

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»



На правах рукописи

**АЯПБЕРГЕНОВ ЕРБОЛАТ ОЗАРБАЕВИЧ**

**ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ  
НЕФТЕБИТУМИНОЗНЫХ ПОРОД МЕСТОРОЖДЕНИЯ  
КАРАСЯЗЬ-ТАСПАС**

2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель  
доктор технических наук, профессор  
Ахметов Арслан Фаритович

Уфа – 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	10
1.1 Состояние изученности сырьевой базы нефтебитуминозных пород в мире ....	10
1.2 Особенности состава и свойств нефтебитуминозных пород.....	16
1.3 Анализ технологии мировой добычи и комплексной переработки нефтебитуминозных пород.....	19
1.4 Продукция комплексной переработки природных битумов и их применение в народном хозяйстве.....	36
1.5 Применение нефтебитуминозных пород в дорожном строительстве .....	39
Выводы к главе 1 .....	43
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	45
2.1 Объект исследования .....	45
2.2 Нитритная композиция для выделение органической части из нефтебитуминозной породы .....	45
2.3 Методы исследований .....	49
2.3.1 Исследование физико-химических характеристик органической части нефтебитуминозной породы .....	49
2.3.2 Определение минеральной части нефтебитуминозной породы.....	50
2.3.3 Определение группового состава природного битума.....	51
2.3.4 Определение структурно-группового состава продуктов разделения методом ИК-спектроскопии.....	53
2.3.5 Проведение процесса коксования природного битума .....	53
2.3.6 Приготовление асфальтобетонной смеси на основе нефтебитуминозной породы .....	54
Выводы к главе 2 .....	60
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКОЙ И МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ НЕФТЕБИТУМИНОЗНОЙ ПОРОДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАРАСЯЗЬ-ТАСПАС .....	61

3.1 Выделение органической части из нефтебитуминозной породы месторождения Карасязь-Таспас.....	61
3.2 Физико-химические свойства нефтебитуминозной породы.....	65
3.3 Структурно-групповой состав органической части .....	71
3.4 Продукты разделения природного битума и их свойства.....	75
3.5 Коксование природного битума .....	82
3.6 Технологическая схема переработки нефтебитуминозной породы месторождения Карасязь-Таспас .....	84
Выводы к главе 3 .....	88
ГЛАВА 4 ПРИМЕНЕНИЕ НЕФТЕБИТУМИНОЗНОЙ ПОРОДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАРАСЯЗЬ-ТАСПАС В КАЧЕСТВЕ ДОРОЖНО-СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	90
4.1 Физико-механические свойства дорожных покрытий на основе нефтебитуминозной породы .....	91
4.2 Изучение влияния температур на устойчивость асфальтобетонных смесей....	97
Выводы к главе 4 .....	104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	105
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	107
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	108
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	131
ПРИЛОЖЕНИЕ В .....	132

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность работы**

Сегодня Казахстан является одним из ведущих нефтедобывающих государств на Евразийском пространстве, и нефтяной сектор считается основополагающим для экономики страны.

Тем не менее, высочайшие темпы добычи нефти, длительная эксплуатация месторождений, их высокая обводненность привели к истощению запасов традиционной нефти (лёгкой), ухудшению качества сырья, затруднению добычи и переработки, удорожанию себестоимости. Поэтому появилась необходимость обратить повышенный интерес к альтернативным источникам природных ресурсов, и, в частности, к высоковязким тяжёлым нефтям (ВВН) и природным битумам (ПБ), которые широко распространены в регионе Западного Казахстана.

В мировой практике разведка и добычам ВВН достаточно интенсивно ведётся в Канаде, США, Венесуэле, Аргентине, Российской Федерации, а также в ряде других государств. В Казахстане, в данное время, вследствие малоизученности месторождений нефтебитуминозных пород (НБП), отсутствия эффективных технологий и оборудования, и недостатка информации о возможном применении конечных продуктов переработки, НБП практически никак не применяются. Другая причина в том, что НБП и ПБ имеют относительно высокую плотность и вязкость, повышенное содержание асфальтено-смолистых веществ и невысокий выход дистиллятов, что делает малоэффективным применение традиционных методов добычи и транспортировки, а также переработки.

Освоение месторождений НБП позволит обеспечивать отечественным сырьём целые области общенародного хозяйства страны, в частности, полностью удовлетворить потребность Казахстана в вяжущих материалах для дорожного покрытия. А учитывая огромную протяжённость автомобильных дорог в стране и развитие мегаполисов, это значительный вклад в экономику страны. Наряду с этим, на сегодняшний день также актуальны научные исследования по получению «синтетической нефти», также редкоземельных

металлов с НБП. Практическое решение этих и других задач является весьма важным направлением в развитии энергетики и нефтехимической промышленности в ближайшем будущем. Поэтому нефтебитуминозные породы потенциально представляют собой весьма богатый источник энергии и являются весьма перспективным сырьём для множества отраслей экономики Республики.

Таким образом, необходимы изучение, анализ состава и свойств нефтебитуминозных пород, механизмов получения (извлечения) природного битума из НБП, исследования методов комплексной переработки, с целью извлечения значимых компонентов. Необходимы знания о структурно-групповом составе и физико-химических характеристиках органической также минеральной части НБП. Полученные результаты помогут в перспективе в разработке новых методов извлечения ПБ, в разработке схем инновационной и комплексной переработки, в определении возможности и целесообразности применения продуктов переработки в народном хозяйстве.

### **Степень разработанности проблемы**

К моменту начала работы над диссертацией, в российских и зарубежных периодических изданиях, и монографиях широко освещены вопросы извлечения и переработки НБП. Существенный вклад в изучение проблем НБП Казахстана внесли К.Б. Батманов, А.Е. Браун, Н.К. Надиров, М.С. Трохименко и др. Однако в изученных трудах не рассматриваются прогресс по извлечению (экстракции) ПБ из НБП, получение продуктов комплексной переработки и их применение.

### **Соответствие паспорту заявленной специальности**

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют паспорту специальности 2.6.12. – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ», пункты:

п. 7 «Физико-химические методы исследования твёрдых горючих ископаемых с целью повышения качества топлив и нетопливных продуктов на базе углей разной степени углефикации, а также сланцев, торфов, тяжёлых нефтяных остатков».

п. 8 «Разработка новых процессов переработки органических и минеральных веществ твёрдых горючих ископаемых с целью получения продуктов топливного и нетопливного назначения».

п. 11 «Научные основы и закономерности физико-химической технологии и синтеза специальных продуктов. Новые технологии производства специальных продуктов».

### **Цель и задачи исследования**

**Целью** диссертационной работы является разработка комплекса технологических подходов к эффективной переработке органической части (природного битума) нефтебитуминозных пород.

Для достижения поставленной цели сформулированы и решены следующие основные **задачи**:

1. Разработка метода выделения органической части (природного битума) из нефтебитуминозной породы.

2. Исследование физико-химических свойств, компонентного и структурно-группового состава, товарно-технических свойств природного битума месторождения Карасязь-Таспас.

3. Разработка технологических способов переработки природного битума Карасязь-Таспасского месторождения.

4. Получение опытным путём оптимальных составов, изучение особенности и характеристик асфальтобетонных смесей на основе нефтебитуминозной породы месторождения Карасязь-Таспас.

**Научная новизна** проведённых исследований формулируется на основе следующих ключевых положений:

1. Разработана рецептура нитритной композиции (эмульсия), разрушающая сложную гетерогенную систему нефтебитуминозной породы с получением природного битума, обеспечивающая высокую степень извлечения (98,4 %) и температуру проведения (78 °С) процесса за счёт применения экзотермической реакции, как наиболее экономичного метода.

2. Установлена полная характеристика органической и минеральной составляющих нефтебитуминозной породы месторождения Карасязь-Таспас.

3. Определены детальные свойства и характеристики дистиллятных фракций, остатка природного битума месторождения Карасязь-Таспас, предложены способы переработки и перспективные варианты их применения.

4. Разработан, на основе НБП месторождения Карасязь-Таспас, опытный состав смеси, имеющий улучшенную структуру и свойства, превосходящие эксплуатационные характеристики традиционных асфальтобетонных смесей, отвечающий требованиям ГОСТ 9128-2013.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Теоретическая значимость работы заключается в следующем:

1. Изложены элементы теории эффективного способа экстракции ПБ из НБП с низкими эксплуатационными затратами и оптимальными условиями проведения процесса.

2. Полученные в данной работе научные результаты и практические выводы, в целом, будут способствовать повышению интереса к теме НБП и ПБ, развитию новых технологий процесса переработки нефтебитуминозных пород Западного Казахстана в качестве альтернативного углеводородного сырья.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1. Предложен процесс, на уровне изобретения и защищен патентом Республики Казахстан (патент РК №33436), композиция получения органической части (природного битума) из НБП и представленные технологические способы их переработки могут быть применены для НБП Западного Казахстана с целью получения конечных продуктов широкого спектра для нужд народного хозяйства.

2. Разработанный оптимальный компонентный состав асфальтобетонной смеси (АБС) на основе НБП с усовершенствованными эксплуатационными свойствами для дорожных покрытий, отвечающий требованиям ГОСТ 9128-2013, предоставит возможность производить и использовать отечественный и более качественный продукт.

## **Методология и методы исследований**

Решение поставленных задач осуществлялось при помощи планирования экспериментов и последующих экспериментальных исследований. Анализ сырья и продуктов разделения НБП проводились стандартными и современными методами оценки физико-химических свойств с применением высокоточных лабораторных оборудований.

## **Основные положения диссертации, выносимые на защиту**

1 Основные аспекты и эффективность разработанного процесса выделения органической части (ПБ) из НБП с применением нитритной композиции (эмульсии).

2 Полученные данные по составам и свойствам органической и минеральной части НБП месторождения Карасязь-Таспас.

3 Комплекс экспериментальных данных по свойствам и характеристикам продуктов разделения природного битума НБП месторождения Карасязь-Таспас. Принципиальные схемы комплексной переработки НБП месторождения Карасязь-Таспас.

4 Результаты, полученные при изучении возможности вовлечения НБП с месторождения Карасязь-Таспас в производство материалов для дорожного строительства.

## **Степень достоверности результатов**

Результаты исследования получены с использованием научных литературных данных, современных физико-химических методов анализа, а также аттестованных приборов и оборудований. Все представленные в диссертации результаты были получены при непосредственном участии автора.

## **Апробация работы**

Результаты исследований докладывались и обсуждались на следующих научно-практических конференциях: XXII Международная молодёжная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», г.Москва, 2015 г.; International scientific-practical conference «Urgent problems of science and technology: yesterday, today, tomorrow», г. Лондон, 2015 г.; VI Всероссийская



молодёжная научно-техническая конференция «Научкоёмкие химические технологии-2015», г. Москва, 2015 г.; 69-я Международная молодёжная научная конференция «Нефть и газ-2015», г. Москва, 2015 г.; Международная научно-практическая конференция «Методы увеличения нефтеотдачи и интенсификации добычи нефти», г. Актау, 2018 г.; Международная научно-практическая конференция «Состояние и перспективы эксплуатации зрелых месторождений», г. Актау, 2019 г.; Международная научно-практическая конференция «Современные методы разработки месторождений с трудноизвлекаемыми запасами и нетрадиционными коллекторами», г. Атырау, 2019 г., LVII Международная научно-практическая конференция «Eurasiascience», г. Москва, 2023 г. 35-й Международный конкурс научно-исследовательских работ, г. Москва, 2023 г., 36-й Международный конкурс научно-исследовательских работ, г. Москва, 2023 г., I Международное книжное издание стран Содружества Независимых государств «За значительный вклад в развитие науки», г. Астана, 2024 г., Международная научно-практическая конференция «Освоение углеводородного потенциала–зелёные технологии», г. Уфа, 2024 г.

### **Публикации по результатам исследований**

По результатам диссертации опубликовано 20 работ в 10 научных журналах и 9 сборниках тезисов докладов конференций, в том числе 6 статей в журналах, рекомендованных перечнем ВАК РФ, получен 1 патент Республики Казахстан на изобретение.

### **Структура и объем работ**

Диссертационная работа представлена на 132 листах машинописного текста и состоит из введения, 4 глав, основных выводов и списка литературы из 208 наименований. Содержит 20 рисунков, 32 таблицы и 2 приложения.

### **Благодарности**

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.т.н., профессору Ахметову Арслану Фаритовичу, к.х.н., профессору Батманову Кобейсин Бердибаевичу за оказанную консультацию и помощь на всех этапах выполнения диссертационной работы.

## ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Состояние изученности сырьевой базы нефтебитуминозных пород в мире

Изучение отечественных и иностранных литературных источников демонстрирует, что не существует единого общепринятого определения и классификации тяжёлого нефтяного сырья. Вопросу классификации тяжёлого углеводородного сырья посвящены многочисленные работы разных авторов, и можно сказать, что пока данная тема является дискуссионной. Что касается терминологии «битум», то в научной литературе к нему применяются весьма разнообразные названия: природный битум, битуминозный песок или нефтеносный песчаник (киры), мальты, тяжёлая нефть, сверхтяжёлая нефть, высоковязкие нефти, асфальт, асфальтит и т.д. [1].

Согласно [2–4] термин «битум» применяется в нескольких суждениях:

- генетический – каустобиолиты ряда высших антраксолитовых нефти, в том числе их пирогенные аналоги;
- химический и аналитический – численность органических составляющих, экстрагированных из скальных пород с применением растворителей органического происхождения;
- технические – вещества с установленными техническими характеристиками, используемые в промышленности. К данному ряду, кроме того, относятся и продукты нефтепереработки.

И.С. Гольдберг [2] определяет нефтебитуминозные породы (НБП) как природное органическое соединение на основе первичных углеводородов, которые варьируются от твёрдых до вязких жидкостей. Они образуют разнообразные соединения от высокоуглеродистых до единичных видов или сложной смеси высокомолекулярных углеводородов, которые содержат компоненты асфальтеново-смолистых, но и кроме того же металлы. В настоящее время отсутствует общей установленной классификации нефтей и ПБ.

В таблице 1 представлена классификация международного нефтяного конгресса [5, 6].

Таблица 1 – Международная классификация нефтей и природных битумов

Класс	Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup> (API)	Вязкость при 20 °С, сПз	Консистенция
Лёгкая нефть	870 (31,1)	< 50	жидкая, маловязкая, вязкая
Средняя нефть	920 (22,3)	–	жидкая, маловязкая, вязкая
Тяжёлая нефть	1000 (10)	> 100	вязко-жидкая, высоковязкая
Сверхвязкая нефть	> 1000 (< 10)	< 10 000	–
Природный битум	> 1000 (< 10)	> 10 000	–

Следует отметить, что различия терминологии и классификации этого типа углеводородного сырья объясняются многообразием НБП по физико-химическим свойствам и составу, а также разнообразием процессов, которые приводят к формированию и накоплению определённого углеводородного сырья.

Ресурсы НБП по сравнению с нефтью и углём изучены намного хуже. По разным оценкам [7–9] мировые запасы источников нетрадиционных углеводородов – тяжёлых нефтей (ТН), битумов и нефтяных песков – оцениваются от 501,26 млрд. т до 1 трлн. т., что существенно превосходят запасы традиционной (лёгкой) нефти. На сегодняшний день хорошо изучены крупнейшие запасы тяжёлых углеводородов, расположенные в Канаде, Венесуэле, США, Китае, России и Казахстане с совокупными запасами ~ 700 млрд. т., что составляет более 90 % всех мировых запасов этого типа углеводородного сырья (Рисунок 1). Промышленная добыча и освоение НБП и высоковязких нефтей (ВВН) ведутся во многих технологически развитых странах. Согласно данным [7] ежегодно объём добычи ТН и НБП растёт: с 2005 по 2015 года добыча возросла в 4 раза, что составило ~ 200 млн. тонн, и по прогнозам до 2035 года тенденция добычи растёт.

Сегодня Канада, после Саудовской Аравии, является второй крупнейшей страной по доказанным запасам углеводородов в мире [10], где сконцентрировано более 70 % основных ресурсов НБП. Общие геологические ресурсы НБП, которые

оцениваются в 143 млрд. м<sup>3</sup>, расположены в четырёх главных месторождениях: Атабаска, Уобаска, Коулд-Лейк и Пис-Ривер (провинция Альберта) [10–12].

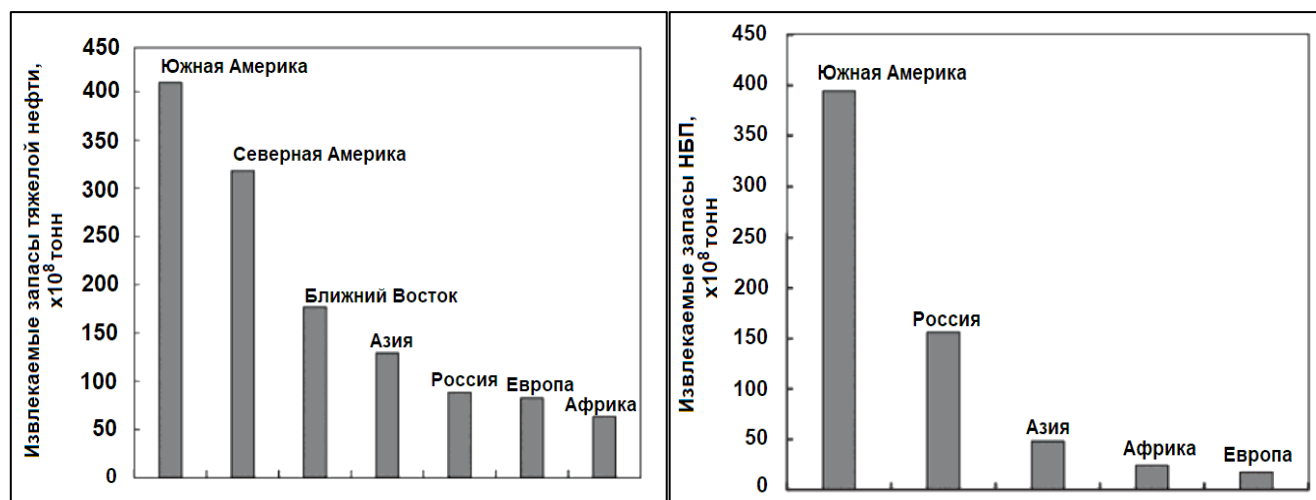


Рисунок 1 – Распределение мировых извлекаемых запасов ТН и НБП [7]

Венесуэла – одна из крупнейших стран с доказанными запасами НБП в размере 320 млрд. м<sup>3</sup> и входит в десятку крупнейших производителей в мире. Большинство запасов НБП сосредоточены в бассейне реки Ориноко (до 65 %) и центральной части Венесуэлы [10, 11].

Накопленные запасы НБП, которыми располагают США, составляют 28 млрд. м<sup>3</sup>. Сегодня США является лидером по добыче ТН (3–5 % мировой добычи) в мире, где их доля составляет 26 % [19]. НБП распространены в штатах Калифорния, Кентукки, Нью-Мехико, Техас и Юта. Разведанные запасы в 550 залежах оцениваются в 5 млрд. м<sup>3</sup>, таким образом, обеспечивая более 90 % годовой добычи в стране [10, 11].

Оценочные запасы НБП Российской Федерации составляют 33÷70 млрд. т. и 71,4 % всеобщего объёма залежей, приуроченных к Тимано-Печорской Западно-Сибирской, а также Волго-Уральской нефтегазоносным провинциям (НГП). В нефтегазоносном провинции Западной Сибири добывается ~ 25 % (30 % извлекаемых запасов), в Тимано-Печорской провинции – более 50 % от залежей в запасах, т.е. четверть залежей, а также и на территории Волго-Уральской ~ 40 % (до 90 % разрабатываемых запасов) залежей ТН [6, 7, 13–15]. Кроме того, по [16]

на шельфе сосредоточено 4 % залежей ТН от всеобщего объёма запасов. Месторождения НБП, кроме того, обнаружены в Башкортостане, Татарстане и Удмуртии, а также в областях Перми и Самары.

Согласно разным оценкам, от 1,5 до 7 млрд. т. (до 38 %) запасов НБП сконцентрировано на территории Татарстана в отложениях Пермской концепции (более 450 залежей) с глубиной залежи до 500 м. и представляют собой нефти высоковязкие, жидкой и полужидкой, а также твёрдой консистенции. На сегодняшний день разработка на стадии опытно-промышленной, с применением внутрипластового горения, осуществляется на месторождениях Мордово-Кармальском и Ашальчиском [17–19].

Несмотря на значительные запасы НБП в России, из-за недостатка эффективных технологий и оборудования, не решены полностью вопросы их освоения и применения. С другой стороны, если рассматривать данный источник углеводородного сырья как востребованный, то за счёт их освоения ежегодно можно дополнительно добывать ~ 30 млн. тонн нефти [19].

На территории Республики Казахстан, в частности, в Западном Казахстане (Мангышлак и Прикаспийская впадина), сконцентрированы существенные запасы НБП, обладающие значением промышленного масштаба [20, 21]. С общими ресурсами 6,8 млрд. т. (по запасам крупнейших нефтяных месторождений из битуминозных песков) Республика занимает третье место после Венесуэлы и Канады [22]. По мнению авторов [20, 22] запасы (прогнозные) тяжёлого углеводородного сырья составляют более 125–350 млн. т. природного битума (ПБ) и 20–25 млрд. т. НБП (кировых пород).

Кроме того, всестороннее исследования НБП с целью оценки объективной возможности широкого использования в индустрии страны [20, 23–25] выявило, что на долю казахстанского сектора Прикаспийской впадины, а также в нефтегазоносных Северокавказской и Мангистауской (Мангистауский и Тюбкараганский полуострова) бассейнах установлено более 130 месторождений и проявлений природного битума.

Начало геологических исследований полуострова Мангышлак связано с работами Н.И. Андрусова, проведёнными им в 1887 г. и в дальнейшем продолженными его учениками. Н.И. Андрусов впервые провёл геологическую съёмку Беке-Баскудукского вала, назвав его антиклинальной складкой. Толчком для проведения геологических работ в сводовой части Беке-Баскудукского вала послужили работы Г.А. Насибьянцева, который в 1901–1902 гг. обнаружил здесь поверхностные выходы нефти. В 1971 г. М.В. Баярунас обследовал центральную, наиболее приподнятую часть Беке-Баскудукского вала, названную им Карасязь-Таспасской антиклиналью. Краткое описание Карасязь-Таспасской антиклинали с указанием на проведение поисково-разведочных работ в 1926 г. описаны в очерках В.Д. Соколова. Геологические исследования и составление геологической карты Карасязь-Таспасской антиклинали проведены в 1932–1933 гг. Ю.А. Колодяжным [26].

В дальнейшем, детальным геолого-стратиграфическим изучением нефтебитумопроявлений Бекебаскудукской мегантиклинали в разные годы занимались различные исследователи: С.Н. Алексейчик, В.И. Другунов, К.В. Кручинин, В.П. Токарев, В.А. Лапшов, В.В. Мокринский, В.Н. Винюков, В.А. Шкрабо, Б.С. Бекасов, В.П. Паламарь, И.С. Гольдберг, Э.С. Фушман, М.И. Макуха, В.И. Свиридов, А.Ф. Лисин, З.В. Серeda и др. [26, 27].

В пределах Карасязь-Таспасской площади были выявлены многочисленные нефтегазопроявления (Рисунок 2). Разведанные залежи НБП залегают среди глин, песчаников и хлидолитов, отложений неокомского надъяруса и базарлинкой свиты средней юры. Мощность залежи закономерно изменяется от 2,5 до 20,5 м (в среднем 6,7 м). НБП состоят из ПБ и обломочно-минеральной части – песков, песчаников, алевролитов. По расчётам Н.К. Надирова, А.Е. Брауна, М.С. Трохименко содержание ПБ в залежах колеблется от 0,8 до 20 %, объёмный вес от 1,8 до 2,5 г/см<sup>3</sup>. По данным физико-химических исследований мангышлакский битум занимает промежуточное положение между жидким и вязкими битумами, а в приповерхностной части изменяется до стадии асфальта, асфальтита. Отличительной особенностью данного месторождения является выход на

поверхность НБП. В результате активного обмена воды произошла улетучивание светлых фракций, а воздействия разнообразных факторов гипергенного характера привело к утяжелению компонентного состава остаточных нефтей, что привело к образованию малоподвижных ТН и ПБ. Залежи НБП расположены в виде линз небольших размеров и прослоек [27]. Общий баланс запасов [26–28] по месторождению составляет 46 487,00 тыс. тонн по категориям: В–264 тыс. тонн; С<sub>1</sub>–22 045 тыс. тонн; С<sub>2</sub>–23 278 тыс. тонн (более 4,36 млн. тонн ПБ), а также забалансовые запасы – 60 705 тыс. тонн НБП (более 4,42 млн. тонн ПБ).

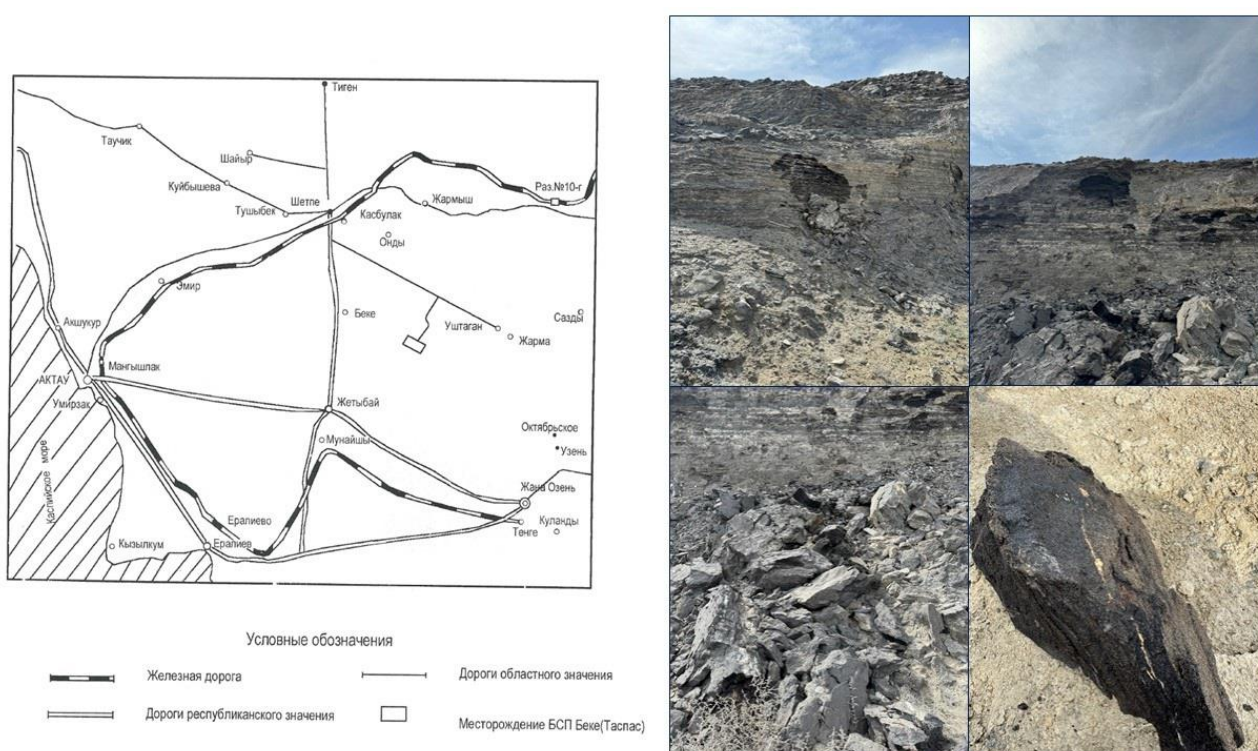


Рисунок 2 – Местность месторождения Карасязь-Таспас

Таким образом, скопления НБП в мире достаточно многочисленны. Большие запасы НБП являются принципиально важным ресурсом для нефтехимической индустрии, дорожного строительства и перспективным альтернативным источником углеводородного сырья.

## 1.2 Особенности состава и свойств нефтебитуминозных пород

Без предварительного изучения состава и характеристик НБП, затрудняется возможность дальнейших исследований в области их добычи, извлечения и разработки комплексных схем переработки, а также их применения в народном хозяйстве.

НБП состоят из 80–85 % минеральной части, 10–20 % органической части (ПБ) и 4–6 % воды. Содержание ПБ в казахстанских НБП варьируется в пределах 16÷30 %, а в более глубоких пластах закономерно растёт до 40÷60%. Минеральная часть представляет собой кварц, полевые шпаты, пески и песчаники, перемежаемыми тонкими прослойками глин и алевролитов [20, 30].

По данным многочисленных имеющихся материалов [30–45], ПБ различаются от традиционной нефти как по физическим свойствам, так и по химическим составам, и имеют следующие особенности:

- плотность при 20 °С варьируется от 915 до 1200 кг/м<sup>3</sup>;
- массовое содержание серы может возрастать от 1,0 до 13,5 %;
- отсутствие газов и большое содержание олефиновых и ароматических УВ;
- низкое содержание лёгких (выкипающих до 200 °С) бензиновых и керосиновых фракций;
- низкое содержание нормальных парафинов в дизельной фракции, которые характеризуются низкой температурой застывания (от минус 45 °С до минус 60°С);
- большое содержание масляных фракций с высокой вязкостью и индексом вязкости;
- основная часть ПБ состоит из компонентов, выкипающих выше 350 °С, которые состоят из углеводородных компонентов;
- высокое содержание тяжёлых фракций – смолистых, мазутных и битумных;
- количественное содержание высокомолекулярных компонентов варьируется в пределах: асфальтенов от 6,0 до 25,8 %; смол силикагелевых – от 12,5 до 42,5 %;
- смолы по сравнению с асфальтенами состоят из более разветвлённых молекул;



– на долю парафинонафтеновых (ПН) и моноциклоароматических (МЦА) приходится более половины углеводородов масляной фракции;

– низкое содержание парафиновых углеводородов нормальной или разветвлённой структуры ( $< 10$  % масс.), а также отсутствие циклических УВ;

– нафтены являются главными углеводородами (20–30 % масс.), которые содержат один или более колец, каждая из которых имеет боковые цепи (алициклические углеводороды);

– ароматические углеводороды содержат (60–70 % масс.) одно или более ароматических ядер, таких как бензол, нафталин и фенантрен, которые могут быть замещены нафтеновыми кольцами или боковыми цепями парафинов;

– высокомолекулярные гибридные углеводороды, сероорганические компоненты и асфальтено-смолистые вещества характеризуются низкой термической стабильностью в результате процесса битумогенеза;

– особое место занимают гетероатомные компоненты, состоящие из органических соединений азота, кислорода, серы и порфиринов (металлоорганические соединения), и играют главную роль в процессах превращений. Практически все гетероатомы НБП имеют циклические структуры. Сера обнаружена в форме тиофенов, бензотиофенов и дибензотиофенов, некоторые из них – в виде нормальных сульфидов и дисульфидов. Азот представлен в форме пиррола, индола, пиридина и хинолина. Кислорода в НБП содержится (менее 1 % масс.) в виде циклической структуры, кислой и кетонной форме;

– содержатся металлы в количестве, доступном для промышленного извлечения, в основном, ванадий ( $0,008 \div 0,115$  %) и никель ( $0,002 \div 0,42$  %).

Элементный состав ПБ показывает [46], что он содержит более 80 % масс. углерода и  $\sim 10$  % водорода. Атомное отношение С/Н, которая часто применяется для оценки качества и ценности сырья, колеблется в пределах  $8,0 \div 8,3$ , в то время как в обычных нефтях данные показатели достигают, соответственно,  $13 \div 13,5$  % и  $6,5 \div 6,6$ . Согласно этим параметрам ВВН занимают промежуточное положение.

Повышенная степень окисленности ( $0,295 \div 0,444$ ) и ассоциированности ( $0,514 \div 0,613$ ) характерны для ПБ, которые коррелируются высоким содержанием гетеросоединений, смол и асфальтенов [46]. Согласно современным представлениям, тяжёлое углеводородное сырьё представляет из себя трудную коллоидную систему, в которой дисперсионная среда состоит из масел и смол, а асфальтены представляют собой дисперсную фазу. Из-за склонности к образованию молекулярных ассоциатов высокомолекулярных компонентов ПБ, их физико-химическое поведение в нефтяных системах непредсказуемо, что проблематично при выработке, транспортировке и переработке тяжёлого углеводородного сырья [47, 48].

Согласно данным, представленным в работах [30, 49, 50], разделение ПБ на более детальные групповые углеводороды (парафинонафтенные, моно-, би-, полициклоароматические, бензольные и спиртобензольные смолы) даёт возможность более точно охарактеризовать их свойства и основные структурные состояния.

В таблице 2 представлены сравнительные свойства НБП Канады, США, Венесуэлы, Казахстан и Республики Татарстан [34, 46, 51, 52].

Таблица 2 – Сравнительные характеристики НБП

Наименование показателей	Атабаска, Канада	Боскан, Венесуэла	Санмигель, США	Ашальчинское, Татарстан	Беке-Таспас, Казахстан
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1010	1000	1090	961	1195
Температура застывания, °С	10	4	17	-9	17
Коксуемость, %	18,5	14,0	25	10,5	29,5
Компонентный состав, %					
–асфальтены	17,0	12,6	37	15,3	10,2
–смолы	34,0	24,1	–	25,0	28,2
–масла	49,0	63,3	–	59,7	61,6
Содержание серы, %	4,9	5,6	10,0	4,0	1,1
Фракционный состав, %					
до 350 °С	–	13	–	20,4	25,3
выше 350 °С	85	87	95	78,6	74,7

Согласно таблице 2, по групповому химическому составу представленные НБП идентичны и причисляются к классу мальт. ПБ характеризуются большим

серосодержанием (высокосернистые) и невысоким выходом фракций, выкипающих до 350 °С.

Изучение литературных источников по проблеме НБП позволяет сделать заключения, что их состав и свойства уникальны, и не идентичны составам и свойствам традиционных лёгких нефтей. Поэтому, НБП должны рассматриваться не как обычная альтернатива нефти, но ровно как комплексное универсальное полезное ископаемое (сырье) для многих областей общенародного хозяйства.

### **1.3 Анализ технологии мировой добычи и комплексной переработки нефтебитуминозных пород**

Следующий этап комплексного изучения НБП, очевидно, должен быть предопределён техническими и технологическими возможностями добычи, извлечения (экстракции) и переработки НБП.

ТН и НБП относятся к категории трудноизвлекаемого углеводородного сырья (повышенная вязкость, многокомпонентный состав и т.п.), что делает их отличительными от традиционных лёгких нефтей. Следовательно, промышленное изучение подобных месторождений требуют специальных результативных технологий добычи, транспортировки, а также переработки, позволяющих учитывать особенности физико-химических характеристик [3, 53].

В мировой практике существует множество методов добычи НБП. На Рисунке 3 приведена классификация технологий, используемых в добыче НБП [54].

Применение определённого метода добычи НБП определяется геолого-литологическими характеристиками, глубиной залегания и толщиной продуктивного пласта, техническими условиями, физико-химическими качествами, но кроме того технико-экономическими признаками процесса.

Ниже (таблица 3) представлена краткая характеристика и описание известных способов добычи НБП и ВВН [3, 34, 53–62].

