

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «СРЕДНЕВОЛЖСКИЙ НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ПО НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ»

На правах рукописи



ПАРШУКОВА ОЛЬГА РАСИМОВНА

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДОРОЖНЫХ
БИТУМОВ С ЦЕЛЬЮ УЛУЧШЕНИЯ ИХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ
СВОЙСТВ**

2.6.12. – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор
Тыщенко Владимир Александрович

Самара – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	11
1.1 Актуальные задачи производства дорожных битумов в России	11
1.2 Современный подход к исследованию свойств дорожных битумов	19
1.3 Взаимосвязь группового химического состава и свойств нефтяных битумов	29
1.4 Факторы, влияющие на качественные показатели дорожных битумов.....	34
1.4.1 Природа и состав сырья	34
1.4.2 Технологические параметры процесса окисления	35
1.4.3 Старение дорожных битумов	38
1.5 Тенденции в направлении повышения качества дорожных битумов	41
1.5.1 Модификация сырья	41
1.5.2 Технология «двойного компаундирования»	45
Выводы по главе 1	49
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	52
2.1 Объекты исследования	52
2.2 Методики эксперимента.....	54
2.2.1 Получение смесового сырья и компаундированных битумов	54
2.2.2 Окисление сырья.....	55
2.3 Методы испытаний исследуемых материалов.....	56
2.3.1 Стандартные методы	56
2.3.2 Определение группового химического состава.....	59
2.3.3 Определение качества сцепления битумного вяжущего с поверхностью щебня.....	61
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ НЕФТЯНЫХ ОКИСЛЕННЫХ БИТУМОВ.....	63
3.1 Влияние температуры окисления на низкотемпературные свойства битумов	64
3.2 Влияние модификации сырья на низкотемпературную устойчивость окисленных битумов.....	71
3.3 Исследование улучшения низкотемпературной устойчивости битумов компаундированием.....	78
3.3.1 Определение оптимальной глубины окисления сырья.....	78

3.3.2 Пластификация окисленных битумов.....	81
3.4 Влияние состава и количества масляного компонента на низкотемпературные свойства битумов	94
3.5 Исследование адгезионных свойств	97
3.6 Результаты испытания битумного вяжущего марки PG в асфальтобетоне...	99
3.7 Влияние легких нефтей и газового конденсата в составе нефтесмеси на низкотемпературные свойства битумов	103
Выводы по главе 3	107
ГЛАВА 4. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССОВ КОМПАУНДИРОВАНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ ИЗ УТЯЖЕЛЕННЫХ ГУДРОНОВ.....	109
4.1 Технология получения дорожных битумов из утяжеленных гудронов.....	109
4.2 Экономический эффект переработки при реализации производства битумов из утяжеленного сырья.....	114
Выводы к главе 4.....	116
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	118
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	120
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	123
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	146
Приложение А Протоколы испытаний асфальтобетонной смеси на битумах марок PG	146
Приложение Б Отчет проведения опытно-промышленного пробега на установке по производству нефтяных битумов АО «Сызранский НПЗ»	148
Приложение В Письмо о планируемых сроках производства дорожных битумов	162

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Задача повышения качества нефтяных битумных вяжущих остаётся актуальной в условиях углубления переработки нефти и ужесточения предъявляемых требований к дорожным битумам.

В соответствии с «Энергетической стратегией Российской Федерации на период до 2035 года» в настоящее время проводятся мероприятия по модернизации нефтеперерабатывающей отрасли, направленные на обеспечение выхода светлых нефтепродуктов до 70%. С целью достижения максимального отбора светлых и вакуумных дистиллятов реконструируются атмосферные и вакуумные блоки установок АВТ. Так, например, модернизация контактных устройств колонного оборудования установки ЭЛОУ-АВТ-6 позволила АО «Сызранский НПЗ» в 2023 году увеличить глубину переработки нефти на 5%.

Проектами реконструкции установок первичной переработки нефти прогнозируется повышение вязкости не только вакуумных остатков – гудронов, но и дистиллятов, являющихся также компонентом сырья производства битумов. Совокупное утяжеление гудрона и вакуумного газойля при углублении вакуумной перегонки приводит к тому, что смешение гудронов с вакуумным газойлем уже не всегда обеспечивает получение из такого сырья дорожных битумных вяжущих, удовлетворяющих современным требованиям.

В то же время в нормативной базе на дорожный битум в последние годы произошли серьезные изменения. В новой нормативной документации, предъявляющей требования к качеству дорожных битумов марок PG (ГОСТ Р 58400.1-2019, ГОСТ Р 58400.2-2019), основными критериями оценки низкотемпературных свойств установлены показатели: жесткость и параметр m (ползучесть). При этом технологические способы управления данными параметрами при производстве окисленных дорожных битумов отсутствуют.

Кроме того, в 2023 году в Российской Федерации введены новые Правила выбора марок вяжущих нефтяных битумных материалов (ГОСТ Р 71009-2023), основанные на учете климатических и транспортных условий их эксплуатации по регионам применения. Для климатических условий большинства регионов РФ наиболее жесткие требования к дорожным битумам предъявляются по низкотемпературным характеристикам. Так, для Самарской области, а также на территориях 19 субъектов РФ допустимым к применению в верхнем слое покрытия является битум с нижней границей марки PG минус 34 °С и температурным диапазоном эксплуатации не менее 92 °С, соответствующий ГОСТ Р 58400.1-2019 к марке PG 58-34. При этом дорожные битумы, производимые на Сызранском НПЗ, соответствуют новым требованиям только к марке PG 58-28, не обеспечивая требуемый уровень низкотемпературной устойчивости.

В сложившихся условиях решение задачи производства дорожных битумов с требуемым комплексом низкотемпературных свойств из утяжеленного сырья приобретает особую актуальность.

Степень разработанности темы исследования

Битумное направление заслуженно занимает одну из ключевых позиций в науке по своей значимости для экономического развития государства. В нашей стране сформировалось несколько научных школ, занимающихся изучением и внедрением в производство актуальных и перспективных технологий производства битумных материалов, среди которых Институт нефтехимпереработки, г. Уфа (ранее – БашНИИ НП), Средневолжский научно-исследовательский институт по переработке нефти, г. Новокуйбышевск (СвНИИ НП), Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, г. Москва. Издается большое количество трудов – монографий, статей и др. – посвященных данной тематике, расширяя богатую научную базу, сформированную в своей основной массе в середине XX века.

Вопросы улучшения качества вяжущих материалов (в частности низкотемпературных свойств) для дорожного строительства, включая разработку способов его регулирования, отражены в работах таких ученых, как А. С. Колбановская, Р. Б. Гун, Р. С. Ахметова, В. В. Фрязинов, Б. Г. Печеный, Д. А. Розенталь, И. Б. Грудников, А. В. Руденский, З. И. Сюняев, Л. М. Гохман.

К настоящему времени проделан значительный объем работ по исследованию влияния различных факторов на низкотемпературные свойства нефтяных битумов: параметров процесса окисления, глубины отбора в остатках вакуумной перегонки, вида и количества добавок в сырье битумного производства, степени окисления битумной основы при производстве компаундированных битумов. Предложены различные направления улучшения свойств нефтяных битумов путем модификации их состава.

С введением новых стандартов на дорожный битум, учитывающих климатические условия его эксплуатации на конкретном участке дороги, стало очевидно, что необходимы дальнейшие исследования зависимости низкотемпературных характеристик битумов от качества исходного сырья. При этом вопрос обеспечения низкотемпературных свойств битумным вяжущим, получаемым из утяжеленного сырья в условиях увеличения глубины переработки нефти, особенно актуален.

Исследования, проведенные в рамках настоящей работы, направлены на поиск технологических решений получения нефтяных дорожных битумов с необходимым комплексом низкотемпературных свойств, удовлетворяющих современным требованиям ГОСТ Р 58400.1-2019, из утяжеленных гудронов применительно к действующим производствам Самарской группы НПЗ.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертационное исследование соответствует паспорту специальности 2.6.12. – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ, п. 2 «Технологии и схемы процессов переработки нефтяного, газового и газоконденсатного сырья, попутного нефтяного газа на компоненты. Конструктивное оформление технологий и основные показатели аппаратуры

установок для переработки сырья. Технологии подготовки указанного сырья к переработке. Разработка энергосберегающих технологий. Технологии приготовления товарных нефтепродуктов».

Целью исследования являлась разработка технологических решений для производства дорожных битумов, отвечающих современным требованиям к качеству, из утяжеленных гудронов на основе закономерностей изменения низкотемпературных свойств.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- Определить потенциал низкотемпературных свойств битумов, соответствующих современным требованиям ГОСТ Р 58400.1-2019, полученных окислением утяжеленных гудронов;
- Установить влияние температуры процесса окисления на показатели низкотемпературной устойчивости битумов – жесткость и параметр m (ползучесть);
- Исследовать направления улучшения низкотемпературных свойств дорожных битумов путем модификации утяжеленных гудронов и компаундирования окисленных битумов продуктами нефтепереработки;
- Разработать рецептуры и технологическую схему производства дорожных битумов, востребованных на территориях Приволжского и Центрального федеральных округов и соответствующих требованиям ГОСТ Р 58400.1-2019, из утяжеленных гудронов применительно к действующей схеме битумного производства Самарской группы НПЗ.

Научная новизна

1. Установлено, что получение дорожного битума с низкотемпературной устойчивостью при температуре минус 34 °С и диапазоном эксплуатации не менее 92 °С возможно окислением утяжеленных гудронов без подготовки сырья с последующим компаундированием экстрактами селективной очистки масел.

2. Впервые показано, что битумы, полученные компаундированием с экстрактом селективной очистки дистиллятной масляной фракции, отвечают

современным требованиям к низкотемпературным свойствам и характеризуются наиболее стабильной коллоидной структурой.

3. Выявлены зависимости новых низкотемпературных показателей дорожных битумов – жесткости и параметра m (ползучести) от их компонентного и группового химического состава.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость исследования состоит в установлении новых закономерностей изменения низкотемпературных свойств битумов – жесткости и ползучести, базирующихся на основных положениях теории нефтяных дисперсных систем и позволяющих оптимизировать соотношение дисперсной фазы и дисперсионной среды на стадии производства.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1. Разработаны технологические решения, обеспечивающие производство дорожных битумов наиболее востребованной на территориях Приволжского и Центрального федеральных округов РФ марки PG 58-34 по ГОСТ Р 58400.1-2019 из утяжеленных гудронов, что позволяет расширить сырьевую базу битумных установок в условиях повышения глубины переработки нефти.

2. Установлена зависимость между температурой размягчения и критической высокой температурой окисленных битумов, позволяющая организовать лабораторный экспресс-контроль процесса окисления при производстве дорожных битумов по ГОСТ Р 58400.1-2019.

3. Подтверждено, что асфальтобетоны, изготовленные с применением битумов, полученных по разработанным рецептурам, повышают устойчивость дорожного покрытия к образованию трещин и снижают его склонность к усталостному выкрашиванию в условиях низких температур.

4. Разработана принципиальная технологическая схема битумного производства, включающая блоки подготовки сырья, приема и дозирования пластификатора – экстракта селективной очистки масел. Схема не требует значительного изменения текущей конфигурации технологического объекта и обеспечивает производство дорожных битумов с низкотемпературной

устойчивостью при температуре минус 34 °С и температурным диапазоном эксплуатации не менее 92 °С.

5. Эффективность разработанных технологических решений подтверждена результатами опытно-промышленного пробега. Производство дорожных битумов на основе разработанных технологических решений предусмотрено на битумной установке АО «Сызранский НПЗ» в 2025 г.

Методология и методы исследования

Методология исследования заключалась в системном изучении физико-химических свойств окисленных и компаундированных битумов, полученных из сырья и промежуточных продуктов нефтепереработки, а также определения качества сцепления битумного вяжущего с поверхностью щебня. При этом применялись как специальные методы для оценки группового химического состава исходных компонентов и получаемых битумов, так и стандартизированные, для анализа характеристик битумных вяжущих в соответствии с ГОСТ Р 58400.1-2019.

Положения, выносимые на защиту

- Результаты исследования зависимостей низкотемпературных свойств битумов от группового химического состава сырья, параметров технологических стадий окисления и компаундирования;
- принципиальные технологические решения производства дорожных битумов из утяжеленных гудронов, обеспечивающие соответствие их характеристик новым требованиям к низкотемпературным маркам ГОСТ Р 58400.1-2019.

Степень достоверности результатов обеспечена выполнением экспериментальных работ по предмету исследования с применением комплекса аттестованных методик в аккредитованной лаборатории на современном оборудовании, обеспечивающем высокий уровень точности измерений, воспроизводимостью результатов и их непротиворечивостью литературным данным. Обработка результатов экспериментальных данных проведена с помощью современных программных пакетов.

Апробация результатов исследования

Основные результаты работы доложены и обсуждены на XII, XIII, XVI и XVII научно-практической конференции «Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса» (2019 г., 2020 г., 2023 г., 2024 г., Москва), Всероссийском семинаре «Инновации и «зеленые» технологии в газохимии и нефтепереработке» (2022 г., Самара), Всероссийской научной конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения (Левинтерские чтения)» (2023 г., Самара), XIII Международной конференции «Химия нефти и газа» (2024 г., Томск).

Публикации

По материалам представленной диссертационной работы опубликовано 15 работ, в том числе 6 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, получен 1 патент на изобретение, 8 материалов в сборниках трудов конференций.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, библиографического списка из 179 наименований. Работа изложена на 162 страницах, содержит 32 таблицы, 37 рисунков.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность д.т.н. Тюкилиной П. М., всему коллективу отдела битумов и тяжелых продуктов/специализированного института АО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке», а также своему научному руководителю д.т.н., профессору Тыщенко В. А., заведующему кафедрой «Химическая технология переработки нефти и газа» и д.х.н., доценту Максимову Н. М. профессору кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» ФГБОУВО «Самарский государственный технический университет» за помощь в выполнении диссертационной работы.

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1 Актуальные задачи производства дорожных битумов в России

В последнее десятилетие в России глобальная модернизация дорожной отрасли планомерно проводится на высоком государственном уровне согласно национальному проекту «Безопасные качественные дороги» [1]. В рамках проекта внедрение системы объемного проектирования и методологии Superpave¹ в России позволяет подобрать асфальтобетонные смеси (АБС), применяемые в устройстве дорожных одежд, с заданными техническими характеристиками под конкретные условия эксплуатации в зависимости от климатических условий и транспортных нагрузок. Использование современных технологий контроля качества на всех этапах – от проектирования до укладки АБС – позволяет минимизировать риски возникновения дефектов и продлить срок службы дорожного покрытия. Данная система успешно внедрена на территории целого ряда стран [2-20].

Особое место занимает методология выбора вяжущего – основного материала, который придает асфальту долговечность. Предусмотрено применение битумных материалов по ГОСТ Р 58400.1-2019 [21], согласно которому марка битума, обозначаемая как PG X Y, определяется его температурным диапазоном эксплуатации (ТДЭ), в котором он способен сохранять свои свойства. Верхнее значение марки X и нижнее (минус Y) численно равны максимальной и минимальной, соответственно, прогнозируемым эксплуатационным температурам конструктивного слоя асфальтобетонного покрытия в рассматриваемом регионе строительства. Как видно из рисунка 1.1 количество марок дорожных битумов по ГОСТ Р 58400.1-2019 существенно (в 7 раз) превышает количество марок по ГОСТ 33133-2014, предусматривающему классификацию по традиционным характеристикам.

¹ англ. SUPERPAVE – SUperior PERformance asphalt PAVements – асфальтобетонные покрытия с наилучшими характеристиками

Упор сделан на выбор марки дорожного битума для конкретного климатического региона с учетом возможных дефектов, появляющихся при эксплуатации асфальтобетонного покрытия в разные периоды календарного года.

БНД 130/200	БНД 100/130	БНД 70/100	БНД 50/70	БНД 35/50	БНД 20/35
-------------	-------------	------------	-----------	-----------	-----------

а

			PG 52-10		PG 64-10	PG 70-10	PG 76-10	PG 82-10
			PG 52-16	PG 58-16	PG 64-16	PG 70-16	PG 76-16	PG 82-16
			PG 52-22	PG 58-22	PG 64-22	PG 70-22	PG 76-22	PG 82-22
	PG 40-28		PG 52-28	PG 58-28	PG 64-28	PG 70-28	PG 76-28	PG 82-28
PG 34-34	PG 40-34	PG 46-34	PG 52-34	PG 58-34	PG 64-34	PG 70-34	PG 76-34	PG 82-34
PG 34-40	PG 40-40	PG 46-40	PG 52-40	PG 58-40	PG 64-40	PG 70-40		
PG 34-46	PG 40-46	PG 46-46	PG 52-46					

б

а) ГОСТ 33133-2014, б) ГОСТ Р 58400.1-2019

Рисунок 1.1 – Марки дорожных битумных вяжущих

Принципиальным отличием новых стандартов на дорожные битумные вяжущие от традиционных (берущим своё начало с 1938 г., когда были введены первые технические условия на дорожные битумы на территории бывшего СССР [22-24]) является практически полный отказ от применяемых ранее физических показателей в пользу определения температур, при которых нормируемые показатели соответствуют требованиям.

Правила применимости битумных вяжущих марок PG в конструктивных слоях дорожных одежд из асфальтобетона (верхний и нижний слои покрытия, верхний слой основания), а также сборник готовых решений для различных географических точек на территории РФ, определяющих температурные условия эксплуатации, приведены в ГОСТ Р 71009-2023 [25]. Для климатических условий Самарской области Приволжского федерального округа, где располагаются два нефтеперерабатывающих завода (Сызранский и Новокуйбышевский) с битумным

производством, более жесткие требования предъявляются к низкотемпературным характеристикам дорожных битумов. В Таблице 1.1 представлены расчетные параметры для верхнего слоя покрытия (ВСП) с надежностью 98% при прогнозируемой скорости потока свыше 70 км/ч (автомобильные дороги вне населённых пунктов) и лёгких условиях движения (количество приложений расчетной нормативной нагрузки АК-11,5 до 1,8 млн включительно).

