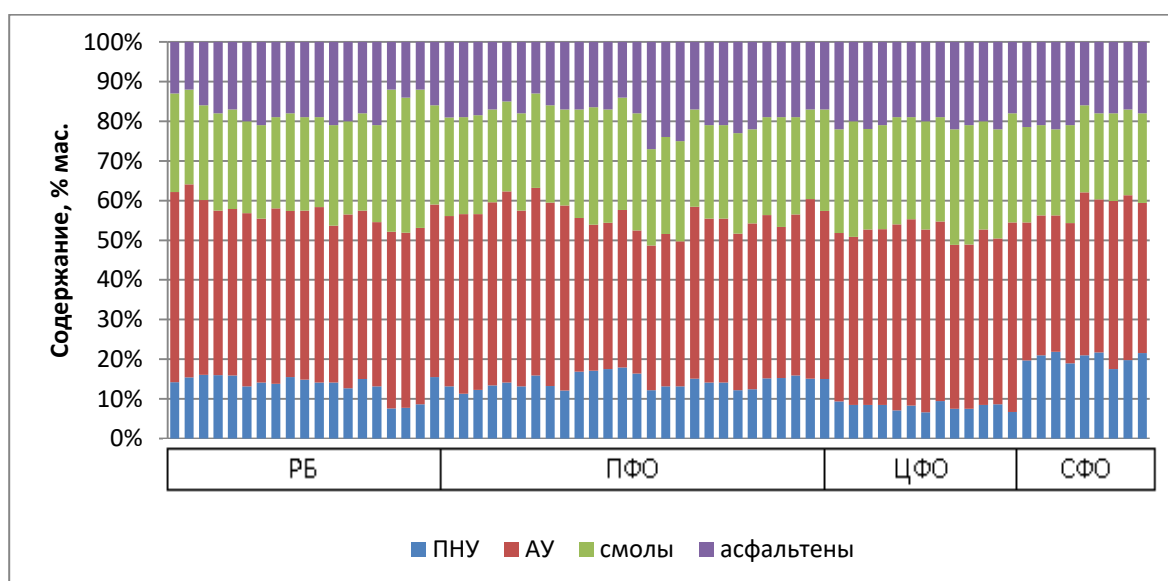


Рисунок 7 - Групповой химический состав образцов битумных основ, полученных на различных производственных площадках

Результаты определения группового химического состава образцов битумных основ, представленные на Рисунке 7, показывают достаточно широкий разброс содержания основных групп углеводородов. Так, содержание парафино-нафтеновых соединений в разных образцах изменяется от 6,6 до 21,9%, ароматических углеводородов - от 34,4 до 48,7%, смол - от 21,7 до 35,9%, асфальтенов - от 12 до 27%.

В четвертой главе показаны результаты исследования влияния различных характеристик битумных основ на эксплуатационные свойства модифицированных битумных вяжущих. Для этого были наработаны лабораторные образцы модифицированных вяжущих путем введения в исходные битумные основы СБС-полимера и пластификатора в определенном количестве. Всего было приготовлено 68 стандартных образцов ПМБ (по одному

образцу из каждой битумной основы), а также 6 дополнительных образцов с различным содержанием пластификатора. Изготовление образцов производили с использованием верхнеприводной мешалки Экрос ПЭ-8300. В качестве модификатора для получения полимерно-модифицированных битумных вяжущих был использован товарный образец термоэластопласта - бутадиен-стирольного сополимера марки СБС Л 30-01 А производства АО «Воронежсинтезкаучук» в виде гранул. На основании данных теоретической проработки для обеспечения возможности проведения сравнительных исследований в рамках текущей работы для всех образцов вводилось одинаковое количество СБС-полимера - 3,5% мас., и пластификатора (масла И-40А) – 6% мас.

Наработанные образцы полимерно-модифицированных битумных вяжущих были проанализированы по основным показателям, и результаты сопоставлены с полученными данными по исходным битумным основам с целью выявления закономерностей.

Показано, что зависимости температурного диапазона эксплуатации, а также верхней и нижней предельных температур ТДЭ полимерно-модифицированного битума от аналогичных показателей битумной основы носят линейный характер (Рисунки 8-11), что обусловлено одинаковым содержанием модификатора и пластификатора во всех образцах ПМБ, и могут использоваться для приближенного прогнозирования свойств.