Таблица 3 – Характеристика способов добычи НБП и ВВН

Способ добычи	Условия применения	Достоинства	Недостатки	Процесс
карьерный	глубокие залегания (до 60 м), граничный коэффициент вскрышки	различные величины запасов, контроль за процессом: от добычи до переработки, извлечение органической и минеральной частей, максимальное извлечение УВ до 85–90 %, безопасность	ограничение по глубине залегания и мощности продуктивности пласта, нарушение земель, затраты для охраны окружающей среды, утилизация отработанного песчаника	удаление вышележащих над продуктивной частью пласта пород, последующая выемка НБП и транспорт его на переработку
шахтный	себестоимость добычи ниже экономической целесообразности при открытом способе, глубина залегания до 500 м	доступ к продуктивному пласту, меньше затрат на охрану окружающей среды, сохранность поверхности, извлечение до 70–80 % запасов	ограничение по глубине залегания, слабая устойчивость пород, высокая газоопасность	разбуривание скважинами в определённом порядке продуктивной части пласта
скважинная гидродобыча (СГД)	эффективна для рыхлых пород (песчаники) с битумсодержанием >6 % и предел прочности 1 МПа	автоматизированный процесс, безопасность, технико-экономически показатели	высокая плотность эксплуатационных скважин, утилизация или промышленное использование большого количества песка, отрицательное воздействие на экологию	приведение полезного ископаемого на месте его залегания в подвижное состояние путём гидромеханического воздействия и выдачи полезной гидросмеси (пульпы) на поверхность
внутрипластовое горение: а) сухое (СВГ) б) влажное (ВВГ) в) сверх-влажное (СВВГ)	убытки от потерь а) газообразный окислитель (воздух или кислород) б) воздух + вода в) окислитель + вода глубина залегания 2000–3000 м	продукт сгорания не выходит на поверхность, растворение CO <sub>2</sub> в нефти, что снижает вязкость нефти, длительность и продвижение в пласте высокотемпературной зоны, организация горения на больших глубинах и разработка малой толщины	появление механических примесей от сгорания, затрудняющих эксплуатацию скважин, деструкция УВ, затруднено применение с высоким содержанием редких металлов	генерирование в пласте тепла за счёт сжигания некоторой части содержащейся нефти и использования этого тепла в процессе извлечения
закачка в пласт теплоносителя (паротепловой метод ПТВ)	разогрев и вытеснение ВВН и НБП, глубина залегания 60–1000 м	более гибкий, чем внутрипластовое горение, высокая эффективность вытеснения	низкая эффективность по сравнению с внутрипластовым горением, закупоривание пор коллектора разогретым битумом, который охлаждается в холодной зоне пласта	закачка в пласт пара через нагнетательные скважины и извлечение вытесняемой нефти с помощью эксплуатационных скважин
циклическая закачка пара (CSS)	на вертикальных скважинах поочерёдно производится закачка пара и извлечение водобитумной смеси, глубина залегания до 1400 м	низкая себестоимость, низкий расход газа	низкая битумоотдача (< 17 %), неприменим в присутствии газовой шапки, набухающих глинах	закачка перегретого пара в пласт через вертикальную скважину под высоким давлением

## Продолжение Таблицы 3

Способ добычи	Условия применения	Достоинства	Недостатки	Процесс
парогравитационный метод дренирования (SAGD)	высокая вертикальная проницаемость пласта-коллектора по его мощности, глубина залегания до 1400 м	высокая битумоотдача (40–70 %), себестоимость	расход газа, неприменим в присутствии газовой шапки, трещиноватость, набухающих глинах	эксплуатация в гравитационном режиме с термическим воздействием на пласт
добыча с «газоразбавлением» (VAPEX)	для пары горизонтальных скважин, одиночной горизонтальной скважины или комбинация вертикальных и горизонтальных скважин, глубина залегания до 1400 м	низкие энергетические издержки, высокая битумоотдача (60–70 %)	неприменим в присутствии газовой шапки, трещиноватости	совместно с паром, или вместо пара, в пласт закачивается лёгкий УВ разбавитель (этан или пропан)
холодная добыча (CHOPS)	насыщенный битумом песок обладает способностью затекать в скважину при депрессии на пласт, глубина залегания до 1400 м	улучшенный обхват резервуара воздействием, высокий порядок промышленных показателей по сравнению с разработкой на естественном режиме, низкие затраты	обширный отвёл песка с остатками пластового флюида, затраты на бурение и оборудование, водоизоляция, низкая битумоотдача (10 %)	одновременная добыча битума и вмещающего песчаника насосами в вертикальной скважине
Тай-процесс (THAI)	модернизированный аналог процессов SAGD и CSS, глубина залегания до 1400 м	низкий расход воды и газа, высокая битумоотдача (70–80 %), себестоимость, экологичность	капитальные и эксплуатационные затраты, утилизация песка,	комбинированный процесс ПТВ (вертикальная скважина) и добычи нефти из горизонтальной скважины
электро-прогрев пласта (ET-DSP)	глубокие залежи, для которых не эффективны технологии SAGD и CSS, глубина залегания до 1400 м	прямой электрический нагрев эффективнее, по отношению газа/пара, меньше расхода воды, низкие эксплуатационные затраты, высокий битумоотдача (75 %)	ненадёжность электрода, капиталовложение	нагрев залежи и подвижность ПБ осуществляется за счёт электрического тока

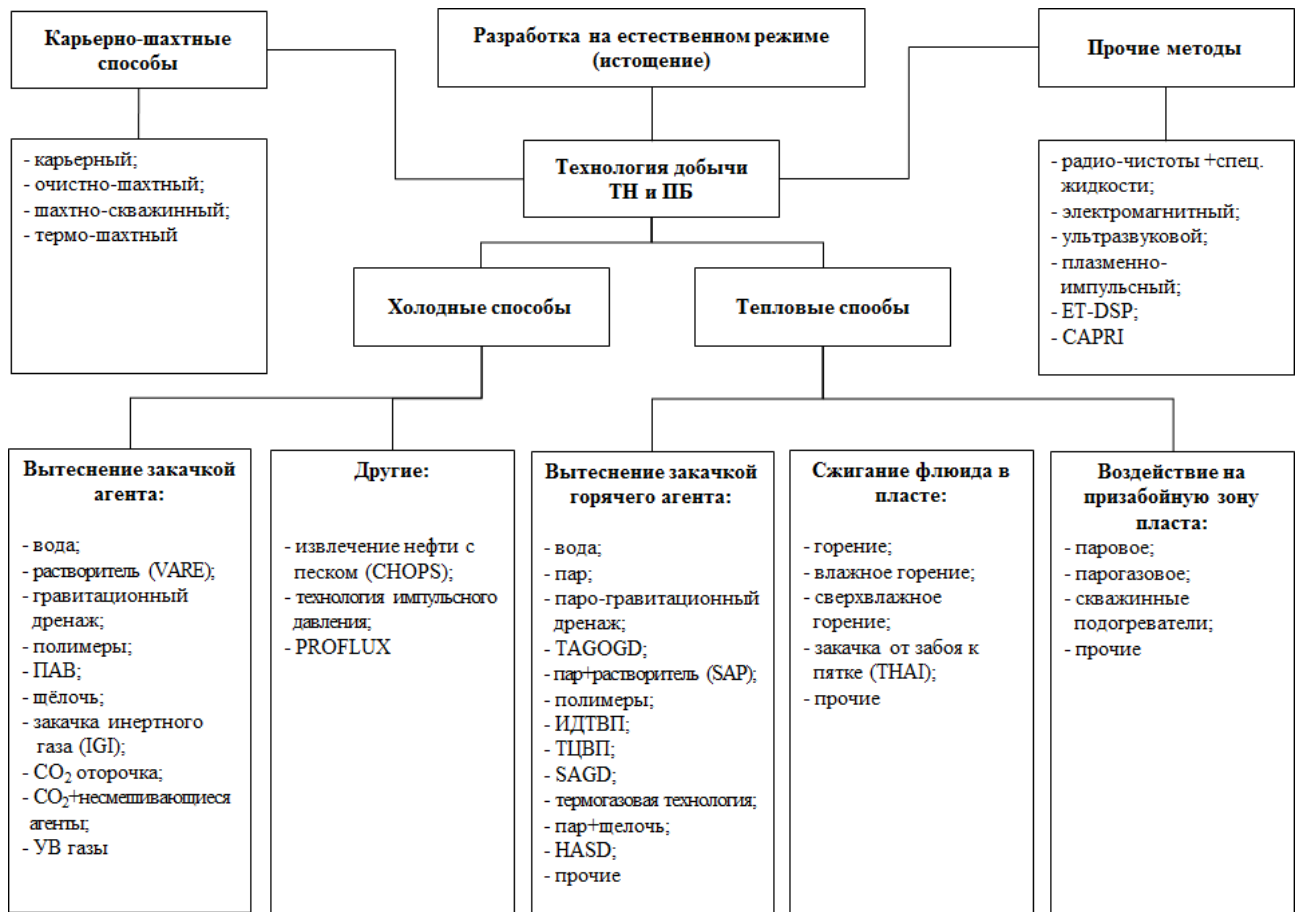


Рисунок 3 – Классификация технологии добычи ВВН и НП [54]

Проанализировав эффективность существующих методов добычи НП, можно сделать вывод, что более перспективными и экономически целесообразными являются термические методы, тогда как карьерные и шахтные методы экономически обоснованы только при залегания пластов в незначительных глубинах. Учитывая неглубокое залегание НП в Западном Казахстане, можно предложить открытый метод добычи (шахтный и карьерный).

Согласно [54, 57] в мире испытано более 50 различных методов и технологий по увеличению нефтеотдачи пластов при разработке месторождений ВВН и ПБ:

- физико-химические: закачка композиции ПАВ, алюмохлорида, высокомолекулярных соединений-полимеров, жидкого стекла и щелочей;
- микробиологические: активация пластовой микрофлоры, закачка активного ила, продуктов биосинтеза;
- газовые: закачка газа высокого давления, углекислоты, конденсата;

- комбинированные (комплексные): применение одновременно открытого и шахтного способа;

- закачиваемый агент выполняет функцию теплоносителя, разбавителя и эмульгатора;

- закачка пара, также растворителя циклически и другие.

В последнее время во всём мире прилагают все больше усилий для увеличения нефтеотдачи, а также интенсификации добычи ВВН, ПБ и НБП. Подобные задачи не могут быть решены без концептуально новых и экономически сбалансированных методов воздействия на нефтяные пласты. Одними из перспективных направлений в данной области являются слабоэнергетические технологические процессы (акустические, вибрационные и магнитные), применение которых позволяют за короткий контролируемый промежуток времени эффективно разрушить структуры нефтяных ассоциатов [45, 63–67]. Рассматриваемые методы находятся на стадии опытно-промышленных испытаний:

- добыча методами термогравитационного, а также парогравитационного дренажа – комбинированно-объединённое влияние на нефтеносный пласт (термический, физический и химический, гидродинамический и т.д.) с волновым эффектом;

- термоимпульсное воздействие с помощью термогенераторов, являющееся наиболее эффективной технологией. Интенсификация добычи осуществляется путём плавления и удаления веществ парафино-смолистого характера под одновременным воздействием мощного теплового импульса, передаваемого смесью пара и воды;

- акустическое воздействие, которое в последние годы является весьма актуальным способом повышения продуктивности пласта. Технология является надёжной и экономически эффективной;

- совместное применение виброакустического воздействия и термообработки, большой эффект которого достигается за счёт воздействия на пласт двухчастотной виброакустики и температуры;

– использование электромагнитной обработки, которая значительно воздействует на величины частиц коллоидной и дисперсионной среды эмульсий, а также на их реологические характеристики. Данный эффект достигается без дополнительных энергетических затрат, и даёт возможность перестроить структуру нефтяного ассоциата в заданном направлении.

Таким образом, во всемирной практике накоплен довольно большой опыт разработки месторождений НБП, и каждый из методов добычи имеет собственные преимущества и недостатки.

Проблеме выделения (экстракции) ПБ из НБП посвящены работы [68–84]. Наиболее распространёнными методами извлечения органической части НБП являются экстракционные способы, которые фактически не изменяют качественный состав ПБ. Как рабочий агент и добавки для экстракции используют [83–96]: нагретую воду; разные концентрации силиката натрия, а также едкого калия (3,8–6,3 % масс.); водно-щелочные растворы (0,15–0,5 % NaOH); водные растворы ПАВ; органические растворители (бензол, спиртобензольная смесь, хлороформ, гексан и другие углеводороды) и эмульсии различного характера; сырую нефть; нафты и бензиновые фракции; сжиженные углеводородные газы; циклодекстрин; дизель-щелочные отходы с содержанием 16–25,5 % органической фазы; щелочной раствор (0,0321–0,0546 моль/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) с добавлением перекиси водорода (0,004–0,04 моль/л); твёрдые ароматические углеводороды (нафталин или антрацен).

Однако, вышеописанные способы имеют недостатки: применение большого объёма дорогостоящих растворителей и воды; высокая энерго- и теплоёмкость; выделение углекислого газа за счёт выработки пара и горячей воды; проблемы осаждения асфальтенов; образование шламов за счёт применения каустической соды, которая вызывает набухание глин и т.д.

С момента освоения НБП в Канаде технология извлечения битума претерпела значительные изменения, которые включают в себя модернизацию процесса, увеличение производственных мощностей и эффективности. Весь процесс «добыча–переработка» НБП на месторождении Атабаска состоит из 6 основных



ступеней: добыча – измельчение – транспортировка – две ступени разделения – переработка [85].

Процесс отделения битума от песка и глины состоит из стадии измельчения НБП и их смешения с водой. Далее полученная пульпа транспортируется по трубопроводу и поступает (сепарация 1) на основную установку сепарации (PSV), где пульпа разделяется на три слоя: верхний – битум, промежуточный – битум низкого качества (смесь песка, глины, остаточного битума) и нижний – песок. Битум низкого качества поступает во второй сосуд, где после восстановления за счёт барботирования воздухом он рециркулирует в основной сосуд, а остаточный песок направляется в хранилище. Ступень сепарации 2 завершается доочисткой (от остаточной воды и глины) битума путём центрифугирования (разбавления нефтью). Смесь битума с нефтью облагораживается, разбавитель отделяется от битума. Полученный битум превращается в синтетическую нефть с содержанием менее 5 % воды и 0,5 % механических примесей, которая далее поступает на переработку как традиционная нефть.

Работы [82–86] посвящены изучению влияния ультразвукового воздействия в комбинации с другими методами на степень извлечения ПБ из НБП, где доказано, что применение ультразвукового воздействия совместно с температурой и отмывающим агентом (едкий натрий с концентрацией до 10 %) положительно влияет на степень извлечения. Ультразвуковое воздействие на НБП резко уменьшает время (в разы) отмыва, а также унос твёрдых частиц. В работе [87] описан способ извлечения установкой пенной флотации, который является более усовершенствованным методом и позволяет эффективно извлекать битум из суспензии, содержащей смесь твёрдой и жидкой фазы.

Поскольку методы извлечения ПБ из НБП недостаточно изучены, необходимо продолжать научную и исследовательскую деятельность в данном направлении.

Логическим и важнейшим завершающим этапом процесса добычи НБП является извлечение ПБ и их дальнейшая переработка в конечные целевые продукты, применяемые в промышленности. Многокомпонентный состав и

многоцелевой характер НПП обуславливают их приоритетность в комплексной переработке – максимальное извлечение целевых и ценных продуктов.

Анализ отечественного и зарубежного опыта показывает малоэффективность переработки НПП традиционными технологическими схемами, используемых при переработке обычных (лёгких) нефтей. По этой причине в последние годы в мире разрабатывается достаточное количество новых технологий по переработке ТН и ПБ, которые базируются на комбинировании известных традиционных технологий переработки нефтяных остатков, что обеспечивает гибкость схемы переработки и производство широкого ассортимента качественных продуктов.

Следует выделить следующие процессы переработки ПБ [88, 89]:

– физические процессы, направленные на выделение обогащенных продуктов из углеводородного сырья: вакуумная перегонка, деасфальтизация и демееталлизация;

– термические процессы – неглубокая конверсия углеводородного сырья в лёгкие фракции: коксование, термический крекинг, разновидности висбрекинга;

– каталитические процессы – глубокие деструктивные процессы, которые проводят совместно с процессом гидрооблагораживания дистиллятных фракций.

В связи с небольшим объёмом добычи ТН и ПБ в общем балансе нефтей, широкое применение в области переработки получил способ смешения тяжёлого углеводородного сырья с лёгкими или средними нефтями и далее перегонка по обычной схеме АВТ. Обессоливание нефти сопровождается смешением ТН с лёгкой бензиновой фракцией. После завершения подготовки нефти смесь отбензинивается, бензиновая фракция возвращается вновь на смешение с ТН. Далее на установках АВТ отгоняются бензиновая и дизельная фракции, а остаток – мазут, подвергается окислению для получения высококачественного битума [90–92].

Общеизвестно, что ПБ отличаются высоким содержанием АСВ и сернистых соединений, что усложняет переработку. Поэтому целесообразно проведение деасфальтизации углеводородного сырья. В зависимости от характера получаемого продукта, в качестве растворителя применяют пропан, бутан или бензин. Перегонка деасфальтизата на АВТ даёт небольшой выход светлых

нефтепродуктов, для увеличения которых требуются применение дорогостоящих процессов гидро-, кат- и термокрекинга. Недостатки процесса: высокая энергоёмкость, небезопасность процесса регенерации растворителя и морально устаревшие установки.

В настоящее время ведутся научно-исследовательские работы в области модернизации процесса деасфальтизации с целью сокращения потребления энергоресурсов. В работах [93–98] описываются разновидности процесса деасфальтизации:

- сверхкритическая регенерация растворителя, что существенно сокращает энергопотребление и улучшает экономические показатели;

- сольвентная технология с применением полярного органического растворителя из ряда кетонов или одноатомных спиртов, которая позволяет проводить процесс более селективно, а также повышает качественные характеристики продуктов разделения посредством глубокого экстракционного разделения сырья;

- обработка  $C_5$ – $C_{16}$  углеводородами или фракцией бензина в соотношении 1 : 5÷1 : 15 с гидродинамическим воздействием на сырьевую смесь посредством барботирования. В качестве барботажного газа применяют нефтепромысловый газ, отделённый от углеводородного сырья. Выход чистых асфальтенов составляет 2,8–6,2 % по массе;

- проведение деасфальтизации с добавлением неионогенного и катионогенного ПАВ (0,005–0,5 %) к УВ растворителю (н-гептан). Данный способ позволяет снизить расход растворителя и повысить выход АСВ;

- повышение глубины деасфальтизации (98,9–99,2 %) за счёт смешения углеводородного сырья с 0,5–4,0 % масс. техническим углеродом с последующей сепарацией при 40–60 °С в интервале времени 4–6 часов. В результате снижается коксуюемость и вязкость целевого продукта.

Одним из наиболее распространённых и динамично развивающихся процессов глубокой переработки НБП является процесс замедленного коксования (ЗК). ЗК характеризуется невысокими капитальными и эксплуатационными

затратами. Глубина переработки повышается за счёт получения товарного продукта – кокса, а также дополнительного выхода дистиллятных фракций [99, 101].

В частности, это самый доминирующий процесс на американских нефтеперерабатывающих заводах, и в Канаде и Венесуэле все шире используется коксование в качестве технологии модернизации. В процессе коксования сырьё подвергают жёстким температурным условиям (т.е. очень высокой температуре и более длительному времени пребывания). В этих условиях преобразование «resid» почти на 100% завершено.

В настоящее время интенсивно ведутся исследования в области создания высокоэффективных технологий по переработке ТН и ПБ, которые связаны с применением нетрадиционных методов (таблицы 4–6).

Термические процессы переработки углеводородного сырья известны давно, преимуществом которых является небольшая себестоимость процесса и оборудования. К недостаткам термических процессов можно отнести сложную управляемость, закоксовывание оборудования, низкое качество целевых продуктов, а также образование побочных продуктов реакции (газообразных и непредельных УВ) и другие. Несмотря на эти недостатки, в мировой нефтеперерабатывающей промышленности термические процессы достаточно развиты и внедрены различные эффективные схемы переработки (таблица 4) [101–109].

Высокоэффективными, альтернативными и приоритетными процессами переработки ТН и ПБ являются гидрокаталитические (ГК) процессы с получением высококачественных дистиллятов. Несмотря на высокий выход качественных целевых продуктов, эти процессы также имеют недостатки: дороговизну и низкий срок службы катализатора; металлоёмкость и сложность оборудования; жёсткие условия проведения процесса; большой расход водорода. Однако, указанные трудности не снижают приоритетность ГК (таблица 5) [1, 99, 101, 104, 109–112].

Таблица 4 – Разновидности термических процессов переработки ТН и ПБ

Технология	Продукт	Описание процесса	Преимущества и недостатки
Heavy To Light (HTL)/ Ivanhoe Energy Inc., Канада	синтетическая нефть	ТК при коротком контакте с циркулирующим песком, удаление АСВ на циркулирующем горячем минеральном носителе, > 600 °С	получение избыточной энергии, высокая металло- и энергоёмкость, низкий выход жидких продуктов, повышенное коксообразование
I <sup>Y</sup> Q/EXT Systems	дистиллята, выкипающих <450 °С (до 80 %), в т.ч. бензиновой фракции–20 %	ТК без добавления водорода, углеводородное сырьё разбрызгивается в нагретые твёрдые частицы (кокс, песок), > 500 °С	получение пара за счёт сжигания кокса, высокая конверсия сырья, низкий выход кокса, высокий выход продуктов
Suncor, Suncrude, Канада	синтетическая нефть (79–85 %), кокс	ЗК и флексикокинг	высокий выход и улучшенный состав продукта, энергоёмкость, экологически небезопасны, малотоннажность
Selectiv Asphalten Extraction (SELEX <sup>®</sup> Aps)	АСВ – 22 % с содержанием металлов до 1000 ppm	экстракция в сверхкритических с растворителем	селективное удаление асфальтенов, извлечение ценных продуктов, низкий расход растворителя (на 20 %), сверхкритическое давление, операционные затраты
Thermal Reagent-based Upgrading (TRU), Канада	синтетическая нефть	сочетание термолиза с добавкой, исключая реакции коксообразование, с деасфальтизацией остатка	синтетическая нефть со сжиженной вязкостью и низким содержанием серы до 67 %
Экспресс-термоконтактный крекинг (ЭТКК)/УГНТУ, Уфа	дистилляты для производство топлив	активный непродолжительный контакт сырья с порошкообразным адсорбентом в вихревом режиме при 510–530 °С	отсутствие требований к сырью, организация непрерывной регенерации адсорбента с его циркулирующей в системе
Viscositor, Норвегия	жидкие продукты со сниженным содержанием металлов (до 90 %) и серы (до 50–60 %), плотность 7–19 ° API	диспергирование сырья с водяным паром в зоне контакта с горячим песком	низкая температура и давление, дополнительная тепловая энергия за счёт сжигания кокса на теплоносителе
Heavy Oil Upgrade Process (HOUP)	низкий выход газообразных продуктов	модификация ТК, нагрев сырья до умеренных температур с последующим смешением с перегретым паром	применение как на месторождении, так и на НПЗ, избирательный крекинг, малая металлоёмкость, простота
Western Research Institute Thermal Enhancement (WRITE), США	синтетическая нефть, кокс	комбинированный процесс висбрекинга и коксования	кокс – источник энергии
Тирус/РАН, Россия	широкая дистиллятная фракция (75 %), остаток – сырьё для дорожного и строительного битума	иницирование кавитации под действием волновой обработки (ультразвуковое, акустическое, сверхчастотное и т.д.)	низкая металлоёмкость, отсутствие дорогих катализаторов

Продолжение Таблицы 4

Технология	Продукт	Описание процесса	Преимущества и недостатки
Термокат/Термокат, Уфа	широкая дистиллятная фракция для компаундирования моторных топлив	кавитационно-акустическое инициирование мягкого крекинга при 410 °С и 5 атм	пониженная нагрузка на печь и снижение коксообразование на змеевиках за счёт низкой температуры и давления процесса
Nex-Gen, Канада	синтетическая нефть	обработка сырья ультразвуковыми волнами в среде водорода при 50–70 °С и 1–5 бар	возможность встроить блок волновой обработки в потом сырья
Petrobeam	широкая дистиллятная фракция, газы и остаток	радиационный крекинг (радиолиз) – «бомбардировка» углеводородного сырья электронами в реакторе с ионизированным воздухом	не требует нагрева и катализатора
Радиационно-волновой крекинг (РВК), Россия	облегчённые дистилляты–бензиновые и керосиновые фракции	углеводородное сырьё распыляется в вихревой поток газ-носителя с облучением СВЧ и ионизирующим излучателем	низкие затраты на электроэнергию
Радиационно-волновой крекинг/Институт физической химии РАН, Россия	синтетическая нефть	комбинирование термического и волнового воздействия, электронно-лучевая обработка при 375–425 °С, доза облучения 11 кГр	в результате облучения H <sub>2</sub> образуется в виде радикалов из водяных паров, что увеличивает степень конверсии
Висбрекинг-ТЕРМОКАТ, Россия	синтетическая нефть (75–85 %), в т.ч. бензина–20 %, дизеля–17 %; дорожный битум (16–25 %)	интегрированная технология атмосферной перегонки с висбрекингом. Мягкий ТК и термолитиз с применением подвода физикой кавитации – «акустический катализ» или «термоакустический висбрекинг»	максимальная глубина (75–80 %) превращение тяжёлых УВ в светлые среднестиллятные фракции, малый выход остаточного продукта
Низкотемпературный крекинг, Россия	синтетическая нефть	инициирование реакции кислородом воздуха при > 420 °С	увеличение выхода светлых фракции на 10–45 %, снижение вязкости кубового остатка в 2 раза

Таблица 5 – Разновидности каталитических процессов переработки ТН и ПБ

Технология	Катализатор	Продукт	Описание процесса	Преимущества и недостатки
Genoil, Канада	не применяется	синтетическая нефть	раздельная деметаллизация и гидрокрекинг	степень дисульфидизации 75–90 %; деметаллизации 76–98 %; степень конверсии сырья 70–90 %
IMP-HTD (Hydrotreatment)/IMP (Instituto Mexicano del Petroleo), Мексика	гранулы различного размера и состава	синтетическая нефть	совмещённый процесс гидроочистки и гидрокрекинга	низкий расход H <sub>2</sub> и катализатора, степень деметаллизации до 70 %; снижение содержания S, N, АСВ в продукте
Catalytic Crude Upgrading (CCU)/Universal Oil Products (UOP)	не применяется	синтетическая нефть	неглубокий КК в псевдосжиженном слое	снижение вязкости тяжёлого сырья
Donor Refined Bitumen (DRB)	растворитель-донор водорода	синтетическая нефть	предварительный отгон фракции (<500 °С), смешение остатка с растворителем и ГК при 410–460 °С, 35–55 атм	синтетическая нефть практически не содержит тяжёлого остатка, глубина превращений 70 %, подавление коксообразования, отделение АСВ не происходит, не требует оборудования высокого давления и водорода извне
Aqua-conversation	водород из воды	лёгкие дистилляты	гидровисбрекинг, каталитический промотируемый перенос водорода из воды	добавка промотирует гидрирование и подавляет коксообразование
CANMET, Канада	добавка из Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	лёгкие фракции, лёгкий и тяжёлый газойль, пёк	трёхфазный режим, твёрдая добавка и жидкий образуют суспензию через которую проходит водород и газообразные продукты. Поэтапное охлаждение и фракционирование	удаление серы и металлов с одновременным превращением части углеводородного сырья в низкокипящие продукты
RDS Isomax, VRDS/Chevron	переходные металлы	низкокипящие фракции	удаление серы и металлов с одновременным превращением части углеводородного сырья в низкокипящие продукты	низкий выход АСВ
H-Oil/ Hydrocarbon Research Inc., Техасо, Канада	подобие жидкости	средние дистилляты, керосин	ступенчатый процесс в кипящем слое	гибкость и режим проведения процесса, глубина извлечения 95 %
LC-Fining/ABB Lummus Crest Inc., OXY Research, Development Company, Amoco Corporation	NiMo, CoMo	топливный газ, жидкие дистилляты	ГК в кипящем с разрыхлённым слоем	непрерывность отбора и регенерации катализатора даёт возможность перерабатывать широкий спектр углеводородного сырья
Бесконтактный ГК/РАН, Россия	природный и попутный газы, ШФЛУ	дистилляты с концом кипения 350 °С	отсутствует прямой контакт катализатора с реакционной массой	переработка любого сырья, отсутствует закоксовывание и отравление катализатора, соответственно снижаются затраты на регенерацию и металлоёмкость, высокий выход продукта
Каталитический крекинг (КК), Россия	цеолит Y модиф. нано-порошком Ni	дистилляты с концом кипения <350 °С	450 °С, 0,5–0,7 МПа	низкий выход кокса, выход светлых фракции – 67 %
Каталитический акватермолиз (КТ), Китай	муравьиная кислота, тетралин, дегидроантрацен, циклогексил-фенол	синтетическая нефть, в т.ч. бензин до 60 %	конверсия за счёт КТ снижается вязкость УВС, блокируются свободные радикалы, ингибирование реакции полимеризации, 200 °С, 18 МПа	низкий выход кокса, гидрообессеривание

В последние годы получили развитие принципиально новые процессы гидрокрекинга на суспендированных катализаторах в сларри-реакторах (таблица 6). Полная конверсия углеводородного сырья обеспечивает следующие преимущества: высокая селективность по выходу моторного топлива, экологичность, гибкость и простота при относительно невысоких капитальных и эксплуатационных затратах [99, 101].

Таблица 6 – Процесс переработки ТН и ПБ на суспензионных высокодисперсных катализаторах [116, 117]

Технология	Р, МПа	Т, °С	Катализатор	Выход жидких дистилятов, %
EST Snamprogetti	12–14	420–445	Mo	80
Uniflex/UOP	10–15	440–460	Fe	70–80
Veba Combi-Cracking (VCC)/KBR	20	430–450	некаталитическая добавка	85
Russian Slurry Hydroconversion/ИНХС РАН им. Топчиева, Россия	7–8	440–450	наноразмерный, MoS <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60–80
HCAT (Hydrocatalysis)/ Headwaters Technology Innovations Group (HTIG), США	–	–	молекулярно-размерный, переходные металлы на алюмосиликатном носителе	60–98

Далее рассмотрим методы переработки углеводородного сырья, описанные в патентной литературе. В патенте [113] описан способ первичной переработки ТН и ПБ, включающий разделение углеводородного сырьевого материала на дистилятные и остаточные фракции. Остаточная фракция перед фракционированием дополнительно разделяется на два потока, в результате чего получают «синтетическую» нефть. Данный способ позволяет увеличить количество получаемой нефти за счёт достижения оптимального состава с регулированием качества и количества «синтетической» нефти.

Процесс крекинга, проводимый при низкой температуре для увеличения выхода моторных топлив, описан в патенте [114]. Производительность бензиновых фракций (до 65,0 % масс.) и дистилятных фракций (до 83,0 % масс.) возрастает за счёт использования катализаторов на основе магнитных фракций микросфер зол



ТЭЦ (с содержанием оксида железа от 40 до 95 % масс. и диаметром  $0,01 \div 0,60$  мм), с последующим термолизом при температурах 400–500 °С.

Производство ценного сырья для нефтехимической индустрии – непредельных газообразных углеводородов (до ~ 84 % масс.) описывается в работе [115]. Повышение выхода целевого продукта осуществляется путём нагревания НБП (260–595 °С) и одновременного облучения ультрафиолетовым излучением (250–800 нм). С увеличением времени облучения НБП возрастает выход углеводородного сырья. Экологичный и энергосберегающий способ получения синтез-газа путём газификации углеродных фракций НБП предложен авторами [116].

Следующие патенты [117–119] описывают метод фракционирования ВВН и ПБ на узкие фракции топлив, масел и различных нефтехимических продуктов. Метод не требует высоких температур, давлений и осуществляется смешением обезвоженного углеводородного сырья с полярным водорастворимым растворителем. Деасфальтизат подвергают фракционированию путём поэтапного добавления воды (1,0–27,0 % масс. от исходного количества) на каждой ступени с выделением определённой узкой фракции.

Патент [120] описывает процесс увеличения выхода лёгких фракции ПБ за счёт гидрокрекинга. Процесс осуществляется под давлением 25–35 атм. и температуре 430–490 °С, а соотношение водорода к сырью составляет 800–1500 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. Применяют алюмомолибденсодержащий катализатор (оксид никеля 3,0–5,0 % масс.; оксид молибдена 5,0–10,0 % масс.; оксид алюминия–остальное). А также гидрокрекинг под давлением 25–35 атм. при объёмной скорости подачи сырья 1,0–3,0 ч<sup>-1</sup> и разбавлении рисайклом, кипящим при 180–350 °С, соотношении сырье : рисайкл = 0,2–3,0 (об). Выход светлых фракций, выкипающих < 350 °С, составляет 94 %: бензиновая фракция (38–180 °С) – 26 %; дизельная (180–350 °С) – 67 %.

Также в патенте [121] описываются модифицированные способы переработки битума и тяжёлой нефти для синтеза синтетического нефтяного сырья и другие перспективные способы производства ценных УВ субпродуктов.

Эффективными способами переработки НБП являются комплексные схемы, максимальный выход ценных продуктов которых определяется содержанием ПБ,

химическим составом и физико-химическими свойствами, что было подтверждено результатами исследований, проведённых на лабораторных и промышленных установках на базе НПЗ. Автором [122] предложены топливно-коксовый, масляно-битумный и битумный варианты технологической схемы переработки НБП (Рисунки 4–6).

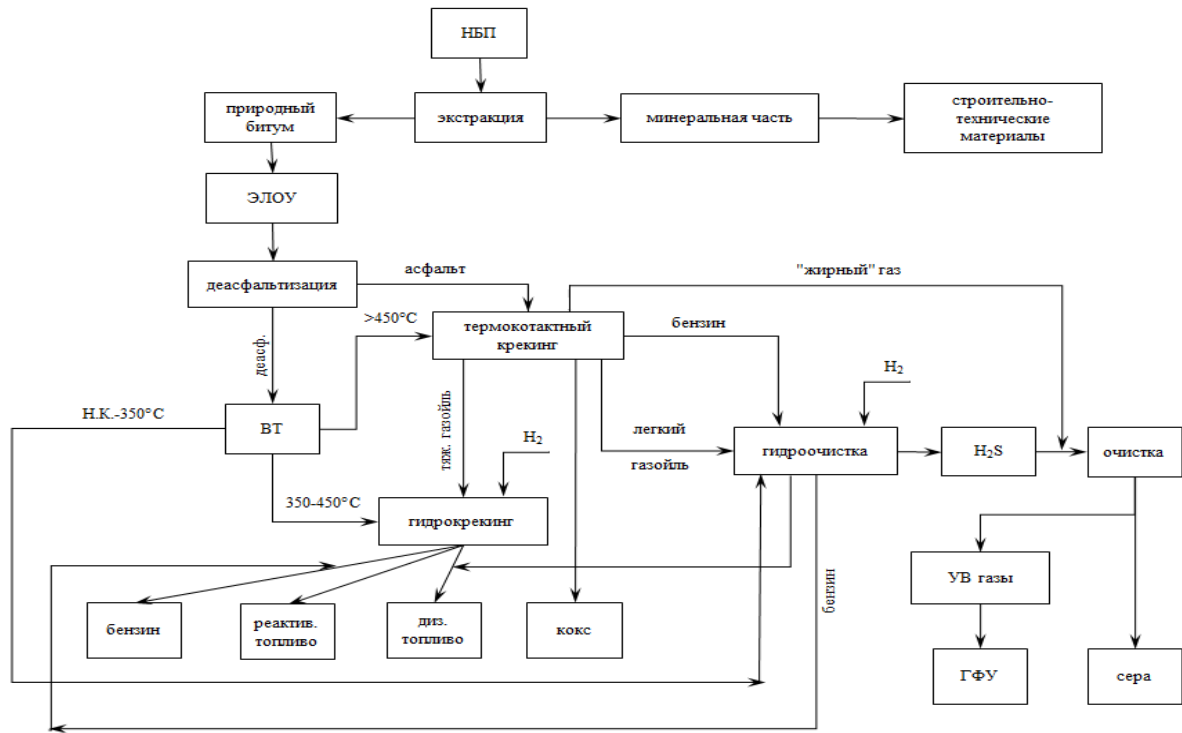


Рисунок 4 – Принципиальная технологическая схема переработки НБП по топливно-коксовому варианту

Сравнительный анализ промышленных данных показал, что масляно-битумный вариант переработки НБП является наиболее производительным и экономически выгодным.