Таблица 1.1 – Расчетные параметры для ВСП дорожной одежды Самарской области [25]

Индекс Всемирной метеорологической организации	Наименование метеостанции	Координаты метеостанции		Максимальная расчетная температура (T_{98}), °C	Минимальная расчетная температура (T_{M98}), °C
		широта	долгота		
27995	Безенчук	52.98	49.43	58,0	-33,7
28802	Серноводск	53.92	51.27	55,8	-33,7
27983	Сызрань	53.18	48.40	56,2	-32,0

У допустимой к применению марки PG битумного вяжущего верхнее значение должно быть не ниже, чем значение максимальной расчетной температуры слоя (T_{98}), а нижнее – не выше, чем минимальная расчетная температура (T_{M98}) слоя (шаг составляет 6 единиц: для верхнего значения от 34 до 82, для нижнего – от минус 10 до минус 46, Рисунок 1.1б). Таким образом, допустимым к применению в ВСП Самарской области является битум марки PG 58-34 в соответствии с ГОСТ Р 58400.1-2019. Данная марка битума является востребованной на территориях Приволжского и Центрального федеральных округов (Белгородская, Владимирская, Воронежская, Курская, Липецкая, Московская, Нижегородская, Оренбургская, Пензенская, Рязанская, Саратовская, Тамбовская, Тульская и Ульяновская области, Еврейская автономная область, Приморский край, Республики: Мордовия, Татарстан, Чувашская). Предъявляемые высокие требования в отношении морозостойкости дорожных битумов ведут к возрастанию подавляющего спроса на марки PG с нижним

значением минус 34, 40 и 46, например, при строительстве масштабной автодороги М-12 «Восток» [26].

В зависимости от дорожно-климатической зоны на НПЗ производят 1-2 марки битума по ГОСТ 33133-2014; тогда как согласно ГОСТ Р 71009-2023 в месте укладки асфальта требуется производить несколько марок битумного вяжущего по ГОСТ Р 58400.1-2019.

Таким образом, прогнозируется существенное изменение спроса на дорожные битумы, сочетающие высокие показатели тепло- и морозостойкости. Главное, создаются предпосылки для более объективного выбора вяжущего, свойства которого в наибольшей степени будут отвечать условиям его работы в дорожной одежде в конкретных климатических условиях на дороге определённой категории по интенсивности движения и нагрузке на ось автомобиля [27]. С точки зрения практической применимости производства дорожных битумов данный переход позволяет повысить производительность установки за счет увеличения числа марок путем классификации по максимальной и минимальной расчетных температурах слоя дорожного покрытия в отличие от традиционной системы классификации по пенетрации.

В настоящее время использование нефти в мировой экономике направлено на увеличение доли потребления продуктов переработки в качестве транспортного моторного топлива и нефтехимического сырья и на снижение – в качестве котельно-печного топлива в электро- и теплоэнергетике [28]. С ростом числа автомобилей значительно вырос спрос на легкие нефтепродукты, повысились требования к экологическим характеристикам выпускаемых моторных топлив, что повлекло за собой необходимость в увеличении глубины переработки нефти, модернизации установок и процессов на НПЗ [29-33]. Модернизация установок первичной переработки нефти АВТ на нефтеперерабатывающих предприятиях с целью увеличения глубины отбора дистиллятных фракций приводит к утяжеленным вакуумным остаткам (гудронам), применяемым в качестве сырья для производства битумных вяжущих.

По мере увеличения отбора вакуумного газойля в гудронах снижается содержание масляных компонентов, а асфальто-смолистых – увеличивается.

Именно состав масляного компонента гудрона меняется наиболее значительно при изменении глубины отбора дистиллятных фракций в процессе перегонки нефти. Такое изменение группового состава прямогонного гудрона оказывает значительное влияние на качество битумов [23, 34-39].

Битумное производство на НПЗ зачастую носит вспомогательный характер, и потоки сырья для нефтяных битумов формируются по остаточному принципу, что является следствием недостаточной рентабельности производства битумов в России в силу ряда причин (технологических, маркетинговых и др.). Для соответствия требованиям государственных стандартов получаемый битум требует предварительной подготовки сырья и корректировки физико-химических свойств готового продукта различными методами: физическими (введение высококачественных компонентов и модифицирующих добавок, воздействием электрическими полями и др.) или физико-химическими (введение компонентов, обеспечивающих изменение дисперсной структуры и химического состава) [40-42].

Реконструкция производств битумных материалов является важной задачей для повышения качества и конкурентоспособности продукции. Комплексный подход к этой проблеме включает несколько ключевых направлений:

- улучшение качества битумного сырья (изменение группового химического состава путем компаундирования с различными добавками или за счет активирующих технологий, таких как ультразвук);
- создание блока компаундирования битума (позволит не только расширить ассортимент продукции, но и минимизировать негативное влияние изменений в составе сырья, а именно его утяжеление);
- модификация битумов с полимерами (позволит организовать производство полимерно-битумных вяжущих, обладающих улучшенными эксплуатационными характеристиками);

- усовершенствование оборудования и автоматизация процессов (позволит повысить эффективность производства, снизить затраты и улучшить контроль качества на всех этапах).

Применяемые в России в качестве связующего материала при устройстве дорог битумные вяжущие получают окислением гудронов с температурой кипения 500 °С и выше. Развитие производства окисленных битумов в СССР берет свое начало с 1925 г. в г. Баку. Применение окислительных аппаратов обусловлено составом перерабатываемых нефтей Западносибирского нефтегазового бассейна, в которых низкое содержание серы и невысокое содержание асфальтенов и смол – менее 6% мас. [43], и обеспечивает получаемым окисленным битумам набор требуемых эксплуатационных свойств [44]. На введенной в эксплуатацию в 1951 г. установке по производству битумов АО «Сызранский НПЗ» с 1974 г. выпуск битумов осуществляют по схеме непрерывного окисления гудрона в окислительной колонне [45].

За последние 5 лет на производственной площадке АО «Сызранский НПЗ» глубина переработки нефти увеличилась на 5,5 % и привела к утяжелению гудрона, являющегося сырьем для производства битумных вяжущих (Рисунок 1.2).

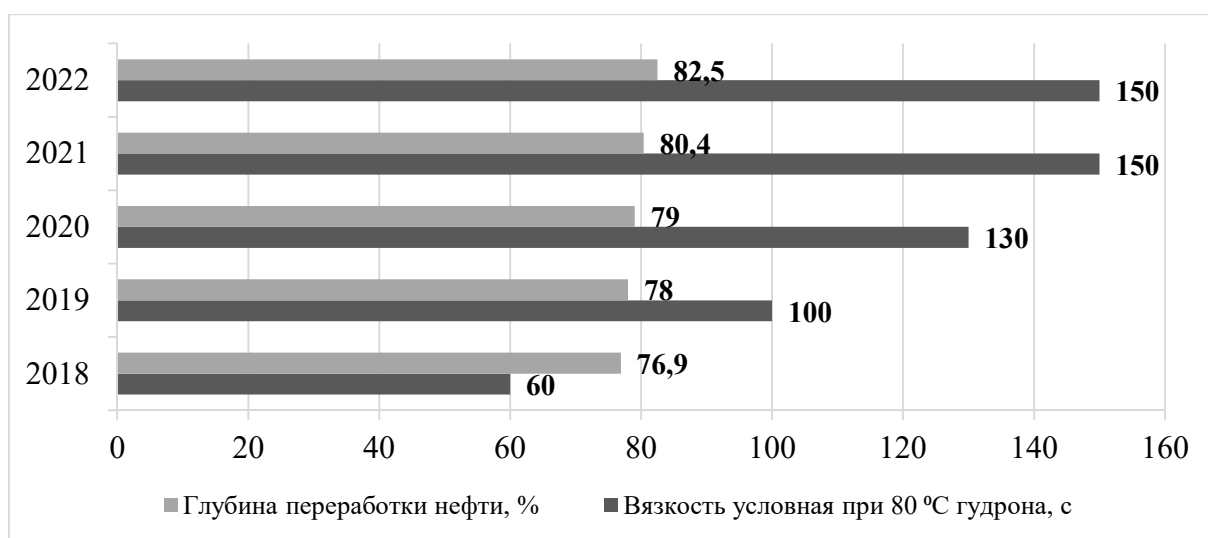


Рисунок 1.2 – Глубина переработки нефти на АО «Сызранский НПЗ»
в 2018-2022 гг. [46]

Глубина переработки напрямую связана с потенциальным содержанием светлых фракций в исходном нефтяном сырье. На Рисунке 1.3 представлено сравнение содержания светлых фракций в сырьевых нефтях, перерабатываемых на АО «Сызранский НПЗ».

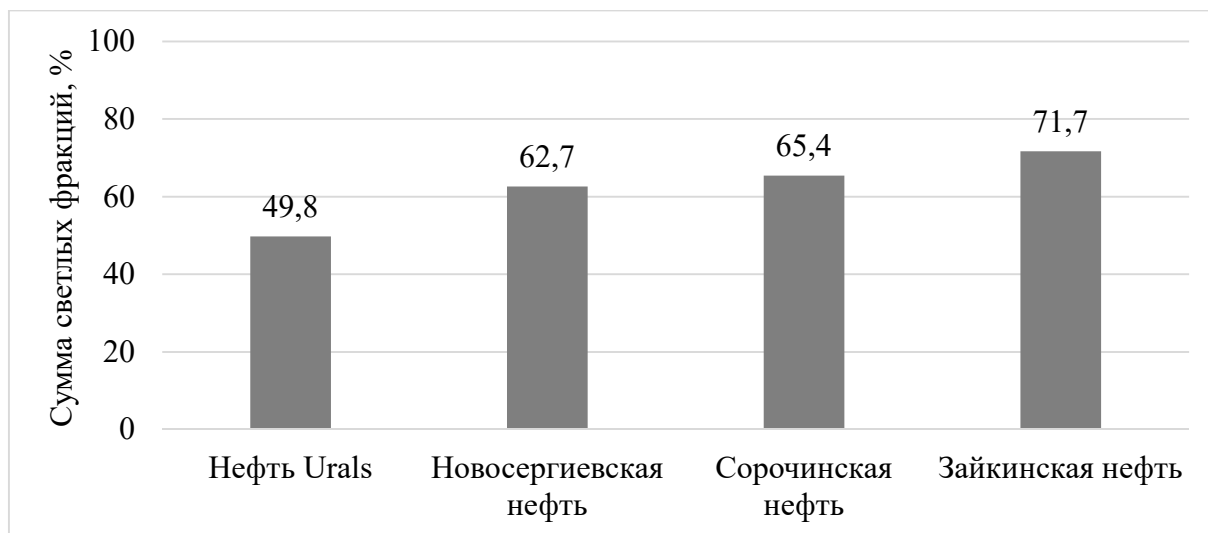


Рисунок 1.3 – Распределение суммы светлых фракций в зависимости от нефтяного сырья [47]

Вариации смешения нефтей для вовлечения в переработку зависят от логистики их поступления. Основной перерабатываемой нефтью является нефть под брендом Urals, поступающая по магистральному нефтепроводу [48]. Её высокая плотность и низкий выход светлых фракций ухудшают производственные показатели и глубину переработки нефти. Данное явление возможно минимизировать смешением с более легкими нефтями [49]. Нефти Оренбургских месторождений (Новосергиевская, Сорочинская, Зайкинская (Покровка)) и нефти, добываемые в Самарской области, значительно отличающиеся по своему составу, транспортируются по разветвленной сетке железных дорог. Из-за неритмичности поставок исходных нефтей состав нефтесмеси, поступающей на переработку, может меняться в течение суток, что влияет на технологический режим установки АВТ и, в конечном счете, на качество гудрона, что в свою очередь приводит к изменению качества

получаемых дорожных битумов. Например, вовлечение в средневязкую среднепарафинистую нефть 10-30% мас. легкой нефти ухудшает низкотемпературные и пластичные свойства дорожного битума [50].

Согласно технологии, разработанной ПАО «СвНИИ НП» в 2014-18 гг. для сырьевой базы АО «Сызранский НПЗ», доля вовлечения легких нефтей не должна превышать 20% мас. и для получения дорожных битумов с хорошим запасом качества, рекомендовано сырье окисления с вязкостью условной при 80 °C (V_{80}) в интервале 50-70 с [51].

В 2022 г. в перерабатываемой нефтесмеси АО «Сызранский НПЗ» резко возросло вовлечение (до 10 % мас.) газового конденсата (ГК) [52]. Переработка такого сырья в товарные топлива в смеси с нефтью, является менее затратной, по сравнению с переработкой стандартных нефтей, и поэтому экономически привлекательной. ГК имеет высокое содержание светлых фракций, практически полное отсутствуют смолистые соединения и асфальтены, относительно низкое содержание серы. ГК, содержащий до 35% бензиновой и дизельной фракций, является отличным сырьём для нефтепереработки по топливному варианту [53]. Однако при смешении нефти с ГК происходит перераспределение соединений между фазами и перестройка дисперсной структуры, образуются структурные единицы нового состава и размеров, что влечет в конечном итоге изменение свойств гудронов, причем за счет сложности наблюдаемых явлений изменения носят неаддитивный характер [54].

Качество вакуумных газойлей непосредственно связано с концом кипения (КК) отобранной фракции (фр.). По мере утяжеления вакуумного газойля (возрастания КК от 500 до 580 °C) происходит увеличение содержания в нем тяжелых ароматических соединений и смол (Рисунок 1.4), что приводит к увеличению вязкости, плотности, содержанию сернистых соединений и температуры застывания фракции [55, 56].

Таким образом, в рамках стандартной схемы переработки нефти двадцать лет назад гудрон имел КК выше 500 °C и являлся оптимальным сырьем для получения дорожных битумных вяжущих.

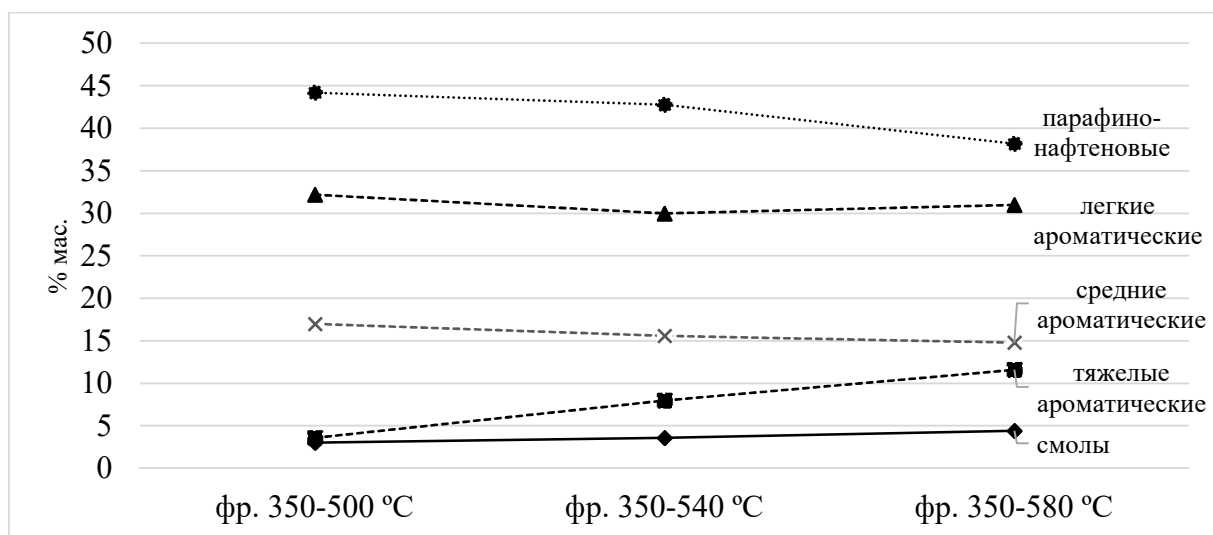


Рисунок 1.4 – Характеристика вакуумных газойлей из смеси западносибирских нефтей [55]

Так в 2006 г. для выработки битумов использовали гудроны $V_{80}=20-40$ с, а вязкостью более 55 с рассматривали как тяжелые [35, 36, 51]. На сегодняшний день отмечено увеличение вязкостного показателя до 150 с (Рисунок 1.2).

Одновременное увеличение вязкости гудрона и вакуумного газойля при повышении отбора дистиллятных фракций требует большего процента введения последних в гудрон для производства дорожных битумов с высокой устойчивостью к трещинообразованию при низких температурах.

Подводя итог, можно отметить, что с введением новых стандартов прогнозируется существенное изменение спроса на дорожные нефтяные битумные вяжущие, устойчивые к трещинообразованию, а увеличение глубины отбора дистиллятных фракций на АВТ существенно сказывается на рецептурных решениях их получения. Помимо физико-химических характеристик марок битумов их широкое применение будет определять их рыночная стоимость [27].

1.2 Современный подход к исследованию свойств дорожных битумов

Известно, что битум, являясь вязкоупругим материалом, при различных температурах может находиться в трех реологических состояниях: упруго-

хрупком, эластично-пластичном и вязко-текучем. Границы интервалов между данными состояниями для различных битумов не одинаковы и зависят от природы исходного сырья и технологии получения. Поэтому рассмотрение битума с точки зрения его реологических состояний может дать более правильную характеристику его свойств как дорожно-строительного материала.

При высоких летних температурах битумное вяжущее, приобретая вязкое состояние, способно вызывать необратимые деформации в асфальтобетонном покрытии (сдвиги и наплывы). При низких зимних температурах возникает риск растрескивания битума, приводящий к потере его связующих свойств в асфальтобетоне (образование микротрещин). Накапливаемая усталость в битумном материале в процессе эксплуатации может привести к потере когезионных свойств – сцепления с минеральной частью в асфальтобетоне, являясь причиной выкрашиваний и выбоин дорожного полотна [57]. Вклад битумного вяжущего в наиболее критические разрушения дорожного покрытия приведен на Рисунке 1.5.