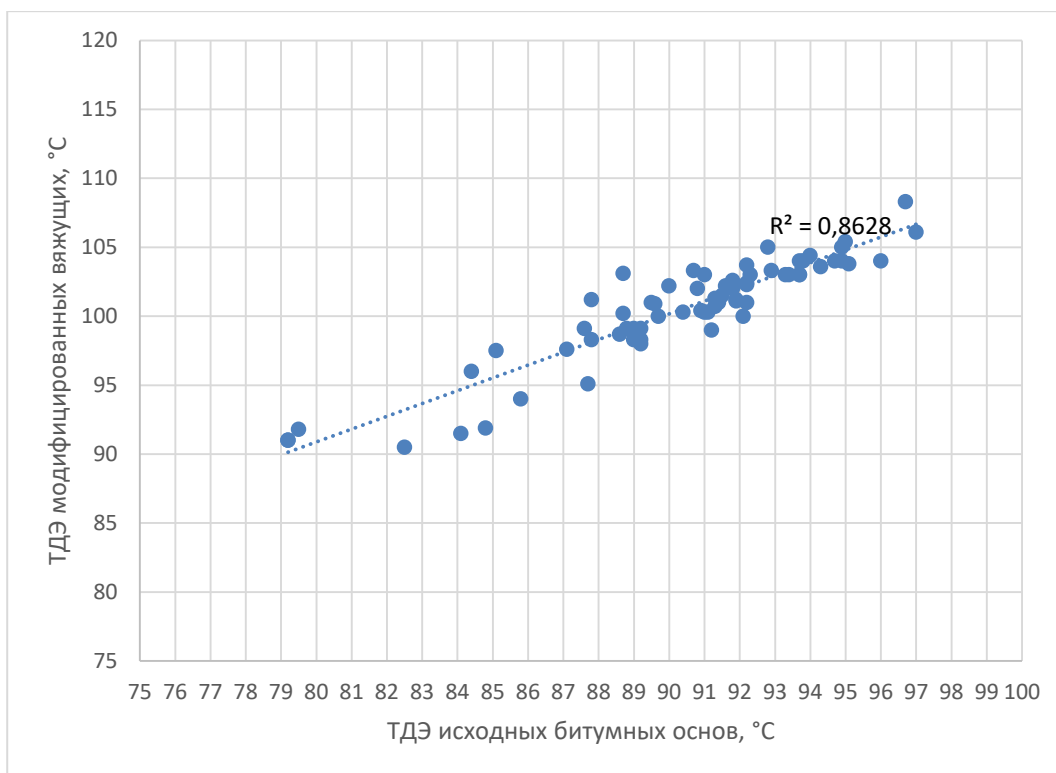


Рисунок 8 - Температурный диапазон эксплуатации модифицированных и немодифицированных битумных вяжущих

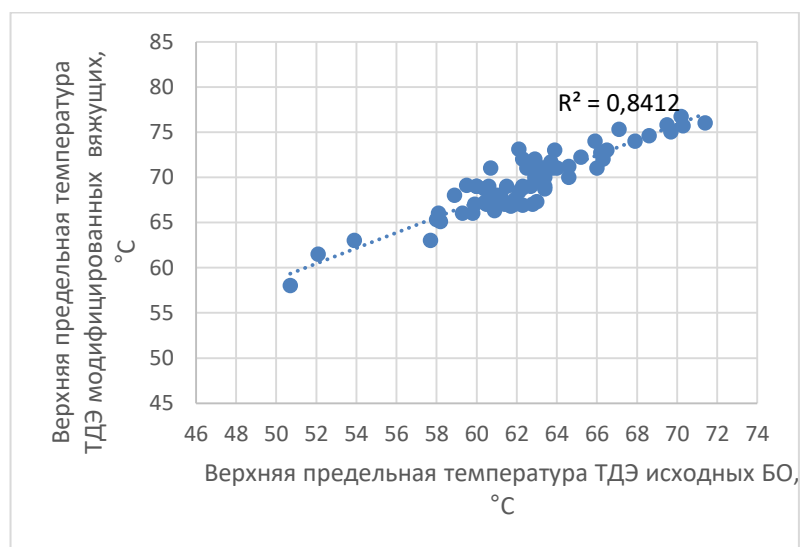


Рисунок 9 - Зависимость верхней предельной температуры ТДЭ ПМБ от верхней предельной температуры ТДЭ БО