Принципиальная схема нетрадиционной переработки ПБ и ВВН представлена на Рисунке 7 [123,124]. Схема апробирована на опытно-промышленных установках Шугуровского НБЗ и Института Проблем нефтехимпереработки (г. Уфа).

Анализ мирового и отечественного опыта свидетельствует о реальной возможности экономически эффективно разрабатывать месторождения НБП и извлекать ПБ из НБП.

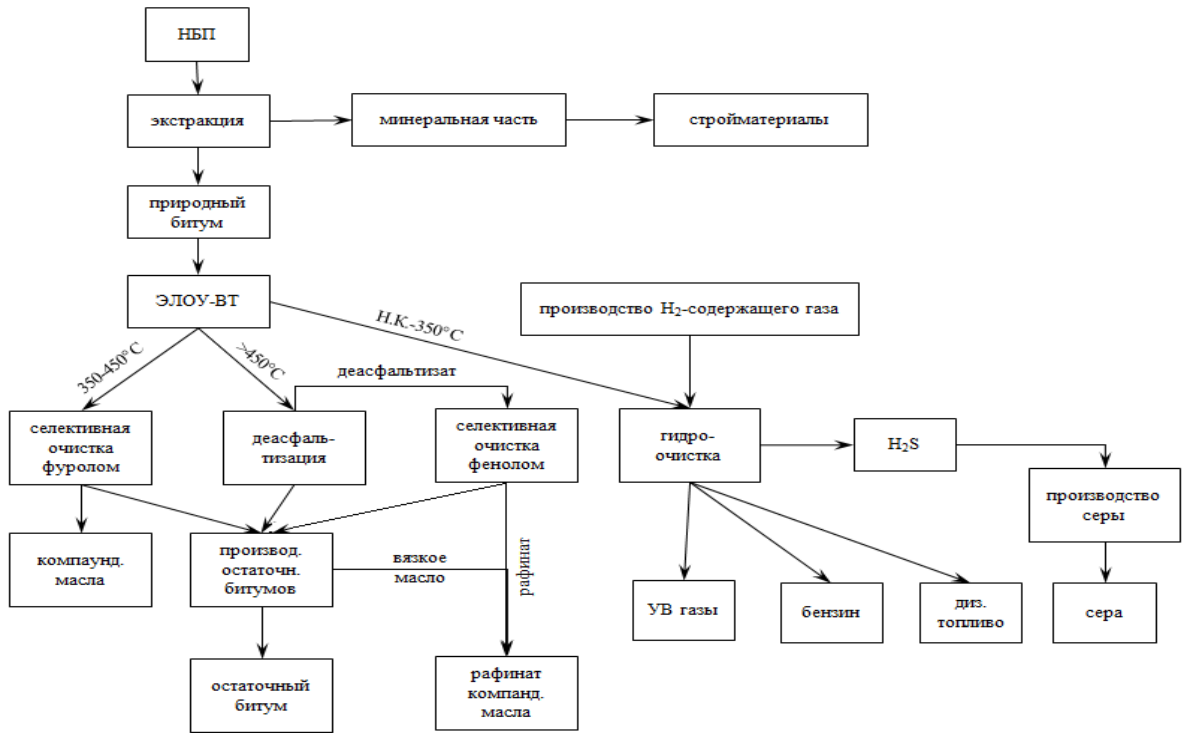


Рисунок 5 – Принципиальная технологическая схема переработки ПБ по масляно-битумному варианту

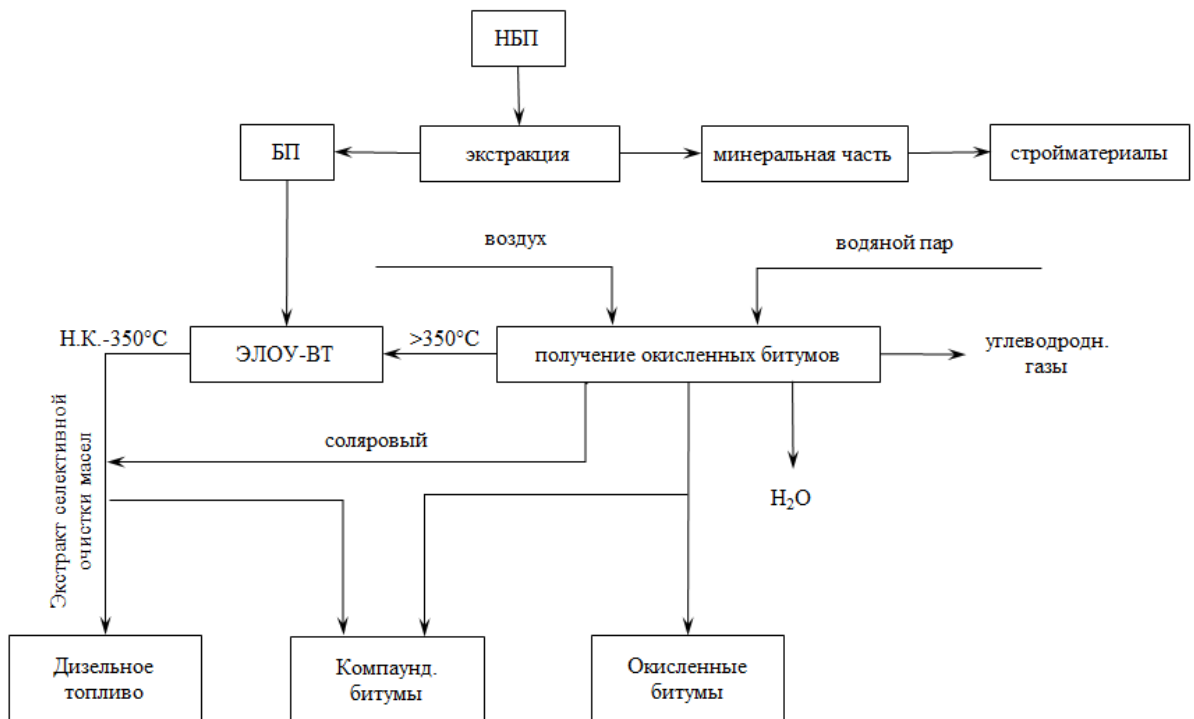


Рисунок 6 – Принципиальная технологическая схема переработки НБП по битумному варианту

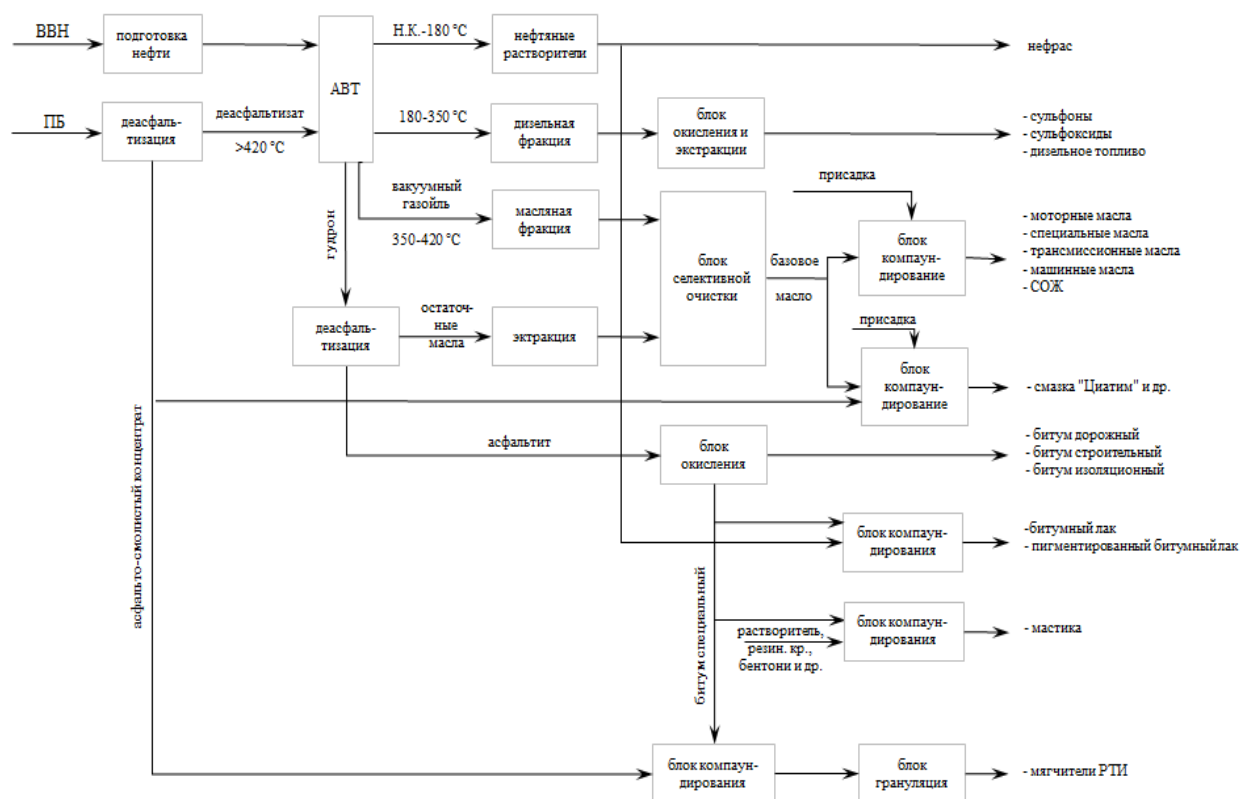


Рисунок 7 – Принципиальная схема переработки ПБ и ВВН

Отсюда следует, что сегодня не теряет актуальности поиск альтернативных и нетрадиционных технологий, обеспечивающих значительный прогресс по извлечению ценных компонентов НБП в процессе их добычи и переработки. Поэтому продолжают научные изыскания в области разработки экономически эффективных и комплексных технологических схем освоения НБП.

#### 1.4 Продукция комплексной переработки природных битумов и их применение в народном хозяйстве

ПБ и НБП представляют собой ценное комплексное сырьё, требующее внимание для множественных промышленных отраслей с целью применения полученных товарных продуктов широкого спектра [29, 37, 55, 125–138]:

– в результате глубокой переработки (в зависимости от схемы переработки) осуществляется получение продуктов широкого ассортимента: газы, бензины, компоненты дизельного топлива, реактивное и котельное топливо, а также кокс;

– кокс является безотходным источником сырья для извлечения металлов, где концентрируются все зольные металлы, содержание которых в 7–10 раз больше, чем в исходном сырье;

– обладают рядом ценных характеристик для производства минеральных базовых масел высшего качества. Базовые компоненты масел обладают высокими вязкостно-температурными показателями (высокий индекс вязкости, низкая температура застывания), которые значительно превосходят аналогичные показатели традиционных нефтей для производства масел;

– являются сырьевым источником для производства высококачественных дорожных битумов, которые отвечают всем требованиям ГОСТ. Получаемые битумы имеют высокие показатели по механической прочности и теплоустойчивости и, следовательно, большим сопротивлением сдвига при высоких температурах, благодаря чему могут использоваться в качестве высокоэффективных покрытий различного назначения;

– на основе битума и отходов производства полиэтилена низкого давления можно изготовить строительный материал – кровельную мастику. Кровельная мастика по качеству не уступает аналогичным типовым кровлям из рулонных материалов. Дешевизна материала обусловлена применением отходов – полиэтилена, который является бросовым сырьём;

– вяжущие материалы применяются при закладке буровых скважин. Состав вяжущего материала в смеси с известью или цементом обладает низкотермичностью и при тепловлажностных условиях интенсивно набирает требуемую марочность. Они обладают большой сульфатостойкостью в условиях повышенной температуры, давления и агрессивной среды;

– кироминеральные смеси применяют для строительства конструктивных слоёв дорожных покрытий (основания, покрытия износа): оснований на

автомобильных дорогах II и III категорий, городских улицах и площадях; усовершенствованных облегченных покрытий на дорогах III и IV категорий, при стадийном строительстве на первой очереди для дорог II и III категорий;

– минеральная составляющая НБП является сырьём для производства силикатных строительных материалов, а также активирующим компонентом извести и бетона;

– используются в резиновых смесях в качестве активатора адгезии для слоя радиальных шин легковых автомобилей, которые по целесообразности не уступают кобальтборсодержащим аналогам Манобонду 680С. Установлено, что наилучшее содержание ПБ в резиновых смесях и при полном исключении промотора адгезии, содержащего кобальта, физические и механические, а также адгезионные характеристики вулканизированных изделий не уступают крупномасштабным образцам;

– сырье для получения сульфоксидов и сульфонов, поскольку содержание сероорганических соединений достигает 25 % и представлены, в основном, сульфидами и соединениями тиофенового ряда. Сульфоксиды и сульфоны обладают комплексом полезных свойств, которые широко применяются в различных областях науки, техники и сельского хозяйства;

– содержание серы в продуктах (битуме) переработки НБП в 20–25 раз выше, чем в обычных нефтях, что делает их возможным сырьём для получения элементарной серы. Перспективным представляется гидроочистка углеводородов и битумов, в результате чего связанная сера превращается в сероводород, который легко отделяется из смеси газов, а затем обычными способами перерабатывается в элементарную серу;

– в ПБ сконцентрировано большое количество рассеянных и благородных металлов, содержание которых в некоторых случаях сопоставимы с содержанием в рудах. Комплексное освоение углеводородного сырья позволяет попутно извлекать металлы, в первую очередь, ванадий и никель;

– извлечение металлопорфириновых комплексов (МП), применение которых имеет перспективу для развития следующих теорий: строения молекул, внутримолекулярной энергии, строения растворов, ферментативного катализа и т.д. Сегодня практическое применение МП ожидается в областях машиностроения, химической технологии, биологии, медицине и в повседневной жизни. Это катализаторы химических, электрохимических и фотохимических процессов, а также полупроводники и фотосенсибилизаторы с широким спектром действия для биологически активных веществ;

– продукты озонолиза АСВ, подвергнутые термолизу или щелочному гидролизу для разрушения образовавшихся озонидов. Продукты обладают ярко выраженными свойствами ПАВ анионного типа, которые могут использоваться в качестве реагентов-деэмульгаторов для разрушения водонефтяных эмульсий;

– лакокрасочные материалы, изготавливаемые на основе нефтяных битумов, используют для изготовления антикоррозионных покрытий и вибропоглощающих веществ;

– серьёзную общенаучную и практическую заинтересованность представляет химический состав ПБ. По сравнению с традиционными лёгкими нефтями, образование НБП сопровождается скоплением, вплоть до промышленных концентраций, гетероатомных соединений: нефтяных кислот, простых и сложных эфиров, азотистых оснований и т.д., что имеет значимость в промышленных масштабах для большинства производственных отраслей. Они могут послужить полупродуктами для нефтехимического синтеза, составляющей долей ростовых веществ, инсектицидов, комплексной добавкой для резиновых смесей, сырьём для получения пластификаторов полиэфирных смол, гликолей, ароматических кислот и других веществ.

### **1.5 Применение нефтебитуминозных пород в дорожном строительстве**

Интенсивный рост автопарка, а также значительная протяжённость автодорог в стране, требуют огромных расходов на содержание и ремонт дорог.

Вследствие роста экономики и интеграционных связей с определёнными странами повышается эксплуатационная интенсивность дорог и ускоряется износ покрытия. Из-за этого в большинстве стран, включая Казахстан, остро стоит проблема ремонта действующих, строительства новых автодорог и повышения их качества. Так, согласно данным [108] по республике всего 30 % дорог можно отнести к прочным и ровным. Поэтому применение высококачественных и долговечных вяжущих материалов в составе асфальтобетонных покрытий способствует сокращению затрат, что является одним из наиболее прогрессивных путей решения проблемы строительства новых автомобильных дорог. В современных реалиях созданию новых эффективных комплексных асфальтобетонов для дорожных покрытий, способных повысить срок службы и качество дорог, придаётся большое научное значение [139–142].

В настоящее время в числе современных дорожных покрытий обширное распространение получили составы на основе асфальтобетонных смесей (АБС), создающие максимальный комфорт для передвижения автотранспорта и пассажиров. Асфальтобетоны применяются на автодорогах любой грузонапряжённости и обладают множеством положительных свойств [143]: механическая надёжность; восприимчивость к допускаемым упругим и пластическим деформациям, доведение до совершенства качества асфальтобетонных покрытий; оптимальное сцепление автошин с асфальтобетонным покрытием, обеспечивающее безопасность движения; большая демпфирующая способность (способность к поглощению колебаний); относительная лёгкость ремонта покрытий, но также вероятность восстановления сношенных покрытий, либо вторичного применения снимаемого прежнего асфальтобетона; вероятность автоматизации, а также механизации работ при изготовлении асфальтобетонных смесей, ремонте и строительстве покрытий.

Нефте- и битумонасыщенность НБП имеют большой практический интерес и обуславливают возможность их использования в качестве дорожной одежды. ПБ обладают ценными физико-химическими свойствами [144]: долговечны, устойчивы, надёжно сохраняют свой химический состав и свойства, устойчивы к



воздействию агрессивных сред и отрицательных естественных факторов. Высокие адгезионные свойства позволяют им прочно соединяться с частицами пород. Применение ПБ, полученного из НБП разнообразными модификаторами и активаторами, а также составов НБП с прочими связующими из полимеров, открывает большие перспективы его использования в качестве материала для дорожных покрытий [145]. Освоение НБП месторождений Казахстана позволит повысить долю местных материалов, также целиком удовлетворить необходимость страны в вяжущих веществах для строительства автомобильных дорог [146].

Основные направления применения НБП в дорожном строительстве включает следующее [147]: использование в качестве конструктивных слоёв дорожных одежд (без переработки) в составе кироминеральных (асфальтобетонных) смесей; переработка НБП в смесительных установках; переработка ПБ, полученных из НБП, с целью производства высококачественных битумов.

В 50–60 гг. XX в. появились многочисленные публикации [19, 109, 122, 148], посвященные исследованию НБП и демонстрирующие их техническую и экономическую эффективность в дорожном строительстве. Первые работы по масштабному применению НБП в дорожном строительстве начались в 50-х годах XX в. по технологии «полугорячего метода» приготовления холодного асфальтобетона, разработанной Институтом строительства, архитектуры и строительных материалов Казахстана. По имеющимся сведениям, изготовленная таким образом смесь обладала достаточно неплохим качеством. Исследования в этой области продолжились в 70-х годах сотрудниками министерства автомобильных дорог республики и другими учёными. В промышленных масштабах без переработки НБП в дорожном строительстве было успешно применено лишь в Западном Казахстане. В 1974 г. на базе месторождения Мангистауской области проложено 24 км. чёрного покрытия дороги Шетпе – Жетыбай. Проведённые анализы и опытные работы [19, 122, 148] показали высокие эксплуатационные качества кироминеральных покрытий, а также значительный экономический эффект от их применения.

Автор [149] предлагает разделить НБП по содержанию ПБ на V классов:

- I и II классы – до 10÷15 %. При приготовлении АБС к данным НБП необходимо дополнительно добавлять органические вяжущие;

- III класс – до 15÷19 %, которые наиболее удобны для использования в смеси из-за незначительной липкости;

- IV и V классы – с повышенным содержанием ПБ, разработка и транспортировка которых затруднены высоким показателем липкости.

- Исходя из предложенной классификации, определены следующие направления применения НБП в дорожном строительстве:

- применение НБП I–III классов как сырье для получения кироминеральных смесей методом смешения непосредственно при укладке, для применения на дорогах, протяжённостью не более 100 км.;

- получение кироминеральных и кирошламовых смесей, укладываемых в горячем и холодном состоянии путём грануляции НБП III–IV класса на асфальтобетонных заводах;

- извлечение ПБ из НБП IV–V классов.

Согласно ГОСТ 9128-2013 [150] асфальтобетон – искусственный строительный материал, формируемый путём укладки и уплотнения асфальтобетонной смеси. Состав асфальтобетонной смеси представляет собой рационально подобранную смесь минеральных материалов, таких как щебень, гравий, песок с добавлением или без минерального порошка, с битумом, который впитывается в определённых пропорциях и смешивается в горячем состоянии. Известна следующая классификация:

- исходя от вида применяемой минеральной составляющей, асфальтобетоны подразделяются на щебёночные, гравийные и песчаные;

- асфальтобетонные смеси, приготовленные и уложенные с применением нефтяных битумов (дорожный) при температуре выше 120 °С, известны как горячие, а выше 5 °С – холодные;

– в зависимости от размера минеральных зёрен они делятся на следующие виды: крупные – до 40 мм, мелкие – до 20 мм, а также песочные – до 5 мм;

– по значению пористости остаточной: с высокой плотностью (1,0–2,5 %), плотные (2,5–5,0 %), пористые (5,0–10,0 %), а также с высокой пористостью (> 10,0 %);

– в зависимости от содержания щебня смеси бетона с асфальтом подразделяются на следующие типы: А – 50÷60 %, Б – 40÷50 %, В – 30÷40 %, Г – пески просева дробления, Д – природные пески или их смеси с отсевом дробления;

– асфальтобетоны подразделяются на разные марки по физическим и механическим показателям: горячий высокоплотный и плотный – I, II, III; горячий пористый и высокопористый – I, II и холодный асфальтобетон – I, II.

Следует отметить, что вовлечение НБП в дорожное строительство позволит снизить на 30–40 % расход материалов для приготовления асфальтобетонных смесей, из них до 100 тонн на километр дорогостоящих нефтяных битумов промышленного производства, до 320 м<sup>3</sup> песка и минерального порошка [151].

## Выводы к главе 1

1. Из анализа отечественных и зарубежных литературных источников следует, что отсутствует единое определение и классификация тяжёлого нефтяного сырья и ПБ. Важно отметить, что различия в терминологии и классификации обусловлены многообразием НБП по физико-химическим свойствам, составам и разнообразию процессов, приводящих к формированию и накоплению конкретных видов УВ сырья.

2. Мировые запасы нетрадиционных углеводородов, таких как ТН, битумы и нефтяные пески варьируются от 501,26 млрд. т до 1 трлн. т, что существенно превосходит запасы легкой нефти. Примерно 90 % мировых запасов сосредоточены в Канаде, Венесуэле, США, Китае, России и Казахстане. Большие ресурсы НБП играют важную роль для нефтехимической индустрии и

дорожного строительства, а также представляют собой перспективный альтернативный источник УВ сырья.

3. Предварительное изучение состава и характеристик НБП позволяет продолжить работы в области их добычи, экстракции и разработки вариации схем переработки, а также получения продуктов для народного хозяйства. Анализ материалов позволяет сделать вывод, что ПБ обладают рядом особенностей в физико-химических свойствах и составе, отличающихся от лёгких нефтей. Таким образом, НБП следует рассматривать как комплексное универсальное полезное ископаемое, применимое во многих областях общенародного хозяйства.

4. В рамках комплексного исследования НБП были изучены технические и технологические аспекты их добычи, экстракции и переработки. Промышленное исследование месторождений НБП требует эффективных технологий добычи, транспортировки и переработки, учитывающих физико-химические особенности данного УВ сырья. В мировой практике накоплен достаточно значительный опыт разработки, который имеет свои преимущества и недостатки. Тем не менее, методы экстракции ПБ из НБП остаются недостаточно изученными, и важно продолжить научно-исследовательские работы в данном направлении.

5. В российских и зарубежных исследованиях подчёркнута важность НБП для комплексной переработки с максимальным извлечением ценных продуктов. В связи с этим остаётся актуальным поиск альтернативных и нетрадиционных технологий, способствующих прогрессу в извлечении ценных компонентов НБП в процессах переработки. Продолжаются научные исследования по разработке экономически эффективных и комплексных технологических схем освоения НБП.

6. Высокая насыщенность нефтью и битумом, а также ценные физико-химические свойства НБП представляют значительный практический интерес и обуславливают перспективы их применения в дорожном строительстве. Вовлечение НБП в дорожное строительство приводит к сокращению расхода материалов для асфальтобетонных смесей на 30–40 %, что способствует снижению затрат на дорогостоящие нефтяные битумы промышленного производства.

## **ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

### **2.1 Объект исследования**

В качестве объекта исследования выбрана НБП наиболее крупного и перспективного месторождения Мангышлака Карасязь-Таспас. Месторождение Карасязь-Таспас (Беке) расположено на территории Южного Мангышлака, в 53 км северо-западнее г. Озен и в 40 км от пос. Жетыбай. В тектоническом отношении месторождение расположено на наиболее приподнятом участке свода Беке-Баскудукской мегантиклинали, который обычно именуется Карасязь-Таспасской антиклинальной складкой.

Как отмечалось выше, общий баланс запасов Карасязь-Таспасского месторождения составляет 46 487,00 тыс. тонн, т.е. более 4,36 млн. тонн ПБ и збалансовые запасы – 60 705 тыс. тонн НБП (более 4,42 млн. тонн ПБ).

Следует отметить, что по степени изученности и разведанным запасам месторождение является перспективным и позволяет вести планирование добычи и переработки НБП.

### **2.2 Нитритная композиция для выделение органической части из нефтебитуминозной породы**

Существенные мировые запасы нефти локализованы в виде НБП. Однако, нефть в этих залежах присутствует в виде ПБ, который плотно связан с песком и водой, что в значительной степени осложняет проблему получения углеводородного сырья (ПБ) и снижает эффективность данного процесса.

Для выделения ПБ из НБП в литературном обзоре рассмотрены различные методы термообработки и экстракции с применением растворителей. Однако, вышеописанные способы имеют следующие недостатки:

- использование большого количества дорогостоящих растворителей;
- использование значительных объёмов воды;

- высокое потребление энергии (тепла);
- выделение углекислого газа, происходящее из-за значительных энергозатрат на выработку пара и горячей воды и др.

Подобным способом, изучение тематических материалов данной работы в литературных источниках показало актуальность поиска нового эффективного способа получения (экстракции) ПБ из НБП. В данной диссертационной работе продолжены научно-исследовательские изыскания в этом направлении. Поставленная цель может быть достигнута в результате применения метода с высокой эффективностью и производительностью получения ПБ, с низкими эксплуатационными затратами и оптимальными условиями проведения процесса.

На Рисунке 8 представлена обобщённая микроскопическая структура НБП, которая представляет собой смесь минеральной части (частицы кварца, глины, песка), воды и природного битума (ПБ). Как показано на Рисунке 8, частицы ПБ окружены частицами минерала. Между минеральной и органической частью НБП имеется тонкий слой воды, которая играет важную роль в выделении ПБ из НБП [35].

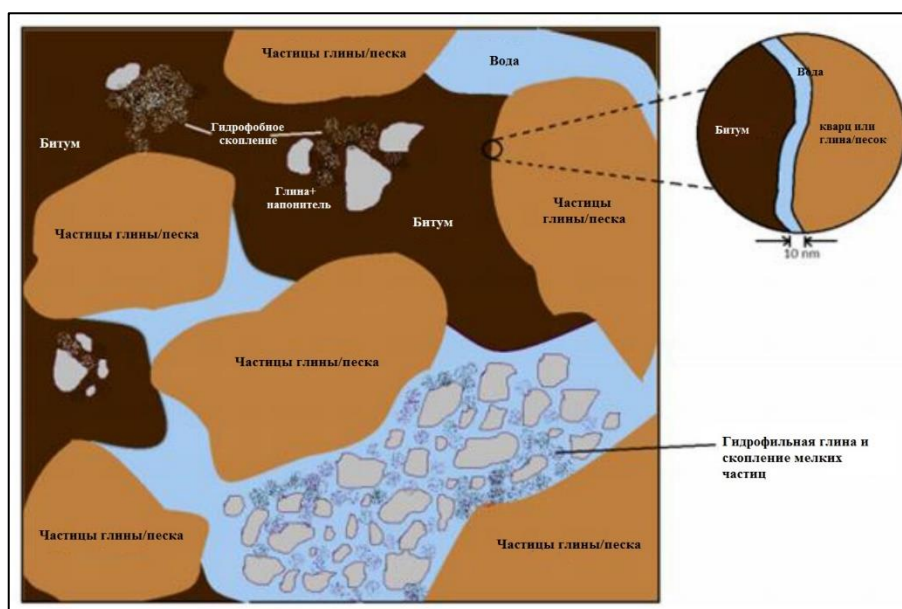


Рисунок 8 – Микроскопическая структура НБП [35]

Известно [152], что прочная связь битума с глинистым минералом образует карбоксилат кальция ( $C_{14}H_{35}COOCaR$ ) в результате взаимодействия иона кальция

( $\text{Ca}^{2+}$ ), содержащегося в составе минеральной части НБП, с карбоксильными группами ПБ. Для снижения силы взаимодействия  $\text{Ca}^{2+}$  – битум и её разрушения необходимо применение поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Как отмечалось выше, органическая часть (ПБ) НБП богата смолами и асфальтенами, которые содержат гетероатомы с полярными функциональными группами –S, –N и –O. Вследствие того, что эти молекулы адсорбируются (или адгезируются) на поверхности зёрен минеральной породы, процесс разделения ПБ от НБП гораздо усложняется. Макромолекулы асфальтенов и смол составляют конденсированные ароматические углеводороды с насыщенными, полярными функциональными и длинными цепями. Молекулы асфальтенов в составе ПБ находятся в форме мицеллы, окружённой молекулами смол. В качестве центра мицеллы могут выступать кремнезём, глина либо вода, где сосредоточены полярные группы. Главным образом, поверхностная адгезия мицеллы связана с водородной связью, но также существуют и другие механизмы межмолекулярной связи, такие как перенос заряда, образование соли и другие.

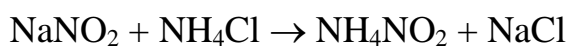
В Канаде получение синтетической нефти из НБП осуществляется горячим способом, т.е. восстановление ПБ нагретой водой до 80 °С. Степень извлечения составляет 60–85 % [152]. Известен другой способ [153], который позволяет экстрагировать нефть (> 60 %) из твёрдой материнской породы в присутствии органического растворителя с температурой кипения не выше 160 °С, при температуре не выше 40 °С и при атмосферном давлении. Установлено [154], что оптимальная температура выделения ПБ из НБП составляет 70–90 °С.

Таким образом, для отделения (экстракции) органической части (ПБ) от минеральной НБП достаточно выполнения вышеуказанных условий.

Для экстракции органической части (ПБ) НБП, в лабораторных условиях, применялась нитритная композиция в виде эмульсии. Данный метод обеспечивает не только хорошую степень получения ПБ из НБП, но и достаточно высокую температуру осуществления процесса за счёт использования экзотермической реакции, которая приводит к увеличению объёма тепла, приходящегося на единицу

реакционной смеси. Вследствие чего данный метод можно считать одним из наиболее экономичных.

За основу эмульсии был взят компонент, обеспечивающий возможность получения экзотермической реакции – нитрит аммония, подкислённый незначительным количеством ингибированной соляной кислоты [155]. С целью извлечения органической части (ПБ) из НБП в качестве основы процесса была использована реакция кислых растворов солей хлорида аммония и раствора, водного, нитрита натрия, которая приводит к образованию солей аммония, азота, воды и сопровождается выделением значительного количества тепла. Нитрит аммония был получен при смешении хлористого аммония с нитритом натрия:



Оптимизация концентрации нитрита аммония составлялась не только по количественному содержанию реагента в составе, но и по водородному показателю (рН) среды, для чего в приготовленный раствор концентрации добавлялась порциями соляная кислота. Применение инициатора реакции (ингибированная соляная кислота) не требует разогрева реакционной массы и позволяет проводить реакцию при 25 °С. В полученную композицию дозированно добавляется ингибированная соляная кислота, в результате чего начинается ускорение экзотермической реакции и в дальнейшем протекает с выделением тепла за счёт разложения нитрита аммония ( $\text{NH}_4\text{NO}_2$ ). Необходимо учесть, что после достижения максимальной температуры процесс охлаждения проходит за больший промежуток времени, чем процесс нагревания из-за продолжающейся экзотермической реакции при установившемся режиме. Возрастание температуры реакционной среды эмульсии способствует к плавлению и высвобождению битума из минеральной части (НБП).



## 2.3 Методы исследований

### 2.3.1 Исследование физико-химических характеристик органической части нефтебитуминозной породы

Разгонка ПБ при атмосферном давлении и под вакуумом проводилась на комбинированной автоматической дистилляционной установке EuroDist Combi модели «М-0122» (Рисунок 9) в соответствии с методами ASTM D 2892 и ASTM D 5236.

Анализы по определению физико-химических характеристик органической части НБП и их продуктов разделения выполнялись в аккредитованной лаборатории Департамента лабораторных исследований филиала ТОО «КМГ Инжиниринг» «КазНИПИмунайгаз». Аттестат аккредитации №KZ.T.13.1323 от 28.03.2023 г.