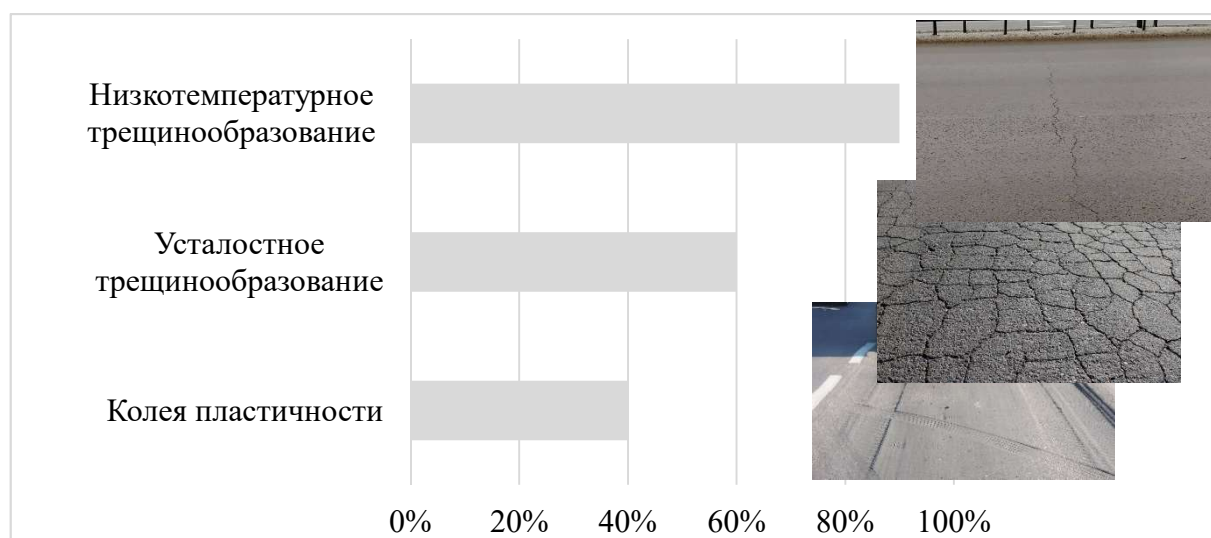


Рисунок 1.5 – Вклад битумного вяжущего в образование основных дефектов покрытия [58]

Для характеристики свойств битумов по ГОСТ Р 58400.1-2019 используют такие реологические показатели как «сдвиговая устойчивость», «усталостная

устойчивость» и «низкотемпературная устойчивость». Сдвиговая устойчивость определяет реологические и деформативные свойства вяжущего в летний эксплуатационный период и позволяет судить об устойчивости асфальтобетонного покрытия к колееобразованию и другим пластическим деформациям. В зимний период на первый план выходят показатели устойчивости к деформациям при низких температурах или, точнее, низкотемпературной устойчивости [57, 59].

Особое внимание уделено процессам изменения свойств битумного вяжущего и их влияние на его поведение во времени на технологической стадии (укладка АБС) и в процессе эксплуатации дорожного полотна [60]. Выделяют следующие этапы:

1) Транспортировка и хранение битумных вяжущих (контроль температуры позволяет избежать перегрева или переохлаждения битума для сохранения вязкости и текучести).

2) Приготовление АБС, её укладка и уплотнение (контроль температуры и времени, чтобы обеспечить оптимальные условия для достижения необходимой плотности и прочности асфальтобетонного покрытия).

3) Старение вяжущего в составе дорожного покрытия (повышение вязкости, потеря эластичности и трещинообразование при низких температурах являются критичными для долговечности дорожного покрытия).

В связи с происходящими изменениями в битумных вяжущих под действием различных факторов, главным образом, температуры, битумы испытывают в трех его состояниях:

1) исходное;

2) RTFOT-вяжущее. В процессе приготовления АБС битум подвергается воздействию высоких температур, что может вызвать испарение легких фракций и окисление. Это имитируется в тесте RTFOT², где битум нагревается и распределяется в тонком слое, позволяя оценить его поведение при реальных условиях;

² англ. Rolling Thin Film Oven Test – испытание в печи тонкослойной пленки

3) PAV-вяжущее. После укладки дорожного покрытия битум продолжает стареть под воздействием различных внешних факторов. Процесс старения может быть смоделирован с помощью испытания в печи PAV³, которое имитирует длительное старение битума, что позволяет оценить изменения в свойствах вяжущего после нескольких лет эксплуатации.

В процессе старения происходят следующие превращения: увеличение количества полярных соединений, снижение содержания ароматических и увеличение доли смолисто-асфальтовых соединений, что приводит к формированию агрегатов с высокой молекулярной массой, приводящей к увеличению вязкости битумов. Парафино-нафтеновые соединения практически не изменяются, а ароматические окисляются гораздо быстрее.

Порядок проведения испытаний для определения марки PG приведен в ГОСТ Р 58400.3 [61], принципиальная схема представлена на Рисунке 1.6.

Температура вспышки характеризует безопасность использования битума, динамическая вязкость при 135 °С – консистенцию битумов, данные по вязкости необходимы для хранения и перекачки битумов.

В качестве прогностического критерия устойчивости битума к образованию колеи применяют показатель «сдвиговая устойчивость». Испытания проводят на реометре динамического сдвига DSR⁴ с угловой частотой $\omega=(10,0\pm0,1)$ рад/с (соответствует скорости транспортного потока 90 км/ч), с заданной деформацией сдвига γ : 12% для исходного битумного вяжущего, 10% для RTFOT-вяжущего.

³ англ. Pressure Aging Vessel – сосуд под давлением

⁴ англ. Dynamic Shear Rheometer – реометр динамического сдвига

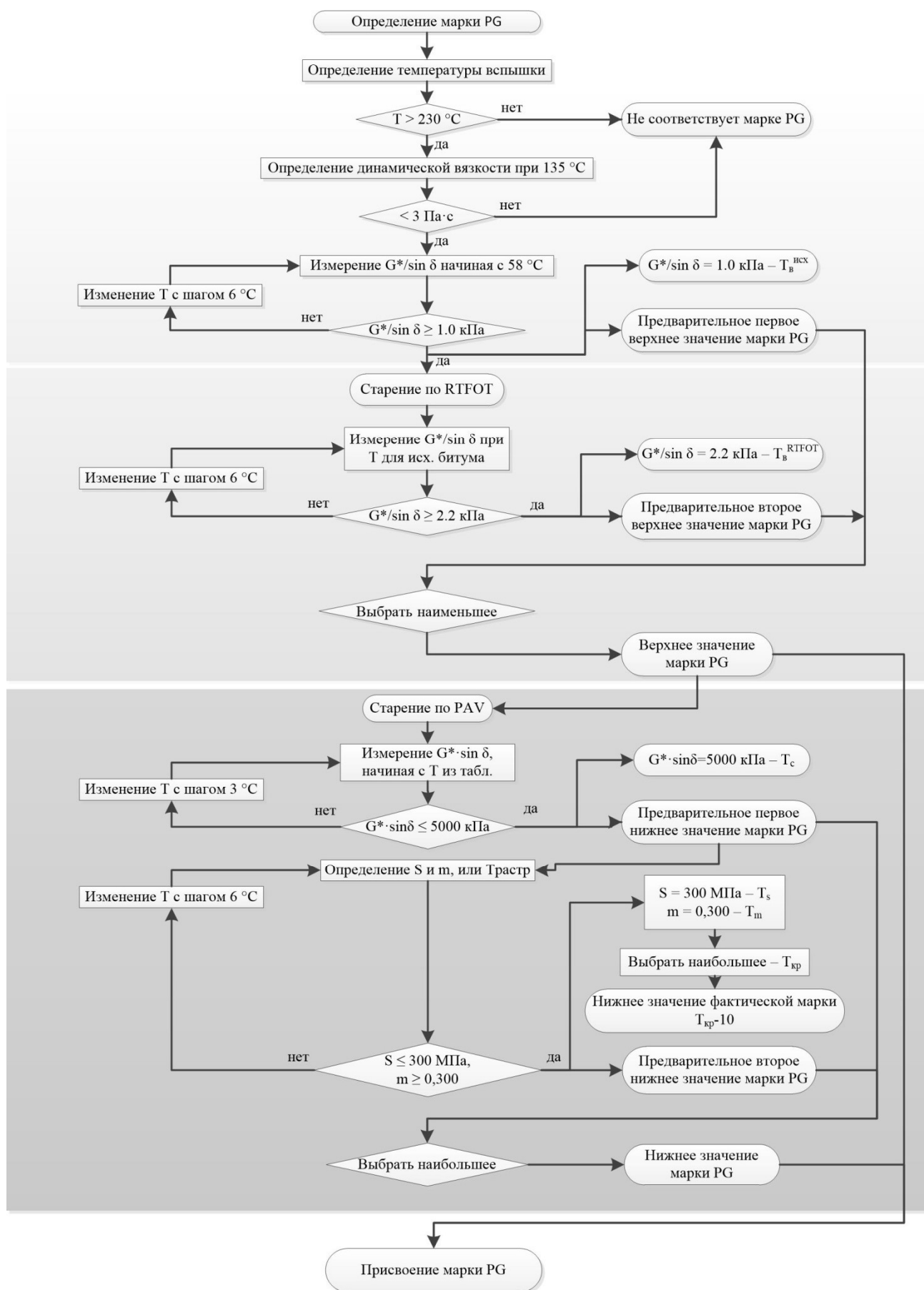


Рисунок 1.6 – Алгоритм определения марки PG битумного вяжущего

Отношение максимальной амплитуды напряжения τ_0 , приложенного к образцу, к возникающей максимальной угловой деформации γ_0 называют абсолютной величиной **комплексного модуля сдвига G^*** или сокращенно **динамическим модулем сдвига**:

$$|G^*| = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \quad (1.1)$$

где τ_0 – максимальная амплитуда напряжения;

γ_0 – максимальная амплитуда деформации (сдвига).

Данный модуль можно представить в виде вектора, имеющего две составляющие:

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (1.2)$$

$$G' = G^* \cdot \cos \delta \quad (1.3)$$

$$G'' = G^* \cdot \sin \delta \quad (1.4)$$

где G' – модуль накопления и G'' – модуль потерь.

Отношение модуля потерь к модулю накопления называют тангенсом угла механических потерь или **фазовым углом**:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{G''}{G'} \quad (1.5)$$

На Рисунке 1.7 показаны два образца вязкоупругих битумов, однако битум 1 за счет большего фазового угла δ_1 проявляет вязкое поведение, а битум 2, имеющий меньший фазовый угол δ_2 – более эластичен.

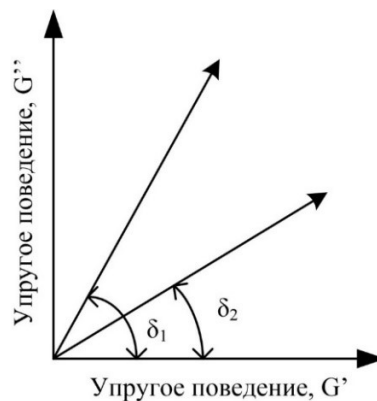


Рисунок 1.7 – Вязкое и упругое поведение битумных вяжущих

Комплексный модуль сдвига G^* представляет собой меру общего сопротивления материала к деформирующему многократному сдвигу и характеризует степень упругости и вязкости материала при выбранной температуре и частоте воздействия. Фазовый угол δ – временной интервал между нагрузкой (приложенным напряжением) и ответом (результатом деформации). Снижение значения фазового угла указывает на повышение эластичности вяжущего при одинаковой степени упругости.

Значения G^* и δ для битумов в значительной степени зависят от температуры и частоты нагрузки. Для минимизации вклада битумного вяжущего в образование колеи следует уменьшить энергию, рассеиваемую при каждом цикле транспортной нагрузки:

$$W_c = \pi \cdot \tau_0^2 \left[\frac{1}{G^* / \sin \delta} \right] \quad (1.6)$$

Из уравнения (1.6) видно, что энергия диссипации снижается с повышением соотношения $G^* / \sin \delta$.

Определяют две максимальные температуры от 34 до 82 °C (с шагом 6 °C), для которых выполнены следующие условия: для исходного вяжущего $G^* / \sin \delta$ не ниже 1 кПа и для RTFOT-вяжущего $G^* / \sin \delta$ не ниже 2,2 кПа, выбирают наименьшую и ее принимают за верхнее значение марки.

За критическую высокую температуру ($T_{в}^{исх}$) исходного битумного вяжущего принимают температуру, при которой $G^* / \sin \delta = 1,00$ кПа. За критическую высокую температуру ($T_{в}^{RTFOT}$) RTFOT-вяжущего принимают температуру при которой $G^* / \sin \delta = 2,20$ кПа. Наименьшую из температур $T_{в}^{исх}$ и $T_{в}^{RTFOT}$ используют для определения **критической высокой температуры битумного вяжущего ($T_{в}$)**.

Во второй и последующие годы эксплуатации дорожное покрытие подвержено образованию усталостных трещин, в качестве прогностического критерия применяют показатель «усталостная устойчивость» битума. Испытания PAV-вяжущих проводят на реометре динамического сдвига при температурах от 4 до 40 °C (с шагом 3 °C:), с угловой частотой $\omega = (10,0 \pm 0,1)$ рад/с (соответствует скорости транспортного потока 90 км/ч) и с заданной деформацией сдвига 1%.

Критерием устойчивости к образованию усталостных трещин от повторных проездов транспортных средств служит модуль потерь (уравнение 1.4). Минимальное значение температуры испытания, при которой выполняется условие « $G^* \cdot \sin \delta$ не более 5000 кПа», принимают за показатель «усталостная устойчивость».

За **критическую среднюю температуру битумного вяжущего (T_c)** принимают температуру, при которой $G^* \cdot \sin \delta = 5000$ кПа.

Низкотемпературные поперечные трещины образуются в асфальтобетонном покрытии в случае растяжения в продольном направлении при стремлении сократить свою длину при низких температурах. Чем выше жесткость покрытия и чем меньше его способность релаксировать напряжение, возникающее при резком охлаждении, тем вероятнее в нем образование поперечных трещин.

Для оценки низкотемпературных свойств битумов по ГОСТ Р 58400.1-2019 предусмотрено несколько методов: определение жёсткости и ползучести битума при отрицательных температурах с помощью реометра, изгибающего балочку BBR⁵, определение температуры растрескивания при помощи устройства ABCD⁶, определение низкотемпературных свойств с использованием динамического сдвигового реометра DSR. Выбор метода зависит от наличия необходимого оборудования для выполнения приемо-сдаточных испытаний. Испытания низкотемпературных свойств, выполненные на разном оборудовании, дают различную картину [62, 63].

Определение низкотемпературной устойчивости проводят на реометре, изгибающем балочку. Балочку битумного вяжущего после предварительной термической выдержки в течение 1 ч при температуре испытания помещают на две опоры, после чего в течение 240 с к ней прикладывают нагрузку 980 ± 5 мН по середине пролета и фиксируют данные по изгибу балочки. Измерение проводят при температуре от 0 до минус 36 °С, превышающей на 10 °С минимальную температуру верхнего покрытия, принятую для климатической

⁵ англ. Bending Beam Rheometer – реометр, изгибающий балочку

⁶ англ. Asphalt Bending Cracking Device – устройство для растрескивания битума

зоны. Значения жесткости (S) деформации (изгиба), характеризующей сопротивляемость битума постоянным нагрузкам, и параметр m , представляющий собой скорость (податливость, ползучесть) изменения жесткости в зависимости от времени, битумного вяжущего измеряют в точке 60 с. Значение m рассчитывают в точке касания кривой зависимости жесткости от времени (Рисунок 1.8).

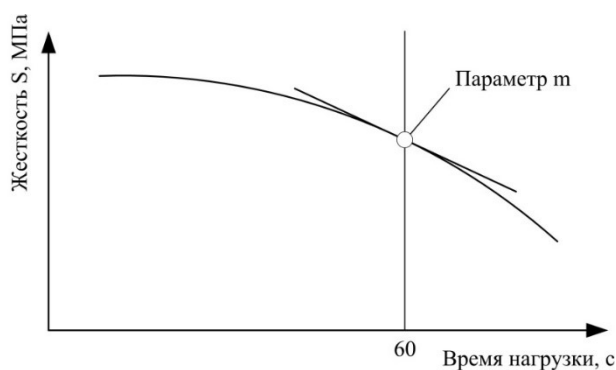


Рисунок 1.8 – Изменение жесткости балочки от времени воздействия

Значения S и m для битумных вяжущих нормированы: S не более 300 МПа, m не менее 0,300. Если хотя бы одно из значений не соответствует нормируемым пределам, то следующее испытание проводят при температуре выше (шаг 6 °С) до тех пор, пока оба показателя будут соответствовать требованиям.

За **критическую низкую температуру испытания по жесткости S** PAV-вяжущего (T_s) принимают температуру, при которой $S=300$ МПа. За **критическую низкую температуру испытания по параметру m** PAV-вяжущего (T_m) принимают температуру при которой $m=0,300$. Наибольшее значение из температур T_s и T_m , при которых одновременно $S < 300$ МПа и $m > 0,3$, является критической низкой температурой битумного вяжущего ($T_{кр}$).

Битумному вяжущему присваивают фактическую марку PG X Y (ФАКТ), где X – верхнее значение марки, численно равное значению критической высокой температуры, а Y – нижнее значение, численно равное значению критической низкой температуры испытания минус 10 единиц ((T_s-10) или (T_m-10)).

В Таблице 1.2 приведено сравнение времени и частоты проведения приемо-сдаточных испытаний битумных материалов.

Таблица 1.2 – Перечень приёмо-сдаточных испытаний и примерное время их проведения

Показатель	Примерное время проведения испытания*, ч	ГОСТ 33133-2014	ГОСТ Р 58400.1-2019
Глубина проникания иглы при 25°C	3	Каждая партия	-
Температура размягчения по кольцу и шару	1	Каждая партия	-
Растяжимость при 0°C	3	Каждая партия	-
Температура хрупкости	4	Каждая партия	-
Температура вспышки	1	Каждая партия	1 раз в 30 дней
Динамическая вязкость при 135 °C	1	-	Каждая партия
Сдвиговая устойчивость исходного битумного вяжущего	2	-	Каждая партия
Старение исходного образца битумного вяжущего по методу RTFOT	1,4	Каждая партия	Каждая партия
Изменение массы образца после старения	1	Каждая партия	Каждая партия
Изменение температуры размягчения после старения методом RTFOT	1	Каждая партия	-
Сдвиговая устойчивость битумного вяжущего, состаренного по методу RTFOT	2	-	Каждая партия
Общее время приемо-сдаточного анализа, ч	-	18,4	7,4
Старение образца RTFOT-вяжущего по методу PAV	20	-	1 раз в 15 дней
Усталостная устойчивость	2	-	1 раз в 15 дней
Низкотемпературная устойчивость	4	-	1 раз в 15 дней
Общее время периодического анализа, ч	-	-	27

*Приведено приблизительное время, затрачиваемое на проведение испытания и пробоподготовку.