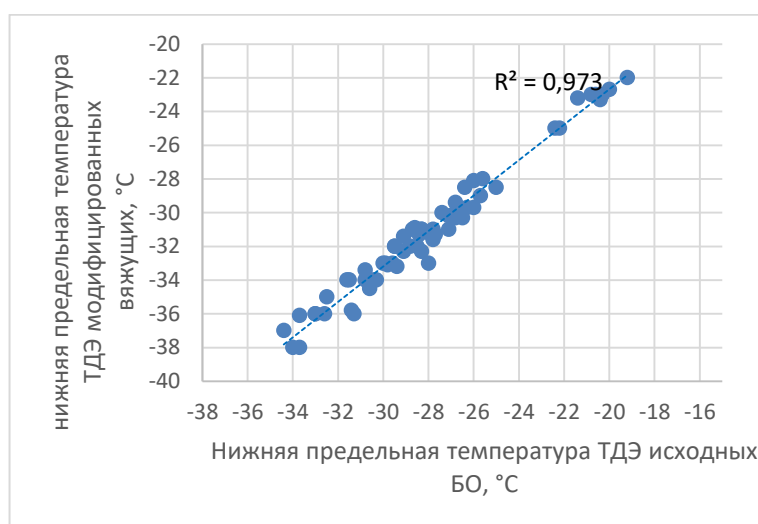


Рисунок 10 - Зависимость нижней предельной температуры ТДЭ ПМБ от нижней предельной температуры ТДЭ БО

Однако величина изменения показателей после модификации ($\Delta T_{в-ТДЭ}$, $\Delta T_{н-ТДЭ}$) при этом не проявляет видимой зависимости от исходных значений (Рисунок 11), что делает невозможным прогнозирование эффективности модификации для конкретного образца.

Для решения этой задачи в качестве основного оцениваемого фактора был взят групповой химический состав, поскольку этот параметр в определенной степени можно считать универсальным, что позволяет применять его для битумных продуктов разного происхождения: полученных из разного сырья, по различным технологиям.

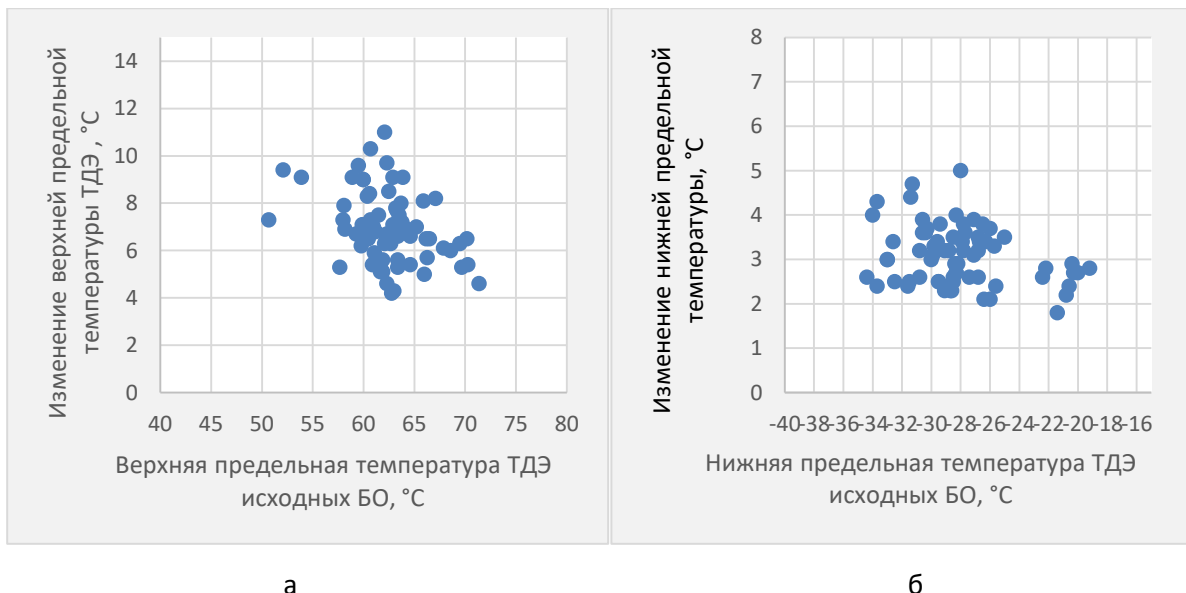


Рисунок 11 - Зависимость изменения нижней (а) и верхней (б) предельных температуры ТДЭ при модификации от их значений в исходной битумной основе

В целях определения принципов прогнозирования эффективности модификации битумных основ и возможности оптимизации рецептур модифицированных вяжущих был проведен анализ взаимосвязи основных эксплуатационных характеристик ПМБ (верхней и нижней предельных температур ТДЭ, температуры хрупкости, эластичности) и группового химического состава исходного вяжущего (Рисунки 12,13), результаты которого легли в основу системы классификации БО.