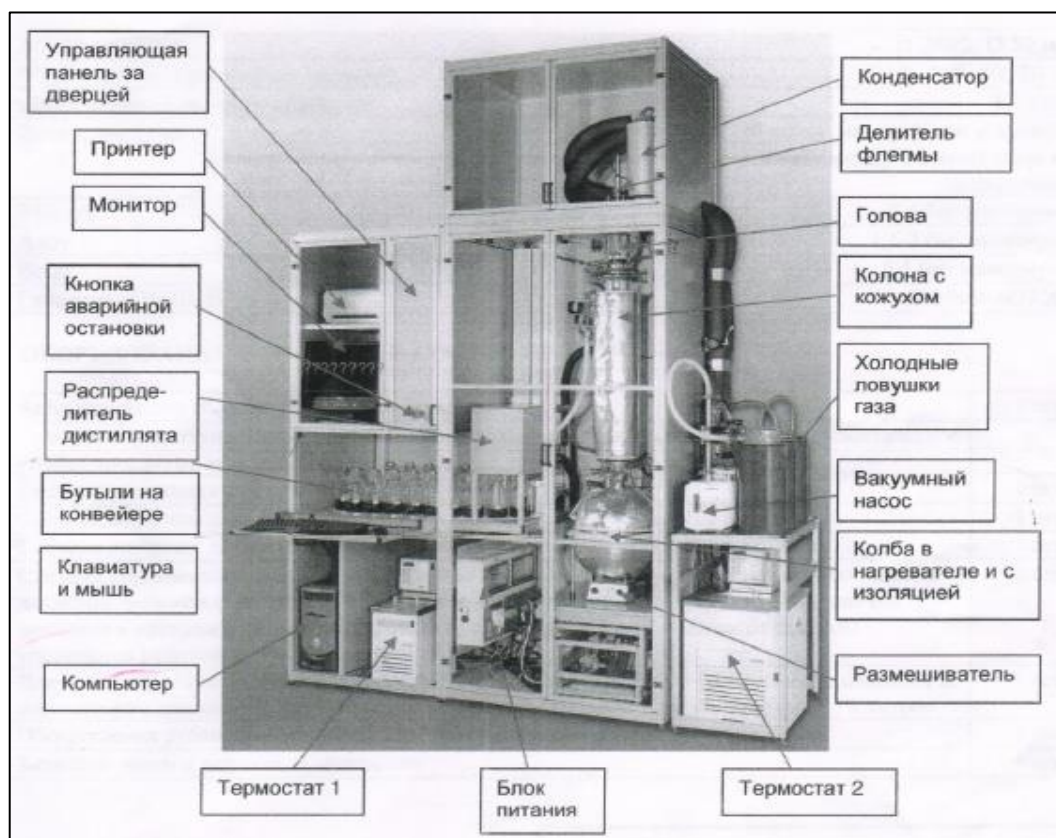


Рисунок 9 – Автоматическая дистилляционная установка EuroDist Combi

Физико-химические характеристики были определены в соответствии с действующими стандартами:

- плотность и вязкость, соответственно, по СТ РК ASTM D 4052-2013 [156] и ASTM D 7042-2015 [157], с применением вискозиметра Штабингера модели «SVM 3000»;
- элементный состав определён согласно МВИ №09-2017 [158] на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-GF1E»;
- зольность по ГОСТ 1461-75 [159];
- коксуемость определена по ГОСТ 19932-99 [160];
- температура застывания, помутнения и кристаллизации измерена по ГОСТ 20287-91 [161] на автоматическом аппарате для определения свойств холодостойкости «PSA-70Xi»;
- фракционный состав по ГОСТ 2177-99 [162] на автоматическом аппарате разгонки нефти АРН ЛАБ-11;
- температура вспышки в открытом и закрытом тигле, соответственно, по ГОСТ 4338-91 [163] и ГОСТ 4333-2014 [164], на автоматических приборах модели «АСО-7» и Пенски-Мартенсу модели «АРМ-7»;
- дуктильность согласно ГОСТ 11505-75 [165] на анализаторе растяжимости (дуктильности) модели «DDA-3»;
- температура размягчения по ГОСТ 11506-73 [166] на анализаторе температуры размягчения по методу КиШ модели «РКА-5»;
- глубина проникания иглы по ГОСТ 11501-78 [167] на пенетрометре модели «PNR-12».

### **2.3.2 Определение минеральной части нефтебитуминозной породы**

Элементный состав образцов НБП был исследован методом рентгеноспектрального микроанализа с использованием энергодисперсионного

рентгеновского спектрометра XFlash (Германия), производительностью в диапазоне 20000–60000 имп/сек со сканирующим электронным микроскопом марки QUANTA 650 (Czech Republic).

Фотосъёмка образцов осуществлялась в режиме низкого вакуума с использованием детектора большой разрешимости (Large Field Detector – LFD), с помощью которого можно видеть при значительно большем увеличении текстурно-структурные особенности образцов, что позволяет определить состав фазы, химическую неоднородность по площади и распределение по площади химических элементов.

### **2.3.3 Определение группового состава природного битума**

Известно множество методов определения группового состава углеводородного сырья, основанных на избирательной способности их компонентов сорбироваться различными сорбентами и растворяться также в разных растворителях [168].

В данной работе для разделения мальтенов на узкие группы углеводородов применялся адсорбционно-хроматографический метод, описанный в работе [169]. В качестве адсорбента использовался силикагель марки АСК. Вымывающими веществами служили изооктан, смесь изооктана и бензола, бензол, смесь бензола и спирта. Изооктан применялся в качестве осаждающего агента, в отличие от низкокипящих растворителей (пентан, гексан, петролейный эфир) обладает значительно низкой испаряемостью (температура кипения 99 °С), что является преимуществом при работе с ним. Осаждающая способность изооктана не уступает осаждающей способности гексана. Навеску природного битума (1 г) предварительно растворяли в 5 мл бензола, к полученному раствору добавляли 100 мл эталонного изооктана. После тщательного перемешивания смесь оставляли в тёмном месте на сутки, что достаточно для полного осаждения асфальтенов. Для отмыва асфальтенов от соосадившихся мальтенов, полученный осадок загружали в патрон из фильтровальной бумаги и помещали в экстрактор Сокслета, где его

достаточно продолжительно экстрагировали изооктаном до получения практически бесцветного фильтрата.

Остаток на фильтре, который является асфальтеновым и не содержит масляных и смолистых примесей, высушивали от растворителя в термостате (105° С) на протяжении 2,5–3 часов, после чего его доводили до постоянного веса. Фильтрат, состоящий из раствора масел и смол, концентрировали путём отгонки растворителя почти до сухого состояния.

Разделение мальтенов на масляно-смоляные компоненты и одновременную дифференциацию масел на парафинонафтенновые (ПН), моноциклоароматические (МЦА), бициклоароматические (БЦА) и полициклоароматические (ПЦА) углеводороды (УВ) выполняли с помощью жидкостно-адсорбционной хроматографией в двухступенчатой стеклянной колонке с нисходящим потоком растворителя. Адсорбент представляет собой активированный силикагель марки АСК. Навеску мальтенов растворяли в минимально необходимом количестве изооктана для обеспечения достаточной текучести раствора. Раствор осторожно заливали в верхнюю часть колонки с адсорбентом и выдерживали в течение 15–20 минут для полной адсорбции молекул на адсорбенте, после чего последовательно вымывали вещества с помощью следующего ряда растворителей-десорбентов: изооктан; 10 % раствор бензола в изооктане; 20 % раствор бензола в изооктане; 30 % раствор бензола в изооктане; бензол и смесь этанола с бензолом.

Элюирование спиртобензольной смесью проводили до обесцвечивания элюента, затем колонку промывали этанолом, вытесняящим остатки наиболее сильно адсорбирующихся соединений. Разделение проводили при постоянной скорости потока элюента 2 мл/мин. и отборе фракций равными частями по 20 мл. Полученные фракции концентрировали отгонкой растворителя, выдерживали при температуре 105 °С в течение 2,5–3 часов, затем взвешивали.

Рассчитывали суммарное содержание каждой группы УВ в процентах массы к исходной навеске.

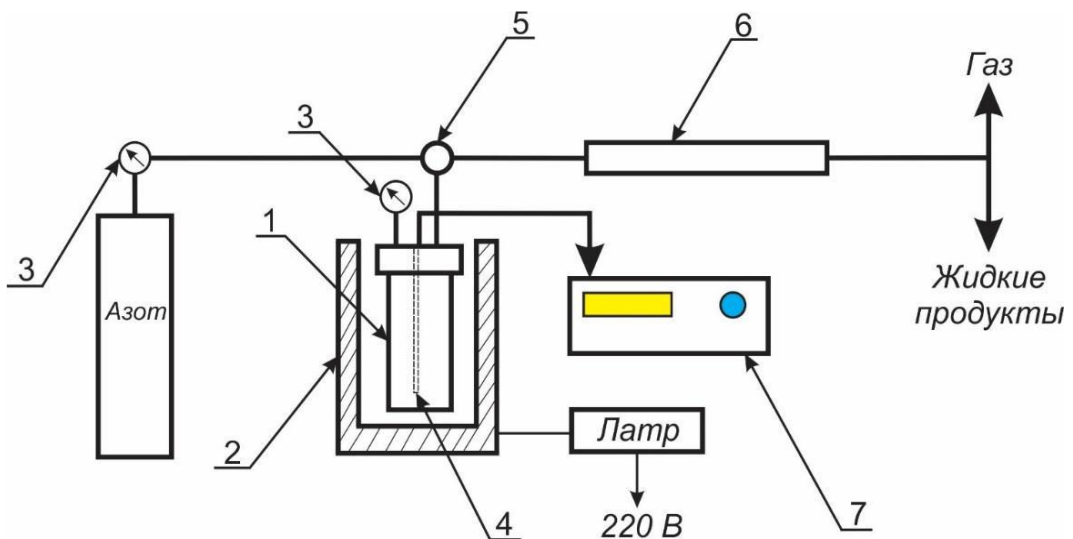
### 2.3.4 Определение структурно-группового состава продуктов разделения методом ИК-спектроскопии

ИК-спектры были записаны с использованием инновационного инфракрасного спектрометра с преобразователем Фурье фирмы Agilent модели Cary 630 FTIR (производство США), в спектральном диапазоне  $4000\text{--}650\text{ см}^{-1}$  на ZnSe, который не требует специальной подготовки пробы.

Инструментальное время измерения спектра составляет 1 – 2 минуты.

### 2.3.5 Проведение процесса коксования природного битума

Лабораторная установка для коксования предназначена для исследования процесса замедленного коксования тяжёлых нефтяных остатков под воздействием высоких температур и давления (Рисунок 10).



- 1 – реактор коксования; 2 – электрическая печь; 3 – манометр; 4 – термопара;  
5 – регулирующий вентиль; 6 – обратный холодильник; 7 – терморегулятор

Рисунок 10 – Лабораторная установка коксования природного битума

Проба ПБ, выделенная из НБП, загружается в реактор 1. Давление в системе регулируется вентилем 5. Перед проведением испытания система проверяется на

герметичность. После установления давления в системе вентиль 5 закрывается, система отвода газообразных и жидких продуктов технологического процесса подключается к разъёму. Температура в реакторе повышается со скоростью 2 °С/мин. Времени коксования – это время от установления рабочей температуры в реакторе 1 до окончания процесса коксования. Замер давления в системе производится манометром 3. Полученные пары и газы из реактора 1 поступают в холодильник 6, при этом часть паров, охлаждаемых и конденсируемых, поступают в дистиллят коксования, который собирается в сепараторе. После охлаждения газы коксования направляются в газометр, а затем выводятся из установки в систему вытяжной вентиляции. Давление медленно сбрасывается через вентиль 5. После завершения процесса все электроприборы установки выключаются, перекрывается подача воды в холодильники. После реактор охлаждается естественной вентиляцией воздуха. Производится разборка реактора, после его охлаждения и выгружают образовавшийся кокс.

### **2.3.6 Приготовление асфальтобетонной смеси на основе нефтебитуминозной породы**

Изменение структуры материала исследовалось на основе наиболее важных показателей физико-механических свойств АБС в соответствии с ГОСТ 9128-2013 [150]. Физико-механические характеристики образцов АБС определены согласно ГОСТ 12801-98 [170]:

- средняя плотность – отношение массы на воздухе к единице объёма порнищаемого материала (с учётом имеющихся пор);
- водонасыщение – способность материала поглощать и удерживать воду при остаточном давлении 15 мм рт. ст. Параметр определяется количественным содержанием воды, адсорбированным испытуемым образцом;
- временное сопротивление на сжатие при 0 °С, 20 °С и 50 °С – необходимая нагрузка для разрушения испытуемого образца при осевом сжатии при заданных температурных условиях;

– водостойкость – степень снижения прочности испытуемых образцов при сжатии после воздействия воды в вакууме. Этот параметр оценивается на основании результатов изменения прочности на сжатие испытуемых составов после влияния воды в вакууме;

– водостойкость при длительном водонасыщении – соотношение между прочностью на сжатие испытуемых составов после влияния воды на протяжении 15 суток и начальным сопротивлением параллельных образцов;

– трещиностойкость – определяемая нагрузка, требующая для разрыва испытуемых составов АБС по формирующей, например, максимальное растяжение (до раскалывания);

– сдвигоустойчивость – критическая нагрузка, которая соответствует максимальным деформациям при разных интенсивно-искривлённых условиях: на сжатие одноосное либо согласно схеме Маршалла;

– морозостойкость устанавливается непосредственно оценкой снижения максимальной прочности на сжатие адсорбированных водой испытуемых составов АБС спустя 15, 25 и 50 циклов чередования замораживания–оттаивания.

В таблице 7 представлены физические и механические характеристики органических вяжущих (битумов).

Таблица 7 – Физико-механические характеристики органических вяжущих

№	Наименование показателя	Единица измерения	Марка битума			
			БНД 90/130	БНД 60/90	БНД 40/60	БН 90/10
1	Глубина проникания иглы (пенетрация) при 25 °С	0,1 мм	118	92	56	17
			42	28	28	–
2	Растяжимость (дуктильность) при 25 °С	см	140	125	126	2,1
			5,3	4,3	4,2	–
3	Температура размягчения по КиШ	°С	47	48	63	96
4	Температура хрупкости по Фрасасу	°С	-31	-27	-22	–
5	Температура вспышки	°С	267	262	267	262

Зерновые составы исходных каменных материалов для асфальтобетона и асфальтобетона типа Б представлены в таблицах 8 и 9.

Таблица 8 – Характеристика щебня и отсева дробления

№	Наименование показателя	Единица измерения	Размер фракции, мм		
			10–20	5–10	0–5
1	Плотность истинная средняя	г/см <sup>3</sup>	2,8	2,8	2,8
			2,7	2,7	1,6
2	Водопоглощение	%	0,8	0,3	–
3	Содержание игловидных, лещадных зёрен	%	13	15	0,5
4	Содержание глинистых пылевидных частиц	%	0,3	0,3	0,2
5	Марка дробильности	–	100	100	–
6	Марка истираемости	–	И1	И1	–
7	Марка морозостойкости	–	F 50	F 50	–
8	Сцепление с битумом БНД 60/90	–	плохое	плохое	–

Таблица 9 – Характеристика активированного минерального порошка

№	Наименование показателя	Единица измерения	Фактический результат
1	Зерновой состав:	% масс.	100
	< 1,25 мм		98,7
	< 0,315 мм		89,3
	< 0,071 мм		
2	Пористость	% об.	25,7
3	Набухание образцов из смеси порошка с битумом	% об.	1,4
4	Битумоемкость	г	42
5	Влажность	% масс.	0,2
6	Плотность истинная средняя	г/см <sup>3</sup>	2,8
			2,1

Порядок приготовления смеси АБС на примере НБП с применением вязких битумов следующий: на подготовленный каменный материал, подогретый до 170–180 °С, добавляют НБП и тщательно перемешивают до достижения требуемой однородности. Затем в смесь вводится активированный минеральный порошок и нагретый до рабочей температуры (150–160 °С) битум. Температура готовой смеси



составляет 150–160 °С. Далее проводятся испытания на соответствие стандарту.

Условия приготовления АБС на основе НБП с модификаторами заключаются в том, что в подготовленный каменный материал, нагретый до 180–200 °С, добавляют модификаторы, затем НБП, активированный минеральный порошок и нагретый до рабочей температуры (150–160 °С) битум. АБС на основе НБП готовится при тщательном перемешивании каждого компонента, входящего в её состав. Температура готовой смеси составляет 160–170 °С. После этого проводятся испытания на соответствие стандарту.

При использовании полимерных модификаторов сначала готовится полимернобитумное вяжущее, которое затем вводят в исходный битум, температура приготовления которого составляет 160–170 °С. После этого готовится смесь из входящих в её состав компонентов при тщательном перемешивании и с соблюдением температурного режима.

В таблицах 10–14 приведены основные показатели качества модификаторов АБС, указанных в технических условиях производителя.

В соответствии с техническими данными, комплексный модификатор асфальтобетона «КМА» представляет собой систему компонентов, предназначенную для использования в соответствии с проектными решениями в составе асфальтобетонных смесей при устройстве покрытий автомобильных дорог, промышленных площадок и аэродромов. Производится из мелкодисперсного активного резинового порошка с развитой поверхностью, минерального наполнителя, гелеобразователя, адгезива и сшивающего агента методом смешения. Рабочая концентрация в пределах 0,3–3,0 %. Модификатор «КМА» выпускается согласно СТО 17423242-006-2007 ООО «КОЛТЕК ИНТЕРНЕШНЛ».

Таблица 10 – Технические характеристики модификатора «КМА»

№	Наименование показателя	Единица измерения	Значение
1	Внешний вид	–	порошковая смесь
2	Насыпная плотность	г/см <sup>3</sup>	0,50–0,56
3	Индекс агломерации	баллы	< 8
4	Масляное число	мл/100	> 15

Полимерная добавка «Eivaloy» (производство США, компания «DuPont») представляет возможность получить дорожное покрытие с повышенной стойкостью к трещинообразованию при низких температурах и одновременно обеспечивает усталостную прочность при высоких температурах. Добавление в небольших количествах модификатора в битум повышает теплостойкость, улучшает адгезию вяжущего материала, придаёт эластичность и увеличивает температуру размягчения вяжущего материала. Также повышает когезию и сцепление с минеральным наполнителем, что способствует повышению эксплуатационных характеристик и продлевает срок службы дорожного покрытия.

Полимер марки «KRATON D-1184» является разветвлённым, наиболее эффективным блок-сополимером на основе стирола (30 %) и бутадиена, который применяется как модификатор битума при производстве кровельных рулонных материалов, дорожных термопластиков и покрытий труб, а также в качестве материала при создании адгезивов, герметиков, покрытий и при модификации других полимеров.

Таблица 11 – Технические характеристики модификатора «KRATON D-1184»

№	Наименование показателя	Единица измерения	Значение
1	Содержание стирола	% масс.	30
2	Летучие компоненты	% масс.	0,3
3	Зольные компоненты	% масс.	0,3–4,0
4	Экстрагируемые компоненты	% масс.	1,0
5	Вязкость раствора	Па*с	20,0
6	Содержание антиоксиданта	% масс.	0,5
7	Индекс текучести 200 °С/5 кг	г/10 мин.	< 1
8	Удельная плотность	–	0,94
9	Насыпная плотность	т/м <sup>3</sup>	0,4
10	Твёрдость по Шору А, 30 сек.	–	75
11	Прочность на растяжение	МПа	27
12	Модуль упругости 300 %	МПа	2,5
13	Удлинение на разрыв	%	820

Испытуемый полимер марки «ТАФРАК-SUPER» (TPS) представляет собой блок-сополимер стирол-бутадиен-стирол, нерастворимые в воде жёлтые гранулы и

применяется для изменения свойств дорожного битума. Физико-химические показатели данного полимера представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Технические характеристики модификатора «ТАРРАС-СУПЕР» (TPS)

№	Наименование показателя	Единица измерения	Значение
1	Плотность	г/см <sup>3</sup>	0,96
2	Температура вспышки	°С	> 260
3	Токсичность	–	не выделяет токсичные вещества

Исследуемая добавка в асфальтобетонные смеси «PR PLAST S» предназначена для предотвращения образования колеи на покрытии из асфальтобетона, производимых по ГОСТ 9128 и ГОСТ 12801. Добавка «PR PLAST S» применяется для улучшения физико-механических свойств асфальтобетонных смесей: прочность на сжатие и растяжение, устойчивость к сдвигу. Продукция выпускается в соответствии с СТО 79100940-002-2011, разработанной ЗАО «РОСЕВРОСТРОЙ».

Таблица 13 – Технические характеристики добавки «PR PLAST S»

№	Наименование показателя	Единица измерения	Значение
1	Внешний вид	–	одномерный гранулированный материал коричневого цвета
2	Насыпная плотность	г/см <sup>3</sup>	0,91–0,965

Таблица 14 – Технические характеристики добавки «VESTOPLAST»

№	Наименование показателя	Единица измерения	Значение
1	Вязкость при 190 °С	мПа*с	7000
2	Температура размягчения	°С	161
3	Пенетрация	0,1 мм	7

VESTOPLAST (пр-во Германия, «DeGussa-Huls») – аморфный поли-альфа-олефин с силановой функциональной группой. Модификатор VESTOPLAST повышает прочностные свойства, водостойкость и износостойкость асфальтобетона, а также устойчивость к деформациям при разнообразных

температурах, снижает образования волн и колес на дорожных покрытиях, тем самым повышает их межремонтные и эксплуатационные сроки.

## Выводы к главе 2

1. Выбор объектов исследования обусловлен степенью изученности и перспективностью месторождения Карасязь-Таспас, что позволяет осуществлять добычу и переработку НБП. Крупное месторождение НБП расположено на территории Южного Мангышлака.

2. Основная методология исследования заключалась в детальном определении компонентного состава и физико-химических свойств органической и минеральной части НБП, продуктов разделения ПБ, а также характеристик образцов АБС с целью разработки и оптимизации технологических решений.

## ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКОЙ И МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ НЕФТЕБИТУМИНОЗНОЙ ПОРОДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАРАСЯЗЬ-ТАСПАС

### 3.1 Выделение органической части из нефтебитуминозной породы месторождения Карасязь-Таспас

Отмечено, что использование эмульсии на основе нитритной композиции для извлечения ПБ из НБП позволяет достигать высокой эффективности экстракции. Применение нитритной композиции в виде эмульсии обеспечивает высокую степень извлечения ПБ и осуществляется при достаточно высокой температуре, что способствует увеличению выхода ПБ за счёт экзотермической природе реакции.

Для экстракции ПБ из НБП изготавливают нитритную композицию (эмульсию), путём смешения в определённом соотношении следующих компонентов: хлорид аммония, 20 % ингибированную соляную кислоту, нитрит натрия, пентан-гексановую фракцию (ПГФ), ПАВ-эмульгатор и воду. В качестве инициатора реакции используют 20 % ингибированную соляную кислоту. При контакте НБП с эмульсией, за счёт экзотермической реакции, органическая часть высвобождается от минеральной. В таблице 15 представлен состав нитритной композиции (эмульсии) для получения (экстракции) ПБ.

Таблица 15 – Компонентный состав нитритной композиции (эмульсии) для получения ПБ из НБП

Компоненты	Составы, % масс.						
	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7
Хлористый аммоний ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )	11	9	8	9	9	9	9
Нитрит натрия ( $\text{NaNO}_2$ )	12	11	9	11	11	11	11
Ингибированная соляная кислота ( $\text{HCl}$ )	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
ПАВ-эмульгатор	2	1	2	1	1	2	2
Пентан-гексановая фракция (ПГФ)	30	30	30	20	10	40	50
Вода	44,85	48,85	50,85	58,85	68,85	62,15	52,15

Следует отметить, что используемые компоненты нитритной композиции являются дешёвыми и доступными реагентами.

После определения компонентного состава нитритной композиции были исследованы длительность реакций, температурный барьер протекания реакции, эффективность экстракции ПБ из НБП, а также экспериментальным путём подобрано количество расхода инициатора реакции. Результаты определения температуры нагрева эмульсии, продолжительности реакции и расхода инициатора реакции представлены на Рисунке 11.

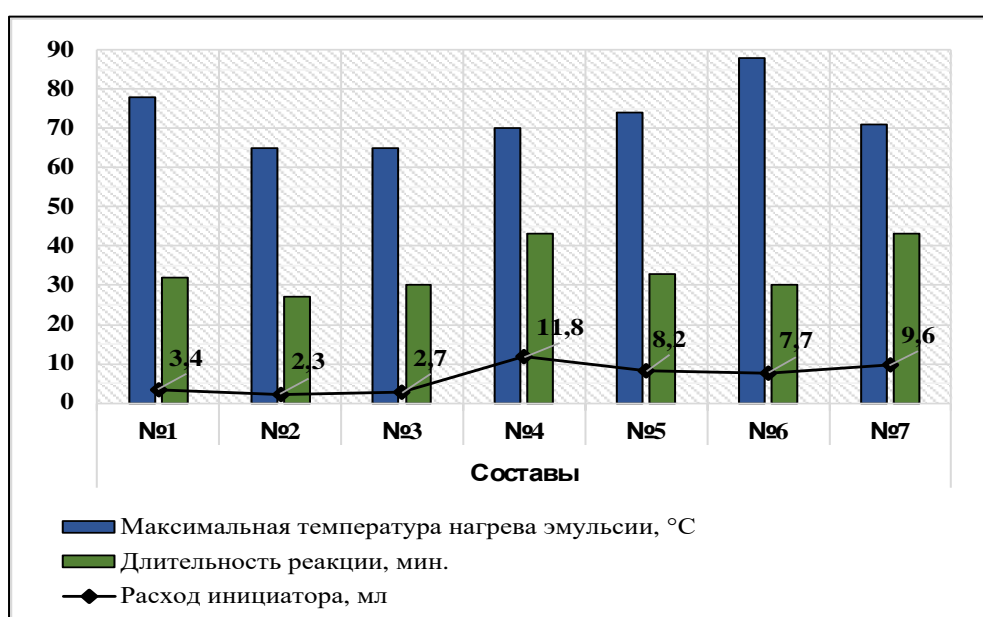


Рисунок 11 – Оценка максимальной температуры нагрева эмульсии и длительности реакции нитритной композиции

Для всех рассматриваемых составов оценивали максимальную температуру нагрева и длительность реакции. Увеличение объема добавляемой ПГФ в состав эмульсии оказывает существенное влияние на продолжительность реакции. Изменение количества ПГФ в составе нитритной композиции в пределах 10–50 % приводит к увеличению расхода инициатора, продолжительности реакции и температуры эмульсии от 25 °C до 88 °C. В изучаемых составах продолжительность реакции составляет от 30 до 40 минут, а температура эмульсии достигает 88 °C.

Для оценки влияния состава нитритной композиции на процесс экстракции ПБ была проведена серия экспериментов (Рисунок 12). Нитритная композиция изготавливалась путём взвешивания необходимых компонентов. В воде растворили ингибированную соляную кислоту и хлорид аммония. Водный раствор эмульгировали и тщательно смешали с углеводородной частью, содержащей нитрит натрия, ПАВ (эмульгатор), пентан-гексановую фракцию (ПГФ). Далее измельченную НБП порошку перемешали с готовой эмульсией в соотношении НБП : нитритная композиция – 1 : 2. Затем эмульсию дозированно подкисляли незначительным количеством ингибированной соляной кислотой. При контакте НБП порошка с эмульсией, за счёт экзотермической реакции, органическая часть НБП высвободилась от минеральной части. В результате реакции образовалось три слоя: масляная фаза (органическая часть – ПБ), свободная вода и минеральная часть.

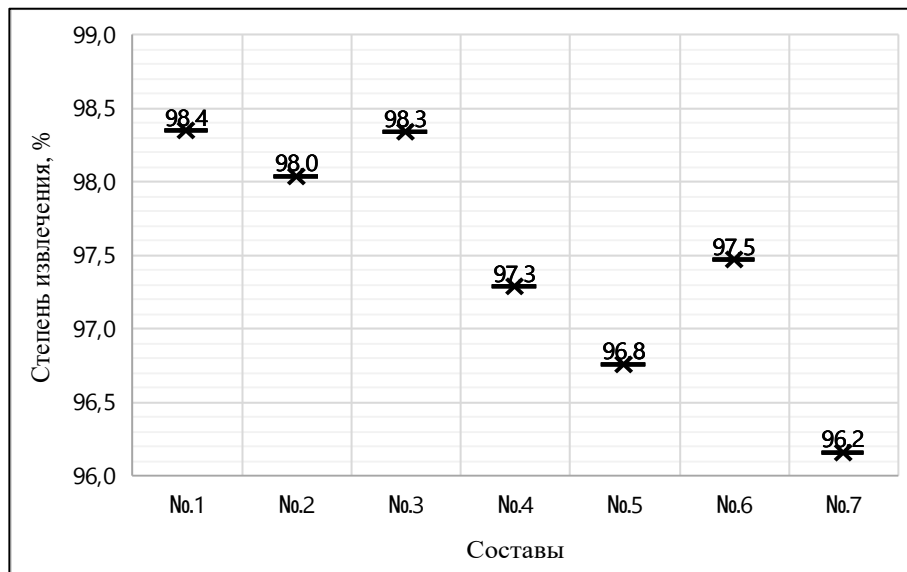


Рисунок 12 – Оценка эффективности экстракции ПБ

В обычных условиях НБП покрыта каплями воды, которые имеют такую же плотность, как и ПБ. ПГФ, входящая в состав нитритной композиции, способствует созданию разности плотностей между ПБ и водой, что ведет к снижению плотности и вязкости ПБ. ПАВ добавляют для ускорения флокуляции, осаждения эмульгированной воды и поддержания однородности композиции. В результате

получают разбавленный ПБ, который в экспериментальном масштабе не содержит воды и твёрдых частиц.

Содержание ПБ максимальны при оптимальных композиционных составах №1, №2 и №3. Высокая степень извлечения (98,4 %) достигнута составом №1 при следующих условиях: температура 78 °С, длительность реакции 32 минуты и оптимальный расход инициатора 3,4 мл. Общая степень извлечения ПБ повысилась при оптимальном количестве хлористого аммония, нитрита натрия и ПГФ. Вследствие чего разрушается полярная структура НБП и начинается отделение ПБ от минеральной части. Как следует из результатов исследований, получение органической части по предлагаемому способу увеличивает выход ПБ по всему диапазону компонентного состава эмульсии и составляет выше 96 %. Аналогичная тенденция наблюдается и в составах №2 и №3 (> 98 %), которые представляют возможность проведения экстракции ПБ при более низкой температуре (65 °С) и низком расходе инициатора реакции (<3 мл).

Таким образом, с учётом полученных экспериментальных данных сделан вывод, что качестве оптимального состава для извлечения (экстракции) ПБ из НБП выбран состав №1 нитритной композиции, который содержит (% масс.):

хлорид аммония	11
ингибированная соляная кислота (20 %)	0,15
нитрит натрия	12
пентан-гексановая фракция	30
ПАВ-эмульгатор	2
вода	44,85

Следует отметить, что данные, полученные с применением нитритной композиции (эмульсии), практически аналогичны величинам, достигаемым экстрагированием различными органическими растворителями на аппарате Соксклета. Однако, нитритная композиция позволяет сократить время экстракции ПБ из НБП до 45 минут вместо 4–5 часов и значительно уменьшить используемые в процессе объёмы растворителей.



Следовательно, применение нитритной композиции (эмульсии) позволяет повысить выход органической части с эффективностью до 98 % при температуре смеси 78 °С и продолжительности реакции до 32 минут. После выделения органической части НБП нитритной композицией были изучены её физико-химические характеристики [171].

Преимуществами предлагаемой эмульсии являются:

- дешевизна и доступность используемых компонентов;
- отсутствие необходимости дополнительных энергозатрат, что повышает экономичность процесса. Высокая температура обеспечивается за счёт экзотермической реакции компонентов;
- эмульсия обладает отличной проникающей и удаляющей способностью, обеспечивающей эффективность выделения ПБ свыше 90 %, которая позволяет проникнуть в структуру НБП и тем самым эффективно отделить органическую часть от минеральной.

Таким образом, в работе были определены оптимальные условия для получения ПБ из НБП месторождения Карасязь-Таспас с применением нитритной композиции. Процесс выделения ПБ из НБП с использованием данной композиции (эмульсии) защищен патентом Республики Казахстан [172].

### **3.2 Физико-химические свойства нефтебитуминозной породы**

Одной из актуальных проблем в области нефтехимии и нефтепереработки является поиск новых источников углеводородного сырья, а также исследование их ключевых физико-химических особенностей с использованием современных методов. Новым и альтернативным источником углеводородного сырья могут служить НБП, значительные запасы которых сосредоточены по всему миру. Органические и минеральные составляющие НБП недостаточно изучены, поэтому для определения рациональных путей их применения необходимы более детальные исследования физико-химических характеристик.

Для лабораторных исследований были отобраны пробы НБП с различных участков месторождения Карасязь-Таспас. Поверхностный покров НБП состоит из твёрдой корки от темновато-бурого вплоть до чёрного оттенка, под коркой которой НБП состоит вязко-пластичного вещества, окраска же которой зависит от насыщенности органическим составляющим.

Установлено, что диапазон содержания органических веществ меняется в интервале от 1,15 % до 20,06 % масс., среднее – 11,37 % масс. Согласно классификации [35], НБП месторождения Карасязь-Таспас относятся к классу богатых НБП, с содержанием ПБ выше 10 % масс. Органическая часть, выделенная из НБП с применением нитритной композиции (эмульсии), принадлежит к классу мальт – смолоподобные вещества, вязкие, чёрного тона со свойственным запахом. Отдельные физико-химические качества органической части (ПБ) НБП месторождения Карасязь-Таспас представлены в таблице 16.

Основой ПБ из НБП, ровно, как и другого углеводородного сырья, является углеводородный скелет, включающий гетероатомы ( $-N$ ,  $-S$ ,  $-O$ ). Немаловажным показателем является также содержание  $-S$  и  $-N$  для рассмотрения ПБ в качестве сырья для переработки. Полученный ПБ обогащён кислород- и азоторганическими соединениями. Так, содержание гетероатомов серы, азота и кислорода, составило, соответственно, 0,46 %; 0,54 % и 3,21 %. Как видно из таблицы 16, содержание углерода и водорода в ПБ месторождения Карасязь-Таспас составило 84,3 % и 11,5 % масс. Органическая часть НБП характеризуется ароматичностью, определяемой в первой приближении как отношение  $H/C$  (0,14).

Полученный ПБ из НБП месторождения Карасязь-Таспас является малосернистым (менее 0,6 %) органическим материалом с плотностью 945 кг/м<sup>3</sup> и вязкостью, характеризующийся повышенным содержанием масел (более 58 %), смол (27 %) и асфальтенов (~ 14 %). ПБ содержит парафинонафтеновые (23,49 %), моно-, би- и полициклоароматические углеводороды (15,12 %, 8,24 % и 12,04 % соответственно). Содержание спиртобензольных смол составляет 20,03 %, что в три раза превышает содержание бензольных смол (7,18 %), что свидетельствует о высокой степени окисленности органической части НБП месторождения Карасязь-

Таспас в природных условиях. Изучение масел показало, что в составе преобладают парафинонафтеновые углеводороды. Соотношения данных компонентов является признаком того, что ~ 60 % ПБ содержат нафтеновые и ароматические углеводороды, что представлены сырьём для индустриального изготовления смазочных материалов, и для нефтехимической отрасли.

Таблица 16 – Физико-химические свойства органической части НБП месторождения Карасязь-Таспас

№	Наименование показателя	Единица измерения	Фактический результат
1	Плотность при 20 °С	кг/м <sup>3</sup>	945,35
2	Динамическая вязкость при 25 °С	мПа*с	5 990
3	Молекулярная масса	–	553
4	Элементарный состав:	% масс.	
	–углерод		84,34
	–водород		11,45
	–кислород		3,21
	–азот		0,54
	–сера	0,46	
5	Зольность	% масс.	0,36
6	Коксуемость	% масс.	29,9
7	Температура размягчения по КиШ	°С	23
8	Температура застывания	°С	15
9	Глубина проникания иглы при 0 °С	0,1 мм	22
10	Групповой химический состав:	% масс.	
	–масел, в том числе		58,89
	–парафинонафтеновые (ПН)		23,49
	–моноциклоароматические (МЦА)		15,12
	–бициклоароматические (БЦА)		8,24
	–полициклоароматические (ПЦА)		12,04
	–смола, в том числе		27,21
	–бензольные (Б)		7,18
	–спиртобензольные (СБ)		20,03
	–асфальтенов	13,90	
11	Фракционный состав:	%	
	–бензиновая фракция (до 180 °С)		1,38
	–дизельное топливо (180–350 °С)		14,67
	–масляные дистилляты фракции 350–400 °С		13,44
	400–460 °С		18,68
	–остаток выкипающий >460	51,83	
12	Содержание металлов:	ppm	
	–никель		83,6
	–ванадий		1,9

Суммарное содержание ванадия и никеля в ПБ не превышает 100 г/т (~ 86 ppm). В основной массе органической составляющей НБП содержание никеля в 40 раз больше содержания ванадия (соотношение Ni/V). Поэтому изучение металлоносности ПБ месторождения Карасязь-Таспас в данной работе не проводилось [173].