Как видно из таблицы время выполнения приемо-сдаточных испытаний битумов по ГОСТ Р 58400.1-2019 существенно меньше, чем по ГОСТ 33133-2014, однако определение низкотемпературной устойчивости предусмотрено периодически. Таким образом, технология производства битумных вяжущих должна обеспечивать стабильный уровень их низкотемпературных свойств, как при изменении сырья, так и при выборе технологического режима работы установки.

1.3 Взаимосвязь группового химического состава и свойств нефтяных битумов

Свойства нефтяного битума, определяющие его эксплуатационные показатели в составе дорожного покрытия, зависят, главным образом, от его группового химического состава (ГХС), который в свою очередь обуславливается природой сырья и технологией производства. Битумные материалы представляют собой сложную смесь углеводородов нефти и их гетеропроизводных различного строения. Соотношение отдельных компонентов определяет его коллоидную структуру, обуславливающую его реологические характеристики и соответственно технические свойства. Битумные вяжущие, соответствующие одной марке, но различающиеся химическим составом, будут проявлять разные свойства в процессе эксплуатации.

ГХС битумов гораздо сложнее, чем других нефтяных фракций, и характеризуется в большей степени видами углеводородных соединений, содержащих гетероциклические фрагменты и функциональные группы, а также следовые количества некоторых металлов: никеля, ванадия, железа, кальция и магния. Битумы в основном состоят из углерода (80-88% мас.) и водорода (8-12% мас.), с небольшими количествами кислорода (0,5-5% мас.), серы (0-6% мас.) и азота (до 1% мас.) [64]. При переработке нефти основное количество серы концентрируется в тяжелом остатке, из которого вырабатывают битумы. Содержание серы в исходных нефтях может варьироваться от 1 до 7% мас. Малые

изменения в содержании серы, азота и кислорода могут значительно повлиять на физико-химические свойства битума [64-66].

В 1916 г. Маркуссон предложил классификацию химического состава битумов, основанную на общих свойствах компонентов: масла, смолы и асфальтены. Отечественные ученые А. С. Колбановская, Р. Б. Гун, Д. А. Розенталь, С. Р. Сергиенко, З. И. Сюняев и др. подробно изучали свойства этих групп. Кроме основных групп, выделяют карбены и карбоиды, а также кислые соединения, такие как асфальтогеновые кислоты и их ангидриды [67].

Свойства битумов, их реакционная способность и структурные изменения, происходящие при процессах старения вследствие перехода масел в смолы, смол в асфальтены, определяют взаимное влияние входящих в него групп, которые в свою очередь задаются как составом перерабатываемой нефтесмеси [68], так и условиями процесса окисления нефтяного сырья в битумные вяжущие [69].

Масла считаются наиболее легкой частью битумов. В группу масел входят парафино-нафтеновые (объединяющие твердые высокоплавкие парафины и нафтеновые углеводороды – циклоалканы) и ароматические соединения (высшие гомологи бензола и нафталина и диарилалканы, гомологи полициклических углеводородов).

Масла снижают термостойкость и твердость битумов, увеличивают их испаряемость и текучесть, оказывают существенное влияние на вязкую составляющую комплексного модуля сдвига при высоких температурах, а на упругую составляющую – при низких частотах [70, 71]. Парафино-нафтеновые углеводороды являются наиболее трещиностойкими, определяющие в комплексе с моноциклоароматическими соединениями низкотемпературные свойства битума, однако за счет их кристаллизирующей способности являются термически нестабильными [72-74]. Производные ароматических углеводородов ответственны за уровень пластичности битумов.

В процессе вакуумной перегонки нефти при углублении отбора дистиллятных фракций состав масел тяжелого остатка будет изменяться в большей степени (Рисунок 1.9).

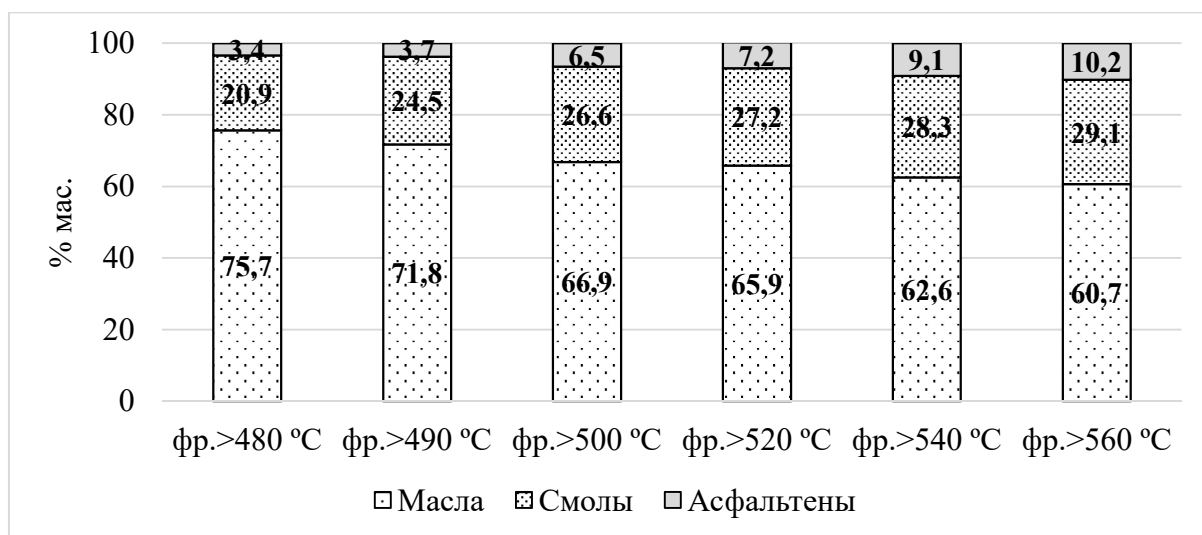


Рисунок 1.9 – Изменение группового химического состава остатков вакуумной перегонки западносибирской нефти [37]

Смолы представлены лёгкими низкомолекулярными и тяжелыми высокомолекулярными смолами (молекулы смешанного строения: кольцевые системы, содержащие ароматические и ациклические кольца), представляющие собой твердообразные системы и обладающие высокой вязкостью, жесткостью, прочностью. Смолы обеспечивают коллоидную стабильность битумам за счет образования дисперсионной фазы с асфальтенами, средой выступают ароматические соединения [68], с другой стороны смолы служат сырьем для образования асфальтенов [75]. Наибольшее количество смол обнаруживается у битумов, произведённых из парафино-нафтовых нефтей [76].

Смолы являются термически устойчивыми соединениями и повышают стойкость битума к деформациям, то есть его термочувствительность [70, 72].

С повышением температуры при переходе битума из хрупкого в эластично-пластичное состояние основное влияние на упруго-пластичные свойства оказывают смолы, обеспечивающие способность битума к эластичным деформациям [77].

Выполненные испытания битумных вяжущих на реометре динамического сдвига показали, что смолы оказывают влияние на упругую составляющую при температурах от 5 до 15 °C, а также при высоких нагрузках [71]. Однако

утверждается, что именно смолы определяют низкую трещиностойкость битумов [73].

Асфальтены играют важную роль в формировании структуры мальтеновой части битума, которая обеспечивает не только его твёрдость, но его термическую стабильность [72, 78]. Асфальтены являются высокомолекулярными соединениями, содержащими несколько полиядерных ароматических структур, окружённых алифатическими радикалами, и наиболее полярными из-за присутствия полярных функциональных групп, содержащих гетероатомы и металлы. Асфальтены оказывают влияние на упругую составляющую битумных вяжущих при высоких температурах [71]. В то же время имеют негативный эффект на трещиностойкость битумов, вызванный набуханием низкомолекулярной части асфальтенов и связанные с этим повышение вязкости и хрупкости прослоек дисперсионной среды в этой системе [79].

Отмечено взаимное влияние компонентов битума: комплексный модуль исходного битумного вяжущего изменяется аддитивно, в то время как фазовый угол мальтеновой части выше, чем его составляющих компонентов, что указывает на ее вязкий характер. Снижение упругой части связано с парафино-нафтеновыми соединениями, которые характеризуются пространственной структурой парафинов в отличие от масел [72, 73].

Различие в групповом химическом составе влечет изменения и в структуре битумов, которая определяет их реологическое поведение. Битумы относят к нефтяным дисперсным системам (НДС), состоящим из дисперсной фазы, представляющей собой ассоциаты асфальтенов и смол, и дисперсионной среды – матрицы, представляющей раствор *n*- и изоалканов и ароматических углеводородов или спиртобензольных смол. Дисперсная фаза обеспечивает прочностные свойства битума, а дисперсионная среда придает ему вязкость и пластичность [80].

В рамках коллоидной теории битум рассматривается как «коллоидная система мицеллярного строения с находящимся в углеводородной среде ядром из асфальтенов, стабилизированным адсорбированным слоем смол» [81, 82].

Классификация битумов по структурным типам, предложенная А. С. Колбановской и В. В. Михайловым на основе взаимосвязей групп химического состава, подразделяет на структурные типы, представленные в Таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Типы битумов и их характеристики

Тип битума	Структура	Свойства
«Гель» (I тип)	Коагуляционная пространственная сетка, состоящая из асфальтенов, которые стабилизированы тонкими прослойками смол в углеводородных компонентах (маслах).	- Высокая вязкость. - Значительное предельное напряжение сдвига. - Высокая устойчивость к деформации.
«Золь» (II тип)	Пространственная структура, в которой отдельные асфальтены стабилизированы толстыми оболочками смол и переходят в высококонцентрированный раствор смол в маслах.	- Более текуч по сравнению с битумом «гель» и может иметь меньшую вязкость. - Хорошая способность к самоуплотнению и адаптируется к изменениям условий эксплуатации.
«Золь-гель» (III тип)	Отдельные скопления асфальтенов находятся в дисперсионной среде, структурированной смолами.	- Значительное предельное напряжение сдвига и высокая вязкость неразрушенной структуры. - Сбалансированные свойства между жесткостью и текучестью.

Для битумов «гель» структуры характерно высокое содержание асфальтенов и парафино-нафтеновых соединений, для «золь» – ароматических соединений и смол. Окисленные битумы относятся к промежуточному типу «золь-гель», остаточные – к типу «золь». Компаундированные битумы обладают промежуточным химическим составом и свойствами.

Битумы «гель» структуры обладают лучшими низкотемпературными свойствами, более широким интервалом пластичности, чем битумы «золь» структуры, однако имеют низкую устойчивость к старению [74]. Показано, что состаренный битум «гель» структуры становится еще более структурированным и имеет худшую упругую восстанавливаемость при воздействии нагрузок [83].

Высокое содержание смол в нефтяном сырье позволяет получать битумы с мелкодисперсной структурой (типа «золь») методом вакуумной перегонки, которые гарантированно обладают высокой пластичностью и высокой устойчивостью к старению [81]. Однако окисленные битумы, полученные из нефтяного сырья с невысоким содержанием смол и асфальтенов, имеют температурный диапазон эксплуатации шире [84]. Для климатических условий России, где на большей территории отмечено умеренное количество осадков и низкие температуры в зимний период, требуется разработка дорожных битумных вяжущих с улучшенными низкотемпературными свойствами.

1.4 Факторы, влияющие на качественные показатели дорожных битумов

1.4.1 Природа и состав сырья

Природа исходного сырья и его химический состав играют ключевую роль в формировании физико-химических свойств нефтяных битумных вяжущих. Известно, что даже небольшие изменения в химическом составе сырья могут существенно повлиять на эксплуатационные характеристики дорожных битумов [44, 67].

В настоящее время дорожные битумы на НПЗ Самарской группы получают из смесевой нефти под брендом Urals. Такая нефть в соответствии с классификацией, предложенной отечественными учеными Р. С. Ахметовой и В. В. Фрязиновым [85], относится ко II группе, являясь низкосернистой непарафинистой с низким содержанием смолисто-асфальтеновых соединений. Технология получения дорожных битумов на основе таких нефтей должна включать процессы концентрирования асфальтенов (например, деасфальтизация гудронов) и ароматических углеводородов (например, экстракция ароматических углеводородов). Производство битумных вяжущих осуществляют методом окисления, что позволяет увеличить количество асфальтенов в получаемом продукте. Последующее компаундирование переоxygenного продукта исходным сырьем позволяет внести недостающее количество масел, ответственных за уровень пластичности битумов.

Также для НПЗ топливного профиля был предложен способ получения битумов по схеме «переоxygenление-разбавление-перегонка» (предварительное окисление мазута с последующей перегонкой) при использовании высокопарафинистых нефтей. Предварительное окисление такого сырья с целью перевода легких ароматических соединений в более высококипящие, которые при последующей перегонке остаются в сырье, способствует получению битумных вяжущих с удовлетворительными пластичными свойствами [86].

В работах [87-90] также выявлено существенное различие реологических показателей битумных вяжущих марок PG, полученных из различного сырья. Наиболее заметное влияние качества сырья отмечено на изменение фактической нижней границы марки, определяющей низкотемпературную устойчивость.

1.4.2 Технологические параметры процесса окисления

Процесс производства битумов окислением в пустотелых вертикальных колоннах обладает рядом преимуществ, таких как высокая производительность и возможность непрерывного производства.

Ключевыми параметрами процесса окисления битумного сырья являются температура в реакционной зоне, расход и давление подаваемого воздуха, а также продолжительность процесса. Известно, что повышение температуры и расхода воздуха ускоряют кинетику реакций окисления, что может привести к увеличению скорости производства битума. Однако это также может привести к более интенсивному образованию побочных продуктов, таких как газообразные соединения (оксиды углерода, азот) и «черный соляр» – конденсат, содержащий пары отработанного воздуха и газообразные продукты окисления, что снижает выход целевого продукта и отрицательно сказывается на экологических показателях процесса производства. Слишком длительное окисление может привести к перегреву получаемого битума, что снизит его качество. Оптимизация температуры окисления остается актуальной задачей, особенно в связи с изменением состава сырья [91, 92].

Природа сырья в процессе окисления играет ключевую роль. Реакционная способность гудрона, основного сырья для получения битумов, определяется соотношением масел, смол и асфальтенов. В процессе окислительного превращения происходит увеличение содержания асфальтенов за счет окислительной поликонденсации смол. Считается, что парафино-нафтенковые соединения не принимают участия в образовании асфальтенов и являются инертной средой, наибольшая скорость окисления отмечается для тяжелых ароматических углеводородов, из которых образуются смолы и асфальтены [44, 93, 94].

Известно, что корректировка технологического режима процесса окисления может значительно улучшить качественные показатели дорожного битума. Согласно литературным данным, подтверждаемым многолетним опытом производства окисленных битумов в России, оптимальной температурой окисления следует считать 250 °C [67, 95]. При температуре выше 250 °C происходит нежелательное превращение асфальтенов в карбоиды, что негативно сказывается на устойчивости битума к старению и его адгезии к минеральным материалам, а также наблюдаются реакции крекинга и уплотнения, что приводит

к более интенсивному превращению высокомолекулярных компонентов [67, 96-99].

При высоких температурах происходит активное взаимодействие нафтеновых углеводородов с кислородом, приводящее к образованию конденсированных бициклоароматических соединений. Однако, общее содержание кислорода в битуме не увеличивается по сравнению с исходным сырьем, что свидетельствует о снижении эффективности процесса окисления при высоких температурах.

Битумы, окисленные при температурах 220-230 °С, обладают лучшей деформативностью при низких температурах, большей теплостойкостью и устойчивостью к термоокислительному старению [67, 100, 101]. По данным [102], при 225 °С окислению преимущественно подвергаются конденсированные би- и полициклоароматические углеводороды, концентрация которых снижается вдвое по сравнению с исходным сырьем. В свою очередь проведение процесса окисления при более низких температурах нежелательно, так как приводит к снижению производительности установки [103].

Подбор параметров ведения процесса окисления становится особенно актуальным при использовании качественно нового сырья для производства окисленных битумов – утяжеленных гудронов. Такие гудроны содержат повышенное количество ароматических соединений, которые имеют высокую реакционную способность [67], что позволяет проводить окисление при более низких температурах, что может снизить вероятность образования нежелательных побочных продуктов.

Оптимизация температуры окисления является критически важной для достижения желаемых свойств дорожного битума. Снижение температуры может помочь улучшить низкотемпературные характеристики конечного продукта, что особенно важно для эксплуатации дорожных битумов в условиях холодного климата. Исследованиями [100, 104, 105] подтверждают, что снижение температуры окисления битума значительно улучшает его низкотемпературные свойства.

Таким образом, для обеспечения битумным вяжущим высокой устойчивости к образованию трещин при низкой температуре процесс окисления рекомендуется проводить при минимально возможной температуре, позволяющей достигать заданную глубину окисления.

1.4.3 Старение дорожных битумов

Битум, будучи вязкоупругим материалом, является чувствительным к воздействию температуры. Нагрев битума до высоких технологических температур в процессе производства и укладки АБС вносит существенный вклад в изменение его ГХС и, следовательно, его структуры и реологических свойств [106, 107]. Помимо температуры причинами изменений в битумах являются: окисление кислородом воздуха, воздействие солнечных лучей, воды и механических нагрузок от проезда транспорта в процессе эксплуатации дорожного полотна [108, 109]. Всю совокупность необратимых изменений битума рассматривают как старение. Ухудшение свойств битума – главного склеивающего компонента АБС – в результате старения ведет к деформациям и разрушению всего дорожного полотна. Чувствительность дорожного битума к химическому старению зависит от сырья и технологии его получения и имеет большое значение для его эксплуатационных показателей.

Выделяют следующие процессы, вызывающие необратимые изменения в битумах:

- испарение летучих компонентов (приводит к повышению его вязкости и снижению адгезионных свойств);
- полимеризация (приводит к увеличению жесткости битума);
- оксиполимеризация (приводит к хрупкости битума, снижает его эластичность);
- полиоксиконденсация (приводит к увеличению жесткости битума);

– взаимодействие с минеральным материалом в составе АБС (пористый минеральный компонент может вызывать нарушение коллоидной структуры битума).

Следует иметь ввиду, что процесс развития коагуляционной структуры происходит медленно, хотя и не требует большой энергии активации и совершается уже при невысоких температурах.