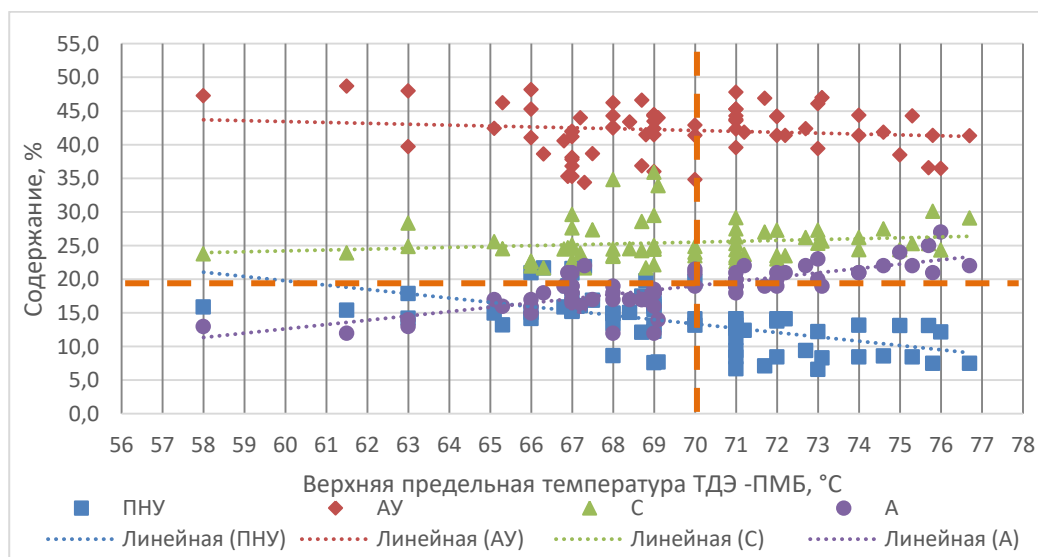


Рисунок 12 - Зависимость верхней предельной температуры ТДЭ полимерно-модифицированного битума от группового химического состава битумной основы

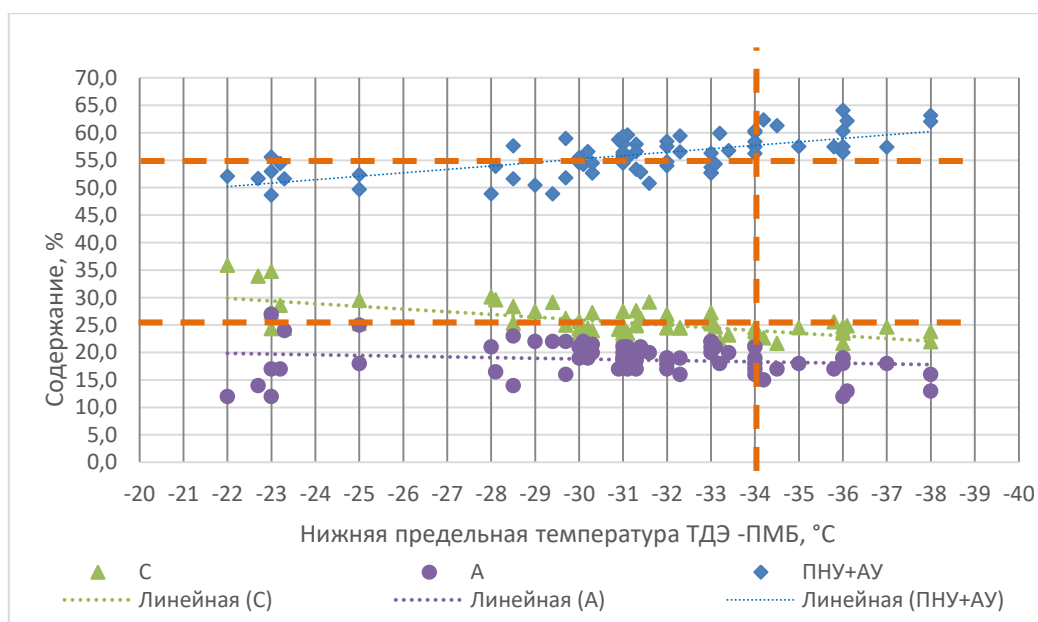


Рисунок 13 - Зависимость нижней предельной температуры ТДЭ ПМБ от группового химического состава битумной основы (три группы соединений)

В пятой главе на основе полученных эмпирических данных определены критические значения содержания групп углеводородов для распределения битумных основ по категориям. Алгоритм распределения приведен в виде блок-схемы на Рисунке 14.