Суммарный выход выкипающей фракций до 180 °С составляет 1,4 %; керосиногазойлевых фракций 14,7 % и масляных компонентов – 32,1 %, выкипающих в пределах 350–460 °С. Характерной особенностью Карасязь-Таспасского ПБ является невысокое содержание светлых фракций (16,1 %), следовательно, при переработке данного углеводородного сырья необходимо уделить внимание на тяжёлую часть.

По физико-механическим показателям ПБ имеет глубину проникания иглы (пенетрации) при 0 °С – 22\*0,1 мм, температуру размягчения по КиШ – 23 °С.

Таким образом, данные элементного и группового состава, согласно классификации, позволили отнести органическую часть НБП месторождения Карасязь-Таспас к классу малайт.

Как было отмечено ранее, НБП состоят из 80–85 % минеральной части, которая после извлечения была исследована сканирующим электронным микроскопом для определения элементного состава рентгеновским спектрометром (Рисунки 13–14, таблица 17).

Минеральная часть НБП представлена преимущественно глинистой фракцией с примесью песчаной фракции мелкозернистой и алевритовой размерности. По результатам определения элементного состава обнаружены основные элементы O, Al, Si, K, Fe, Ca, которые входят в состав кварца (80 %), полевых шпатов (12 %) и глинистых минералов: гипс (3 %), магнезит (1 %), слюда (1 %), лимонит (1 %) и пирит (2 %). Глинистые сланцы и песчаники слабометаморфизованы, имеют зеленовато-серую, темно-красную окраску, сильно дислоцированы. Содержание Sb отмечается в глинистых сланцах, известняках и песчаниках. Содержание Tl связано с сульфидами и дисульфидами железа, например, в пирите.

Таблица 17 – Физико-химические свойства минеральной части НБП месторождения Карасязь-Таспас

№	Наименование показателя	Единица измерения	Фактический результат
1	Истинная плотность	кг/м <sup>3</sup>	2630
2	Насыпная плотность	кг/м <sup>3</sup>	1452
3	Пустота межфазовая	%	44,8
4	Зерновой состав, мельче 0,63	% масс.	до 10
5	Группа песка	–	тонкий Мк 0,7–1,0
6	Содержание металлов: никель (Ni) ванадий (V) свинец (Pb) марганец (Mn) цинк (Zn)	ppm	8 44 24 966 0

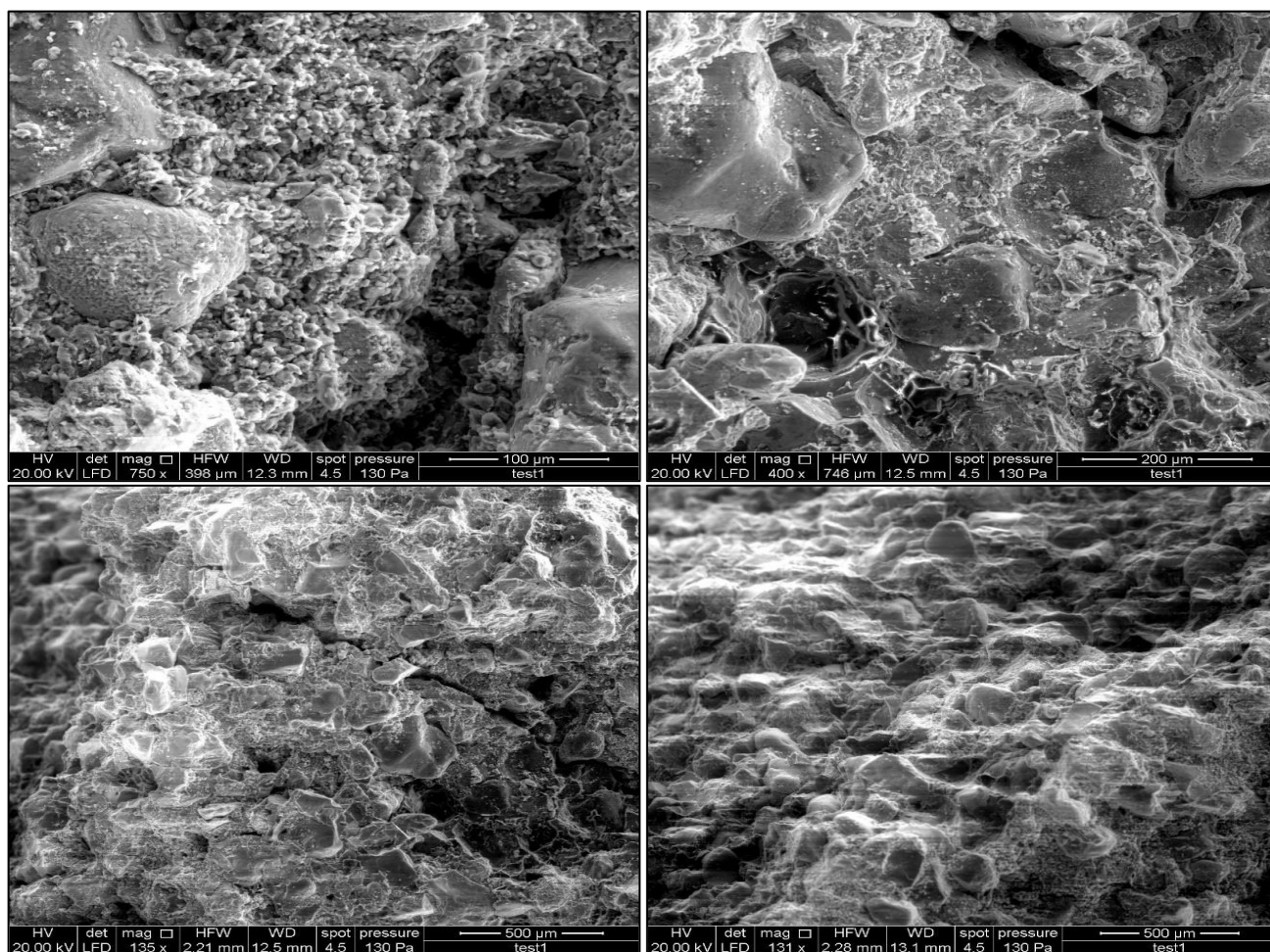
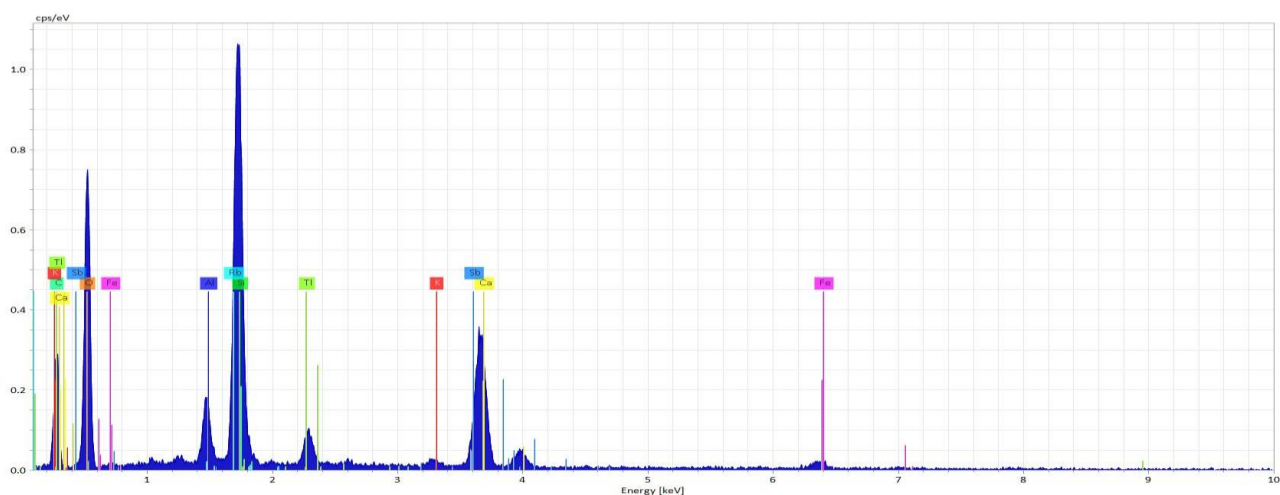


Рисунок 13 – Пример снимка образца НБП месторождения Карасязь-Таспас



O, %	Al, %	Si, %	Ti, %	K, %	Rb, %	Sb, %	Fe, %	Ca, %	Итого, %
41	1,87	8,48	3,64	0,75	6,05	6,77	1,23	30,21	100

Рисунок 14 – Результаты определения элементного состава образца минеральной части НБП месторождения Карасязь-Таспас

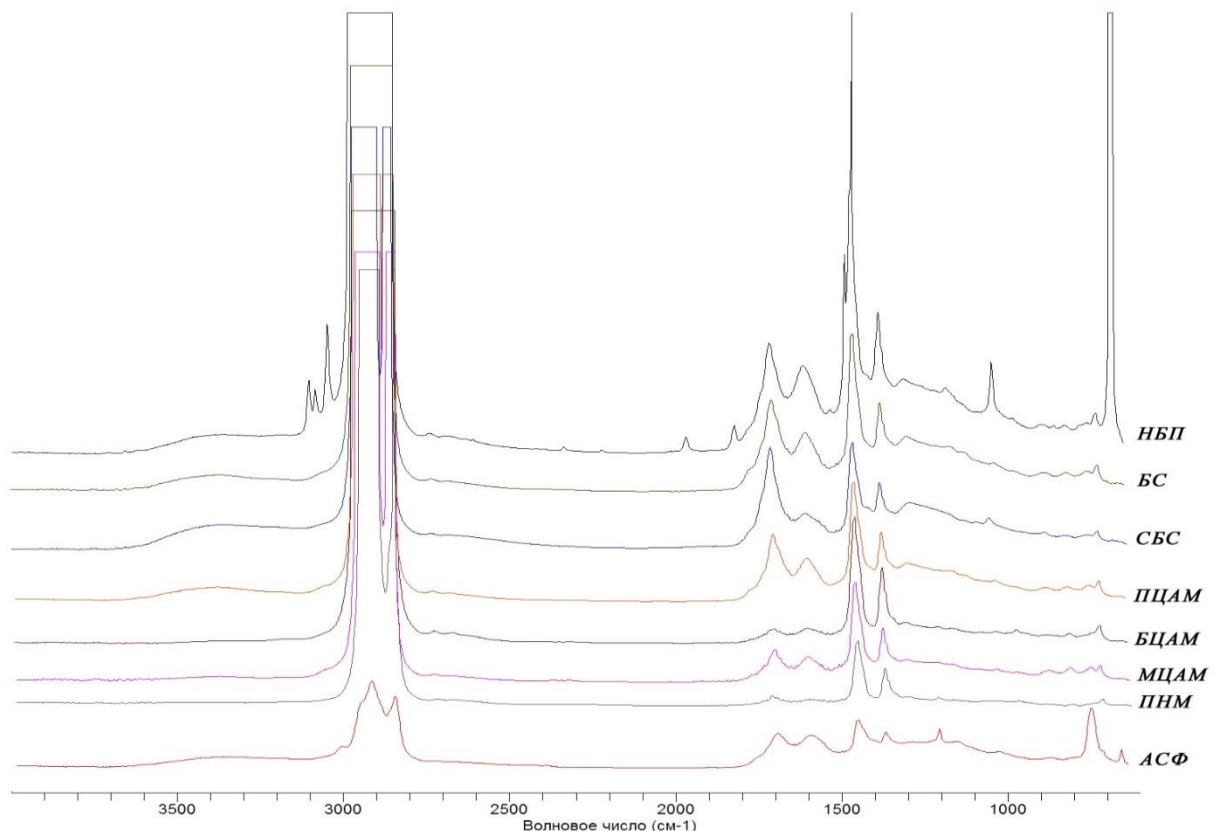
По зерновому составу и модулю упругости минеральная составляющая НБП, согласно ГОСТ 8736-2014 [174], относится к группе тонкий (класс II). Минеральная часть, оставшаяся после экстракции нитритной композицией ПБ, состоит из зёрен окатанной формы с гладкой поверхностью. Методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии в минеральной части НБП были обнаружены такие элементы, как железо, марганец, свинец и ванадий.

На Рисунке 13 представлен общий вид образца НБП под увеличением до 750х, напряжение электронного пучка 20 kV (А) и с использованием детектора VCD для фазово-контрастного анализа (В). Частицы зёрен минеральной части характеризуются неоднородностью, размеры ~100–200  $\mu\text{m}$ , некоторые частицы ~500  $\mu\text{m}$ . Рисунок 13 представляет не только размеры частиц породы (разнообразие размера до 500  $\mu\text{m}$ ), но также и структуру их поверхности. Минеральная часть НБП имеют плотный поверхностный слой и микропористую структуру. Элементный состав (Рисунок 14) минеральной части НБП сформирован из (> 10 %) кислорода и кальция, а также (содержит < 10 %) – Al, Si, Ti, K, Rb, Sb и Fe.

### 3.3 Структурно-групповой состав органической части

В настоящее время из числа всевозможных методов исследования строения органических и неорганических составляющих углеводородного сырья успешно применяется метод инфракрасной спектроскопии (ИКС) [175]. Учитывая короткое время, необходимое для проведения высокоинформативного анализа, ИК-спектроскопия считается фундаментальным инструментальным методом изучения НП.

Спектры были использованы для установления соотношения различных компонентов как углеводородных, так и гетероатомных, в ПБ и АСВ [176]. Примеры ИК-спектров отдельных образцов ПБ и АСВ представлены на Рисунке 15.



ПНМ – парафинонафтеновые масла; МЦАМ – моноциклоароматические масла;  
 БЦАМ – бициклоароматические масла; ПЦАМ – полициклоароматические масла;  
 БС – бензолные смолы; СБС – спиртобензолные смолы; АСФ – асфальтены

Рисунок 15 – ИК-спектры органической части НП

На основании ИК-спектроскопических исследований установлено, что в природном битуме и АСВ присутствуют ароматические углеводороды, нафтены, парафины изо- и нормального строения, а также серосодержащие и кислородсодержащие гетерокомпоненты. Содержание установленных групп соединений определялось с применением спектральных коэффициентов [175].

В диапазоне  $400 \dots 2000 \text{ см}^{-1}$ , согласно снятых спектров, наиболее интенсивные полосы наблюдаются при поглощениях 1036, 1377, а также  $1465 \text{ см}^{-1}$ . Полосы поглощения, указывающих деформационные колебания групп  $\text{CH}_2-$  и  $\text{CH}_3-$ , характерных для парафинов и циклопарафинов, и описывающих уровень разветвлённости парафиновых углеводородов, которым соответствуют интенсивности при 1377 и  $1465 \text{ см}^{-1}$ .

Также характерно наличие высококонденсированных сильнозамещённых ароматических структур ( $3030, 1600, 868 \dots 746 \text{ см}^{-1}$ ), включая с алкильными заместителями ( $721 \text{ см}^{-1}$ ), короткоцепных, и интенсивными фрагментами ( $2921, 1477, 1377 \text{ см}^{-1}$ ). В ИК-спектрах асфальтенов полосы поглощения структур ароматических углеводородов более ярко выражены.

В диапазоне  $3000 \dots 2800 \text{ см}^{-1}$  отмечаются характерные полосы поглощения ( $2850$  и  $2920 \text{ см}^{-1}$ ) для заместителей алкильного ряда  $-\text{CH}_3$  и  $-\text{CH}_2$ . Отслеживаются группы  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ , соответствующих аллельным, при длине волн  $1960 \text{ см}^{-1}$ . Следует обратить внимание на относительно высокую интенсивность полос валентных колебаний  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  и  $\text{C}-\text{OH}$  групп в диапазоне  $1000 \dots 2000 \text{ см}^{-1}$  в совокупности карбоксильных групп, интенсивность полосы поглощения которых, в области  $1705 \text{ см}^{-1}$ . Данные спектры являются соединениями ароматики и определяется как результат присутствия групп с  $\text{C}=\text{O}$ , что обуславливает большую окисленность данных компонентов битума.

Наиболее чётко регистрируются в спектрах соединения кислорода ( $1100 \dots 1300 \text{ см}^{-1}$ ) и структура ароматических ( $1036 \text{ см}^{-1}$ ). Присутствие групп сульфоксидных (SO) в инфракрасных спектрах органической части месторождения Карасязь-Таспас наблюдаются при интенсивности полосы поглощения  $1036 \text{ см}^{-1}$ .



Достаточно высокая интенсивность полос поглощения в диапазоне 3000...2800, 1730...1700  $\text{см}^{-1}$  и 1026  $\text{см}^{-1}$ , являются характерной чертой спектров АСВ, колебаниям которых соответствуют связи в функциональных группах О–Н, N–Н, С=О, S=O, что объясняется наличием фрагментов сульфоксида, фенола, карбоновых кислот, а также карбазола. Смолы и масла также характеризуются присутствием ИК-спектров при полосе поглощения 1660  $\text{см}^{-1}$ , колебания которых соответствуют С–О амидной группы.

Основываясь на литературных данных [177, 178], можно заключить, что соотношение оптических плотностей основных полос поглощения является действительными и содержательными показателями для сопоставления продуктов исследования. В процессе испытаний были определены показатели ароматичности (С1), окисленности (С2), осерненности (С3), алифатичности (С4) и разветвлённости (С5), представленные в таблицах 18–19. Коэффициенты С1 и С4 характеризуют соотношение ароматических и нормальных парафиновых углеводородов, С5 – степень разветвлённости парафиновых цепей углеводородов, точнее структуру парафиновых фрагментов.

Таблица 18 – Характеристика природного битума месторождения Карасязь-Таспас

Спектральные коэффициенты		Значения	
Ароматические углеводороды	нафталины	$D_{1610}/D_{720}$	2,165
		$D_{1610}/D_{1460}$	0,362
		$D_{875}/D_{720}$	0,707
		$D_{875}/D_{1460}$	0,118
		$D_{1030}/D_{1460}$	0,294
		$D_{875}/D_{750}$	1,000
	фенантрены	$D_{815}/D_{750}$	0,883
		$D_{815}/D_{1460}$	0,104
		$D_{815}/D_{875}$	0,883
полициклические	$D_{750}/D_{720}$	0,707	
	$D_{750}/D_{1460}$	0,118	
Нафтены	циклогексан	$D_{970}/D_{720}$	0,737
		$D_{970}/D_{1460}$	0,123
Степень разветвлённости алканов		$D_{1380}/D_{1465}$	0,611
Алифатичность		$(D_{720}+D_{1380})/D_{1600}$	1,149
Осерненность		$D_{1030}/D_{1465}$	0,259
С=О связь		$D_{1700}/D_{1460}$	0,497

Таблица 19 – Содержание структурных групп в компонентах ПБ

Компонент	Спектральные коэффициенты				
	C1	C2	C3	C4	C5
	$D_{1600}/D_{720}$	$D_{1710}/D_{1465}$	$D_{1030}/D_{1465}$	$(D_{720}+D_{1380})/D_{1600}$	$D_{1380}/D_{1465}$
ПНМ	0,942	0,128	0,046	9,286	0,561
МЦАМ	1,596	0,306	0,109	2,875	0,523
БЦАМ	0,795	0,088	0,066	7,576	0,583
ПЦАМ	2,351	0,550	0,144	2,099	0,562
БС	2,588	0,562	0,323	1,959	0,547
СБС	2,340	0,955	0,258	2,417	0,607
асфальтены	1,604	0,772	0,452	1,698	0,793

ПБ обогащён ароматическими соединениями, концентрированными циклановыми структурами. Отмечается содержание сульфонов, но наличие C–S-связи меркаптанов и тиофенов не установлено. Высокие значения показателя алифатичности указывают на низкое содержание разветвлённых изопарафинов в составе ПБ. Полученные данные о спектрах подтверждают высокую степень окисления природного битума рассматриваемого месторождения.

Ароматические и алифатические углеводороды являются наиболее распространёнными компонентами исследуемых проб, их общая концентрация и соотношение различных групп изменяются с изменением содержания органической части. Из таблицы 19 видно, что распределение ароматических фрагментов между компонентами АСВ неравномерно, высокая степень ароматичности обнаружена у асфальтенов и смол, что свидетельствует о максимальной степени карбонизации.

Концентрации серосодержащих гетерокомпонентов таких, как сульфоны, распределены неравномерно, максимальные содержания отмечены в асфальтенах и смолах. Среди парафинов наиболее распространены нормальные, разветвлённых парафинов значительно меньше.

Как следствие, выполненный анализ позволил качественно, а также количественно описать структурные фрагменты ПБ Карасязь-Таспасского месторождения, так и его углеводородного структурно-группового состава. Изучение

спектральных коэффициентов позволило интерпретировать более полно функциональные свойства ПБ и АСВ, а также выявить закономерности взаимовлияния различных компонентов на его физико-химические показатели [179].

### **3.4 Продукты разделения природного битума и их свойства**

Благодаря научным работам учёных Н.К. Надирова, Ш.А. Алтаева, В.С. Бочарова и В.Я. Стрельниковой в 70-е годы прошедшего века значительно возрос интерес к НБП: поиску, добыче и применению [180]. В источниках [82, 101, 181–185] описано, что НБП Западного Казахстана – многоцелевое ценное сырьё, представляющее интерес для многих отраслей промышленности с целью получения товарных продуктов широкого спектра. Однако, до настоящего времени недостаточно внимания уделяется ТН и ПБ в вопросах использования их максимальных возможностей в качестве весьма ценного сырья для нужд экономики. Решение данной задачи, главным образом, осложнено её новизной, низкой степенью изученностью процесса добычи и переработки [51].

На современном этапе основным направлением развития нефтеперерабатывающей индустрии государств представляется наиболее целесообразной, более углублённая переработка углеводородного сырья с применением новых технологий и вовлечением различных категорий нефтей, в особенности ВВН и ПБ. Как отмечено в литературном обзоре, ВВН, ПБ и НБП являются ценным многоцелевым сырьём для топливно-энергетической, нефтехимической, металлургической, а также дорожно-строительной индустрий. Ключевая задача переработки тяжёлого углеводородного сырья – это получение максимального ассортимента товарных продуктов для народного хозяйства [186].

В 60–70-е годы прошедшего столетия учёными ГрозНИИ была создана комбинированная схема углублённой переработки углеводородного материала, основу технологической конфигурации которой составили следующие конверсионные процессы [105]: деструктивно-вакуумная перегонка (ДВП) мазута, коксование тяжёлого остатка ДВП, гидрокрекинг дистиллята ДВП и

каталитический крекинг фракции выше 350 °С от гидрокрекинга. В настоящее время, данная схема, как фундаментальная основа, может быть рекомендована для переработки ТН и ВВН [187].

Перегонка – легкодоступный процесс углубления переработки углеводородного сырья при повышенных температурах. Поэтому с целью выбора оптимальной технологии переработки ПБ месторождения Карасязь-Таспас проведена перегонка углеводородного сырья при атмосферном давлении и под вакуумом на автоматической установке EuroDist. Поскольку при высоких температурах для углеводородного сырья характерно термическое разложение, перегонка завершалась отбором масляных фракции до 460 °С. В результате процесса перегонки ПБ было отобрано: ~ 17 % масс. атмосферных дистиллятов, а также (сумма) вакуумных – 33 % масс., остаток (48 % масс.) Суммарный выход дистиллятов составил ~ 50 % (потери – 2,1 %).

В таблице 20 приведены физико-химические характеристики широкой бензиновой фракции (н.к. – 200 °С) ПБ месторождения Карасязь-Таспас.

Таблица 20 – Характеристика бензиновой фракции ПБ месторождения Карасязь-Таспас

№	Наименование показателя	Единица измерения	Результат
1	Плотность при 20 °С	кг/м <sup>3</sup>	768,9
2	Массовая доля серы	% масс.	0,082
3	Кислотность	мг КОН на 100 см <sup>3</sup>	0,82
4	Водорастворимые кислоты и щелочи	–	отсутствует
5	Концентрация фактических смол	мг на 100 см <sup>3</sup>	0,75
6	Фракционный состав:		
	н.к.	°С	40
	10 %	%	73
	50 %	%	114
	90 %	%	188
	к.к.	°С	196

Бензиновая фракция исследуемого ПБ имеет плотность (20 °С) 769 кг/м<sup>3</sup>, содержит 0,08 % масс. общей серы, температура начала кипения равна 40 °С. Полученная бензиновая фракция стабильна, содержание смол равно 0,75 мг на

100 см<sup>3</sup> и органических кислот – 0,82 мг КОН на 100 см<sup>3</sup>, отсутствуют водорастворимые кислоты и щелочи. Фракционный состав с к.к. 196 °С, 10 %, 50 % и 90 % отгона, соответственно равен 73 °С, 114 °С и 188 °С.

Таким образом, бензиновая фракция ПБ месторождения Карасязь-Таспас может быть применена в качестве сырья для процессов риформинга (каталитический) для получения высокооктанового бензина, а также в качестве прямогонных компонентов автобензинов (после очистки), бензин-растворителей для лакокрасочной промышленности.

Для оценки возможности получения дизельного топлива из ПБ месторождения Карасязь-Таспас изучены фракции, выкипающие в интервале температур 200–350 °С (таблица 21).

Таблица 21 – Характеристика дизельной фракции ПБ месторождения Карасязь-Таспас

№	Наименование показателя	Единица измерения	Результат
1	Плотность при 20 °С	кг/м <sup>3</sup>	856
2	Массовая доля серы	% масс.	0,352
3	Кислотное число	мг КОН на 100 см <sup>3</sup>	4,17
4	Температура застывания	°С	минус 20
5	Температура помутнения	°С	минус 16
6	Кинематическая вязкость при 20 °С	мм <sup>2</sup> /с	5,32
7	Зольность	% масс.	0,01
8	Коксуемость, 10 %-ного остатка	%	0,19
9	Температура вспышки в закрытом тигле	°С	44
10	Фракционный состав:	°С	
	50 %		
	95 %		358

Плотность дизельной фракции составляет 856 кг/м<sup>3</sup> (20 °С), характеризуется низкой температурой застывания минус 20 °С, массовой долей серы (~ 0,3 %) и смол (2,4 мг на 100 см<sup>3</sup>). Общеизвестна склонность дизельного топлива к образованию тугоплавких углеводородов в виде микрокристаллов парафина и церезина, и которая характеризуется температурой помутнения. Температура вспышки топлива в закрытом тигле равна 44 °С, кинематическая вязкость (20 °С) в

пределах нормы (5,3 мм<sup>2</sup>/с). Дизельная фракция не содержит механические примеси, воду, а также органические, минеральные кислоты и щелочи. Температуры выкипания при 50 % и 95 % выходе, соответственно равны 278 °С и 358 °С.

Из изложенного следует, что дизельная фракция по основным физико-химическим характеристикам близка к свойствам марки «Л» дизельного топлива. Следовательно, дизельная фракция (200–350 °С) ПБ месторождения Карасязь-Таспас также может служить сырьём для получения дизельного топлива.

Одним из основных видов жидкого энергетического топлива является мазут. Данный продукт (а иногда сырьё) получают при переработке углеводородного сырья одновременно с производством светлого топлива. Мазут – смесь тяжёлых углеводородов, выкипающих свыше 350 °С [193]. ГОСТ 10585-2013 [189] регламентирует следующие марки нефтяного топлива: лёгкий флотский Ф5 и Ф12; средний топочный М40, тяжёлый топочный М100.

В таблице 22 представлена физико-химическая характеристика мазута (фракция > 350 °С), полученного из ПБ месторождения Карасязь-Таспас.

Таблица 22 – Характеристика фракций мазута ПБ месторождения Карасязь-Таспас

№	Наименование показателя	Единица измерения	Результат
1	Плотность при 20 °С	кг/м <sup>3</sup>	963,1
2	Массовая доля серы	% масс.	0,453
3	Температура застывания	°С	минус 20
4	Температура помутнения	°С	минус 17
5	Кинематическая вязкость, при:	мм <sup>2</sup> /с	40 °С
	50 °С		20,93
	80 °С		14,90
	100 °С		6,65
6	Зольность	% масс.	4,42
7	Температура вспышки в закрытом тигле	°С	0,26
			142

Полученный мазут имеет следующие характеристики: плотность при 20 °С составляет 963,1 кг/м<sup>3</sup>, вязкость при 40 °С – 20,93 мм<sup>2</sup>/с, температура застывания–

минус 20 °С. Содержание общей серы не превышает 0,45 % масс., зольность равна ~ 0,3 % масс. Мазут, полученный из ПБ, также отвечает требованиям по пожаробезопасным свойствам, предъявляемых к топочному топливу, температура вспышки в закрытом тигле составляет 142 °С против 60–80 °С. Температуры застывания и помутнения, вязкостные характеристики в пределах нормы, что не затрудняют условия перелива и перекачки топлива. Из этого следует, что фракция, выкипающая свыше 350 °С, может использоваться в качестве топлива для промышленных печей, а также для паровых котлов, и в качестве исходного сырья для выработки мазута, судового и флотского, котельного и тяжёлого моторного топлива для крейцкопфных дизельных и бункерных топлив. Кроме того она подходит для получения моторных масел-основ, смазочных масел, битумов и кокса.

В настоящий период весь потребляемый объем смазочных материалов в Казахстане импортируется, причём наряду с большими расходами на приобретение, а также перевозку [194]. Поэтому актуальной задачей современной нефтеперерабатывающей промышленности является обеспечение республики собственными товарными смазочными маслами. В настоящее время в этом направлении ведутся интенсивные исследования по производству масел из местного казахстанского сырья.

Базовые масла служат основой для производства минеральных и полусинтетических смазочных композиций. Получение товарных масел различного типа с улучшенными свойствами осуществляется на основе базовых масел и различных подобранных присадок [190].

Анализ данных по качественным показателям органической части НБП месторождения Карасызь-Таспас показывает, что переработка ПБ может существенно расширить углеводородную базу для получения базовых масел. Исследования базовых масел проводились по традиционной схеме последовательно проводимых процессов. Процесс очистки фракции 350–400 °С и 400–460 °С проводились при помощи отбеливающей глины при температуре 170–200 °С продолжительностью 25–30 минут. В результате атмосферно-вакуумной перегонки получены лёгкие и средние масляные фракции. Общий выход масляных

фракций (350–460 °С) из ПБ месторождения Карасязь-Таспас составляет ~ 33 %. Эксплуатационные показатели качества масляных фракций приведены в таблице 23.

Таблица 23 – Характеристика масляных фракций ПБ месторождения Карасязь-Таспас

№	Наименование показателя	350–400 °С		400–460 °С	
		до очистки	после очистки	до очистки	после очистки
1	Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	924,2	920,51	951,4	947,5
2	Вязкость (мм <sup>2</sup> /с) при: 40 °С 100 °С	54,34	61,22	94,88	103,25
		6,91	8,36	10,24	12,29
3	Индекс вязкости, ВУ	76,3	106,2	87,0	110,7
4	Соотношение вязкостей $\eta_{40}/\eta_{100}$	7,86	7,32	9,27	8,40
5	Показатель преломления ( $n_{D}^{20}$ )	1,5084	1,5080	1,5289	1,5137
6	Температура застывания, °С	минус 10	минус 10	минус 10	минус 12
7	Содержание общей серы, %	0,44	0,39	0,46	0,43
8	Содержание углеводородов, %:				
	ароматических	17	10	22	6
	нафтеновых	47	59	44	69
	парафиновых	36	31	34	25

Полученные масляные фракции отличаются низким серосодержанием (до 0,5 %), хорошими температурно-вязкостными свойствами. Базовые масла, полученные путём очистки, также отличаются высоким численным значением индекса вязкости (выше 100), по сравнению с неочищенными (до 87). Так, фракция 350–400 °С имеет индекс вязкости равный 106,2; фракция 400–460 °С – 110,7. С увеличением температуры кипения, плотность и показатель преломления масляных фракции естественным образом увеличиваются. Углеводородный состав, групповой, базовых масел в основном состоит из изопарафиновых, нафтеновых, ароматических и нафтенароматических углеводородов.

В соответствии с полученными результатами, опытные масляные фракции из остатка (выкипающие выше 350 °С) ПБ месторождения Карасязь-Таспас пригодны для производства базовых масел. Проведённый анализ свойств масляных фракций, содержащихся в ПБ Карасязь-Таспасского месторождения, показал возможность



производства индустриальных, моторных масел, а также смазочных консервационных материалов.

Таким образом, в работе показана перспективность применения продуктов разделения ПБ месторождения Карасязь-Таспас в народном хозяйстве.

Основной частью ПБ является остаток (~50 % масс.), характеристика которого представлена в таблице 24.

Таблица 24 – Характеристика остатка ПБ месторождения Карасязь-Таспас

№	Наименование показателя	Единица измерения	Результат
1	Пенетрация при 25 °С	0,1 мм	29
2	Температура размягчения по КиШ	°С	56
3	Дуктильность при 25 °С	см	32
4	Температура хрупкости	°С	минус 16
5	Температура вспышки	°С	227

Из предоставленных данных следует (таблица 24), что остаток, полученный из ПБ, отличается хорошими низкотемпературными свойствами и высокой пластичностью, и по основным показателям качества близок к битумным материалам.

Следует иметь в виду, что в последние годы прослеживается направленность к увеличению научных изысканий в области улучшения качества битумов с помощью компаундирования, что позволит получать более высококачественные материалы для дорожного строительства, а также специальные кровельные, гидроизоляционные, антикоррозионные, герметизирующие, изолирующие и другие материалы. Поэтому полученный остаток из ПБ месторождения Карасязь-Таспас является превосходным сырьём для получения специальных и компаундированных битумов, применяемых для дорожных, антикоррозионных и гидроизоляционных покрытий.

Таким образом, из экспериментальных данных следует, что остаток ПБ, выкипающий при температуре более 460 °С, позволяет получить товарные марки

битума и тем самым расширить сырьевую базу для получения качественных дорожных покрытий.

Результаты комплексных исследований продуктов разделения ПБ месторождения Карасязь-Таспас доказывают перспективность данного углеводородного сырья – в качестве одного из альтернативных источников получения энергетических ресурсов в Казахстане и необходимость дальнейшего развития данного направления [191].

### **3.5 Коксование природного битума**

Одним из высокотемпературных процессов переработки нефтяных остатков является коксование, который позволяет получить в качестве ключевого продукта кокс с содержанием до 90 % углерода, но кроме того дополнительные дистиллятные фракции [192].

Общеизвестно, что для процесса коксования характерны реакции термической деструкции и крекинга в жидкой фазе, в результате которого образуются газообразные, жидкие и твёрдые продукты, отсутствующие в исходном сырье. Подобным способом, из тяжёлого углеводородного сырья, в результате коксования, получают газ, бензин, газойль (лёгкий, тяжёлый) и кокс.

Термолиз углеводородного сырья в жидкой фазе протекает в основном по реакции уплотнения и фазового превращения групповых компонентов, в результате которого образуются карбоиды, а также газообразные и низкомолекулярные жидкие продукты [193].

В таблице 25 приведены результаты процесса коксования ПБ месторождения Карасязь-Таспас.

Большой выход кокса (~ 26 %) в процессе коксования объясняется высокими показателями содержания смол и асфальтенов, значения которых согласуется с высоким значением коксуемости исходного сырья. Установлено [194], что содержание парафинонафтеновых углеводородов в больших количествах способствует повышенному выходу летучих веществ и жидких (дистиллятных)

фракций при процессе коксования. Воздействие высоких температур процесса коксования приводит к термической деструкции насыщенных парафиновых углеводородов с образованием свободных радикалов, которые после образуют олефины и компоненты низкомолекулярных углеводородов газа и лёгких газойлей. Высокомолекулярные соединения же в составе исходного сырья, такие как асфальтены, и смолы, подвергаются реакциям уплотнения и, преимущественно, образуют максимальное количество кокса.