В общем случае для битума выделяют два этапа старения. Первый – кратковременное или технологическое старение в результате воздействия высоких температур и кислорода во время смешения и укладки АБС. Битум теряет летучие компоненты и начинает окисляться, что приводит к его затвердению и хрупкости. Это изменение связано с образованием более крупных молекул и уплотнением структуры от типа «золь-гель» в «гель» [110]. В процессе такого старения потеря эксплуатационных свойств – способности к деформации и прочностных характеристик – вяжущего наиболее значительна. Нормирование свойств битума при разработке технологии и рецептур позволит создать более устойчивое к старению вяжущее. При высоких температурах увеличенное соотношение свободной поверхности может способствовать более быстрому окислению и потере летучих компонентов [111]. Доказано, что длительное хранение битума не оказывает значительного влияния на его консистенцию поскольку влияние кислорода минимально [112].

Второй этап – старение вяжущего в процессе эксплуатации дорожного полотна [113]. Данный тип старения, называемый долгосрочным, происходит в течение всего срока службы дорожного покрытия. Пленка битума в поверхностном слое дороги подвержена интенсивному воздействию различных факторов, что приводит к её старению и ухудшению эксплуатационных характеристик. Основными факторами, вызывающими данный тип старения, считают:

1) температурные воздействия (при высоких температурах происходит ускорение процессов окисления и полимеризации, что может привести

к увеличению вязкости и потере эластичности; в условиях низких температур битум становится хрупким);

2) влияние климатического воздействия (кислород воздуха увеличивает скорость окислительных процессов, вода способствует вымыванию компонентов и снижению адгезии битума, инфракрасное и УФ излучения вызывают фотохимические реакции, приводящие к потере прочности битума);

3) взаимодействие солей металлов и металлоорганических соединений (соли металлов переменной валентности могут катализировать процессы окисления и старения битума);

4) транспортные нагрузки (постоянные циклы нагрузки вызывают усталостные разрушения).

Суммарный эффект старения нефтяных битумов и других дорожных вяжущих можно рассматривать как результат высоко- и низкотемпературного старения. Важно отметить, что окисление битума в условиях эксплуатации дорожного покрытия протекает значительно медленнее, чем в процессе укладки АБС. Изменение ГХС битума и, следовательно, его структуры приводит к изменению его физических свойств. В процессе старения ароматические структуры превращаются в производные фенола и далее в смолы, следовательно, при старении битумов, содержащих большее количество ароматических соединений, концентрация смол будет больше, чем при старении битумов с большим количеством парафиновых соединений [114]. Считается, что оптимальный уровень эксплуатационных свойств битума обеспечивают высокие концентрации смол и асфальтенов.

Показано, что старение битумов сопровождается переходом ароматических соединений (включая смолы) в асфальтены при почти неизменном содержании парафино-нафтеновых соединений (Рисунок 1.10), что приводит к улучшению структурно-реологических свойств и может рассматриваться как одно из средств направленного структурирования, в том случае, если исходная вязкость и прочность битума с жидкообразной структурой смол малы [106, 109, 114, 115].

Считается, что оптимальный уровень эксплуатационных свойств битума обеспечивают высокие концентрации смол и асфальтенов.

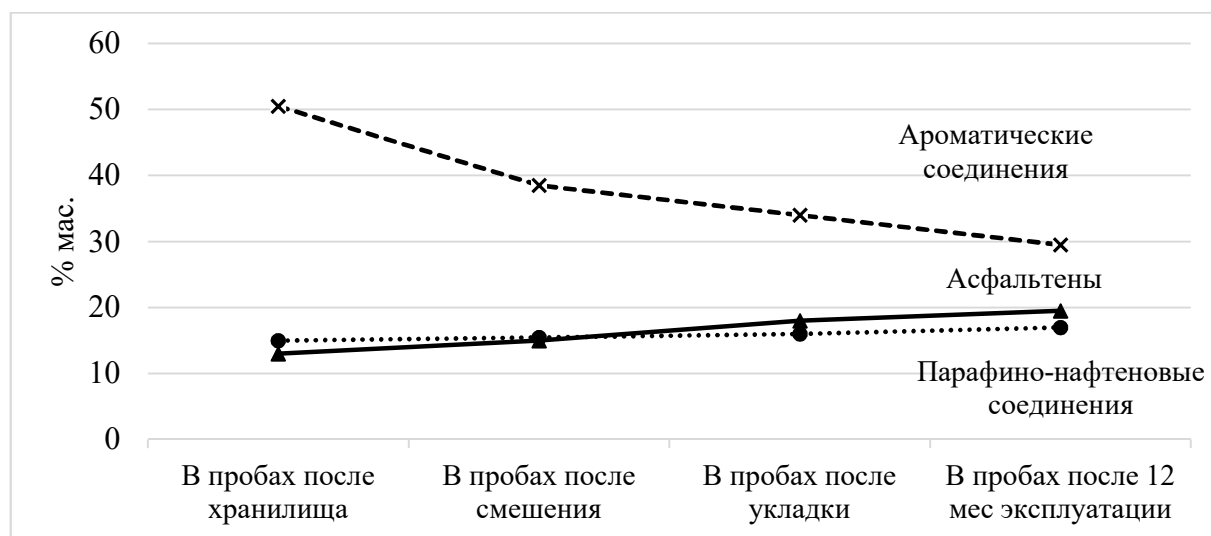


Рисунок 1.10 – Изменение компонентного химического состава битума при технологических операциях [106]

Оценку старения вяжущих ведут по изменению их свойств во время приготовления АБС и в процессе службы в покрытии. Накопленные данные об изменении реологических параметров, вяжущих используют как показатели их старения [117]. Низкотемпературные показатели битума по ГОСТ Р 58400.1-2019 нормированы применительно к его состоянию примерно после 8 лет срока службы в покрытии.

1.5 Тенденции в направлении повышения качества дорожных битумов

1.5.1 Модификация сырья

Как было отмечено выше, наиболее благоприятным сырьем битумного производства являются тяжелые, высокосмолистые, малопарафинистые нефти [81, 85]. Перерабатываемые нефти на НПЗ Самарской группы: Urals, Оренбургских месторождений, а также добываемые ПАО «НК «Роснефть»

в Самарской области, относятся ко второй группе пригодности. При переработке нефтей данной группы производство дорожных битумов, отвечающих требованиям стандартов, возможно путем подбора сырья для окисления посредством оптимизации его ГХС.

В последние десятилетия компаундирование стало одним из ведущих технологических процессов на нефтеперерабатывающих заводах [118, 119]. Смешение различных компонентов эффективно воздействует на свойства битума, обеспечивая системный подход к управлению производством и повышению экономической эффективности с минимальными затратами. Рациональным способом регулирования структурных превращений и долговечности получаемых окисленных битумов является подбор определенного состава сырья оптимального остатка с последующим его окислением до получения битума с заданными свойствами. Регулируя параметры окисления (температуру, давление, продолжительность) и изменяя соотношение компонентов в сырье из гудронов в широком диапазоне физико-химических свойств возможно получать битумные вяжущие, подходящие для различных условий эксплуатации [37]. Применение вакуумных нефтяных остатков (выкипающих от 480 до 525 °С) в качестве сырья окисления позволяет получать дорожные битумы с хорошим запасом свойств по низкотемпературным показателям [37, 38, 43].

Однако в современных реалиях увеличение глубины отбора дистиллятных фракций из мазута приводит к повышению температуры КК вакуумного остатка, что ведет к снижению содержания масел и существенному повышению его вязкости и делает его не оптимальным сырьем для производства битумов по методу окисления. Дорожные битумные вяжущие на базе подобного сырья характеризуются пониженными низкотемпературными показателями [37-39, 120-122]. Утяжеленные гудроны имеют низкое содержание парафино-нафтенных соединений и высокое, по сравнению с традиционным сырьем производства окисленных битумов, содержание смол и асфальтенов. Одним из способов эффективного регулирования дисперсности гудронов является применение

пластифицирующих компонентов, которые позволяют создать необходимое соотношение фаза:среда, и обеспечить требуемые свойства битумам [123].

Необходимость контроля ГХС сырья битумного производства, с одной стороны, и попытки стабилизации фракционного состава перерабатываемого сырья добавлением в него нефтяных компонентов, обогащенных ароматическими соединениями и смолами, с другой – привели к созданию блока подготовки сырья [124].

В качестве таких компонентов могут быть рассмотрены нефтяные продукты различного состава в зависимости от сырьевой базы производственной площадки. Включение в гудроны различных нефтепродуктов, таких как вакуумный дистиллят (фракция 420-500 °С), тяжелый вакуумный газойль (ТВГ), затемненный вакуумный газойль (ЗВГ, затемненный вакуумный погон, металлизированная вакуумная фракция, слоп), тяжелый газойль каталитического крекинга (ТГКК) и вакуумный остаток висбрекинга, позволяет получать битумы с высокой пластичностью и морозостойкостью [125-132]. Аналогично, добавление экстрактов селективной очистки масел (ЭСОМ) к утяжеленным гудронам улучшает низкотемпературные свойства [67, 133, 134]. Ароматические экстракты являются побочными продуктами получения компонентов базовых масел в процессах очистки вакуумных дистиллятов с помощью полярных растворителей, однако наиболее перспективным направлением их использования является получение поверхностно-активных композиций для применения в качестве активирующих добавок к сырью процесса замедленного коксования и в качестве компонента специальных смазок, предотвращающих примерзание влажного кокса к металлической поверхности оборудования [135-138].

Выбор гудрона и, при необходимости, модификатора, оптимального как с технологической точки зрения, так и с коммерческой, является актуальной задачей для получения битумных вяжущих. Повысить устойчивость к трещинообразованию при низких температурах дорожным битумам возможно путем увеличения в сырье парафино-нафтяных, легких и средних ароматических соединений.

Для производства битумных вяжущих с необходимым комплексом низкотемпературных свойств из утяжеленных гудронов требуется введение дистиллятных фракций, что облегчает сырье и приводит к увеличению продолжительности процесса окисления и, следовательно, возрастанию затрат сжатого воздуха на окисление.

Несмотря на множество способов модификации битумного сырья, лишь некоторые из них применяются в промышленном масштабе. Технология модификации битумного сырья ограничена различными факторами, такими как:

- экономическая целесообразность (стоимость модификатора, сложность оборудования и потреблении энергии могут превысить экономическую выгоду от улучшенных свойств битума);
- доступность нефтяных компонентов;
- технологическая сложность (наличие специального оборудования и квалифицированного персонала);
- экологические факторы (выбор компонентов может быть ограничен экологическими нормами и требованиями);
- качество получаемого продукта (незначительное улучшение свойств битума не оправдывает затрат модификатора на его производство).

Практическое применение находят те компоненты, которые уже имеются в сырьевой базе или продуктах производства. Использование таких компонентов имеет ряд преимуществ: снижение стоимости, упрощение технологии и повышение рентабельности. Фокус на использовании доступных компонентов является важным фактором успешного внедрения инноваций в битумном производстве.

На АО «Сызранский НПЗ» основным видом сырья производства битумных вяжущих является прямогонный гудрон АВТ. Спектр компонентов, возможных к применению в качестве пластификатора утяжеленного гудрона ограничен. В качестве компонентов сырья могут быть использованы ТВГ и ЗВГ. Однако в настоящее время вывод затемненной фракции не осуществляют, и оценить ее качество не представлялось возможным из-за её отсутствия. Другим остаточным

продуктом вторичных процессов является ТГКК. В то же время, в связи с планируемой в перспективе заменой физически изношенных установок каталитического крекинга на установку каталитического крекинга вакуумного газойля FCC (англ. Fluid Catalytic Cracking), исследование ТГКК в данной работе не проводилось.

В результате литературной проработки, установлено, что гибкость и потенциал современных технологий производства дорожных битумов включают комплексный подход. Вовлечение в сырье дополнительных количеств ароматических соединений и других компонентов позволяет целенаправленно изменять его ГХС для регулирования качественных характеристик получаемых битумов. Поэтому совершенствование технологии производства нефтяных битумов, включающее комплекс технологических приемов (окисление, компаундирование и др.), позволяет получать дорожные вяжущие с требуемыми свойствами для различных условий эксплуатации, используя практически любое сырье.

1.5.2 Технология «двойного компаундирования»

Метод компаундирования в производстве окисленных дорожных битумов, предложенный М. М. Файнгаром еще в начале прошлого столетия «принцип смешения», широко применяется в мировой практике что подтверждает его надёжность для качества получаемых продуктов и повышения операционной эффективности технологии производства [139, 140].

Масляные дистилляты, экстракты селективной очистки масел при смешении с концентратом асфальтенов (70-85% мас.) позволяют получать битумы с широким интервалом пластичности, но имеющие низкую прочность из-за недостатка смолистых компонентов. Использование в качестве разжижителя тяжелых гудронов, богатых смолами, но с малым содержанием масел, позволяет получать битумы с высокими прочностными, но низкими тепло- и морозостойкими свойствами. Таким образом, подбор компонента

при компаундировании зависит от состава битумной основы (переоxygenенного гудрона) и требуемых характеристик получаемых битумных вяжущих.

Компаундированные дорожные битумные вяжущие показывают лучшую восприимчивость к температуре и гомогенность, что приводит к повышению уровня их низкотемпературных и пластичных свойств наряду с прочностными [67, 81, 141] в отличие от битумов, получаемых прямым окислением [40, 41, 124, 142-146]. Эти факты и разработанные научно-методические подходы в русле теории НДС позволили непосредственно подойти к созданию технологии «двойного компаундирования» в производстве современных вяжущих материалов. На Рисунке 1.11 приведена схема двойного компаундирования при производстве окисленных битумов.

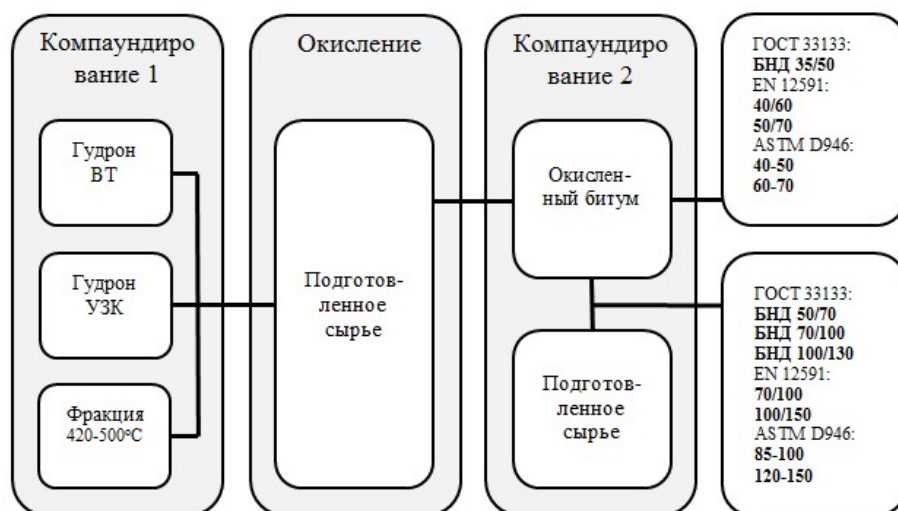


Рисунок 1.11 – Технология «двойного компаундирования»

Технология «двойного компаундирования» включает стадии смешения компонентов:

1) при подготовке сырья окисления перед подачей его в окислительную колонну (подготовка смесового сырья в потоке и/или в буферных сырьевых резервуарах);

2) глубокоокисленного продукта с гудроном/смесью компонентов на выходе из окислительной колонны через поточный смеситель перед резервуарами готовой продукции.

Таким образом, реализации технологии «двойного компаундирования» на битумном производстве НПЗ позволяет минимизировать влияние на свойства конечного битума качества исходной нефтесмеси, а также существенно расширить ассортимент получаемых продуктов.

Подбор вводимых нефтяных остаточных фракций зависит от мощностей производственной площадки. Так на НПЗ, работающих по топливно-масляному варианту, выбор высококипящих нефтепродуктов шире, чем на предприятиях, перерабатывающих нефть по топливному варианту. В качестве добавок при компаундировании битума используются различные продукты нефтепереработки и нефтехимии. Выбор компонента определяется доступностью, невысокой стоимостью, совместимостью с окисленным битумом и способностью улучшать его эксплуатационные свойства.

Влияние вводимого пластификатора на структуру и реологические свойства компаундированного битума определяется как структурным типом окисленного битума, так и природой пластификатора [81]. В качестве компонентов компаундирования окисленных битумов с целью улучшения их низкотемпературных свойств могут быть использованы различные нефтепродукты, главным образом, характеризующиеся высоким содержанием парафино-нафтеновых соединений [38, 147, 148], или органические остатки процесса получения высокооктанового бензина [149]. За рубежом известно введение отработанных смазочных масел в остаточные битумы для обеспечения требуемого уровня низкотемпературных свойств [150, 151].

Степень окисления сырья определяется как его природой, так и требуемым комплексом свойств конечного продукта. В Таблице 1.4 приведены литературные данные по предлагаемым способам получения дорожных битумов с улучшенными эксплуатационными свойствами из высоковязких гудронов и продуктов нефтепереработки. Отмечено, что для предприятий нефтепереработки масляного

профиля сырьевой базой могут служить: гудроны АВТ и УЗК, асфальт пропановой дасфальтизации, масляные дистилляты и ЭСОМ, а в случае топливного профиля – гудрон АВТ и нефтяные (вакуумные) фракции: ЗВГ, ТВГ, ТГКК.

Расширение интервала пластичности достигается за счет внешней пластификации молекул асфальтенов и близких к ним по строению смол путем смешения окисленных компонентов с фракциями, богатыми компонентами ароматического характера, являющимися хорошими растворителями асфальтенов.