В Таблице 1 знак «+» обозначает содержание группы углеводородов выше определенного критического значения, а знак «-» – ниже. Критические значения для каждой группы соединений установлены на основании проведенных исследований физико-химических показателей вяжущих до и после модификации и составляют: для асфальтенов – 20%, для смол – 25%, для масел – 55%.

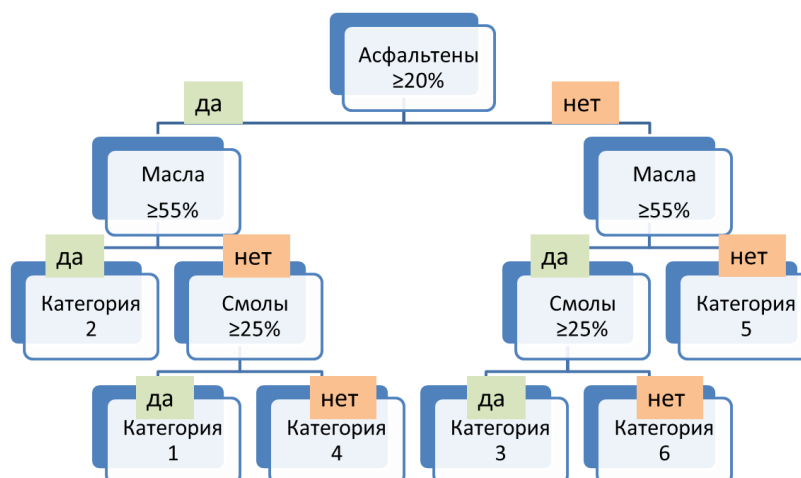


Рисунок 14 - Алгоритм распределения битумных основ по категориям

Таблица 1 - Матрица вариантов ГХС битумной основы

Категория БО	Масла	Смолы	Асфальтены
Категория 1	-	+	+
Категория 2	+	-	+
Категория 3	+	+	-
Категория 4	-	-	+
Категория 5	-	+	-
Категория 6	+	-	-

В представленной матрице к категории 1 отнесены битумные основы с высоким содержанием смол и асфальтенов при недостатке масел (как парафино-нафтеновой группы, так и ароматической). Битумные основы с таким ГХС предпочтительнее использовать для получения ПМБ с повышенными требованиями к высокотемпературной устойчивости, т.е. наиболее актуальных в южных регионах. Также для ПМБ аналогичного назначения благоприятен состав, соответствующий категориям 2 и 4. При этом повышенное содержание ароматических углеводородов, характерное для категории 2, является его преимуществом, так как это способствует лучшему распределению и формированию структурной сетки СБС-полимера при меньшем количестве дополнительно вводимого пластификатора, что позволяет оптимизировать (уменьшить) себестоимость конечного продукта. Категория 4 характеризует состав наиболее жестких битумов с содержанием асфальтенов более 25%. Такие продукты без модификации обладают высокими значениями верхней предельной температуры ТДЭ (выше 70 °С), но при этом не особо хорошей морозостойкостью (Тн-ТДЭ не ниже -20 °С). Использование битумных основ такого состава для модификации требует большего введения пластификатора по сравнению с другими битумными основами.

Групповой химический состав битумной основы, соответствующий категории 3, характеризуется высоким содержанием масел (ароматических и парафино-нафтеновых соединений) и смол при недостатке асфальтенов. Такая структура не обеспечивает высокий уровень критических показателей без модификации. Низкое содержание асфальтенов обуславливает значение верхнего температурного предела на уровне не более 58-60 °С. Нижний температурный предел зависит от соотношения масел и смол, поскольку они имеют разнонаправленное влияние. При соотношении «смола/масла» выше 0,6 минимальное значение нижней предельной температуры (нижней границы марки PG) составляет до -16, -22 °С. При увеличении доли масел (соотношение «смола/масла» на уровне 0,5-0,6) нижний температурный предел может достигнуть -28 °С. Еще большее увеличение содержания масел позволяет понизить нижнюю границу PG до -34 °С, однако в этом случае содержание смол

будет ниже рассматриваемого критического значения и такая битумная основа по групповому химическому составу не будет относиться к категории 3.