Таблица 25 – Результаты процесса коксования ПБ месторождения Карасязь-Таспас

№	Наименование показателя	Единица измерения	Фактический результат
1	Выход кокса	% масс.	25,82
2	Выход летучих веществ	% масс.	6,49
3	Выход жидкой фракции, в т.ч. бензин газойль (лёгкий+тяжёлый)	% масс.	65,94
			5,31
4	Потери	% масс.	60,69
			1,75

ГОСТ 22898-78 регламентирует основные показатели качества кокса для различных отраслей промышленности [195]: содержание влаги, летучих веществ, серы и зольность. Характеристика полученного кокса представлена в таблице 26.

Таблица 26 – Характеристика кокса ПБ месторождения Карасязь-Таспас

№	Наименование показателя	Единица измерения	Фактический результат	Требования ГОСТ 22898-78
1	Содержание общей серы	% масс.	0,23	< 1,5
2	Влажность	% масс.	0,82	< 3,0
3	Зольность	% масс.	16,88	< 0,80

Данные свойства кокса: влажность – 0,8 %, зольность – 17 %, серосодержание не более 0,2 %, что отвечает требованиям ГОСТ 22898-78.

Анализ данных показывает, что ПБ месторождения Карасязь-Таспас является ценным сырьём для коксования, которое можно рассматривать как технически целесообразный процесс, позволяющий заметно углубить переработку

углеводородного сырья и получать высококачественные, остродефицитные продукты, в частности нефтяной кокс.

### **3.6 Технологическая схема переработки нефтебитуминозной породы месторождения Карасязь-Таспас**

На основании проведённых исследований в данной работе были разработаны схемы переработки природного битума, полученного из нефтебитуминозной породы месторождения Карасязь-Таспас, с применением нитритной композиции.

Разработанные способы нетрадиционной переработки НБП месторождения Карасязь-Таспас представлены на Рисунках 16 и 17.

**Вариант 1.** НБП с месторождения поступает на измельчительное устройство, и после процесса дробления далее направляется на установку выделения ПБ. Процесс выделения ПБ из НБП осуществляется в смесительной ёмкости с применением нитритной композиции (эмульсии), содержащей нитрит натрия, хлорид аммония, эмульгатор ПАВ, ПГФ, инициатор и воду.

Минеральная составляющая, выделенная из НБП можно использовать при изготовлении строительных материалов (активирующий компонент, добавки к строительным материалам, силикатные материалы и др.).

Полученный чистый ПБ отправляется на атмосферную перегонку (АТ) для получения дистиллятов. Сверху АТ выводят бензиновую и дизельную дистилляты, снизу остаток с температурой кипения свыше 350 °С. Легкие углеводороды далее направляются на нефтеперерабатывающий завод (НПЗ). Полученная в небольших количествах бензиновая фракция может быть реализована в качестве углеводородного компонента нитритной композиции для извлечения (экстракции) ПБ из НБП.

Далее остаток (+ 350 °С), направляется на установку вакуумной перегонки (ВТ). С ВТ получают базовые масла, которые можно направить на производства индустриальных, моторных и специальных масел, и смазочных консервационных материалов. С низа ВТ выводят остаток (+ 460 °С), который предлагается

транспортировать в блок коксования для получения кокса для различных отраслей, или в блок компаундирования битумов.

Широкая бензиновая фракция может быть сырьём каталитического крекинга, а также риформинга с целью получения высокооктановых автобензинов, а также прямогонным компонентом автобензинов (после очистки), бензин-растворителем для лакокрасочной промышленности. Целесообразно рассматривать дизельную фракцию как основу для производства дизельного топлива различных марок.

В зависимости от назначения, вакуумный газойль возможно применить как топлива для паровых котлов и промышленных печей, но оно также является сырьём для выработки судового (флотского) мазута, а также моторных топлив (котельное, тяжёлое) для целей крейцкопфных и бункерных дизелей, битумов (дорожных, строительных), специальных и модифицированных, применяемых для антикоррозионных и гидроизоляционных покрытий.

**Вариант 2.** НБП из месторождения поступает на процесс дробления и направляется на установку выделения (экстракции) ПБ, которая реализуется с применением нитритной композиции (эмульсии). Также как при варианте 1 минеральная часть может быть направлена для производства строительных материалов.

Полученный чистый ПБ отправляется на атмосферно-вакуумную перегонку (АВТ). Сверху АВТ получают лёгкие углеводороды, которые направляют на НПЗ или же применяют в качестве углеводородного компонента нитритной композиции для экстракции ПБ из НБП. Снизу АВТ выводится отбензиненный ПБ, который поступает на блок коксования. В результате коксования получают остаточный бензин, газойль (лёгкий, тяжёлый) – сырье для НПЗ и кокс для различных отраслей.

Разработанные схемы представляют собой технологически несложные и одновременно эффективные процессы, на основе комплекса изученных и практически испытанных технологий. Для решения вопроса об актуальности переработки отечественного альтернативного углеводородного сырья, предложенные технологические схемы отвечают всем требованиям как с технической, так и экономической сторон.

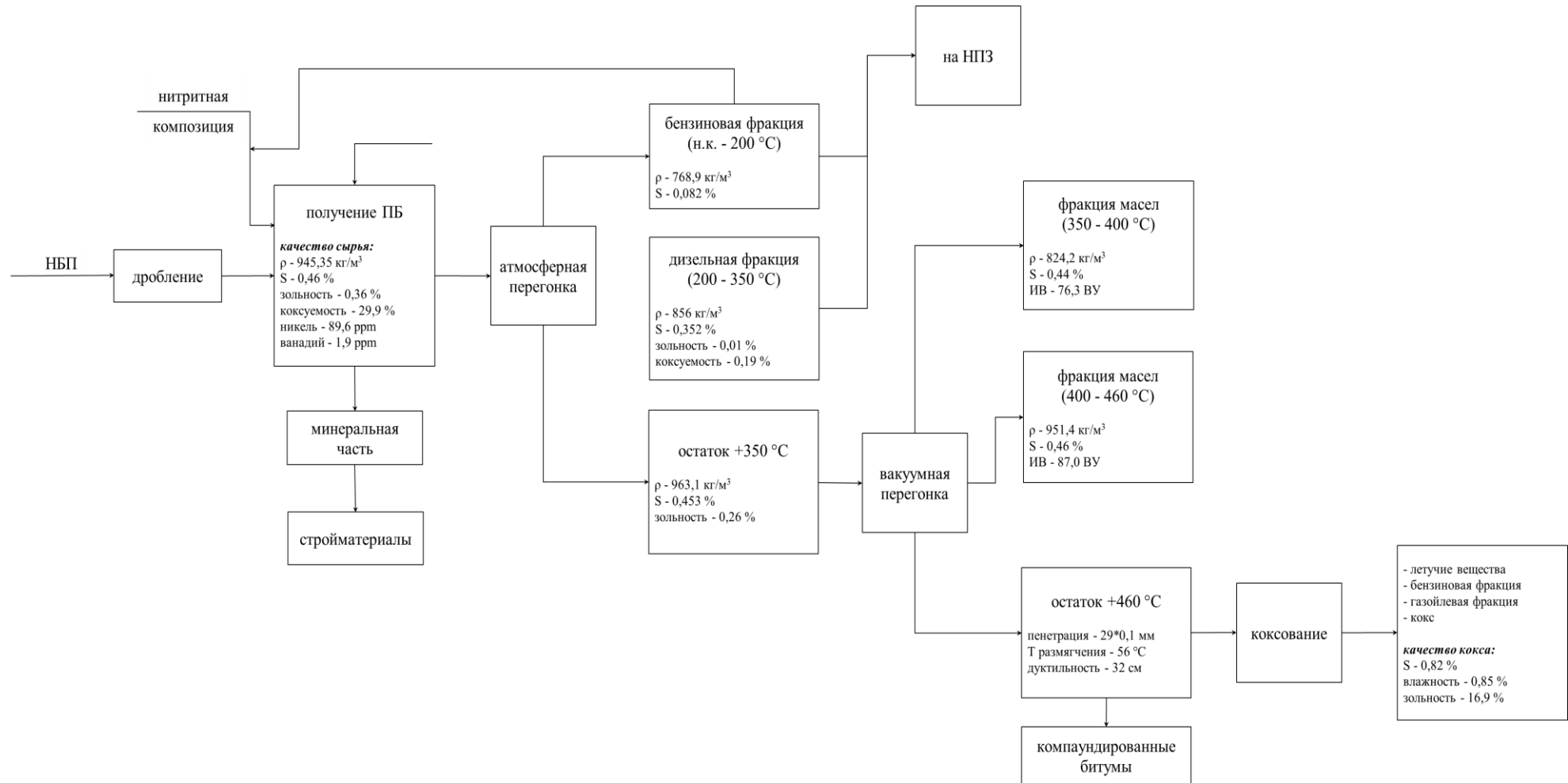


Рисунок 16 – Схема переработки НБП месторождения Карасязь-Таспас (вариант 1)

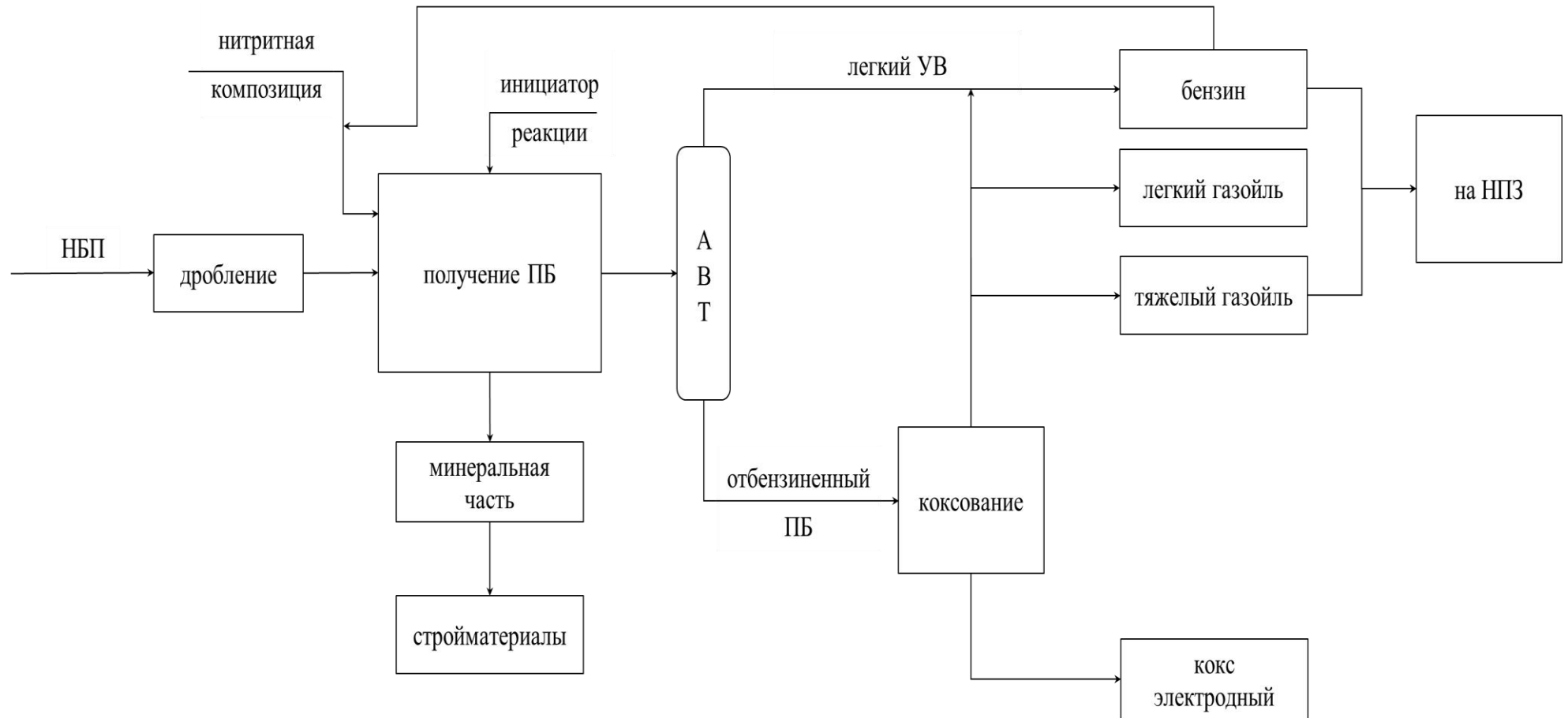


Рисунок 17 – Схема переработки НБП месторождения Карасязь-Таспас (вариант 2)

Поэтому имеется возможность реализовать мини-НПЗ на месте добычи НБП Карасязь-Таспас.

Предложенные схемы включают в себя полный цикл от подготовки сырья до получения товарного продукта, а именно от выделения и переработки ПБ из НБП месторождения Карасязь-Таспас до получения различных полупродуктов и готовой продукции. При рациональном использовании НБП, который является уникальным углеводородным сырьём, экономика Казахстана получит огромный источник материальных ценностей для многих отраслей промышленности и для развития экономики страны в целом.

### Выводы к главе 3

1. Разработка нового эффективного процесса экстракции органической части из НБП обусловлена актуальностью, выявленной в ходе изучения литературных источников. Поставленная цель была достигнута в результате применения метода, который обладает высокой эффективностью и производительностью в получении ПБ, при этом с низкими эксплуатационными затратами и оптимальными условиями проведения процесса.

2. Проведено всестороннее исследование органической и минеральной составляющих НБП. Анализ структурно-группового состава органической части НБП позволил качественно описать структурные фрагменты ПБ Карасязь-Таспасского месторождения. Исследование спектральных коэффициентов позволило более полно интерпретировать функциональные свойства ПБ и АСВ, а также выявить закономерности взаимовлияния различных компонентов на их физико-химические показатели.

3. В работе показана перспективность применения продуктов разделения ПБ месторождения Карасязь-Таспас в народном хозяйстве. Результаты комплексных исследований продуктов разделения ПБ месторождения Карасязь-Таспас подтверждают перспективность данного углеводородного сырья в качестве



альтернативного источника энергетических ресурсов в Казахстане, что подчёркивает необходимость дальнейшего развития данного направления.

4. ПБ месторождения Карасязь-Таспас представляет собой ценное сырьё для коксования, которое можно рассматривать как технически целесообразный процесс. Этот процесс позволяет значительно углубить переработку углеводородного сырья и получать высококачественные остродефицитные продукты, в частности нефтяной кокс.

5. На основании проведённых исследований разработаны вариации схем переработки ПБ, полученного из НБП месторождения Карасязь-Таспас с применением нитритной композиции. Предложенные схемы охватывают полный цикл от подготовки сырья до получения товарного продукта. При рациональном использовании НБП, представляющих собой уникальное сырьё, экономика Казахстана получит значительный источник материальных ценностей для многих отраслей промышленности и для развития экономики страны в целом

## **ГЛАВА 4 ПРИМЕНЕНИЕ НЕФТЕБИТУМИНОЗНОЙ ПОРОДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАРАСЯЗЬ-ТАСПАС В КАЧЕСТВЕ ДОРОЖНО- СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Учитывая важность и перспективность применения НБП в качестве дорожно-строительных материалов, а также возможность создания на их основе новых видов продукции, нами были проведены исследования, направленные на изучение качеств асфальтобетонных составов.

Поскольку НБП месторождения Карасязь-Таспас относится к классу богатых НБП, стоит задача изучения физико-механических свойств данного месторождения в составе асфальтобетонных смесей. Данные по групповому химическому составу ПБ (таблица 16) позволяют определить возможность применения НБП месторождения Карасязь-Таспас в качестве компонента асфальтобетонной смеси.

Фракция масел ПБ, полученная из НБП Карасязь-Таспасского месторождения, составляет 58,9 % и характеризуется различием состава, который представлено в основном парафинонафтеновыми (23,5 %) компонентами. Высокое их содержание обуславливает низкую теплостойкость и хорошие низкотемпературные свойства. Кроме того, ПБ отличается высоким содержанием смол, сумма которых составляет 27,2 %. Количественное содержание тяжёлых спиртобензольных смол значительно превышает (в 2,8 раза) лёгкие, что представлены ключевыми структурообразующими составляющими ПБ. Вследствие повышенного содержания спиртобензольных смол, ПБ месторождения Карасязь-Таспас обладает невысокой температурой размягчения и высокой теплочувствительностью.

На физико-механические качества битумов, помимо группового состава, оказывает влияние их структура. Ранее методом ИК-спектроскопии было установлено, что для всех компонентов ПБ месторождения Карасязь-Таспас характерны широкие полосы поглощения, обуславливающие наличие полициклических ароматических и алифатических УВ гидроксильных групп, участвующих в формировании водородных связей. Наличие ароматических УВ,

алкильных заместителей у асфальтенов и активных функциональных групп способствует повышению пластичности и улучшению адгезионных свойств.

#### **4.1 Физико-механические свойства дорожных покрытий на основе нефтебитуминозной породы**

Общеизвестно, что основными составляющими асфальтобетонных смесей (АБС) являются минеральный наполнитель (песок с щебнем) и вяжущее для асфальта (битум, минеральный порошок) [196, 197]:

– щебень – продукт дробления скальных пород, являющийся основой для формирования асфальтобетонного каркаса. Содержание зёрен и их формы регламентируются ГОСТ 9128-2013;

– песок – мелкий заполнитель, задачей которого является заполнение пустот внутри щебня для повышения удельного веса асфальтобетона. Известны как природные, например кварцевый, так и синтетические – отсево дробления песка;

– порошок (минеральный) – один из главных структурообразующих компонентов смеси, представляющий собой полидисперсный материал. Основное назначение – перевести битум из насыпного состояния в плёночное, тем самым увеличивая его вязкость и надёжность. В целом за счёт этого усиливаются прочность, плотность, трещиностойкость и теплоустойчивость асфальтобетона;

– в качестве вяжущего вещества асфальтобетона применяют текучие и вяжущие дорожные битумы, которые представлены непрерывной матрицей. Эта матрица заполняет пространство между зёрнами мелкого и тонкого заполнителя, а также соединяет и создает монолитные зерна скелета. Поэтому асфальтовяжущее должно обладать достаточной прочностью, водостойкостью и адгезией.

Структура и качество композиционного материала (асфальтобетона) характеризуются взаимодействием адгезионных и энергетических свойств битума с поверхностью минерального материала [198]:

– образование граничного слоя, толщина которого находится в значительном диапазоне, которая зависит от химической природы битума и площади минерального материала;

– надёжность композиционного материала;

– деформационная стойкость, способствующая увеличению внутреннего трения и адгезии материала (сдвигоустойчивость и прочность).

С целью перспективного применения и расширения номенклатуры дорожно-строительных материалов были проведены исследования по подбору составов и изучению физико-механических свойств АБС на основе НБП месторождения Карасязь-Таспас, включая её минеральную часть. Оценка эффективности применения НБП месторождения Карасязь-Таспас в составе АБС проводилась путём сопоставления показателей физико-механических свойств, полученных при испытании образцов с НБП и контрольной смесью. Композиционный состав асфальтобетонных смесей приведён в таблице 27.

Таблица 27 – Композиционный состав асфальтобетонный смесей

Композиция	Содержание, % масс.				
	Щебень и отсев дробления фракции, мм			Минеральный порошок	НБП
	10–20	5–10	0–5		
Состав №1	18	26	50	6	–
Состав №2	11	30	20	6	33
Состав №3	15	30	17	5	33

В качестве контрольной смеси принят состав №1 с добавлением вяжущего БНД 60/90 в численности 5,5 % масс. Физико-механические характеристики контрольного образца следующие: предел прочности при сжатии при 50 °С ( $R_{50}$ ) составляет 1,25 МПа, при 20 °С ( $R_{20}$ ) – 4,08 МПа и при 0 °С ( $R_0$ ) – 7,52 МПа, водостойкость – 0,95, водонасыщенность – 3,34 % и средняя плотность составляет 2,49 г/см<sup>3</sup>.

В первоначальном шаге минеральная часть асфальтобетонной композиции изучена на зерновую составляющую. Гранулометрический состав был подобран

таким образом, чтобы он укладывался в пределы нормы (от 6 до 100 %) и соответствовал требованиям ГОСТ 9128-2013 (рисунок 18) [199].

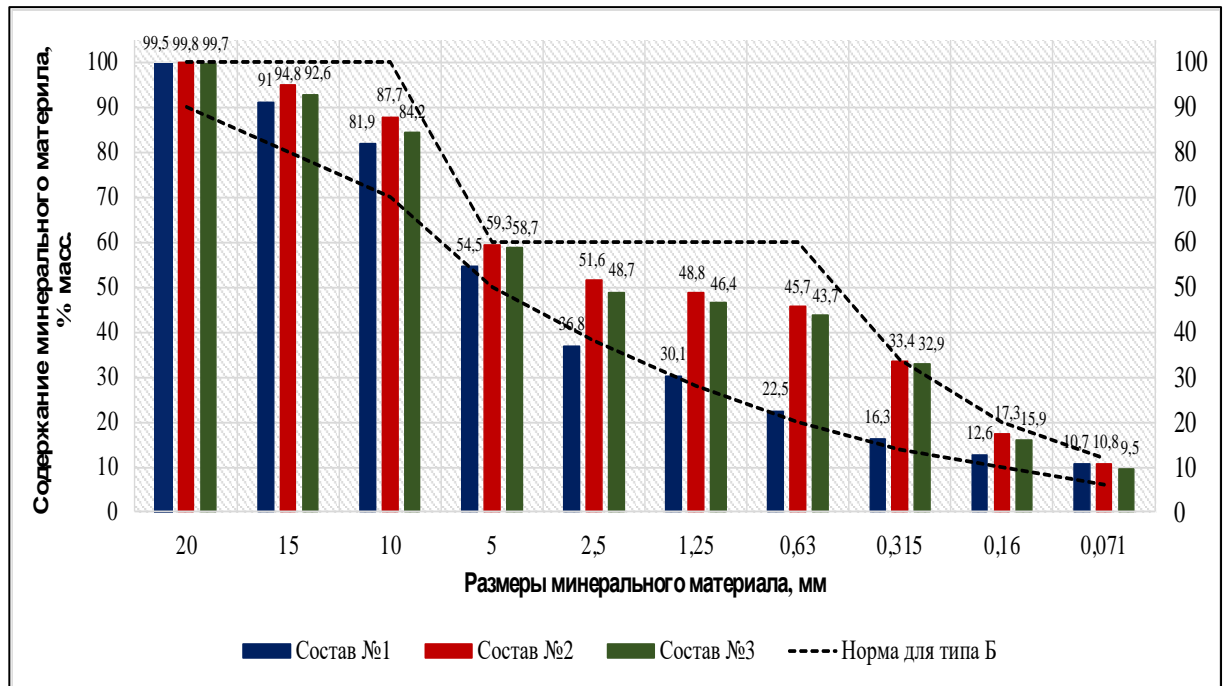


Рисунок 18 – Зерновой состав асфальтобетонной смеси

При разработке составов АБС на основе НБП необходимо учитывать зерновой состав минеральной части, который представляет собой тонкий песок типа бархатного с модулем крупности 0,85. Для создания необходимого каркаса требуется подобрать соотношение щебня и отсева дробления. В рассматриваемом составе № 2 количество щебня составляет 41 %, в составе № 3 – 45 %, содержание отсева дробления 20 % и 17 %, соответственно.

Как было отмечено, НБП месторождения Карасязь-Таспас отнесены к классу богатых НБП (11,4 %), и при приготовлении АБС нужно предусматривать дополнительные добавки органического вяжущего. В их качестве исследованы нефтяные дорожные битумы марок БНД 90/130, БНД 60/90, БНД 40/60, строительный битум марки БН 90/10 и остаток вакуумной перегонки ПБ месторождения Карасязь-Таспас. Испытания АБС проводились в соответствии с ГОСТ 12801-98. Выбор вяжущего определялся на основе показателей: плотность, водонасыщение и предел прочности на сжатия при 50 °С (таблица 28).

Таблица 28 – Характеристика асфальтобетонной смеси на основе НБП с различными органическими вяжущими

№	Наименование показателя	Органические вяжущие в составе смеси									
		БНД 90/130		БНД 60/90		БНД 40/60		БН 90/10		остаток ПБ	
1	Содержание, %	3	5	3	5	2	3	2,5	3	2	3
2	Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,5	2,5	2,3	2,3
3	Водонасыщение, %	6,5	5,7	5,1	3,1	4,5	4,3	2,5	1,8	4,3	4,1
4	Предел прочности при сжатии при 50 °С, МПа	1,0	0,9	0,8	0,7	1,1	1,0	2,5	1,8	1,1	1,0

При использовании битума марок БН 90/10 и БНД 40/60, а также остатка вакуумной перегонки ПБ в качестве вяжущих материалов, наилучшим образом проявляются положительные свойства у АБС по плотности и пределу прочности при 50 °С. Учитывая, что органическая часть НБП месторождения Карасязь-Таспас по структуре близка к жидкому битуму, для приготовления горячей АБС необходимо повысить вязкость вяжущего материала.

Для улучшения эксплуатационных характеристик вяжущего часто применяются химические вещества – модифицирующие добавки, в качестве которых выступают такие материалы как ПАВы, резиновые крошки, полимеры и т.д. [203, 204]. Поэтому для улучшения вязкостных характеристик органического вяжущего использовались различные модификаторы: «КМА», «Elvaloy», «Kraton D-1184», «ТАФРАСК-Super» (TPS), «PR PLAST S», «VESTOPLAST».

Результаты определения физико-механических характеристик контрольного состава и асфальтобетона на основе НБП месторождения Карасязь-Таспас представлены в таблице 29.

Данные в таблице 29 показывают, что применение модификаторов марок «КМА» (2 %) в составе АБС № 2, а также «Kraton D-1184» (7 %), «Elvaloy» (2 %), «TPS» (0,6 %) и «КМА» (2,5 %) в составе АСБ № 3 нецелесообразно, поскольку прочностные характеристики значительно ниже в отличии от проверочного состава, и не соответствуют требованиям ГОСТ 9128-2013.

Таблица 29 – Физико-механические характеристики асфальтобетонной смеси типа Б на основе НБП месторождения Карасязь-Таспас

№	Композиционный состав асфальтобетонной смеси	Показатели качества					
		Предел прочности при сжатии, МПа при температуре			Водо-стойкость	Водо-насыщение, %	Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>
		50	20	0			
1	Норма по ГОСТ 9128-2013	> 0,9	> 2,2	< 10	> 0,9	1,5–4,0	–
2	№1 + БНД 60/90 (5,5%) Контрольный образец	1,25	4,08	7,52	0,95	3,34	2,49
3	<b>№2 + БН 90/10 (3 %)</b>	<b>1,78</b>	<b>4,60</b>	<b>6,79</b>	<b>0,92</b>	<b>1,78</b>	<b>2,45</b>
4	№2 + БНД 40/60 (3 %)	0,84	2,57	4,94	0,96	5,12	2,40
5	№2 + БНД 40/60 (2 %)	0,94	2,88	5,53	0,96	5,12	2,41
6	№2 + БНД 40/60 (2 %) + КМА (2 %)	0,73	2,23	4,29	0,96	5,75	2,40
7	№2 + остаток ПБ (3 %)	0,83	2,53	4,85	0,95	5,00	2,35
8	№2 + остаток ПБ (2 %)	0,91	2,81	5,41	0,95	5,02	2,36
9	<b>№3 + БН 90/10 (2,5 %)</b>	<b>2,51</b>	<b>4,81</b>	<b>5,85</b>	<b>0,96</b>	<b>2,93</b>	<b>2,47</b>
10	№3 + БНД 40/60 (2 %) + Kraton D-1184 (5 %)	1,15	3,52	4,76	0,94	2,82	2,48
11	№3 + БНД 40/60 (3 %) + Kraton D-1184 (7 %)	1,05	3,09	5,94	0,97	2,93	2,46
12	<b>№3 + БНД 40/60 (2 %) + PR PLAST S (1 %)</b>	<b>1,46</b>	<b>3,86</b>	<b>5,54</b>	<b>0,96</b>	<b>2,51</b>	<b>2,42</b>
13	№3 + БНД 40/60 (2 %) + PR PLAST S (0,8 %)	1,05	3,76	5,64	0,89	3,14	2,42
14	№3 + БНД 40/60 (2 %) + Elvaloy (2 %)	0,73	2,82	2,40	0,85	1,67	2,46
15	№3 + БНД 40/60 (3 %) + VESTOPLAST (1 %)	1,46	2,82	4,29	0,89	0,63	2,43
16	№3 + БНД 40/60 (2,5 %) + VESTOPLAST (1 %)	1,46	2,93	4,59	0,89	1,78	2,43
17	№3 + БНД 40/60 (2 %) + VESTOPLAST (0,8 %)	1,36	2,30	3,90	0,91	1,99	2,45
18	№3 + БНД 40/60 (3 %) + TPS (0,6 %)	0,84	1,78	3,66	0,86	3,34	2,46
19	№3 + БНД 40/60 (3 %) + КМА (2,5 %)	0,52	1,59	3,06	0,80	4,70	2,36
20	<b>№3 + остаток ПБ (2 %) + PR PLAST S (1 %)</b>	<b>1,43</b>	<b>3,79</b>	<b>5,42</b>	<b>0,95</b>	<b>2,45</b>	<b>2,36</b>
21	<b>№3 + остаток ПБ (2 %) + VESTOPLAST (1 %)</b>	<b>1,42</b>	<b>3,76</b>	<b>5,21</b>	<b>0,96</b>	<b>1,75</b>	<b>2,38</b>

Полученные результаты показали значительные изменения физико-механических характеристик АБС на основе НБП в отличии от контрольного состава. Образцы АБС на основе НБП с добавлением модификаторов «PR PLAST S» и «VESTOPLAST» в количестве 0,8–1 % имеют плотность  $2,36 \div 2,47$  г/см<sup>3</sup>, водонасыщение  $1,75 \div 2,51$  %, предел прочности при сжатии (20 °С)  $1,36 \div 1,46$  МПа и водостойкость выше значения 0,9, что превышает минимально допустимые требования ГОСТ на 8–80 %. Улучшение характеристик испытываемых образцов АБС можно объяснить образованием на поверхности минеральных частиц и асфальтовых гранул мономолекулярного слоя, который в результате процесса уплотнения снижает трение между ними. В то же время, пластификация органического вяжущего материала снижает предел прочности АБС при 0 °С. Также отмечается, что АБС № 2 и № 3 на основе НБП месторождения Карасязь-Таспас с применением в качестве вяжущего вещества строительного битума марки БН 90/10 в количестве 3 % и 2,5 %, соответственно, имеют высокие показатели по физико-механическим характеристикам. Следует выделить тот факт, что низкие значения предела прочности при сжатии (0 °С) и водонасыщения позволят АБС сохранять упругость, пластичность и морозостойкость в регионах с холодными климатическими условиями. Хотя некоторые исследуемые композиции АБС соответствуют требованиям ГОСТ 9128-2013, их показатели качества хуже, чем у контрольного образца.

Как отмечалось в литературном обзоре, ПБ характеризуются природными адгезионными свойствами к минеральной части ПБН, а добавление различных модификаторов повышает вязкость и теплостойкость ПБ, что может объяснить повышение прочности испытываемых образцов АБС.

В результате научных исследований было определено, что композиционные составы АБС на основе НБП месторождения Карасязь-Таспас, модифицированные с использованием добавок марок «PR PLAST S» и «VESTOPLAST», а также строительного битума марки БН 90/10, обладают стабильными и оптимальными физико-механическими свойствами, соответствующими требованиям ГОСТ 9128-2013 [201].



## 4.2 Изучение влияния температур на устойчивость асфальтобетонных смесей

К основным недостаткам применения АБС в качестве дорожно-строительного материала можно отнести зависимость их прочностных и деформативных свойств от перепадов температур. С повышением температуры прочность связи между минеральной составляющей АБС и органическим связующим уменьшается, вследствие снижения вязкости последнего. Наиболее характерными деформациями в летний период являются сдвиговые (волны и наплывы).

Вероятность начала пластических деформаций АБС в летний период можно оценить по коэффициенту температурной чувствительности – соотношению полученных значений предела прочности на сжатие при температурах 50 °С к температуре при 0 °С. Этот коэффициент является температурным интервалом, в котором асфальтобетон сохраняет свои упругие и пластические свойства. Для исследуемых АБС был определён коэффициент теплостойкости – соотношение соответствующих показателей прочности при сжатии при температурах 50 °С и 20 °С, характеризующее сопротивление АБС воздействию нагрузок при повышенных температурах. Результаты представлены на Рисунке 19.

Согласно полученным данным, в образцах АБС на базе НБП месторождения Карасязь-Таспас коэффициенты температурной чувствительности и теплостойкости превосходят показатели контрольного образца. Исследуемые образцы АБС имеют низкий коэффициент термостабильности ( $R_0/R_{50}$ ). Такие свойства АБС при отрицательных температурах обеспечивают низкую жёсткость, вследствие этого асфальтобетонные покрытия будут обладать высокой трещиностойкостью и сдвигоустойчивостью.

Стойкость асфальтобетонных покрытий к сдвигу характеризуется сдвигоустойчивостью, а к низкотемпературным деформациям – трещиностойкостью (предел прочности при расколе) [204].

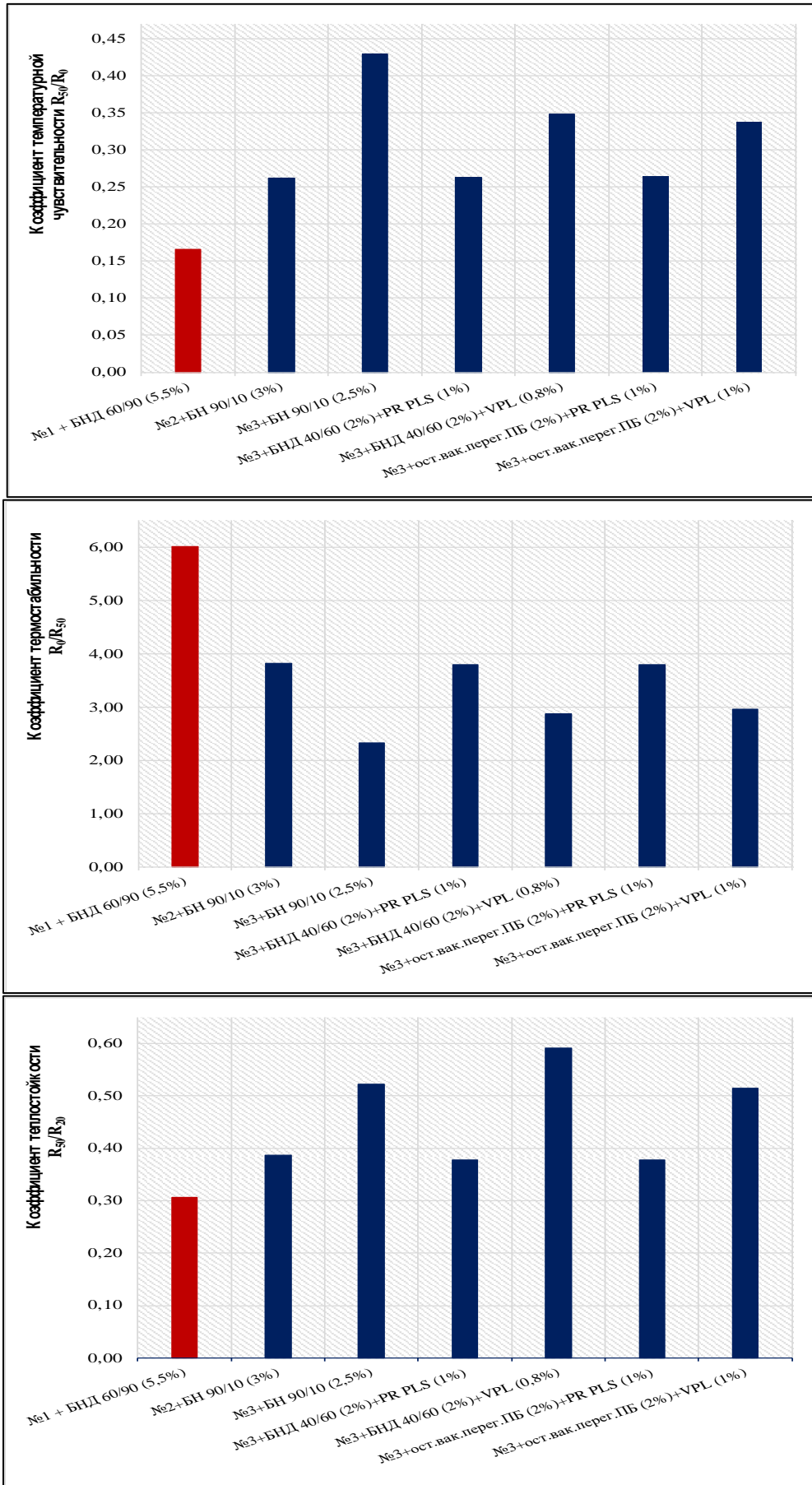


Рисунок 19 – Теплофизические свойства АБС на основе НПМ месторождения Карасязь-Таспас

Сдвигоустойчивость – многофакторный эксплуатационный показатель качества, который с одной стороны отражает структурные характеристики материала, такие как коэффициент внутреннего трения, сцепление при сдвиге, коэффициент пластичности и другие, а с другой стороны – расчётные условия работы покрытия, представленные в таблице 30.