Таблица 1.4 – Пластификаторы для получения дорожных битумов по технологии «окисление-компаундирование»

Исходный гудрон, ВУ ₈₀ , с	Температура размягчения по кольцу и шару окисленного битума, °С	Пластификатор	Источник
58	69	Смесь гудрона и остаточного экстракта селективной очистки масел	[152]
60	57	Дистиллятный экстракт селективной очистки масел	[153]
70-255	91-114	Смесь асфальта пропановой асфальтизации и экстракта селективной очистки масел/нефтяной фракции (450-520 °С)	[154]
123-158	51-53	Остаточный экстракт селективной очистки масел	[155]
125-200	94-98	Смесь гудрона и затемненной фракции (450-480 °С)	[156]
150-220	55-59	Затемненный вакуумный погон	[157]
164-250	57	Смесь затемненной вакуумной фракции и тяжелого вакуумного газойля	[158]

Согласно [159] определяющим фактором воздействия на структуру битума является природа масел и смол, а не асфальтенов, то есть реологические свойства

битумов определяются компонентным составом дисперсионной среды, в которой распределены структурные фазовые единицы – асфальтены с сорбируемыми ими смолами. Однако, по мнению И. М. Руденской, А. В. Руденского, Р. Б. Гуна на реологические характеристики битумов оказывают влияние в первую очередь свойства асфальтенов (размеры молекул, их гибкость и межмолекулярное взаимодействие). Чем больше размер молекул асфальтенов, тем выше прочность плёнки битума, чем выше молекулярная масса, чем выше его механические свойства, чем разветвленнее и длиннее боковые цепи молекулы, тем выше пластичность [67].

В составе АО «Сызранский НПЗ» отсутствует масляное производство, что сужает перечень возможных компонентов в качестве нефтяных пластификаторов при производстве битумных вяжущих. В качестве пластификатора для улучшения низкотемпературной устойчивости целесообразнее использовать ТВГ (фр. 460-560 °С), который имеет высокое содержание парафино-нафтовых соединений, но небольшое содержание ароматических и смол, поэтому вовлечение его значительного количества может негативно сказаться на структуре, пластичности и старении битумного вяжущего.

Выводы по главе 1

Вопрос о связи низкотемпературных свойств дорожных битумных вяжущих с технологией их получения и с групповым химическим составом сырья в условиях углубления отборов вакуумного газойля на АВТ при переходе на производство битумных материалов по ГОСТ Р 58400.1-2019 и ГОСТ Р 58400.2-2019, учитывающих климатические условия эксплуатации и нагрузку транспортом, является актуальным и позволяет сделать следующие выводы:

1. Прогнозируется существенное изменение спроса на битумные вяжущие, свойства которых будут отвечать условиям их работы в дорожном покрытии в конкретных климатических условиях на дороге определённой

категории по интенсивности движения и нагрузке на ось автомобиля. В РФ происходит переход на новую методологию объемного проектирования асфальтобетона, предусматривающую применение битумных материалов классификации PG. Производство битумных вяжущих по классификации, основанной на расчетных температурах слоя дорожного покрытия, в отличие от традиционной маркировки по пенетрации требует совершенствования технологии, поскольку битум одной марки по пенетрации может соответствовать нескольким маркам PG, которые различаются по эксплуатационным свойствам и будут эффективно работать в разных климатических условиях.

2. Основными критериями оценки низкотемпературных свойств битумных материалов марок PG являются показатели жесткости (S) и ползучести (параметр m), определяющие границу низкотемпературной устойчивости – нижнее значение марки. При этом технологические способы управления данными параметрами при окислении высоковязких вакуумных остатков не изучены.

3. Основной тренд – модернизация технологических установок на НПЗ с целью углубления переработки нефти и выпуска высокомаржинальных нефтепродуктов приводит к повышению отбора дистиллятных фракций из мазутов, что негативно сказывается на низкотемпературных свойствах товарных битумов. Необходима адаптация технологии производства битумных вяжущих с необходимым комплексом низкотемпературных свойств к новому качеству сырья – высоковязким гудронам.

4. Применяемая в настоящее время технология «двойного компаундирования» на битумных установках НПЗ позволяет реализовать возможность производства широкого марочного ассортимента востребованных потребителем дорожных битумов. Использование только тяжелых гудронов с низким содержанием масел не позволяет получать битумы, отвечающие последним требованиям к температурным диапазонам эксплуатации. Применение пластифицирующих компонентов, богатых парафино-нафтеновыми и ароматическими соединениями, позволяет регулировать дисперсность гудронов, что создает необходимое соотношение фаза:среда и обеспечивает требуемые

свойства битумам. Выбор добавки обусловлен рядом требований: доступностью, сродством с переоксисленным битумом, возможностью улучшать эксплуатационные свойства битума и невысокой стоимостью. Поэтому одной из актуальных задач в настоящее время является обеспечение низкотемпературных свойств битумов путем квалифицированного подбора технологических параметров производства и компонентного состава сырья из числа доступных продуктов нефтепереработки.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты исследования

В соответствии с «Энергетической стратегией Российской Федерации на период до 2035 года» [160], модернизация нефтеперерабатывающей отрасли направлена на увеличение выхода светлых нефтепродуктов до 70 % и повышение соотношения мощностей первичной и вторичной переработки нефти до 1,2. Модернизация оборудования вакуумных блоков установок АВТ, призванная максимизировать отбор ценных вакуумных дистиллятов из мазута, предполагает повышение вязкости как вакуумных остатков (гудронов), так и дистиллятов, используемых в производстве битума.

Объектами диссертационного исследования являлись промышленные гудроны, полученные вакуумной перегонкой мазутов нефти Urals (Таблица 2.1), а также с вовлечением легких нефтей и/или газового конденсата (Таблица 2.2) установки АВТ АО «Сызранский НПЗ». Характеристика нефтей приведена в таблице 2.3.

В качестве пластифицирующих добавок использованы следующие продукты переработки нефти:

- Газойли вакуумной перегонки нефти: тяжелые вакуумные газойли (далее – ТВГ) установки АВТ АО «Сызранский НПЗ»;
- Экстракты с установок селективной очистки масел ООО «Новокуйбышевский завод масел и присадок»: дистиллятный (далее – ЭСОМ_д) – смесь вязкой и маловязкой фракций, 3 погон и остаточный (далее – ЭСОМ_о) – смесь вязкой и остаточной фракций.

Физико-химические свойства компонентов представлены в Таблице 2.4.

Таблица 2.1 – Характеристика промышленных гудронов с различной глубиной отбора вакуумного газойля

Показатель	Метод определения	Гудрон			
		1	2	3	4
Вязкость условная при 80 °С, с	ГОСТ 11503-74	65	105	150	200

Таблица 2.2 – Характеристика промышленных гудронов, полученных из нефтесмесей различного состава

Показатель	Метод определения	Гудрон					
		5	6	7	8	9	10
Вязкость условная при 80 °С, с	ГОСТ 11503-74	100±10					
Состав нефтесмеси, % мас.							
Смесевая Urals	-	100	90,0	88,0	85,0	82,5	90,0
Легкая нефть	-	0	10,0	8,0	7,5	8,3	0
Газовый конденсат	-	0	0	4	7,5	9,2	10,0

Таблица 2.3 – Физико-химические свойства нефтей и газового конденсата

Показатель	Метод определения	Нефть Urals	Легкая нефть	Газовый конденсат
Плотность при 20 °С, г/см ³	ГОСТ 3900-2022	0,8624	0,8237	0,7468
Массовая доля серы, % мас.	ГОСТ Р 51947-2002	1,73	0,80	0,02
Массовая доля парафина, % мас.	ГОСТ 11851-85	2,0	4,0	4,2
Фракционный состав				
НК-180	ГОСТ 11011-85	19,4	26,9	64,2
НК-360		49,0	62,4	90,1
360-550		26,7	27,4	9,4
550-КК		24,2	10,2	0,5

Таблица 2.4 – Характеристика пластификаторов

Показатель	Метод определения	ТВГ		ЭСОМ _д	ЭСОМ _о
		1	2		
Фракционный состав, °С	ASTM D 86 / ASTM D 1160-18	395-557	365-560	175-384	170-370
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	ГОСТ 33-2016	26,10	26,51	11,38	30,92
Плотность при 20 °С, кг/м ³	ГОСТ 3900-2022	926	945	980	966
Температура застывания, °С	ГОСТ 20287-2023	30	32	21	36

2.2 Методики эксперимента

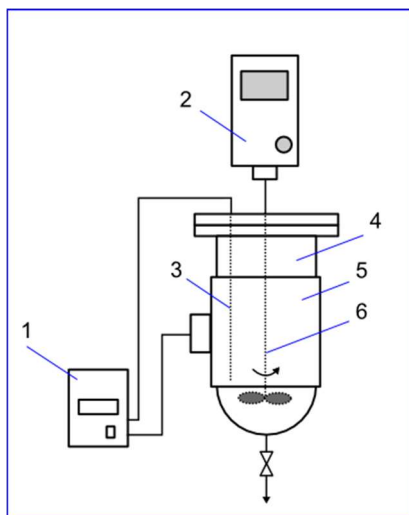
2.2.1 Получение смесового сырья и компаундированных битумов

Процесс перемешивания предварительно разогретых исходных или окисленных гудронов и пластификаторов, взвешенных с точностью до 0,1 г и помещенных в чистый контейнер с нижним подогревом, осуществляли в течение 60 мин для смесового сырья и 30 мин для получения однородного образца битумного вяжущего.

На Рисунке 2.1 показана схема лабораторной установки смешения периодического действия.

Для наработки смесового сырья и компаундированных образцов битумных вяжущих применялось лабораторное оборудование:

- верхнеприводная мешалка Экрос ПЭ-8300 (от 100 до 2000 об/мин);
- металлические контейнеры (объемом от 200 до 2500 мл);
- контроллер температуры с термопарой (точность определения 0,1 °С);
- весы электронные лабораторные (точность 0,1 г).



*1 – терморегулятор; 2 – привод мешалки; 3 – датчик температуры; 4 – емкость;
5 – хомутовый нагревательный элемент; 6 – насадка мешалки*

Рисунок 2.1 – Опытная установка смешения периодического действия

Проведение испытаний окисленных и компаундированных образцов по ГОСТ Р 58400.1-2019 осуществляли сразу после приготовления (условия приближены к промышленным) и для обеспечения тождественности условий испытаний.

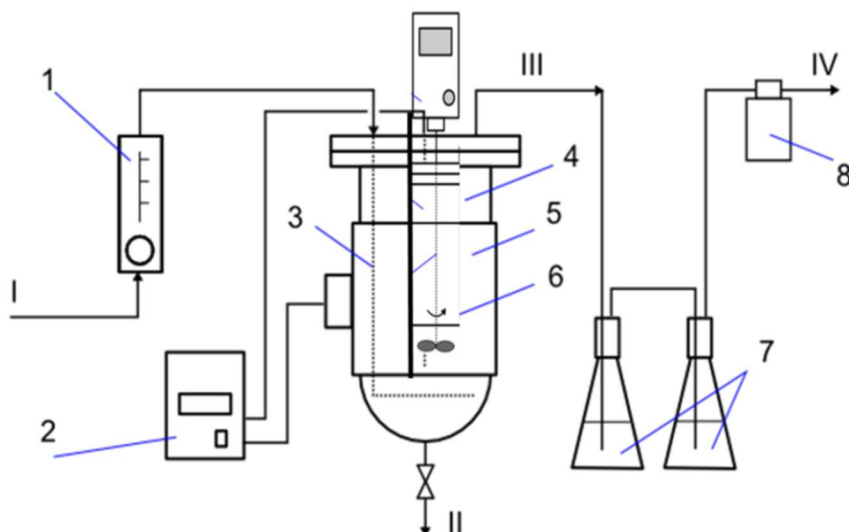
2.2.2 Окисление сырья

Окисление сырья проводили в лабораторном окислительном аппарате АО «СвНИИ НП», оснащенным турбинной мешалкой с регулируемой интенсивностью перемешивания и обогревом. Принципиальная схема аппарата приведена на Рисунке 2.2.

Процесс окисления осуществляли при следующих условиях: загрузка реактора 2 кг, температура окисления 230/250°C, механическое перемешивание со скоростью вращения мешалки 500 ± 10 об/мин, расход воздуха 3 л/(мин·кг), что моделировало работу промышленной колонны окисления и обеспечивало полное перемешивание реакционной смеси.

Окисление начинали с момента нагрева сырья до заданной температуры. Время процесса фиксировали с момента подачи воздуха до его отключения, отбор проб проводили без подачи воздуха.

Ход окисления контролировали по критической высокой температуре исходного вяжущего ($T_{в}^{исх}$) по ГОСТ Р 58400.3-2019. Отбор проб производили при достижении $T_{в}^{исх}$ не менее 58,5 °С и не более 86,0 °С.



1 – ротаметр с регулятором расхода; 2 – терморегулятор; 3 – маточник; 4 – окислительный реактор; 5 – хомутовый нагревательный элемент; 6 – датчик температуры; 7 – емкости для сбора черного соляра, 8 – сепаратор.

Потоки: I – воздух; II – окисленный битум; III – смесь газов окисления и «черного соляра»; IV – газы окисления

Рисунок 2.2 – Схема лабораторного окислительного аппарата

2.3 Методы испытаний исследуемых материалов

2.3.1 Стандартные методы

Для испытаний образцов гудронов, компонентов и полученных битумов использовалось стандартное оборудование, аккредитованное по соответствующим методикам (аттестат аккредитации РОСС.RU.0001.515676 от 12.10.2015 г.). Показатели качества для гудронов и компонентов, методы и оборудование приведены в Таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Методы испытаний показателей качества образцов гудронов и компонентов

Показатель	Метод испытания	Оборудование
Вязкость условная при 80 °С	ГОСТ 11503-74	Аппарат для определения условной вязкости битумов ВУБ-21 (АО БСКБ «Нефтехимавтоматика», Россия)
Критическая высокая температура	ГОСТ Р 58400.10-2019	Динамический сдвиговой реометр Physica MCR 102 SmartPave («Anton Paar», Австрия)

Исследование битумов по показателям, входящим в перечень ГОСТ 33133-2014, проводилось на оборудовании, представленном в Таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Методы испытаний показателей качества битумных вяжущих по ГОСТ 33133-2014

Показатель	Метод испытания	Оборудование
Температура размягчения по кольцу и шару	ГОСТ 33142-2014	Аппарат автоматический для определения температуры размягчения нефтебитумов КиШ-20М4 (ОАО БСКБ «Нефтехимавтоматика», Россия)
Глубина проникания иглы при 0 °С	ГОСТ 33136-2014	Автоматический пенетrometer PNR 12 («Petrotest Instruments GmbH & Co KG», Германия)
Растяжимость при 0 °С	ГОСТ 33138-2014	Аппарат автоматический для определения растяжимости нефтяных битумов ДБ-20-150 (ОАО БСКБ «Нефтехимавтоматика», Россия)
Температура хрупкости	ГОСТ 33143-2014	Аппарат автоматический для определения температуры хрупкости нефтебитумов АТХ-20 (ОАО БСКБ «Нефтехимавтоматика», Россия)

Качественные характеристики образцов битумов анализировались в соответствии с требованиями ГОСТ Р 58400.1-2019 (Таблица 2.7).

Таблица 2.7 – Методы испытаний показателей качества битумных вяжущих по ГОСТ Р 58400.1-2019

Показатель	Метод испытания	Оборудование
Показатели качества для исходного битума		
Температура вспышки	ГОСТ 33141-2014	Аппарат для определения температуры вспышки и воспламенения в открытом тигле ТВО-ЛАБ-01 (ЗАО «Лабораторное оборудование и приборы», Россия)
Динамическая вязкость при 135 °С	ГОСТ 33137-2014	Ротационный вискозиметр RheolabQC («Anton Paar», Австрия)
Сдвиговая устойчивость	ГОСТ Р 58400.10-2019	Динамический сдвиговой реометр Physica MCR 102 SmartPave («Anton Paar», Австрия)
Показатели качества для RTFOT-вяжущего		
Изменение массы после старения	ГОСТ 33140-2014	Печь AD2872-100 («Dott. Gianni Scavini & C.», Италия)
Сдвиговая устойчивость	ГОСТ Р 58400.10-2019	Динамический сдвиговой реометр Physica MCR 102 SmartPave («Anton Paar», Австрия)
Показатели качества для PAV-вяжущего		
Температура старения по PAV	ГОСТ Р 58400.5-2019	Комплект оборудования для проведения испытаний вяжущих на стойкость к старению под действием температуры и давления: печь для старения PAV и печь вакуумная для дегазации (DVO «IPC global CONTROLSGroup», Италия)
Усталостная устойчивость	ГОСТ Р 58400.10-2019	Динамический сдвиговой реометр Physica MCR 102 SmartPave («Anton Paar», Австрия)
Низкотемпературная устойчивость	ГОСТ Р 58400.8-2019	Реометр, изгибающий балочку TE-BBR-F («Cannon Instruments Company», США)

Фактическая марка битумного вяжущего определялась по ГОСТ Р 58400.3-2019. Для оценки свойств вяжущего использовались следующие показатели:

– **критическая высокая температура битумного вяжущего (T_B)** – наименьшая из температур $T_B^{\text{исх}}$ и T_B^{RTFOT} . За критическую высокую температуру

исходного битумного вяжущего ($T_{\text{в}}^{\text{исх}}$) принимают температуру, при которой $G^*/\sin\delta=1,00$ кПа. За критическую высокую температуру RTFOT-вяжущего ($T_{\text{в}}^{\text{RTFOT}}$) принимают температуру, при которой $G^*/\sin\delta=2,20$ кПа.

– **критическая средняя температура битумного вяжущего (T_c)** – температура, при которой $G^*\cdot\sin\delta=5000$ кПа.

– **нижнее значение (фактической) марки**, численно равное наибольшему значению критической низкой температуры испытания минус 10 единиц: по жесткости (T_s-10) или по параметру m (T_m-10). За **критическую низкую температуру испытания по жесткости S** PAV-вяжущего (T_s) принимают температуру, при которой $S=300$ МПа. За **критическую низкую температуру испытания по параметру m** PAV-вяжущего (T_m) принимают температуру при которой $m=0,300$.

2.3.2 Определение группового химического состава

Широко применяемая методика определения группового химического состава исследуемых образцов гудронов и компонентов, битумных вяжущих основана на адсорбционном разделении на фракции [67]. На первой стадии проводят предварительное выделение асфальтенов по ГОСТ 33139-2014: образец пробы растворяют в н-гептане, отстоявшийся раствор фильтруют через двойной фильтр «синяя лента», предварительно доведенный до постоянной массы, осадок на фильтре промывают н-гептаном до полного исчезновения масляного пятна на фильтровальной бумаге после испарения растворителя. Остаток на фильтре доводят до постоянной массы в сушильном шкафу.