Модификация битумной основы, соответствующей категории 3, дает хорошую эффективность за счет действия модификатора и пластификатора. При этом для высоких значений верхнего предела ТДЭ (Тв-ТДЭ больше 70°C) в виду недостатка асфальтенов для формирования эффективной каркасной структуры потребуется большее содержание СБС-полимера. Высокое содержание масел в совокупности с действием пластификатора способствует достижению низких значений Тн-ТДЭ: до -38 °С.

Категория 5, включающая битумные основы с высоким содержанием смол при недостатке масел и асфальтенов, является наименее благоприятным вариантом как с точки зрения эксплуатационных характеристик немодифицированного вяжущего, так и для модификации. Такой групповой химический состав характерен для неокисленных битумов (высоковязких, утяжеленных гудронов), имеющих неудовлетворительные низкотемпературные показатели (температуру хрупкости, нижнюю предельную температуру ТДЭ) и сравнительно узкий интервал работоспособности: интервал пластичности (58-62 °С - для немодифицированных вяжущих, 73-75 °С – для ПМБ) и температурный диапазон эксплуатации (79-80 °С - для немодифицированных вяжущих, 91-92 °С – для ПМБ). Для эффективной модификации битумной основы, характеризующейся недостатком масел и асфальтенов, требуется более высокое, по сравнению со стандартным, содержание как модификатора, так и пластификатора для обеспечения морозостойкости, а также оптимального распределения СБС, что удорожает себестоимость конечного продукта и делает его менее рентабельным.

Категория 6, со значительным преобладанием масел в групповом составе и, соответственно, недостатком смол и асфальтенов, наиболее целесообразно использовать для получения ПМБ с хорошей морозостойкостью. Высокое содержание парафино-нафтеновых углеводородов в сочетании с легкой ароматикой обеспечивает низкие значения температуры хрупкости битумной основы (до -30 °С) и нижней предельной температуры ТДЭ (БО – до -34°C, ПМБ - до -38°C). При этом результаты исследований показали прямую зависимость эффективности модификации (изменения верхней предельной температуры ТДЭ) от содержания ароматических углеводородов. При повышении доли АУ в групповом составе битумной основы от 40 до 50% значение изменения Тв-ТДЭ (ΔT_v) после модификации увеличилось в среднем с 10 до 18%. Однако для получения высоких значений Тв-ТДЭ ПМБ (выше 70 °С) потребуется большее количество модификатора по сравнению с битумными основами, где содержание асфальтенов составляет не менее 20%. Поскольку это приводит к удорожанию рецептуры, битумные основы с групповым химическим составом,

соответствующим категории 6, экономически более оправданно использовать для получения низкотемпературных марок PG.

На основании результатов аналитической обработки проведенных исследований разработаны рекомендации по оптимальному применению битумных основ в зависимости от категории их группового химического состава (Таблица 2).

Таблица 2 - Рекомендации по применению битумных основ в зависимости от их категории по ГХС

Битумная основа	Рекомендуемая марка PG (ПМБ)	Потенциал при увеличении содержания:		Назначение
		Пластификатора	Модификатора	
1	2	3	4	5
Категория 1	PG 70-28	PG 70-34	PG 76-28	Получение ПМБ с повышенной высокотемпературной устойчивостью (высокими значениями верхней предельной температуры ТДЭ)
	PG 76-22	PG 76-28	PG 82-16	
Категория 2	PG 70-34	PG 70-40	PG 76-34	Получение ПМБ с широким температурным диапазоном эксплуатации и высокими требованиями верхнему и нижнему значению марки. Также эти БО характеризуются сравнительно широким ТДЭ и без модификации (PG 64-28, PG 58-34) и являются востребованным продуктом на рынке немодифицированных битумов
	PG 76-28	PG 76-34	PG 82-28	
	PG 58-40	-	PG 64-40	
Категория 3	PG 64-34	PG 58-40	PG 64-34	Получение ПМБ с повышенной морозостойкостью (низкими значениями нижней предельной температуры ТДЭ)
		PG 64-40	PG 70-34	
Категория 4	PG 76-16	PG 76-22	-	Получение ПМБ с повышенной высокотемпературной устойчивостью (высокими значениями верхней предельной температуры ТДЭ)
	PG 82-10	PG 82-16	-	
Категория 5	PG 64-28	PG 64-34	PG 70-28	Наименее благоприятный состав для получения качественных битумных вяжущих. Требуется повышенный расход модификатора и пластификатора. Может использоваться в немодифицированном виде в качестве вяжущего для участков дорог с низкой транспортной нагрузкой
	PG 70-22	PG 70-28	PG 76-22	
Категория 6	PG 52-40	PG 52-46	-	Получение ПМБ с повышенной морозостойкостью (низкими и экстремально низкими значениями нижней предельной температуры ТДЭ)

Также в пятой главе рассмотрена перспективность применимости предложенных способов прогнозирования для оптимизации рецептурных решений по модификации битумов стирол-бутадиеновым блоксополимером (СБС-модификатором).