Таблица 30 – Сдвигоустойчивость и предел прочности при расколе асфальтобетонной смеси типа Б на основе НБП месторождения Карасязь-Таспас

№	Композиционный состав асфальтобетонной смеси	Коэффициент внутреннего трения	Сцепление при сдвиге, МПа	Предел прочности при расколе (0 °С), МПа
1	Композиция №2 + БН 90/10 (3 %)	1,03	0,41	4,2
2	Композиция №3 + БНД 40/60 (2 %) + PR PLAST S (1 %)	1,03	0,41	4,3
3	Композиция №3 + БНД 40/60 (2 %) + VESTOPLAST (1 %)	1,03	0,40	4,2
4	Композиция №3 + БН 90/10 (2,5 %)	1,03	0,41	4,2
5	Композиция №3 + БНД 40/60 (2 %) + VESTOPLAST (0,8 %)	1,03	0,34	3,1
6	Композиция №3 + остаток ПБ (2 %) + PR PLAST S (1 %)	1,01	0,40	4,2
7	Композиция №3 + остаток ПБ (2 %) + VESTOPLAST (1 %)	1,01	0,38	4,1

Анализ характеристик сдвигоустойчивости образцов АБС на основе НБП с добавлением модификаторов марок «PR PLAST S», а также «VESTOPLAST» демонстрирует, что же повышение величины показателя работы деформации как при сжатии, одноосном, так и при сжатии согласно схеме Маршалла. Значения коэффициентов внутреннего трения практически одинаковы для исследуемых составов (АБС), так как определяются в основном зерновым составом и мало зависят от вязкости органического связующего. Выявлено, что у приготовленных АБС на основе НБП с использованием минеральной части 33 %, щебня от 41 % до 45 %, отсевов дробления от 17 % до 20 %, повышается работа деформации при сжатии одноосном касательно контрольных составов. Прочность предела при сдвиге составляет 0,38–0,41 МПа, в то время как для контрольных образцов она равна 0,37 МПа. Из этого, с целью повышения предела прочности при сдвиге более

0,38 МПа рекомендуется использование модификаторов в количестве не менее 1 %.

Также отмечено повышение упругопластических свойств исследуемых композиций АБС на основе НБП при низких температурах. Испытуемые составы АБС полностью соответствуют требованиям ГОСТ 9128-2013 и характеризуются высокой устойчивостью к колееобразованию и прочим пластическим деформациям, которые могут возникнуть при температурных изменениях в процессе эксплуатации покрытий авто путей.

Интенсивное разрушение покрытий АБС происходит в период длительного увлажнения (весна-осень), характеризующиеся большими перепадами температур. Такого рода повреждения, чаще всего, проявляются в виде образования множество отдельных выбоин из-за выкрашивания минеральных частиц из АБС, причинами которых являются низкая водо- и морозостойкость. Основная причина разрушения АБС при отрицательных температурах является накопленная вода в их порах, а также перепады состояния при попеременном процессе замораживание-оттаивание. Вследствие увеличения объёма воды при её замерзании и хрупкости плёнок органического вяжущего при отрицательных температурах происходит образование микротрещин в стенках пор. При оттаивании микротрещины АБС заполняются дополнительным объёмом воды, которые при последующем замораживании, вновь расширяясь, приводят к развитию дефектов [204–206].

Результаты испытаний по определению морозостойкости АБС на основе НБП месторождения Карасязь-Таспас представлены на Рисунке 20.

АБС на основе НБП месторождения Карасязь-Таспас обладают улучшенными показателями морозостойкости по сравнению с контрольными образцами. Таким образом, снижение прочности при сжатии исследуемых составов после 50-ти циклов поочерёдного замораживания и оттаивания получено:

- с применением строительного битума марки БН 90/10 – 23,7 %;
- с применением модификатора марки «PR PLAST S» – 23 %;
- с применением модификатора марки «VESTOPLAS» – 30 %;
- у контрольных образцов – 24 %.

Установлено, что потеря прочности испытуемых составов на основе НБП с

модификатором «PR PLAST S» и с применением строительного битума марки БН 90/10 составила 23 %, что сопоставимо с контрольными образцами (24 %).

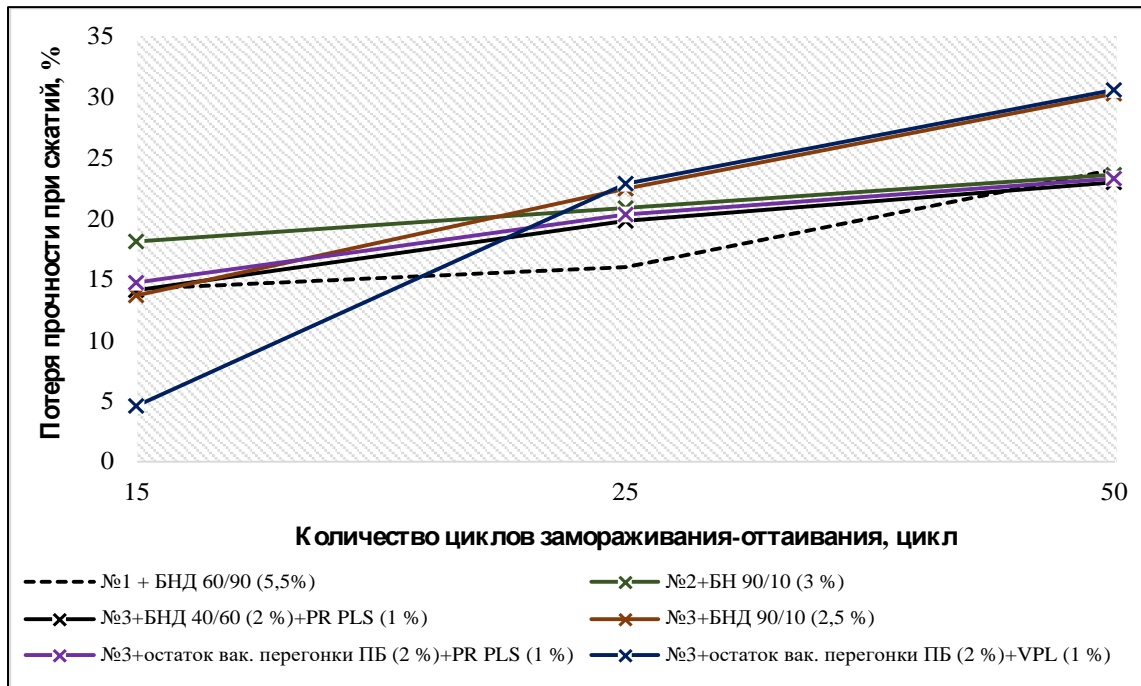


Рисунок 20 – Морозостойкость исследуемых асфальтобетонных смесей

Таким образом, установлены следующие составы (% масс.) горячих АБС на основе НБП месторождения Карасязь-Таспас:

#### *Состав №1*

- щебень из гравия фракции 5–20 мм 41
- отсев дробления фракции 0–5 мм 20
- минеральный порошок 6
- НБП месторождения Карасязь-Таспас 33
- строительный битум марок БН 90/10 2,5–3

#### *Состав №2*

- щебень из гравия фракции 5–20 мм более 45
- отсев дробления фракции 0–5 мм 17
- минеральный порошок 5
- НБП месторождения Карасязь-Таспас 33

- битум марки БН 40/60, остаток ПБ 2
- модификаторы марок «PR PLAST S» или «VESTOPLAS» 1

Основные характеристики полученных составов АБС на основе НБП месторождения Карасязь-Таспас представлены в таблице 31.

Таблица 31 – Характеристики АБС на основе НБП месторождения Карасязь-Таспас

№	Наименование показателя	Композиционный состав асфальтобетонной смеси				
		Состав №2 + БН 90/10 (3 %)	Состав №3 + БН 90/10 (2,5 %)	Состав №3 + БНД 40/60 (2 %) + PR PLAST S (1 %)	Состав №3 + остаток ПБ (2 %) + PR PLAST S (1 %)	Состав №3 + остаток ПБ (2 %) + VESTOPLAST (1 %)
1	Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>	2,45	2,47	2,42	2,36	2,38
2	Предел прочности при сжатии, МПа:					
	– 50	1,78	2,51	1,46	1,43	1,42
	– 20	4,60	4,81	3,86	3,79	3,76
	– 0	6,79	5,85	5,54	5,42	5,21
3	Водостойкость	0,92	0,96	0,96	0,95	0,96
4	Водонасыщение, %	1,78	2,93	2,51	2,45	1,75
5	Коэффициент внутреннего трения	1,03	1,03	1,03	1,01	1,01
6	Сцепление при сдвиге, МПа	0,41	0,41	0,41	0,40	0,38
7	Предел прочности при расколе (0 °С), МПа	4,2	4,2	4,3	4,2	4,1
8	Потеря прочности при сжатии после замораживания-оттаивания, циклов, %					
	– 15	18,2	13,7	14,1	14,8	4,6
	– 25	20,9	22,5	19,9	20,4	22,9
	– 50	23,7	30,3	23	23,4	30,6
9	Коэффициент температурной чувствительности	0,26	0,43	0,26	0,26	0,34
10	Коэффициент термостабильности	3,81	2,33	3,79	3,79	2,96
11	Коэффициент теплостойкости	0,39	0,52	0,38	0,38	0,51

Выполненные исследования подтвердили техническую возможность применения НБП месторождения Карасязь-Таспас в качестве компонентов горячих

асфальтобетонов марки I типа Б, которые обеспечивают прочностные и эксплуатационные показатели дорожного покрытия [206, 207].

По результатам полученных научных исследований, согласно методологии [208], произведён расчёт экономического эффекта от применения АБС на базе НБП Карасязь-Таспас. Результаты, отражающие экономическую эффективность, представлены в таблице 32.

Таблица 32 – Результаты расчёта экономической эффективности АБС

№	Состав АБС	Расход компонентов на 1 т., т	Стоимость компонентов 1 т. АБС, руб.	Разница в стоимости 1 т АБС		Стоимость АБС, руб.	Экономический эффект, руб.
				руб.	%		
1	Контрольный образец:					1 114 202,79	–
	–щебень, фр. 10–20 мм	0,440	389,84	–	–		
	–щебень, фр. 0–5 мм	0,200	128,80				
	–минеральный порошок	0,060	24,18				
	–битум, БНД 60/90	0,055	948,75				
2	Состав №2 + БН 90/10 (3 %):					431,25	21,54
	–щебень, фр. 5–20 мм	0,410	259,53				
	–отсев дроб., фр. 0–5 мм	0,200	128,80				
	–минеральный порошок	0,060	24,18				
	–НБП	0,330	240,24				
3	Состав №3 + БН 90/10 (2,5 %):			517,50	26,92	958 110,00	329 647,50
	–щебень, фр. 5–20 мм	0,450	284,85				
	–отсев дроб., фр. 0–5 мм	0,170	109,48				
	–минеральный порошок	0,060	24,18				
	–НБП	0,330	240,24				
4	Состав №3 + БНД 40/60 (2 %) + PR PLAST S (1 %):			600,56	32,49	758 229,59	460 962,00
	–щебень, фр. 5–20 мм	0,450	284,85				
	–отсев дроб., фр. 0–5 мм	0,170	109,48				
	–минеральный порошок	0,060	24,18				
	–НБП	0,330	240,24				
5	Состав №3 + остаток ПБ (2 %) + PR PLAST S (1 %):			943,82	55,50	487 808,03	706 527,22
	–щебень, фр. 5–20 мм	0,450	284,85				
	–отсев дроб., фр. 0–5 мм	0,170	109,48				
	–минеральный порошок	0,060	24,18				
	–НБП	0,330	240,24				
6	Состав №3 + остаток ПБ (2 %) + VESTOPLAST (1 %):			943,35	55,47	348 679,91	706 759,17
	–щебень, фр. 5–20 мм	0,450	284,85				
	–отсев дроб., фр. 0–5 мм	0,170	109,48				
	–минеральный порошок	0,060	24,18				
	–НБП	0,330	240,24				
	–вак. остаток ПБ	0,020	1,74				
	–VESTOPLAST	0,010	3,66				

Расчётные параметры покрытия АБС: длина—1 000 м; ширина—6 м; толщина слоя—0,05 м. Применение АБС на основе НБП Карасязь-Таспас для дорожного покрытия обусловлена не только прочностными и эксплуатационными показателями, но и экономическим эффектом. Произведённые экономические расчёты демонстрируют существенную экономию АБС на основе НБП, что являются от 460,96 до 706,76 тыс. руб. на 1 тонну.

Установлено, что применение НБП месторождения Карасязь-Таспас в составах АБС ведёт к экономии нефтяных битумов до 32 %. Использование остатка вакуумной перегонки ПБ позволяет значительно снизить стоимость асфальтобетона (до 55 %). Экономический эффект достигается за счёт количественного сокращения органических вяжущих в составе композиции АБС (с 7–8 % до 2–3 %) и повышения эксплуатационного срока дорожных покрытий за счёт совершенствования их характеристик.

#### Выводы к главе 4

1. Исследование физико-механических свойств НБП месторождения Карасязь-Таспас в составе асфальтобетонных смесей показал возможность создания стабильных и оптимальных композиционных составов, удовлетворяющие требования ГОСТ 9128-2013, и обладающих улучшенной морозостойкостью.

2. Выполненные исследования подтвердили техническую возможность применения НБП месторождения Карасязь-Таспас в качестве компонентов горячих асфальтобетонов. Подобранные композиционные составы обеспечивают высокие прочностные и эксплуатационные характеристики для дорожного покрытия.

3. Исследования показали, что применение НБП месторождения Карасязь-Таспас в составах АБС приводит к экономии нефтяных битумов до 32 %. Кроме того, использование остатка вакуумной перегонки ПБ позволяет существенно снизить стоимость дорожного покрытия до 55 %.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан и защищён патентом Республики Казахстан новый процесс получения органической части (природного битума) из нефтебитуминозной породы (НБП) с применением нитритной композиции в виде эмульсии. Установлено, что глубокое извлечение органической части до 98 % достигается при температуре до 90 °С и продолжительности процесса до 45 минут. Высокая температура достигается за счёт экзотермической реакции (не требующей дополнительных энергозатрат) компонентов состава эмульсий и водородного показателя (рН) среды.

2. Изучен индивидуальный углеводородный состав, физико-химические свойства и определён потенциальный выход дистиллятных фракций НБП месторождения Карасязь-Таспас. Установлено, что природный битум (ПБ), выделенный нитритной композицией, относится к классу богатых НБП (содержание органической части выше 10 % масс.), вязких мальт и является альтернативным источником сырья для нефтехимии. Особенностью исследованного ПБ является низкое содержание серы и повышенное содержание масел.

3. Выявлено, что минеральная часть НБП месторождения Карасязь-Таспас представлена преимущественно глинистой фракцией с примесью песчаной фракции мелкозернистой и алевритовой размерности. Элементный состав представлен O, Al, Si, K, Fe, Ca, входящих в состав кварца (80 %), полевых шпатов (12 %) и глинистых минералов: гипс (3 %), магнезит (1 %), слюда (1 %), лимонит (1 %) и пирит (2 %). Также методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии в минеральной части НБП обнаружено железо, марганец, свинец и ванадий. Минеральная часть НБП имеет плотный поверхностный слой и микропористую структуру, которая по зерновому составу и модулю упругости относится к группе тонкий (класс II).

4. Установлен детальный анализ дистиллятных фракций разделения ПБ месторождения Карасязь-Таспас. Полученные результаты показывают о

возможности вовлечения в промышленную переработку НБП казахстанских месторождений в качестве альтернативного источника углеводородного сырья. Результаты комплексных исследований продуктов разделения ПБ месторождения Карасязь-Таспас доказывают перспективность данного углеводородного сырья – в качестве одного из альтернативных источников получения энергетических ресурсов в Казахстане и необходимость дальнейшего развития данного направления.

5. Разработаны вариации схем комплексной переработки НБП, что подтверждает целесообразность их использования как перспективного и многоцелевого сырья, для получения высококачественных нефтепродуктов широкого ассортимента. Наиболее рентабельное направление переработки ПБ, полученного из НБП месторождения Карасязь-Таспас – переработка по топливно-коксовому варианту, с последующем получением продуктов для народного хозяйства.

6. Получены положительные результаты и обоснована техническая возможность применения НБП месторождения Карасязь-Таспас в качестве компонента асфальтобетонной смеси (АБС) для дорожно-строительных целей без дополнительной переработки. Подобраны составы АБС и смеси каменных материалов, удовлетворяющие требованиям ГОСТ 9128-2013 и превосходящие по всем физико-механическим, прочностным и эксплуатационным показателям аналогичные традиционному горячему асфальтобетону марки 1 типа Б.

7. Выявлено, что применение НБП месторождения Карасязь-Таспас в составах АБС ведёт к экономии нефтяных битумов до 32 %, а использование остатка вакуумной перегонки ПБ позволяет значительно снизить себестоимость асфальтобетона (до 55 %). Экономический эффект достигается за счёт снижения расхода нефтяного битума в составе композиции АБС (с 7–8 % до 2–3 %), кроме того повышения межремонтных сроков эксплуатации дорожных покрытий в следствии усовершенствования их характеристик.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ**

- АБС – асфальтобетонная смесь
- АСВ – асфальтено-смолистые вещества
- БН – битум нефтяной
- БНД – битум нефтяной дорожный
- БЦА – бициклоароматические
- ВВН – высоковязкие нефти
- ВВН – высоковязкие нефти
- ГК – гидрокрекинг
- МЦА – моноциклоароматические
- НБП – нефтебитуминозные породы
- НГП – нефтегазоносным провинциям
- НПЗ – нефтеперерабатывающий завод
- ПАВ – поверхностно-активные вещества
- ПБ – природный битум
- ПГФ – пентан-гексановая фракция
- ПН – парафинонафтеновые
- ПЦА – полициклоароматические
- ТН – тяжёлые нефти
- УВ – углеводород

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Анчита Х., Спейт Дж. Переработка тяжёлых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2013. – 384 с.
2. Гольдберг И.С. Природные битумы СССР (Закономерности формирования и размещения). – Л.: Недра, 1981. – 195 с.
3. Липаев А.А. Разработка месторождений тяжёлых нефтей и природных битумов. – М. Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2013, – 484 с.
4. Лобанов Б.С., Фердман Л.И. Современное состояние проблемы комплексного освоения ресурсов природных битумов и битумосодержащих пород в СССР // Труды всесоюзной конференции по проблемам комплексного освоения природных битумов и высоковязких нефтей, Казань, 1992. – С. 9–20.
5. Радченко О.А., Успенский В.А. Генетические типы битумов и условия их образования // Труды всесоюзного нефтяного научно-исследовательского геологоразведочного института (ВНИГРИ). Закономерности формирования и размещения скоплений природных битумов, Л.: ВНИГРИ, 1979. С. 32–51.
6. Kashirtsev V.A., Hein F.J. Overview of Natural Bitumen Fields of the Siberian Platform, Olenok Uplift, Eastern Siberia, Russia // AAPG Studies in Geology. – 2012. – № 64. – p. 509 – 529.
7. Liu Z., Wang H., Blackbourn G., Ma F., He Z., Wen Z., Wang Z., Yang Z., Luan T., Wu Z. Heavy Oils and Oil Sands: Global Distribution and Resource Assessment // Acta Geologica Sinica. – 2019. – № 93 (1). – p. 199–212.
8. Бахтизина Н.В. Освоение мировых ресурсов нетрадиционной нефти: вызовы для России // Национальные интересы: приоритеты и безопасность. – 2013. – № 35. – С. 32–35.
9. Кочнева О.Е., Кочнев А.А. Перспективы дальнейшего освоения месторождений тяжелых нефтей и природных битумов в России // Пермский национальный исследовательский политехнический университет. – 2014. – № 2. – С. 139–150.

10. Hein F.J., Leckie D.A., Larter S.R., Suter J.R. Heavy-oil and Oil-sand Petroleum Systems in Alberta and Beyond: The Future Is Nonconventional and the Future Is Now // AAPG Studies in Geology. –2013. – №64. – p. 1–21.

11. Hein F.J. Heavy Oil and Oil (Tar) Sands in North America: An Overview & Summary of Contributions // Natural Resources Research – 2006. –№15 (2). – p. 67–84.

12. Richard F. Meyer, Emil D. Attanasi, Phillip A. Freeman. Heavy oil and natural bitumen resources in geological basin of the world. Open file-report 2007-1084. – U.S. Geological survey, Reston, Virginia. – 2007. – 36 p.

13. Lee S., Speight J.G., Loyalka S.K. Handbook of alternative fuel technologies. Second edition – NW: Taylor & Francis group. – 2015. – 671 p.

14. Бурцев И.Н., Бушнев Д.А., Котик О.С., Кузьмин Д.В., Машин Д.О., Бурцева И.Г. Нетрадиционные источники углеводородного сырья арктической зоны европейского северо-востока России как основы развития новых отраслей промышленности // Известия Коми научного центра Уро РАН. – 2015. – № 3. – С. 71–78.

15. Полетаева О.Ю., Леонтьев А.Ю. Тяжелые, сверхвязкие, битуминозные, металлоносные нефти и нефтеносные песчаники // НефтеГазоХимия. – 2019. – №1. –С. 19–24.

16. Искрицкая Н., Макаревич В. Тяжёлые нефти России. Основные тенденции освоения // Oil & Gas journal Russia. – 2014. – № 7. – С. 30–38.

17. Успенский Б.В., Шарипова Н.С., Халиуллина С.В. Ранжирование месторождений сверхвязких нефтей по особенностям углеводородного состава на примере Черемшано-Бастрыкской зоны // Материалы I Международной научно-практической конференции: Прогноз, поиск и разведка месторождений нефти и газа. Нефтегазопромисловая теория. Разведочные и промысловая геофизика, Краснодар, 2017. С. 173–179.

18. Липаев А.А., Корепанов К.И. Сверхвязкие и сверхтяжёлые нефти Республики Татарстан: история и перспективы их освоения // Нефтяная провинция. – 2015. – № 1. – С. 137–149.

19. Муслимов Р.Х., Романов Г.В., Каюкова Г.П., Юсупова Т.Н., Искрицкая Н.И., Петров С.М. Стратегия развития нефтебитумного комплекса

Татарстана в направлении воспроизводства ресурсной базы углеводородов // Нефть. Газ. Новаций. – 2012. – № 2. – С. 21–29.

20. Шуханова Ж.К., Орынгожин Е.С. Месторождения битуминозных пород в Казахстане // Вестник КазНТУ. – 2014. – № 1. – С. 7–9.

21. Алтаев Ш.А., Бишембаев В.К., Тумаков В.А., Черний Г.М. О рациональном использовании битуминозных пород (киров) Западного Казахстана // Комплексное использование минерального сырья. – 1984. – № 6. – С. 72–78.

22. Мусабаев Т.Т., Смагулов Б.А. Состояние и перспективы развития минерально-сырьевой базы Республики Казахстан // Горный журнал Казахстана. – 2014. – № 1. – С. 11–15.

23. Надиров Н.К. Нефтебитуминозные породы и перспектива их использования // Нефтебитуминозные породы: перспективы использования. – А.: Наука, 1982. С. 5–10.

24. Калешева Г.Е. Закономерности распространения нефтебитуминозных и высоковязких нефтей в Западно-Казахстанской области // Молодой учёный. – 2014. – № 4. – С. 413–414.

25. Акылбеков С.А., Ужкенов Б.С., Щелков Е.М. Резервы развития минерально-сырьевой базы твёрдых ископаемых Казахстана // Известия НАН РК. Серия геологическая. – 2008. – № 5. – С. 16–20.

26. Проект параметрического бурения на палеозойские отложения площади Карасязь-Таспас Мангышлакской области: отчёт о НИР / Влошко Г.Н., Рабинович А.А., Краснопольских Э.К. – Шевченко: КазНИПИнефть, 1978. – 42 с.

27. Надиров Н.К. Высоковязкие нефти и природные битумы. В 5 т. Т. 5. Характеристика месторождений. Принцип оценки ресурсов. – А.: Гылым, 2001. – 337 с.

28. Абилгалиев М.Ж., Дуйсебаев Ж.Д., Куванышев М.А., Маташев М.М. Состояние геологической изученности битуминозных пород Западного Казахстана // Нефтебитуминозные породы: перспективы использования. – А.: Наука, 1982. – С. 25–30.

29. Надиров Н.К. Нефть: вчера, сегодня, завтра. – А.: Казахстан, 1983. – 216 с.

30. Tileuberdi Ye., Akkazin Ye., Azylbek L., Zhanbekov K., Imanbayev Ye., Kuoshiken U., Yermekova A. Studying group composition of natural bitumen of the Beke oil sands // горение и плазмохимия. –2023. – № 21. – р. 209–216.
31. Надиров Н.К. Высоковязкие нефти и природные битумы. В 5 т. Т.1. История. Бассейн. Свойства. – А.: ГЫЛЫМ, 2001. – 360 с.
32. Надиров Н.К., Тервартанов М.А., Елькин В.Н. и др. Нефтебитуминозные породы: тяжёлая нефть и природные органические вяжущие. – А.: Наука, – 1983. – 240 с.
33. Ишмухамедова И.К., Шакуликова Г.Т., Каримов О.Х., Шпынева М.А. Нефтебитуминозные породы Жылыойского района Атырауской области Западного казахстана // Нефтегазовое дело. – 2022. – № 2 (20). – С. 58–66.
34. Speight J.G. Oil sand production processes. –USA: Elsevier Inc., – 2013. – 175 p.
35. Banerjee Dwijen K. Oil sands, heavy oil, and bitumen: from recovery to refinery. – USA: PennWell Corporation, 2012. – 204 p.
36. Tileuberdi Ye., Ongarbayev Ye., Imanbayev Ye., Ismailova A., Yermekova A., Zhanbekov K., Seilkhan A., Mansurov Z. Studying Characteristics of Natural Bitumen of Oil Sand with Comparison Heavy Crude Oil // Preprints. – 2023. – № 10. – С. 1–10.
37. Закиева Р.Р., Петров С.М., Каюкова Г.П., Башкирцева Н.Ю. Получение базовых масел III группы качества по классификации API из тяжёлого углеводородного сырья с применением гидрокаталитических процессов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – № 18. – С. 209–212.
38. Cui W., Zhu Q., Zhao C., Zhou W., Wang C. Solvent Extraction for Separation of Indonesian Oil Sands // International Journal of Environmental Research and Public Health. – 2023. – № 20. – р. 4527.
39. Якупов И.Р., Каюкова Г.П., Михайлова А.Н., Феоктистов Д.А., Лахова А.И. Углеводородный состав и характеристика свойств природных битумов месторождений Татарстана, оценка возможности их применения // Вестник технологического университета. – 2016. – № 6. – С. 52–56.

40. Петров С.М., Халикова Д.А., Абдельсалам Я.И., Закиева Р.Р., Каюкова Г.П., Башкирцева Н.Ю. Потенциал высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения как сырья для нефтепереработки // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 18. – С. 261–265.
41. Schlosberg R., Jordan R.D. A More Sustainable Way to Win Oil from Oil Sands–Part II. Characterization // Journal of Sustainable Energy Engineering. –2017. – № 1 (5). – p. 13–28.
42. Ademila O., Ojo F.G. Engineering and Chemical Characterisation of Natural Bitumen Resources from Nigeria // Ethiopian Journal of Science and Sustainable Development (EJSSD). – 2018. – № 2 (5). – p. 67–82.
43. Omotehinse A.O. Prospects of oil sands mining in Nigeria // Journal of Engineering and Engineering Technology. – 2023. – № 17 (1). – p. 62–72.
44. Khetsuriani N., Usharauli E., Topuria E., Shatakishvili T., Kopaleishvili M. Natural bitumen of Georgian // world science. – 2020. – № 2 (54). – p. 15–19.
45. Ганиева Т.Ф., Половняк В.К. Высоковязкие нефти, природные битумы и битуминозные породы. – Казань: КГТУ, – 2012. – 105 с.
46. Farhan M.M., Rabeea M.A., Muslim R.F., Zidan T.A. Chemical composition (saturate fraction) of western Iraq natural bitumen // Materials Today: Proceedings. – 2021. – № 42ю – p. 2527–2533.
47. Каюкова Г.П., Романов Г.В., Муслимов Р.Х., Лебедев Л.П., Петров Г.А. Химия и геохимия пермских битумов Татарстана. – М.: Наука, 1999. – 304 с.
48. Галимова Г.А., Юсупова Т.Н., Ибрагимова Д.П., Якупов И.Р. Состав, свойства, структура и фракции асфальтенов нефтяных дисперсных систем // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – № 20. – С. 60–64.
48. Zendehboudi S., Bahadori A. Shale oil and gas handbook: theory, technologies, and challenges. – US: Elsevier Inc., – 2017. – 415 p.
50. Гун Р.Б. Нефтяные битумы. – М.: Химия, 1978. – 432 с.
51. Каюкова Г.П., Петров С.М., Успенский Б.В. Свойства тяжёлых нефтей и битумов пермских отложений Татарстана в природных и техногенных процессах. – М.: ГЕОС, 2015. – 343 с.



52. Батманов К.Б. Исследование природного битума Мангышлака // *Новости науки Казахстана*. – 2008. – № 3. – С. 45–50.
53. Халимов Э.М., Акишев И.М., Жабрева П.С. Месторождения природных битумов. – М.: Недра, 1983. – 192 с.
54. Shah A., Fishwick R., Wood J., Leeke G., Rigby S., Greaves M. A review of novel techniques for heavy oil and bitumen extraction and upgrading // *Energy Environ.* – 2013, –№2. – p. 700–714.
55. Муслимов Р.Х., Романова Г.В., Каюкова Г.П. и др. Комплексное освоение тяжёлых нефтей и природных битумов пермской системы Республики Татарстан. – Казань: изд-во «Фэн» Академия наук РТ, 2012. – 396 с.
56. Юдин Г.Т., Жабрева П.С., Бабалян Г.Г., Колесникова Н.В., Калмыков Г.С., Кисиленко Б.Е. Геология и освоение природных битумов. – М.: Наука, 1983. – 112 с.
57. Надиров Н.К. Высоковязкие нефти и природные битумы. В 5 т. Т. 2. Добыча, подготовка, транспортировка. – А.: Гылым, 2001. – 172 с.
58. Douglas L.D., Rivera-Gonzalez N., Cool N., Vajpayee A., Udayakantha M., Liu G-W., Banerjee S. A Materials Science Perspective of Midstream Challenges in the Utilization of Heavy Crude Oil // *ACS Omega*. – 2022. –№ 7 (2). – p. 1547–1574
59. Бочаров В.С., Надиров Н.К., Кривцов И.П. и др. Техника, технология добычи и транспортировки. Серия: Нефтебитуминозные породы. – А.: Наука, 1987. – 200 с.
60. Xei X., Xuanlong S., Fu Y., Hongtu G., Luo H. A Comprehensive Method for Exploring In Situ Oil Sands // *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. – 2013. – № 31 (19). – p. 2022–2030.
61. Ефремов И.И. Анализ перспективных технологий в области разработки месторождений высоковязких нефтей на основе российских и международных патентов // *Экспозиция Нефть Газ*. – 2013. – № 2 (27). – С. 61–64.
62. Николаева М.В., Атласов Р.А. Обзор технологий разработки месторождений тяжелых нефтей и природных битумов в условиях многолетнемерзлых пород // *Нефтегазовое дело*. – 2015. – № 4 (13). – С. 126–131.

63. Гуляев П.Н., Соснина Е.В. Технология добычи высоковязкой нефти с использованием долговременного акустического воздействия // Экспозиция нефть газа. – 2013. – № 2. – С. 74–78.

64. Гафуров М.Р., Пономарев А.А., Мамин Г.В., Родионов А.А., Мурзаханов Ф.Ф., Араш Т., Орлинский С.Б. Применение импульсных и высокочастотных методов электронного парамагнитного резонанса для исследования нефтяных дисперсных систем // Георесурсы. – 2020. – № 4 (22). – С. 2–14.

65. Патент 2249683 Российская Федерация, МПК E21B43/24, E21B43/16. Способ теплового воздействия на пласт / Алемасов В.Е., Муслимов Р.Х., Кравцов Я.И., Репин А.П., Буторин Э.А., Абдулхайров Р.М., Янгуразова З.А.; заявитель и патентообладатель Отдел энергетики Казанского научного центра РАН. – 2002135001/03; заявл. 25.12.2002; опубл. 10.04.2005.

66. Патент 2264532 Российская Федерация, МПК E21B 43/16. Способ интенсификации добычи нефти / Савинных Ю.А., Музипов Х.Н., Савиных Р.И.; заявитель и патентообладатель ГОУ ПО Тюменский государственный нефтегазовый университет. – № 2004107469/03; заявл. 11.03.2004; опубл. 20.11.2005, Бюл. № 32. – 12 с.

67. Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В. Реологические свойства высоковязких и парафинистых нефтей в магнитном поле // Тезисы докладов 4-ой международной конференции по химии нефти и газа, Томск, 2000. С. 474–478.

68. Патент 4201656 США, МПК C10G 1/00, C10G 1/04. Process aid addition in hot water process based on feed fines content / Sanford Emerson; заявитель и патентообладатель Petro-Canada Exploration Inc.; Her Majesty the Queen in right of the Province of Alberta, Government of the Province of Alberta, De; Ontario Energy Corporation; Imperial Oil Limited; Canada-Cities Service, Ltd.; Gulf Oil Canada Limited. – 06013004; заявл. 21.02.1979; опубл. 06.05.1980.