Массовую долю асфальтенов вычисляют по формуле:

$$X_{\text{асф}} = \frac{m_{\text{асф}} - m_{\text{фил}}}{m_{\text{нав}}} * 100\% \quad (2.1)$$

где $m_{\text{асф}}$ – масса доведенного до постоянной массы фильтра с осажденными асфальтенами, г;

$m_{\text{фил}}$ – масса предварительно доведенного до постоянной массы фильтра, г;

$m_{\text{нав}}$ – масса взятого образца, г.

Затем мальтеновую часть (фильтрат) адсорбируют на прокаленном силикагеле в стеклянной хроматографической колонке и разделяют на фракции (парафино-нафтеновые, ароматические соединения и смолы) последовательным введением различного количества десорбирующих растворителей: н-гептан, бензол, смесь этилового спирта и бензола (1:1) по методу АО «СвНИИ НП» СТО МИ 4-2-14 «Методика определения группового углеводородного состава нефтепродуктов (выкипающих при температуре выше 300 °С) на основе жидкостно-адсорбционного разделения» [161]. После упаривания элюента разделение по группам углеводородов выделенных с колонки фракций проводят по значениям показателя преломления при 20 °С, определение проводилось на рефрактометре-плотнере RM-40 (№ 44178-10) («Mettler-Toledo AG», Швейцария). К парафино-нафтовым соединениям относят все фракции с показателем преломления менее 1,4901, к ароматическим – от 1,4901 до 1,5300 и фракции, десорбируемые бензолом с показателем преломления более 1,5301. К смолам относят фракции, десорбируемые спирто-бензольной смесью.

За результат измерения массовой доли каждой группы соединений принимают арифметическую сумму фракций данной группы в анализируемой пробе, приведенную к массовой доле асфальтенов:

$$X_{\text{фр}} = (M\%\text{фр}1 + M\%\text{фр}2 + \dots + M\%\text{фр}n) * (100 - X_{\text{асф}}) \quad (2.2)$$

где $M\%\text{фр}n$ – массовая доля n-фракции, соответствующая определённому диапазону показателя рефракции при 20 °С, %:

$$M\%\text{фр}n = m\%\text{фр} + \left(\frac{m\%\text{фр} * m\%\text{пот}}{100} \right) \quad (2.3)$$

где $m\%\text{фр}$ – содержание отдельно выделенной фракции в исследуемой навеске, соответствующая определённому показателю рефракции при 20 °С, %;

$m\%\text{пот}$ – потеря при адсорбционном разделении, %.

2.3.3 Определение качества сцепления битумного вяжущего с поверхностью щебня

Качество сцепления битумного вяжущего с поверхностью щебня оценивали визуально по степени сохранности пленки битумного вяжущего на зернах щебня после его кипячения в дистиллированной воде. Образцы битумов анализировали по ГОСТ Р 58406.2-2020 (приложение Г) [162].

Принципиальная схема испытаний представлена на Рисунке 2.3 [163].



Рисунок 2.3 – Схема испытаний сцепления битумного вяжущего с поверхностью щебня [163]

Выдержанные в сушильном шкафу зерна щебня поочередно погружали в образцы битума при 165 °C на 15 с. Образцы щебня, покрытого битумом, подвешивали на штатив и выдерживали при комнатной температуре не менее 1 ч до высыхания. Затем в стакан объемом 1000 см³, заполненный на 2/3 объема кипящей дистиллированной водой и установленный на плитке, опускали подвешенные на штативе зерна щебня, таким образом, чтобы они не касались стенок и дна стакана и друг друга. Каждый камень выдерживали в кипящей воде 30 мин. Далее вынутые зерна щебня погружали в стакан с холодной

дистиллированной водой на 2 мин для охлаждения и закрепления оставшейся на поверхности щебня пленки битумного вяжущего. Камни выдерживали 30 мин при комнатной температуре до полного высыхания капель воды на поверхности. Визуально определяли сохранность пленки вяжущего после кипячения на зернах минерального материала и оценивали в соответствии с Таблицей 2.8.

Таблица 2.8 – Характеристика пленки битумного вяжущего на поверхности зерен щебня по степени сохранности [162]

Характеристика пленки битумного вяжущего на поверхности зерен щебня	Оценка качества сцепления	Баллы
Пленка битумного вяжущего полностью сохраняется на поверхности, толщина ее местами может быть уменьшена	Отличное	5
Пленка битумного вяжущего полностью сохраняется на поверхности, но частично отделилась с острых углов и ребер	Хорошее	4
Пленка вяжущего не соответствует характеристикам, указанным в пунктах 1 и 2 настоящей таблицы, но сохраняется более чем на 1/2 площади поверхности щебня	Удовлетворительное	3
Пленка вяжущего сохраняется менее чем на 1/2 площади поверхности щебня	Плохое	2

Для оценки адгезионных свойств использовали фр. 10-20 мм щебня разных месторождений (Таблица 2.9).

Таблица 2.9 – Характеристика щебня

Наименование	Фракция, мм	Место отбора
Щебень 1	10-20	Карьер «Малый Куйбас», ЗАО ПКФ «Южуралавтобан»
Щебень 2	10-20	ЗАО ПКФ «Южуралавтобан»
Щебень 3	10-20	Карьер Саткинский, ЗАО «Саткинское ДРСУ»

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ НЕФТЯНЫХ ОКИСЛЕННЫХ БИТУМОВ

Переход на утяжелённые гудроны в качестве сырья для производства нефтяных битумов потребовал разработки новых подходов к регулированию процесса окисления. Эти подходы можно разделить на два типа: интенсификация традиционного процесса с помощью механизации и автоматизации (повышение температуры, увеличение нагрузки по воздуху, улучшение контакта «воздух-сырье» [44, 67]) и направленное регулирование дисперсности сырья путем введения пластифицирующих добавок, влияющих на свойства конечного продукта.

Схема эксперимента приведена Рисунке 3.1.



Рисунок 3.1 – Схема эксперимента

Для проработки возможности получения битумных вяжущих с низкотемпературной устойчивостью не менее минус 34 °С в условиях утяжеления сырья была принята следующая методология:

- 1) определение потенциала низкотемпературных свойств окисленных битумов, полученных из гудронов АВТ с разной глубиной отбора дистиллятных фракций;
- 2) оценка влияния температуры окисления на низкотемпературную устойчивость битумов;
- 3) исследование направлений улучшения низкотемпературных свойств битумов путем модификации сырья и компаундирования продуктами нефтепереработки.

3.1 Влияние температуры окисления на низкотемпературные свойства битумов

Как отмечалось выше (глава 1), большее извлечение масляных компонентов из мазута приводит к утяжелению кубовых остатков, применяемых в качестве сырья для производства битумов. В Таблице 3.1 представлены: групповой химический состав (далее – ГХС), вязкость условная при 80 °С (далее – ВУ₈₀), критическая высокая температура (далее – $T_{в}^{исх}$) промышленных гудронов АВТ.

Таблица 3.1 – Групповой химический состав промышленных гудронов АВТ

Показатель	Гудрон			
	1	2	3	4
ВУ ₈₀ , с	65	105	150	200
Критическая высокая температура ($G^*/\sin\delta=1,00$ кПа), $T_{в}^{исх}$, °С	42,7	45,5	49,0	54,4
Масла, % мас. в том числе:	68,36	66,68	63,77	61,28
Парафино-нафтеновые соединения	18,60	16,50	12,81	9,83
Ароматические соединения	49,76	50,18	50,96	51,45
Смолы, % мас.	23,54	24,82	26,60	28,62
Асфальтены, % мас.	8,10	8,50	9,63	10,10

По мере утяжеления гудрона (увеличения вязкостного показателя) снижается содержание масляных компонентов: парафино-нафтяных (далее – ПНС) и ароматических соединений (далее – АС), из которых наиболее существенное изменение (в 2 раза) отмечено в доли ПНС. Известно, что данные соединения являются разжижителями и пластификаторами, способствуют улучшению вязко-температурных свойств битума.

Для исследования потенциала низкотемпературных свойств битумов проведен ряд окислений гудронов. Процесс проводился при температуре 250 °С. Отбор проб производили при достижении критической высокой температуры исходного битумного вяжущего в диапазоне $T_{в}^{исх}=58,5-59,0$ °С. Кривые окисления гудронов представлены на Рисунке 3.2.

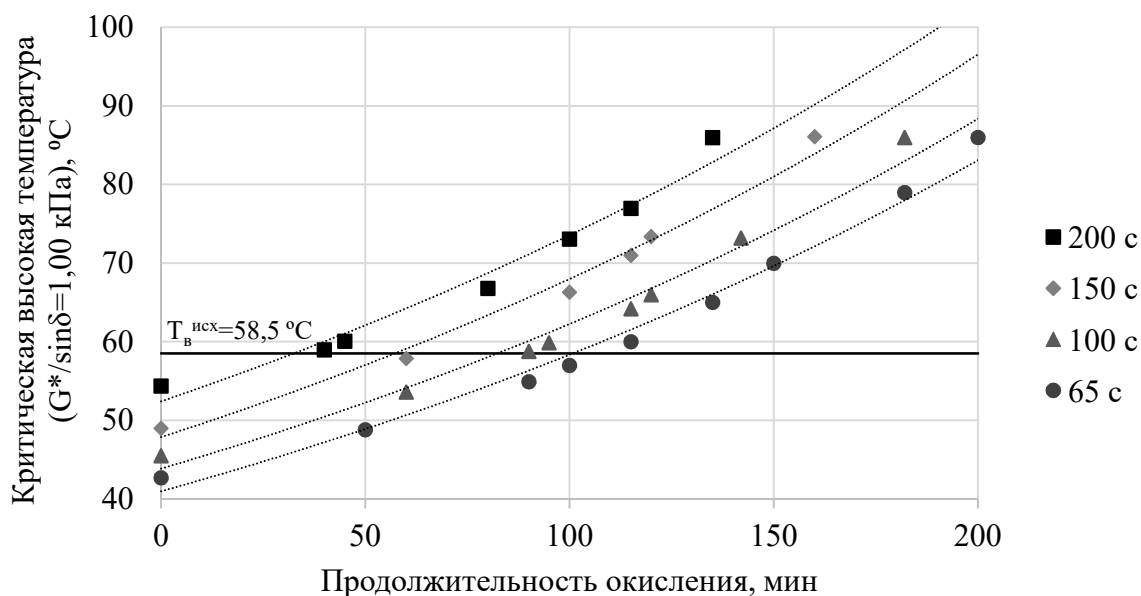


Рисунок 3.2 – Изменение критической высокой температуры гудронов в зависимости от продолжительности окисления при 250 °С

С повышением вязкости гудронов продолжительность окисления до $T_{в}^{исх}=58,5$ °С сокращается более чем в 2 раза, что согласуется с литературными данными [123]. С понижением содержания ПНС и повышением АС (Таблица 3.1) скорость окисления гудронов возрастает.

Результаты испытаний окисленных битумов представлены в Таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Характеристика окисленных битумов, полученных из гудронов разной вязкости при 250 °С

Показатель	Требование ГОСТ Р 58400.1-2019	Образец							
		1	2	3	4				
ВУ ₈₀ гудрона, с	-	65	105	150	200				
Показатели качества для исходного битума									
Температура вспышки, °С	не менее 230	292	294	294	296				
Динамическая вязкость при 135 °С, Па·с	не более 3	0,38	0,38	0,39	0,31				
Критическая высокая температура (G*/sinδ = 1,00 кПа), °С	не менее 58	59,0	59,0	59,0	58,5				
Показатели качества для RTFOT-вяжущего									
Изменение массы после старения, %	не более ±1	-0,1	-0,07	0,06	0,1				
Критическая высокая температура (G*/sinδ=2,20 кПа), °С	не менее 58	58,0	58,1	58,0	58,0				
Показатели качества для PAV-вяжущего (состаренного при 100 °С)									
Критическая средняя температура (G*·sinδ=5000 кПа), °С	не выше 16	11,5	14,1	15,0	16,3				
Низкотемпературная устойчивость:									
Температура испытания, °С	-24	-18	-24	-18	-24	-18	-24	-18	-24
Жесткость, МПа	не более 300	126,0	250,0	157,0	327,0	193,0	357,0	270,0	550,0
Параметр m (ползучесть)	не менее 0,3	0,317	0,285	0,323	0,267	0,314	0,252	0,309	0,245
Температура нижнего значения марки по жесткости (S = 300 МПа), °С	не выше -34	-35,6	-33,3	-32,3	-28,9				
Температура нижнего значения марки по параметру m (m = 0,300), °С	не выше -34	-31,2	-30,5	-29,4	-28,8				

Отмечено, что увеличение вязкости гудронов ведет к последовательному ухудшению низкотемпературных свойств окисленных битумов, о чем свидетельствует повышение жесткости с 250 до 550 МПа и уменьшение ползучести (параметра m) с 0,285 до 0,245, приводящие к повышению температуры нижнего значения марки с минус 31,2 до минус 28,8 °С при одинаковой температуре верхнего значения марки, т.е. уменьшению температурного диапазона эксплуатации (далее – ТДЭ), что согласуется с литературными данными [164] (Рисунок 3.3).

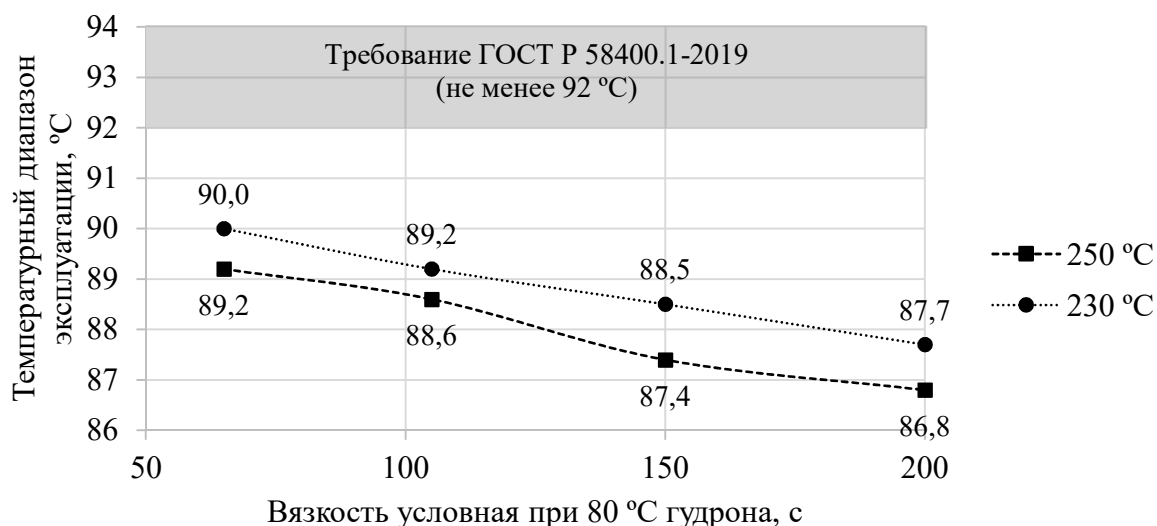


Рисунок 3.3 – Изменение ТДЭ окисленных битумов в зависимости от температуры окисления

Температура нижнего значения марки численно равна наибольшей из критических низких температур (T_s и T_m), уменьшенной на 10 единиц: по жесткости T_{s-10} (температура, при которой $S = 300$ МПа) или по параметру m (ползучести) T_{m-10} (температура, при которой $m = 0,300$). Критерии стандарта ограничивают жесткость ($S < 300$ МПа), чтобы вяжущее не было слишком хрупким, а ползучесть или скорость релаксации растягивающих напряжений была достаточной ($m > 0,3$), определяемые из испытания образца-балочки на ползучесть в течение 60 с при температуре на 10 °С выше расчетной

температуры эксплуатации. Установлено, что окисленные битумы имеют наибольшую температуру по параметру m .

Также зарегистрировано ухудшение усталостной устойчивости – повышение критической средней температуры с 11,5 до 16,3 °С (Таблица 3.2).

Таким образом, получение дорожного битума с низкотемпературной устойчивостью не выше минус 34 °С и ТДЭ не менее 92 °С из утяжелённых гудронов прямым окислением невозможно.

Возможность управления качеством битумов была изучена на основе изменения технологического параметра окисления – температуры. Показано [165], что ведение процесса окисления при сниженной температуре приводит к расширению ТДЭ за счет снижения критической низкой температуры получаемых битумов (Рисунок 3.4).