При условии производства битумных основ для ПМБ как отдельного вида продукции существующий подход к оценке качества выпускаемой продукции должен быть изменен. Перечень определяемых показателей будет отличаться от требований действующих ГОСТ. Основной определяемой характеристикой, позволяющей отнести битумную основу к той или иной категории по предпочтительному назначению, будет являться групповой химический состав. В качестве дополнительных показателей рекомендуется включить реологические характеристики, предусмотренные ГОСТ Р58400.1-2019: сдвиговую и низкотемпературную устойчивость. Предложенная система классификации битумных основ может быть использована как для подбора оптимальной рецептуры для ПМБ заданного назначения, так и для выбора оптимального варианта применения битумной основы фактического качества.

Один из аспектов практической значимости предлагаемой системы состоит в возможности уменьшения содержания пластификатора в составе полимерно-битумной композиции и, соответственно, снижении себестоимости рецептуры конечного полимерно-битумного продукта. Эксперимент по получению ПМБ с разным количеством вовлекаемого пластификатора (4, 6 и 8% мас.) показал, что в зависимости от ГХС исходной битумной основы для достижения одного и того же значения низкотемпературной устойчивости (нижней предельной температуры ТДЭ) требуемое количество масла может отличаться на 2-4% мас. В денежном выражении (по среднерыночным ценам на начало 2021 г) 2% масла И40-А эквивалентны 1570 руб. на тонну продукции. В условиях реального промышленного производства указанные значения будут отличаться, однако общие принципы и закономерности останутся аналогичными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании результатов проведенных исследований показано, что вне зависимости от используемой сырьевой базы температура хрупкости битумов не имеет выраженной зависимости от температуры размягчения и глубины проникания иглы при 25 °С. При этом величина интервала пластичности зависит от температуры хрупкости в большей степени, чем от температуры размягчения.

2. Проанализирована взаимозависимость основных «классических» показателей качества битумов (регламентированных ГОСТ 22245-90, ГОСТ 33133-2014) и реологических характеристик, определяемых в соответствии с ГОСТ Р58400.1-2019 (аналога системы «Суперпэйв»). Показано, что для высокотемпературных свойств зависимость имеет

выраженный линейный характер, позволяющий приближенно прогнозировать значение одного показателя от другого. В отношении низкотемпературных характеристик (температуры хрупкости и нижней предельной температуры ТДЭ) подобной четкой зависимости не выявлено.

3. Установлено, что на показатель низкотемпературной устойчивости, определяемый по методологии «Суперпэйв», значительное влияние оказывает содержание ароматических углеводов в составе битумной основы в отличие от температуры хрупкости, значение которой определяется главным образом содержанием ПНУ и смол. Это различие обусловлено тем, что метод «Суперпэйв» учитывает термостабильность вяжущего, поскольку определяется после двух ступеней искусственного старения образца (RTFOT и PAV).

4. Проанализирована зависимость основных эксплуатационных показателей полимерно-модифицированных битумов от группового химического состава исходной битумной основы. Определены критические значения содержания групп углеводов, обуславливающие предрасположенность получаемого ПМБ к большому проявлению тепловой устойчивости или морозостойкости: масла-55%, смолы-25%, асфальтены-20%. Содержание компонентов в соотношении с указанными критическими значениями определяет структуру вяжущего и позволяет прогнозировать эксплуатационные свойства продукта после модификации СБС-полимером.

5. На основании выявленных закономерностей разработана оригинальная система классификации битумных основ, предназначенных для приготовления модифицированных вяжущих, от группового химического состава с разделением на категории по их предпочтительному использованию на основании прогнозируемых эксплуатационных характеристик. Разработаны рекомендации по применению битумных основ для получения конкретных марок PG (ПМБ) по классификации ГОСТ Р58400.1-2019.