69. Страхова Н.А., Нидров Н.К. Об извлечении органической части битуминозных пород Западного Казахстана // Нефтебитуминозные породы: перспективы использования (Материалы Всесоюзного совещания по комплексной

переработке и использованию нефтебитуминозных пород), Алма-Ата, 1982. С. 135–137.

70. Zhou J.Z. Role of mineral flotation technology in improving bitumen extraction from mined Athabasca oil sands III. Next generation of water-based oil sands extraction // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2020. – № 99 (3). – p. 755–777.

71. А.с. 1002346 СССР, МКИ С 10 G 1/04. Способ переработки битуминозных песков / Багиров М.К., Гробштейн С.Р., Рзаев А.Т., Асадуллаев И.Н., Рагимов Д.А. – № 3265473/23-07; заявл. 14.07.81; опубл. 07.03.1983, Бюл. № 9. – 4 с.

72. А.с. 950746 СССР, МКИ С 10 G 1/04. Способ извлечения нефти из битуминозных пород / Айгистова С.Х., Садыков А.Н., Сунцова О.А., Сонц Б.П. – № 3239007/23-04; заявл. 23.01.81; опубл. 15.08.82, Бюл. № 30. – 2 с.

73. А.с. 1008236 СССР, МКИ С 10 G 1/04. Способ переработки битуминозных песков / Алиев Е.М., Багиров М.К., Рзаев А.Т., Асадуллаев И.Н., Рагиев Д.А. – № 3319033/23-04; заявл. 27.08.81; опубл. 30.03.83, Бюл. № 12. – 4 с.

74. Патент US4444647 США, МПК C10G 1/00, C10G 1/04. Process for the oil extraction from oil sand by using cyclodextrin / Rikagaku Kenkyusho, Shibanaï Ichiro; заявитель и патентообладатель Bucknam and Archer. – № 06340501; заявл. 18.01.1982; опубл. 24.04.1984.

75. А.с. 925985 СССР, МКИ С 10 G 1/04. Способ переработки битуминозных песчаников / Лятифов А.И., Соков Ю.И., Ширинов Ш.Г., Жирнов Е.И., Багиров М.К. – № 2924772/23-04; заявл. 23.07.80; опубл. 07.05.82, Бюл. № 17. – 2 с.

76. А.с. SU 1685524 A1 СССР, МКИ В 03 В 9/02. Способ экстракции битума из нефтебитуминозных пород / Ахметов М.К., Матвейчук А.Я., Шманева Н.Я., Жакулова А.С., Хожина Ж.Х., Копбаев С.Т., Есиркецов А.Б., Архипов В.В., Югай Э.Б., Макбузов А.С. – № 4770681/03; заявл. 25.10.89; опубл. 23.10.91, Бюл. № 39. – 3 с.

77. А.с. 29563 СССР, МКИ 23 в 3. Способ извлечения битумов из битуминозных пород / Глуховцева Г.Д., Богодарова А.Н. – № 82352; заявл. 26.01.31; опубл. 31.02.33.

78. Yuan W., Zhu P., Kang Z., Sun Y. Kinetics of Bitumen Extraction from Oil Sands Using Organic Solvents // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2022. – № 101 (8). – p. 4692–4699.

79. Rudyk S., Spirov P. Upgrading and extraction of bitumen from Nigerian tar sand by supercritical carbon dioxide // *Applied Energy*. – 2014. – № 113. – p. 1397–1404

80. SPE 165465. 2013. Guanqun Wang, Hisham Nasr-El-Din, Robert Petcavich, Roy T. A New Solvent to Extract Bitumen from Oil Sands.

81. Онгарбаев Е.К., Тилеуберди Е., Иманбаев Е.И., Мансуров З.А. Эффективная переработка нефтебитуминозных пород в целевые продукты // *Горение и плазмохимия* – 2021. № 19. – С. 299–308.

82. А.с. SU 1816791 А1 СССР, МКИ С 10 G 1/04, 33/02. Способ выделения смеси углеводородов из нефтебитуминозной породы / Петрашова С.А., Надиров Н.К.– № 4834549/04; заявл. 04.06.90; опубл. 23.05.93, Бюл. № 19. – 2 с.

83. Sadigova S. Innovative technologies in oil recovery oil recovery from bituminous sands // *ETM Equipment Technologies Materials*. – 2022. – № 2 (04). – p. 87–90.

84. Мясников С.К., Безукладникова А.И. Ультразвуковое извлечение битума из битуминозного песка и межфазные натяжения в разделяемой системе // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2011. – № 1. – Т. 25. – С. 97–102.

85. Nijland A., Goossens F. Oil sands. – Wageningen University: Master thesis landscape architecture, 2014. – 348 p.

86. Есиркепова М.М. Мұнайбитумды жыныстардан және ластанған топырақтан мұнай мен битумды алудың кұрастырылған ультрадыбысты технологиялары: PhD диссертация: 6D072100 / Есиркепова Марал Махмудовна. – Шымкент, 2014. – 109 с.

87. Евразийский патент 019764, МПК В03D 1/02, В03D 1/14, В03В 9/02, С02F 1/24. Установка для извлечения ценного вещества из суспензии и способ извлечения битума из суспензии воды и нефтеносного песка / Куджауа Кристан, Поликарпов А.В., Борисова Е.Н.; заявитель и патентообладатель Ототек Оюй. – 201100343; – № 201100343; заявл. 01.09.2009; опубл. 30.06.2014. – 7 с.

88. Золотухин В.А. Глубокая переработки тяжёлой нефти и нефтяных остатков // Переработка нефти и газа. – 2012. – № 4. – С. 70–75.

89. Сюняев З.И., Гун Р.Б., Гуреев А.А., Печеный Б.Г. О переработке высоковязких нефтей из битуминозной породы // Нефтебитуминозные породы: перспективы использования (Материалы Всесоюзного совещания по комплексной переработке и использованию нефтебитуминозных пород), Алма-Ата, 1982. С. 34–40.

90. Калыбай А.А., Надиров Н.К., Ширинских А.В., Нуржанова С.Б., Солодова Е.В., Зайтова С.Т. Модернизация процессов переработки тяжелого нефтяного сырья // Вестник Евразийской науки. – 2019. – № 2 (11). – С. 1–12.

91. Антипенко В.Р., Баканова О.Б., Кашапов Р.С. Характеристика термической устойчивости масел природных битумов и нефтей // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – № 5 (330). – С. 152–160.

92. Яруллин Р.С., Угловский С.Е., Зарифьянова М.З., Вафина С.Д. Интенсификация процессов переработки Ашальчинского природного битума с использованием импульсно-волнового реактора «Ярус» // Вестник технологического университета. – 2015. – № 14. – С. 50–53.

93. Заббаров Р.Р., Ахмитшин А.А., Валеева Н.Г. Моделирование процесса деасфальтизации природных битумов и тяжёлых нефтяных остатков // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 18. – С. 270–271.

94. Макеева Е.А., Дьячкова С.Г. Моделирование процесса деасфальтизации / Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов: мат-лы VI Всерос. Науч.-практ. конф. с междунар. участием, Иркутск, 2016. С. 165–169.

95. Патент 2155791 Российская Федерация, МПК C10G21/00, C10G33/06. Способ получения чистых асфальтенов при деасфальтизации тяжёлых нефтей и природных битумов / Старшов М.И., Мингазетдинов Ф.А., Абдулхаиров Р.М., Ракутин Ю.В., Закиев Ф.А.; заявитель и патентообладатель Региональный научно-технологический центр Урало-Поволжья. – заявл. 16.11.1998; опубл. 10.09.2000.

96. Патент 2174532 Российская Федерация, МПК C10G21/14. Способ деасфальтизации высоковязкой нефти и природного битума / Старшов М.И., Каюмова Н.Р., Половняк В.К., Ахунов Р.М., Абдулхаиров Р.М.; заявитель и патентообладатель ОАО Всероссийский нефтегазовый научно-исследовательский институт. – заявл. 15.06.2000; опубл. 10.10.2001.

97. Патент 2175341 Российская Федерация, МПК C10G21/14. Способ деасфальтизации высоковязкой нефти и природного битума / Старшов М.И.; Каюмова Н.Р.; Половняк В.К.; Ахунов Р.М.; Абдулхаиров Р.М.; заявитель и патентообладатель: ОАО Всероссийский нефтегазовый научно-исследовательский институт. – № 2000115641/04; заявл. 15.06.2000; опубл. 27.10.2001.

98. А.с. SU 1198100 А СССР, МКИ С 10 G 25/00. Способ деасфальтизации нефти / Бам В.Я., Надиров Н.К., Пигунов Б.В., Жумашева К.С. – № 3724774/23-04; заявл. 17.02.84; опубл. 15.12.85, Бюл. № 46. – 4 с.

99. Капустин В., Чернышева Е., Тимин Е. Проблемы переработки тяжёлого нефтяного и остаточного сырья // Oil & Gas Journal Russia. – 2018. – С. 80–87.

100. Бойцова А.А., Кондрашева Н.К., Васильев В.В. Импортзамещающие технологии для получения малосернистого кокса // Math Desiner. – 2016. – № 1. – С. 13–17.

101. Галиуллин Э.А., Фахрутдинов Р.З. Новые технологии переработки тяжёлых нефтей и природных битумов // Вестник технологического университета. – 2016. – № 4. – С. 47–51.

102. Калыбай А.А., Надиров Н.К., Бодыков Д.У., Абжали А.К. Высоковязкие нефти, природные битумы, нефтяные остатки и переработка их вакуумно-волновой гидроконверсией // Нефть и газ. – 2019. – № 2 (110). – С. 100–119.

103. Бурнина М.А., Петрова А.Н., Баранов Д.В., Лахова А.И., Байбекова Л.Р., Петров С.М. Висбрекинг тяжёлой сверхвязкой нефти в присутствии минеральных добавок // Вестник технологического университета. – 2015. – № 17. – С. 72–76.

104. Халикова Д.А., Петров С.М., Башкирцева Н.Ю. Обзор перспективных технологий переработки тяжёлых высоковязких нефтей и природных битумов // Вестник технологического университета. – 2013. – № 3. – С. 217–221.

105. Ахмадова, Х.Х. Становление и развитие процесса висбрекинга тяжелого углеводородного сырья: дис... канд. техн. наук. – Уфа, 2008. – 209 с.
106. Ancheyta J. Modeling of processes and reactors for upgrading of heavy petroleum. – US: Taylor & Franc The chemistry is Group, – 2013. – 551 p.
107. James G. Speight. The chemistry and technology of petroleum. Fourth edition. – U.S. Taylor & Francis Group, –2014. – 955 p.
108. Надиров Н.К. Высоковязкие нефти и природные битумы. В 5 т. Т. 3. Нетрадиционные методы переработки. – А.: ГЫЛЫМ, 2001. – 415 с.
109. Хисмиев Р.Р., Петров С.М., Башкирцева Н.Ю. Современное состояние и потенциал переработки тяжёлых высоковязких нефтей и природных битумов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – № 21. – С. 312–315.
110. Корнеева Д.С., Певнева Г.С., Головки А.К. Термические превращения асфальтенов тяжелых нефтей при температуре 120 °С // Журнал СФУ. Химия. – 2019. – № 1. – С. 101–117.
111. Khafizov N., Madzhidov T.I., Yuan C., Varfolomeev M.A., Kadkin O. Theoretical insight into the catalytic effect of transition metal ions on the aquathermal degradation of heavy oil: A DFT study of cyclohexyl phenyl amine cleavage // Fuel. – 2022. – № 1 (312). – p. 123002.
112. Chu W., Wang L., Liu M., Gai P., Ma A., Liu D. Experimental Study on Heavy Oil Cracking and Reforming Assisted by Amphiphilic Organic Salt Catalyst // Proceedings of the International Field Exploration and Development Conference. – 2022. – p. 3787–3797
113. Патент 2364616 С1 Российская Федерация, МПК С10G 7/00, С10G 7/06, С10С 3/06. Способ переработки тяжёлой нефти и/или природного битума / Сахабутдинов Р.З., Судыкин А.Н., Судыкин С.Н., Исмагилов И.Х., Губайдулин Ф.Р.; заявитель и патентообладатель: ОАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина. – № 2008105500/04; заявл. 12.02.2008; опубл. 20.08.2009, Бюл. № 23. – 7 с.
114. Патент 2375410 С1 Российская Федерация, МПК С10G 11. Способ увеличения выхода дистиллятных фракций из тяжёлых нефтей / Головки А.К., Аншиц А.Г., Шаронова О.М., Дмитриев Д.Е., Копытов М.А.; заявитель и

патентообладатель: ИХН Сибирского отделения РАН, Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН. – № 2008124522/04; заявл. 16.06.2008; опубл. 10.12.2009, Бюл. № 34. – 5 с.

115. Патент 3850 Республика Казахстан, МПК C07C 4/04. Способ получения углеводородных газов / Распутина Т.М., Букейханов Н.Р., Страхова Н.А., Султанова Л.З., Майер Э.А., Шильман Н.М., Акмурзиева З.Ш.; заявитель и патентообладатель: Институт химии нефти и природных солей НАН Республики Казахстан. – № 4882092/04; заявл. 03.03.1998; опубл. 16.09.1996, Бюл. № 3. – 3 с.

116. Патент 2575226 С2 Российская Федерация, МПК C10 J 3/02, C10 K 1/02. Способ непрерывного производства синтез-газа нефтеносного песка и/или нефтеносного сланца / Штумпф Т., Бенкендорф У., Бауманн Л., Меллер Р.; заявитель и патентообладатель: Эколуп ГМБХ. – № 2013146372/05; заявл. 16.03.2012; опубл. 27.04.2015, Бюл. № 5. – 15 с.

117. Патент 2055858 Российская Федерация, МПК C10C3/08. Способ фракционирования высоковязкого сырья / Хуснутдинов И.Ш., Козин В.Г., Дияров И.Н. / Казанский государственный технологический университет. – № 93018162/08; заявл. 08.04.1993; опубл. 10.03.1996.

118. Патент 2138537 Российская Федерация, МПК C10G21/02. Способ фракционирования природных битумов и высоковязких нефтей / Хуснутдинов И.Ш., Козин В.Г., Копылов В.Г., Хуснутдинова Л.Ш. / Хуснутдинова И.Ш., Козин В.Г. – № 97104387/12; заявл. 21.03.1997; опубл. 27.09.1999.

119. Патент 2163618 Российская Федерация, МПК C10C3/08. Способ фракционирования природных битумов и высоковязких нефтей / Хуснутдинов И.Ш., Козин В.Г., Копылов А.Ю. / Казанский государственный технологический университет. – № 99122397/04; заявл. 25.10.1999; опубл. 27.02.2001.

120. А.с. SU 1038357 А СССР, МКИ C 10 G 47/12. Способ переработки тяжёлых битумов и битуминозных высокосернистых нефтей / Кацобашвили Я.Р., Теплякова Г.А. – № 3235038/23-04; заявл. 12.12.80; опубл. 30.08.83., Бюл. № 32. – 6 с.



121. Евразийский патент 217.015.7E13. Способ переработки тяжёлой нефти и битума / Кресняк С. – № 0002600733; 27.10.2016.

122. Надиров Н.К. Нефтебитуминозные породы, высоковязкие нефти и их комплексная переработка // Комплексное освоение природных битумов и высоковязких нефтей (извлечение и переработка) (Труды Всесоюзной конференции по проблемам комплексного освоения природных битумов и высоковязких нефтей), Казань, 1992. С. 39–54.

123. Мингазетдинов Ф.А., Ракутин Ю.В., Абдулхаиров Р.М., Шаймарданов Р.Г. Нетрадиционная переработка природных битумов и высоковязких нефтей. – URL <http://www.ipc.tsc.ru/conf/unpk/dokl/dok4bug.pdf>

124. Надиров Н.К. Высоковязкие нефти и природные битумы. В 5 т. Т. 4. Микроэлементный состав. Ванадий и никель. – А.: Гылым, 2001. – 369 с.

125. Лихтерова Н.М., Серегин Е.П. Исследование физико-химических и эксплуатационных характеристик керосиногазойлевых фракций высоковязких нефтей и природных битумов // Комплексное освоение природных битумов и высоковязких нефтей (извлечение и переработки) (Труды Всесоюзной конференции по проблемам комплексного освоения природных битумов и высоковязких нефтей), Казань, 1992. С. 208–214.

126. Каюкова Г.П., Петров С.М., Романов Г.В. Применение гидрогенизационных процессов для получения белых масел из тяжёлой нефти Ашальчинского месторождения // Химия и технология топлив и масел. – 2012. – № 4. – С. 9–15.

127. Курбский Г.П., Каюкова Г.П., Муталапова Р.И., Петрова Л.М., Габитова Р.К., Нигмедзянова Л.З., Лифанова Е.В., Романов Г.В. Природные битумы Татарии – перспективное сырьё для производства высокоиндексных, низкозастывающих остаточных масел // Комплексное освоение природных битумов и высоковязких нефтей (извлечение и переработки) (Труды Всесоюзной конференции по проблемам комплексного освоения природных битумов и высоковязких нефтей), Казань, 1992. – С. 198–207.

128. Онгарбаев Е.К., Тилеуберди Е., Иманбаев Е.И., Мансуров З.А. Эффективная переработка нефтебитуминозных пород в целевые продукты // Горение и плазмохимия. – 2021. – № 19. – С. 299–308.

129. Xu S., Huang W., Cai F., Heyao H., Hu C. Evaluation of properties of Trinidad Lake Asphalt and SBS-modified petroleum asphalt // Petroleum Science and Technology. – 2019. – № 2 (37). – p. 234-241.

130. Тарамов Ю.Х., Цамаева П.С., Эльмурзаев А.А. Влияние состава битума на эксплуатационные свойства // Вестник ГГНТК. – 2022. – № 1 (27). – С. 54–62.

131. Айтжанова Т.К., Утешпаева А.А. Продукты переработки нефтебитуминозных пород – как активирующий компонент вяжущих веществ // Вестник Казахской академии транспорта и коммуникаций им. М.Тынышпаева. – 2016. – № 2. – С. 11–15.

132. Джанысбаева Т.А., Айтжнова Т.К., Аубакирова Б.М., Аубакиров Е.Г. Тампонажные цементы для холодных и горячих скважин на основе продуктов переработки нефтебитуминозных пород // Вестник КазНТУ. – 2012. – № 5. – С. 56–58.

133. Портная А.Ц., Рахматуллина А.П., Ахмедьянова Р.А., Кемалов Р.А., Мохнаткина Е.Г., Лиакумович А.Г. Использование природного битума в качестве промоторов адгезии в системе металлокорд-резина // Вестник Казанского технологического университета. – 2006. – № 2. – С. 138–143.

134. Козин В.Г., Зарифьянова М.З., Петрова Л.М., Комлева Л.Э., Дияров И.Н. Получение сульфоксидов и сульфонов из среднестиллятной фракции Ашальчинской нефти // Комплексное освоение природных битумов и высоковязких нефтей (извлечение и переработки) (Труды Всесоюзной конференции по проблемам комплексного освоения природных битумов и высоковязких нефтей), Казань, 1992. С. 218–224.

135. Антипенко В.Р., Земцева Л.И., Певнева Г.С. Выделение, концентрирование и возможности использования порфиринов тяжёлых нефтей и природных битумов // Комплексное освоение природных битумов и высоковязких нефтей (извлечение и переработки) (Труды Всесоюзной конференции по

проблемам комплексного освоения природных битумов и высоковязких нефтей), Казань, 1992. С. 229–230.

136. Милордов, Д.В. Состав и свойства порфиринов тяжелых нефтей и нефтяных остатков с повышенным содержанием ванадия и никеля: дис... канд. хим. наук. – Казань, 2016. – 142 с.

137. Камьянов В.Ф., Лебедев А.К., Сивирилов П.П. Получение поверхностно-активных веществ озонлизом тяжелого нефтяного сырья // Комплексное освоение природных битумов и высоковязких нефтей (извлечение и переработки) (Труды Всесоюзной конференции по проблемам комплексного освоения природных битумов и высоковязких нефтей), Казань, 1992. С. 269–278.

138. Надиров Н.К. Новые антикоррозионные материалы на основе битума // Нефть и газ Казахстан. – 2003. – № 2. – С. 81–88.

139. Петров С.М., Каюкова Г.П., Бурнина М.А., Байбекова Л.Р., Лахова А.И., Ибрагимова Д.А. Получение битумно-полимерной композиции на основе остатка сверхвязкой нефти // Вестник технологического университета. – 2015. – № 19. – С.: 91–94.

140. Nawarathna C. Use Atypical Asphalt Binders From Alberta Oilsand Sources For the Effective Recycling Of Asphalt Pavement: Doctoral dissertation. – Canada, 2021. – 78 p.

141. Tartari E. The natural bitumen additive Selenizza SLN: A promising alternative for producing high-performance asphalt mixes // Journal of Civill Engineering and Environmental Sciences. – 2021. – № 7 (2). – p. 34–43.

142. Sharma D., Sharma A. Strength assessment of asphaltic concrete using bitumen, natural fibre and stone dust // Structural integrity and life. – 2023. – №1 (23). – p. 55–60.

143. Anupam K., Akinmade D., Kasbergen C., Erkens S., Adebisi F. A state-of-the-art review of Natural bitumen in pavement: Underlining challenges and the way forward // Journal of Cleaner Production. – 2023. – №382. – p. 134957.

144. Ionita G. Bituminous sand road asphalt pavement // Buletinul institutului politehnic din iași. – 2017. – № 63. – p. 55–63.

145. Абдикаримов М.Н., Тургумбаева Р.Х. Композиты на основе нефтебитуминозных пород Казахстана // Международный журнал экспериментального образования. – 2015. – № 7. – С. 163–166.

146. Аяпбергенов Е.О. Природный битум Западного Казахстана – прогрессивный материал в дорожном строительстве // Материалы Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы развития науки и техники: вчера, сегодня, завтра», Лондон, 2015. С. 53–55.

147. Гришина Л.Н., Греков А.Д., Бугров Д.С. Дорожный битум и проблема его старения // Материалы третьев национальной научно-практической конференции «Современные прикладные исследования», Новочеркасск, 2019. – С. 19–25.

148. Предложения по комплексному использованию природных битумов и высоковязких нефтей Западного Казахстана в народном хозяйстве: отчёт о НИР / Макаров К.К. – Л.: ВНИИГРИ, 1976. – 18 с.

149. Бекбулатов Ш.Х. Перспективы использования битуминозных пород в дорожном строительстве // Материалы Всесоюзного совещания по комплексной переработке и использованию нефтебитуминозных пород «Нефтебитуминозные породы: перспективы использования», А., 1982. С. 10–15.

150. ГОСТ 9128-2013. Смеси асфальтобетонные, полимерасфальтобетонные, асфальтобетон, полимерасфальтобетон для автомобильных дорог и аэродромов. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2013. – 51 с.

151. Медиева Г.А., Ашимахун А.А., Темен А.А. Экономические вопросы дорожного строительства при использовании нефтебитуминозных пород // Science and world. – 2014. – № 9. – С. 70–72.

152. Clark K.A. Tar Sands. – U.S. 2007.

153. Kasongo T., Zhou Zh., Xu Zn., Masliyah J. Effect of clays and calcium ions on bitumen extraction from Athabasca oil sands using flotation // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2000. – № 78. – p. 674–681.

154. Патент 2572634 Российская Федерация, МПК C10G1/04. Способ извлечения нефти из твёрдой материнской породы / Нарделла А., Мазетти Ф. / Эни С.п.А. – № 0002572634; заявл. 20.01.2016.

155. Аяпбергенов Е.О. Разработка эффективного композиционного состава для борьбы с осложнениями на месторождениях Мангышлака // Сборник материалов Международной научно-практической конференции «Современные тенденции развития науки и техники в условиях глобальной конвергенции». Великобритания, г. Лондон. – u-conferences.org / Центр научно-Практических Студий, 2014. С. 28–29.

156. СТ РК ASTM D 4052-2013. Стандартный метод определения плотности, относительной плотности и плотности API (в градусах американского нефтяного института) жидкостей с помощью цифрового ареометра. – Астана: Госстандарт, 2013. – 52 с.

157. ASTM D 7042-2015. Стандартный метод определения динамической вязкости и плотности жидкостей с помощью вискозиметра Штабингера и расчёт кинематической вязкости. – Астана: Госстандарт, 2015. – 50 с.

158. МВИ №09-2017. Методика выполнений измерении. Порядок определения содержания металлов в нефти. – Актау: КазНИПИМунайгаз. – 13 с.

159. ГОСТ 1461-75. Нефть и нефтепродукты. Метод определения зольности. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. – 5 с.

160. ГОСТ 19932-99. Нефтепродукты. Определение коксуемости методом Конрадсона. – М.: ИМП Издательство, 1999. – 10 с.

161. ГОСТ 20287-91. Нефтепродукты. Методы определения температуры текучести и застывания. – М.: Стандартиформ, 2006. – 9 с.

162. ГОСТ 2177-99. Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава. – М.: Российский институт стандартизации, 2021. – 28 с.

163. ГОСТ 4338-91. Топливо для авиационных газотурбинных двигателей. Определение максимальной высоты некопящего пламени. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 11 с.

164. ГОСТ 4333-2014. Нефтепродукты. Методы определения температуры вспышки и воспламенения в открытом тигле. – М.: Российский институт стандартизации, 2021. – 20 с.

165. ГОСТ 11505-75. Битумы нефтяные. Метод определения растяжимости. – М.: Стандартинформ, 2005. – 4 с.

166. ГОСТ 11506-73. Методы определения температуры размягчения по кольцу и шару. – М.: Стандартинформ, 2008. – 7 с.

167. ГОСТ 11501-78. Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникания иглы. – М.: Стандартинформ, 2005. – 7 с.

168. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. – М.: ГосТехИздат, 1962. – 888 с.

169. Мамонова Т.Б. Физико-химические характеристики нефтебитуминозных пород месторождения Мортук: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.14 / Мамонова Татьяна Борисовна. – А., 1994. – 24 с.

170. ГОСТ 12801-98. Материалы на основе органических вяжущих для дорожного и аэродромного строительства. Методы испытаний (с изм. №1). – М.: ГУП ЦПП, 1999. – 63 с.

171. Ayapbergenov Y.O., Akhmetov A.F., Turkpenbayeva B.Zh., Chizhov A.P. Technology for extraction of natural bitumen from oil bituminous rock of Karasyaz-Taspas field // Вестник Технологического университета. –2023. –Vol. 26. –No. 12. – P. 93–96.

172. Патент №33435 Республика Казахстан, МПК C10G 1/04 (2006.01), C09K 8/58 (2006.01). Нитритная композиция для извлечения битума из нефтебитуминозной породы / Аяпбергенов Е.О., Ахметов А.Ф. – №2017/0918.1; заявл. 16.10.2017; опубл. 08.02.2019, бюл. №6'2019.

173. Аяпбергенов Е.О., Ахметов А.Ф. Металлоносность органической и минеральной части нефтебитуминозной породы // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2018. – № 1 (8). – С. 148–152.

174. ГОСТ 8736-2014. Песок для строительных работ. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2019. – 11 с.

175. Xing C., Li M., Zhao G., Liu N., Wang M. Analysis of bitumen material test methods and bitumen surface phase characteristics via atomic force microscopy-based infrared spectroscopy // *Construction and building materials*. – 2022. – № 1 (346). – p. 128373.

176. Аяпбергенов Е.О. Структурно-групповой состав органической составляющей нефтебитуминозной породы Карасязь-Таспасского месторождения Мангышлака // *Химический журнал Казахстана*. – 2015. – № 3. – С. 206–210.

177. Тереханович С.Л., Браун А.Е., Ивочкина Л.П. Изучение битуминозных пород методом инфракрасной спектроскопии // *Нефтебитуминозные породы: перспективы использования. Материалы Всесоюзного совещания по комплексной переработке и использованию нефтебитуминозных пород*. – А.: Наука, 1982. С. 138–141.

178. Абдрафикова И.М., Каюкова Г.П., Вандюкова И.И. Исследование состава асфальтенов и продуктов их фракционирования методом ИК-Фурье спектроскопии // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2011. – № 9. – С. 179–183.

179. Аяпбергенов Е.О., Ахметов А.Ф. Состав и структурные характеристики компонентов нефтебитуминозной породы месторождения Карасязь-Таспас // *Башкирский химический журнал*. – 2016. – № 2. – С. 20–25.

180. Бишимбаев В.К. Рациональное использование нефтебитуминозных пород и некондиционного сырья Западного Казахстана и Приаралья: автореф. дис. ... докт. техн. наук: 11.00.11 / Бишимбаев Валихан Козыкеевич. – М., 1991. – 32 с.

181. Бекбулатов Ш.Х. Природные битумы из киров Западного Казахстана (извлечение, переработка, применение в асфальтобетоне): автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Бекбулатов Шамиль Хайруллович. – М., 1992. – 16 с.

182. Рацен З.Э. Исследование природных органических вяжущих материалов Казахстана и Средней Азии для дорожного строительства: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Рацен Зедон Эдуардович. – М., 1975. – 150 с.

183. Страхова Н.А. Комплексное исследование состава и свойств битуминозных пород Западного Казахстана и пути их применения: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Страхова Нина Андреевна. – С-Пб., 1992. – 16 с.

184. Надиров А.Н. Состав и термодиструктивные превращения органических компонентов нефтебитуминозных пород Западного Казахстана: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13 / Надиров Арив Надирович. – Томск, 1992. – 24 с.

185. Tileuberdi Y. Nanostructure of bitumen produced from heavy oil: PhD дис.: 6D060700 / Tileuberdi Yerbol. – А., 2014. – 102 с.

186. Губин А.Н. Исследование возможности получения специальных битумов из ашальчинского природного битума // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1990. – № 4. – С. 10.

187. Курочкин А.К., Хазеев Р.Р. Экспериментальный поиск перспективной технологии глубокой переработки ашальчинской сверхвязкой нефти // Сфера. Нефть и газ. – 2016. – № 2. – С. 62–79.

188. Забродин А.Г., Алибеков С.Я., Забродина Н.А., Сальманов Р.С., Маряшев А.В. Анализ физико-механических свойств мазута марки М 100 // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 7. – С. 243–246.

189. ГОСТ 10585-2013. Топливо нефтяного. Мазут. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2020. – 22 с.

190. Акжигитов А.Ш., Бисенова Т.М., Калиманов А.К. Нефти Западного Казахстана как сырье для производства масел // Труды БГТУ. – 2014. – № 4 (168). – С. 9–12.

191. Аяпбергенов Е.О., Ахметов А.Ф. Переработка нефтебитуминозной породы месторождения Карасязь-Таспас // Труды Академэнерго. – 2019. – № 2. – С. 25–37.

192. Чаудури У.Р. Нефтехимия и нефтепереработка. Процессы, технологии, интеграция. – СПб: Профессия, 2014. – 432 с.

193. Speight J.G. Enhanced recovery methods for heavy oil and tar sands. Second edition. – US: Elsevier Inc., – 2016. – 558 p.



194. Страхова Н.А. Получение нефтяных битумов из нетрадиционного сырья: дис. ... д.т.н.: 02.00.13 / Страхова Нина Андреевна. – Астрахань, 2001. – 322 с.
195. ГОСТ 22898-78. Коксы нефтяные малосернистые. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1996. – 70 с.
196. Жданов К.А., Калгин Ю.И., Волков В.В., Симчук Е.Н. Реологические характеристики тёплых асфальтобетонных смесей для расчёта дорожных конструкций // Строительная механика и конструкции. – 2023. – № 3 (38). – С. 20–30.
197. Копылов В.Е. Применение минеральных порошков из местного сырья для производства асфальтобетонов в условиях Республики Саха (Якутия): дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Копылов Виктор Евгеньевич. – Якутия, 2016. – 140 с.
198. Петров С.М., Гуссамов И.И., Абдельсалам И.И., Ибрагимова Д.А. Разработка составов асфальтобетонного покрытия улучшенного качества // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – № 14. – С. 463–465.
199. Аяпбергенов Е.О., Турмекбаева М.Б., Акмуратов К.А. Разработка перспективных асфальтобетонных смесей на основе НБП (кир) месторождения Карасязь-Таспас // Yessenov Science Journal. – 2018. – №2. – С. 57–60.
200. Салахов Р.Х., Телтаев Б.Б., Ельшибаев А.О., Нугманова А.У., Кетегенов Т.А., Кенжегалиева А.Р. Исследование влияния адгезионных добавок на физико-химические свойства дорожного битума // Горение и плазмохимия. – 2022. – №20. – С. 247–255.
201. Аяпбергенов Е.О., Ахметов А.Ф. Применение нефтебитуминозной породы месторождения Карасязь-таспас в качестве асфальтобетона // Химическая промышленность сегодня. – 2019. – №5. – С. 10–17.
202. Золотарев В.А. Дорожные битумные вяжущие и асфальтобетоны. Ч.1: Дорожные битумные вяжущие: учебник. – Х.: ХНАДУ, 2014. – 180 с.
203. Станевич В.Т., Кудрышова Б.Ч., Даиров Д.К. Опыт применения композиционных материалов на основе органических и минеральных компонентов // Наука и техника Казахстана. – 2021. – № 2. – С. 153–159.

204. Аяпбергенов Е.О., Зейналова К. Композиционная смесь полибутадиенового каучука с товарным битумом // Современные научные исследования и инновации. – 2012. – № 10 (18). – С. 85–89.

205 Мамулат С.Л., Мамулат Ю.С. Актуальные задачи модификации битумных вяжущих для увеличения срока службы дорожных покрытий // Дороги. Инновации в строительстве. – 2019. – № 80. – С. 70–74.

206. Аяпбергенов Е.О., Ахметов А.Ф. Дорожные покрытия на основе нефтебитуминозной породы месторождения Карасязь-Таспас // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2019. – № 7. – С. 10–18.

207. Аяпбергенов Е.О., Бусурманова А.Ч., Аккенжеева А.Ч., Аимова М.Ж., Енсегенова У.К., Мустапаева Г.Т. Қарасаз-Таспас кен орнының қирын ыстық асфальтбетондардың құрамдас бөлігі ретінде қолдану // Нефть и газа. – 2023. – № 3 (135). – С. 149–163.

208. Гладких В.А., Королев Е.В. Техничко-экономическая эффективность применения сероасфальтобетонов // Вестник МГСУ. – 2013. – № 4. – С. 76–83.

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ПАТЕНТ  
PATENT**

№ 33435

**ӨНЕРТАБЫСҚА / НА ИЗОБРЕТЕНИЕ / FOR INVENTION**



(21) 2017/0918.1  
(22) 16.10.2017

Қазақстан Республикасы өнертабыстары мемлекеттік тізілімінде тіркеу күні / Дата регистрации в Государственном реестре изобретений Республики Казахстан / Date of the registration in the State Register of Inventions of the Republic of Kazakhstan: 04.02.2019

(54) Мұнай-битумды жыныстардан битумды алуға арналған нитрит композициясы  
Нитритная композиция для извлечения битума из нефтебитуминозной породы  
Nitrite composition for extraction of bitumen from petroleum-bitumen rock

(73) Аяпбергенов Ерболат Озарбаевич (KZ)  
Ayapbergenov Yerbolat Ozarbayevich (KZ)

(72) Аяпбергенов Ерболат Озарбаевич (KZ)      Аяпbergenov Yerbolat Ozarbayevich (KZ)  
Ахметов Арслан Фаритович (RU)                      Akhmetov Arslan Faritovich (RU)





«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК директоры  
Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»  
Director of RSE «National institute of intellectual property»