6. Экспериментально показано влияние количества вводимого пластификатора на изменение эксплуатационных свойств ПМБ, полученных из битумных основ с разным групповым химическим составом. Показана возможность уменьшения содержания пластификатора в составе ПМБ и снижения себестоимости его рецептуры при обеспечении заданного уровня качества.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 12 научных трудах, в том числе:

5 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования РФ:

1. Тюкилина, П.М. Математическое моделирование состава сырья для производства нефтяных дорожных битумов из «сухих» гудронов / П.М. Тюкилина, А.А. Андреев, Н.А. Шейкина, В.А. Тыщенко, А.П. Котенко // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. - 2017. - №1. - С. 39-44.

2. Тюкилина, П.М. Разработки ПАО «СвНИИ НП» в области дорожных битумов по межгосударственному стандарту ГОСТ 33133-2014 / П.М. Тюкилина, А.А. Андреев, Н.А. Шейкина, В. А. Тыщенко // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. - 2018. - №6. – С. 34-39.

3. Тюкилина, П.М. Регулирование реологических свойств дисперсных систем для обеспечения современных требований к нефтяным дорожным битумам / П.М. Тюкилина, А.А. Гуреев, А.А. Андреев, Р.Е. Соловьев // Химия и технология топлив и масел. - 2019. - №2. – С. 20-26.

4. Паршукова, О.Р. Исследование корреляций свойств нефтяных дорожных битумов по методологии Суперпейв / О.Р. Паршукова, А.А. Андреев, А.Г. Егоров, П.М. Тюкилина, Р.В. Карпеко // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2020. - №11. - С. 9-16.

5. Тюкилина, П.М. Комплексная физико-химическая модификация нефтяных дорожных вяжущих / П.М. Тюкилина, В.В. Поздняков, А.А. Андреев, А.Г. Егоров // Башкирский химический журнал. – 2021. - №4. - С. 83-94.

6 работ в материалах международных и всероссийских конференций:

6. Андреев, А.А. О новых подходах в производстве современных нефтяных битумных вяжущих материалов с высокими эксплуатационными свойствами / А.А. Андреев, П.М. Тюкилина, А.Г. Егоров // Материалы научно-практической конференции «Актуальные задачи нефтеперерабатывающего и нефтехимического комплекса». - Москва: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М.Губкина, 2017. - С.34-36.

7. Андреев, А.А. Битумная основа для ПБВ, получаемого с использованием СБС-модификатора: оценка группового химического состава / А.А. Андреев, О.В. Гавриленко, П.М. Тюкилина // Сборник статей и докладов ежегодной научной сессии ассоциации исследователей асфальтобетона. - М.: Техполиграфцентр, 2019. – С. 47-54.

8. Паршукова, О.Р. Исследование зависимости температурного диапазона эксплуатации дорожных битумов от группового химического состава сырья / О.Р. Паршукова, А.А. Андреев, П.М. Тюкилина // Материалы научно-практической конференции «Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса. Добыча и переработка». - Москва: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2019. - С. 85-86.

9. Андреев, А.А. Опыт разработки и внедрения технологий производства дорожных битумов по ГОСТ 33133-2014 на предприятиях ПАО «НК «РОСНЕФТЬ» / А.А. Андреев, П.М. Тюкилина, В.А. Тыщенко // Материалы научно-практической конференции «Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса. Добыча и переработка». - Москва: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М.Губкина, 2019. - С. 10-12.

10. Паршукова, О.Р. Применение параметра долговечности для оценки потери релаксационных свойств дорожных битумов / О.Р. Паршукова, П.М.Тюкилина, А.А.Андреев, А.Г. Егоров // Материалы научно-практической конференции «Актуальные задачи нефтеперерабатывающего и нефтехимического комплекса». - Москва: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М.Губкина, 2020.- С.23-24.

11. Паршукова, О.Р. Влияние параметров окисления на низкотемпературную устойчивость битумов / О.Р. Паршукова, А.Г. Егоров, А.А. Андреев, П.М. Тюкилина // Материалы научно-практической конференции «Актуальные задачи нефтеперерабатывающего и нефтехимического комплекса». – Москва: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2020.- С.72-73.

1 Патент:

12. Пат. 2697457 Российская Федерация, МПК С10С 3/04. Способ получения дорожного битума / П.М. Тюкилина, Л.В. Зиновьева, А.А. Андреев, Н.А. Шейкина, В.А. Тыщенко; заявитель и патентообладатель ПАО «СвНИИ НП». – № 2017146905; заявл. 28.12.2017; опубл. 14.08.2019, Бюл. № 23.