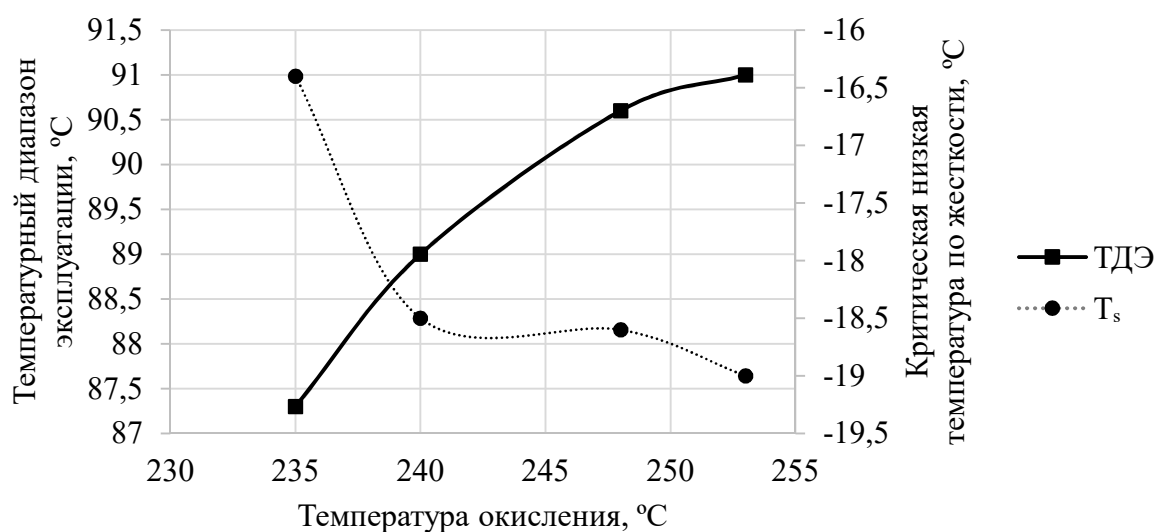
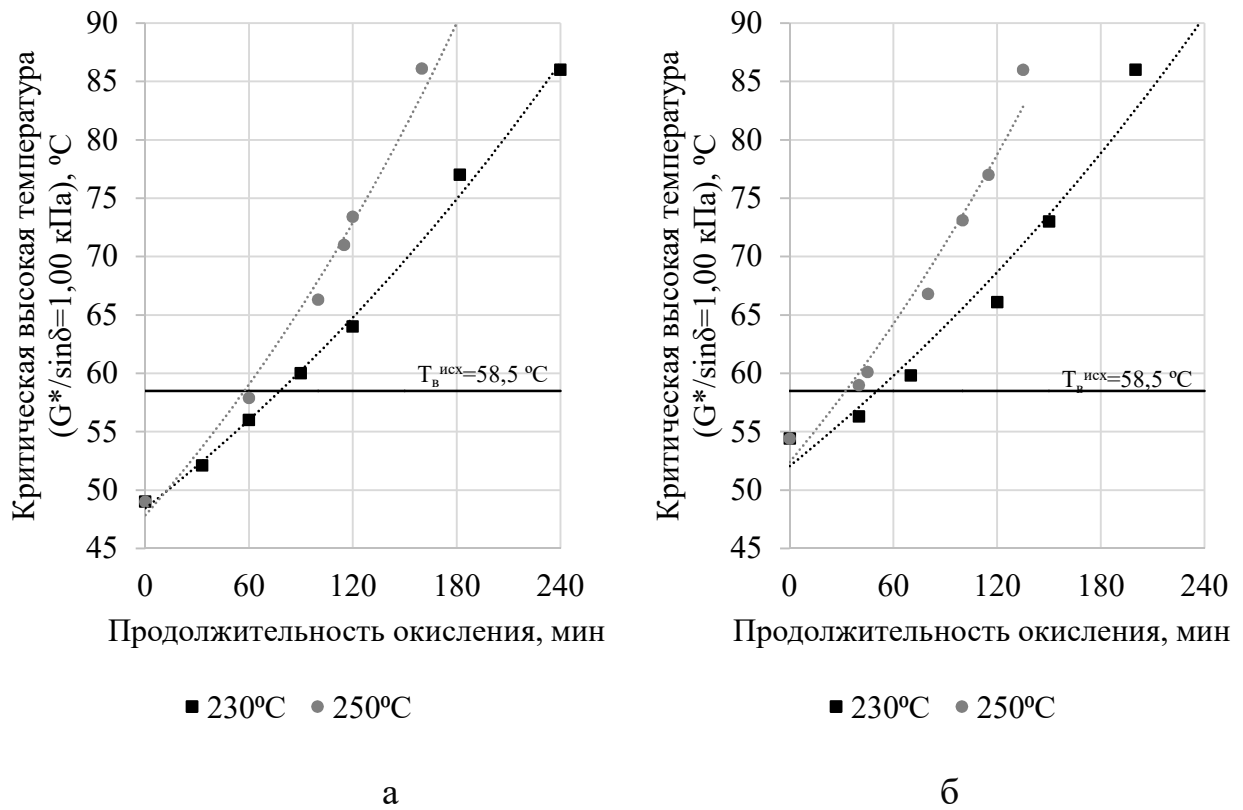


Рисунок 3.4 – Влияние температуры окисления на критическую низкую температуру и ТДЭ битумов

Для выяснения влияния температуры окисления на низкотемпературные свойства исследуемые гудроны были окислены при температуре 230 °С и прочих равных условиях. На примере высоковязких гудронов показано, что снижение температуры окисления привело к увеличению продолжительности процесса (Рисунок 3.5).



а) $BY_{80}=150$ с, б) $BY_{80}=200$ с

Рисунок 3.5 – Изменение критической высокой температуры гудронов в зависимости от температуры процесса

В Таблице 3.3 приведена характеристика окисленных образцов битумов. Снижение температуры процесса окисления позволяет незначительно расширить ТДЭ получаемым битумам на 0,6-1,1 °C (Рисунок 3.3). Однако показатели жесткости и ползучести не удовлетворяют требованиям стандарта при температуре испытания минус 24 °C и не обеспечивают получение битумов с низкотемпературной устойчивостью не выше минус 34 °C.

Таким образом, получение дорожного битума с низкотемпературной устойчивостью минус 34 °C и ТДЭ не менее 92 °C из утяжелённых гудронов требует обеспечения необходимого группового химического состава сырья. В связи с этим следующий этап диссертационной работы представлял установление зависимости низкотемпературных свойств окисленных битумов при введении в утяжеленный гудрон модифицирующих добавок.

Таблица 3.3 – Характеристика окисленных битумов, полученных из гудронов разной вязкости при 230 °С

Показатель	Требование ГОСТ Р 58400.1-2019	Образец							
		5		6		7		8	
ВУ ₈₀ гудрона, с	-	65		105		150		200	
Показатели качества для исходного битума									
Температура вспышки, °С	не менее 230	292		294		294		296	
Динамическая вязкость при 135 °С, Па·с	не более 3	0,38		0,38		0,39		0,31	
Критическая высокая температура (G*/sinδ=1,00 кПа), °С	не менее 58	59,0		58,5		58,3		58,9	
Показатели качества для RTFOT-вяжущего									
Изменение массы после старения, %	не более ±1	-0,07		0,04		0,06		0,08	
Критическая высокая температура (G*/sinδ=2,20 кПа), °С	не менее 58	58,7		58,3		58,0		58,8	
Показатели качества для PAV-вяжущего (состаренного при 100 °С)									
Критическая средняя температура (G*·sinδ=5000 кПа), °С	не выше 16	10,5		12,9		14,9		15,8	
Низкотемпературная устойчивость:									
Температура испытания, °С	-24	-18	-24	-18	-24	-18	-24	-18	-24
Жесткость, МПа	не более 300	119,0	218,0	135,0	310,0	199,0	390,0	260,0	570,0
Параметр m (ползучесть)	не менее 0,3	0,318	0,285	0,322	0,276	0,325	0,264	0,310	0,245
Температура нижнего значения марки по жесткости (S = 300 МПа), °С	не выше -34	-37,2		-33,8		-31,7		-29,1	
Температура нижнего значения марки по параметру m (m = 0,300), °С	не выше -34	-31,3		-30,9		-30,5		-28,9	

3.2 Влияние модификации сырья на низкотемпературную устойчивость окисленных битумов

Как было установлено выше, при использовании в качестве сырья утяжеленных гудронов, получаемые окисленные битумы характеризуются повышенной жёсткостью и сниженными значениями ползучести.

Наименее затратным способом улучшения низкотемпературных свойств битумов в условиях утяжеления сырья является модификация гудронов масляными компонентами. Данный способ можно рассматривать как механизм изменения дисперсной структуры битумов. В качестве компонента, характеризующегося высоким содержанием масел, рассмотрены дистиллятные фракции и тяжелый вакуумный газойль (ТВГ).

Смесевое сырье на основе утяжеленного гудрона и дистиллятной фракции (420-500 °С) окисляли при температуре 230-240 °С, битумные основы с температурой размягчения по кольцу и шару (далее – $T_{\text{разм}}$) в диапазоне 60-70 °С компаундировали с сырьем окисления до $T_{\text{разм}}=47-49$ °С. На Рисунке 3.6 приведено изменение низкотемпературных показателей полученных образцов битумов от количества вводимой фракции в утяжеленный гудрон [166].

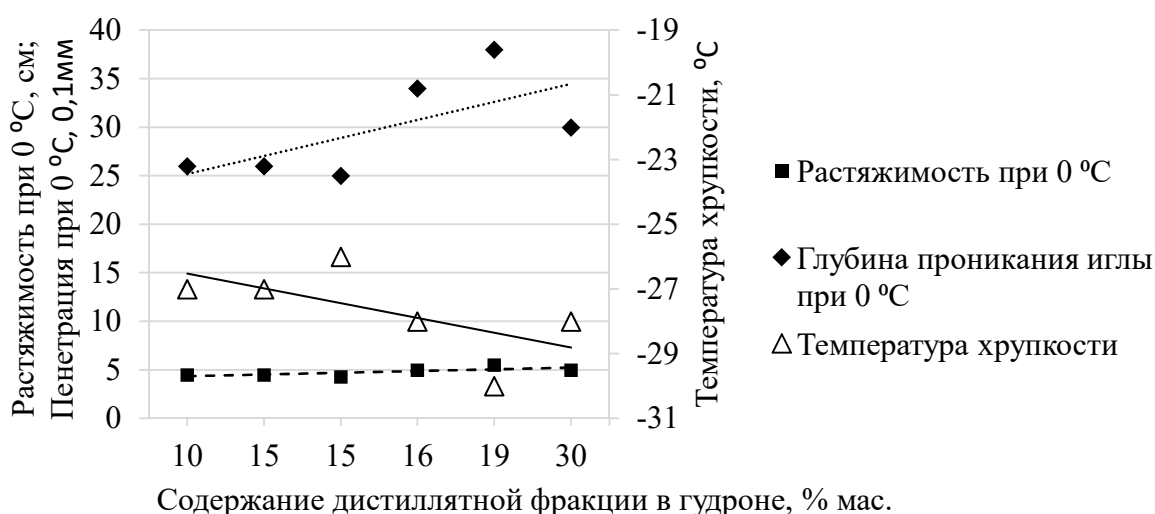


Рисунок 3.6 – Изменение низкотемпературных показателей битумов в зависимости от содержания масляной фракции в утяжеленном гудроне

Введение дистиллятной фракции в количестве от 10 до 19% мас. В утяжеленный гудрон позволяет улучшить низкотемпературные показатели битумов: растяжимость при 0 °С от 4,5 до 5,5 см, глубина проникания иглы при 0 °С от 26 до 38 0,1мм, температура хрупкости от минус 27 до минус 30 °С. Избыточное количество легкого богатого парафино-нафтеновыми соединениями компонента – масляной фракции 420-500 °С свыше 19% мас. приводит к ухудшению низкотемпературных показателей, снижению глубины проникания иглы при 0 °С и растяжимости при 0 °С и повышению температуры хрупкости.

В Таблице 3.4 представлен ГХС гудронов и ТВГ, полученных на установке АВТ при разных режимах работы вакуумной колонны.

Таблица 3.4 – Характеристика гудронов и тяжелых вакуумных газойлей

Параметр	Режим 1		Режим 2	
Параметры технологического режима вакуумной колонны				
Остаточное давление, мм рт ст	45,22		36,25	
Температура на входе, °С	389		388	
Температура верха, °С	109		111	
G на слой промывки, м³/час	48,39		49,06	
G пара, кг/час	859,18		902,57	
Групповой химический состав, % мас.				
Показатель	Гудрон 3	ТВГ 1	Гудрон 4	ТВГ 2
ВУ ₈₀ , с	150	6,5	200	7,0
Критическая высокая температура (G*/sinδ=1,00 кПа), °С	49,0	-	54,4	-
Масла, в том числе:	63,77	97,50	61,28	95,60
Парафино-нафтеновые соединения	12,81	40,03	9,83	37,85
Ароматические соединения	50,96	57,47	51,45	57,75
Смолы	26,60	2,50	28,62	4,40
Асфальтены	9,63	-	10,10	-

В лабораторных условиях наработаны смесевые гудроны с $ВУ_{80}$: 150 ± 15 с, 100 ± 10 с, 50 ± 5 с. Повышенная вязкость гудрона, полученного увеличенным отбором дистиллятных фракций на установке АВТ, предопределила необходимость введения большего количества модификатора (Рисунок 3.7).

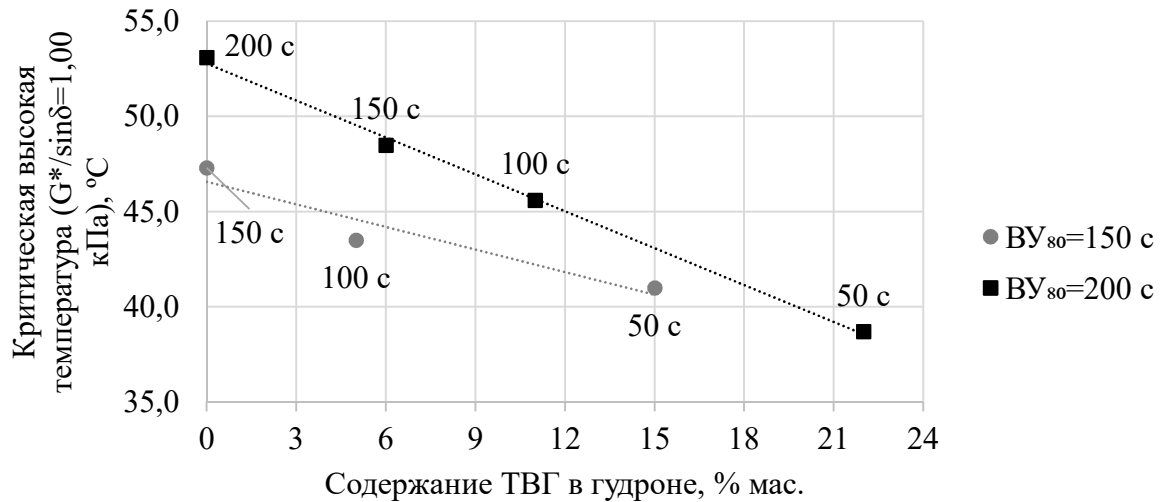
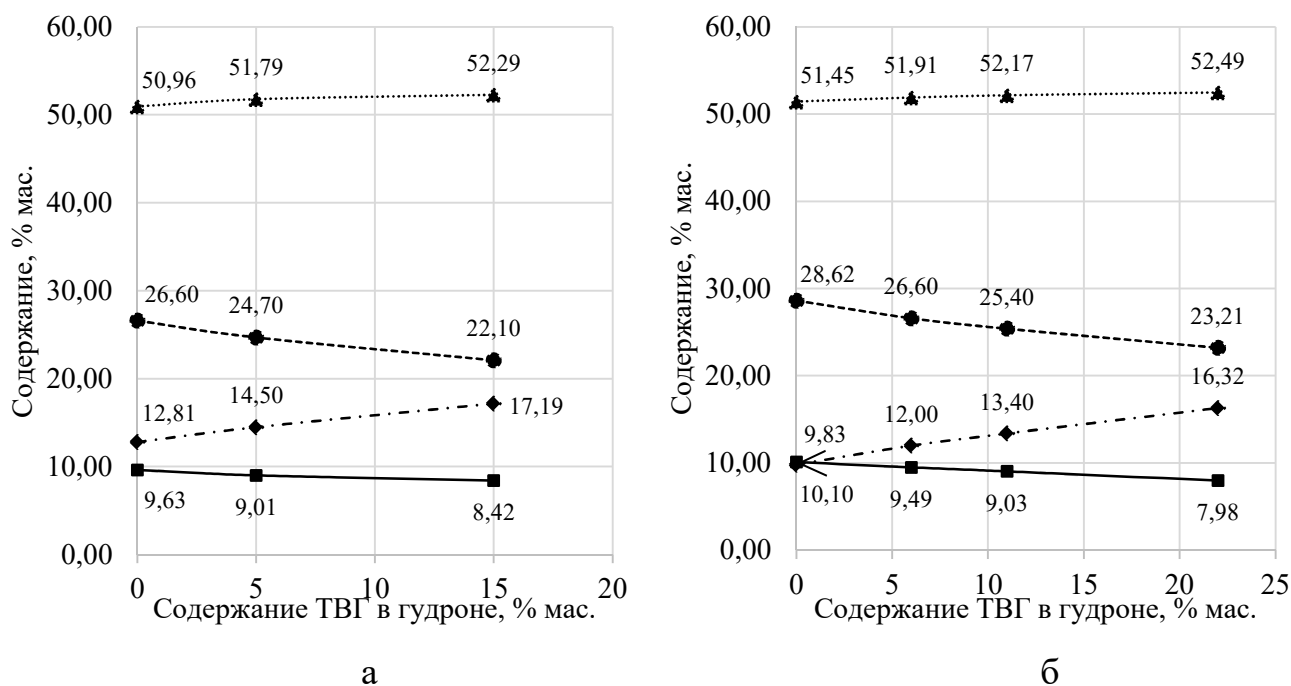


Рисунок 3.7 – Изменение критической высокой температуры гудронов в зависимости от содержания ТВГ

Изучено изменение ГХС утяжеленных гудронов при введении в их состав ТВГ. Введение 15 и 22% мас. ТВГ в утяжеленные гудроны $ВУ_{80}=150$ и 200 с позволяет повысить содержание ПНС с 12,81 до 17,19 и с 9,83 до 16,32% мас., соответственно, увеличивая долю масляных компонентов в смесевых гудронах до 69,48 и 68,81% мас., соответственно (Рисунок 3.8).



▲ Ароматические соединения, ● Смолы, ♦ Парафино-нафтеновые соединения,
■ Асфальтены

а) $VU_{80}=150$ с, б) $VU_{80}=200$ с

Рисунок 3.8 – Изменение ГХС гудронов в зависимости от содержания ТВГ

В Таблицах 3.5 и 3.6 представлена характеристика битумов, полученных окислением смесевых гудронов при температуре 250 °С. Показано, что введение вакуумного дистиллята в состав утяжеленных гудронов в количестве от 11 до 22 % мас. способствует повышению низкотемпературной устойчивости окисленных битумов (образцы 10, 12, 13), о чем свидетельствует снижение жёсткости до уровня требований стандарта ($S < 300$ МПа) при температуре испытания минус 24 °С. Однако параметр m (ползучесть) образцов находится ниже нормируемого значения, и достигнутая температура нижнего значения марки по этому показателю находятся выше минус 34 °С.

Таким образом, модификация высоковязких гудронов дистиллятными фракциями не позволила обеспечить получаемым окислением битумам низкотемпературную устойчивость минус 34 °С при сохранении на допустимом уровне сдвиговой и усталостной устойчивости, удовлетворяющих требованиям ГОСТ Р 58400.1-2019 к марке PG 58-34.

Таблица 3.5 – Характеристика окисленных битумов на исходном ($ВУ_{80}=150$ с) и модифицированных гудронах

Показатель	Требование ГОСТ Р 58400.1-2019	Образец					
		3	9	10			
Содержание ТВГ в гудроне, % мас.	-	0	5	15			
$T_{в}^{исх}$, °C	-	49,0	45,6	41			
Окисленный битум							
ТДЭ, °C	58,0-34,0 (92,0)	58,0-29,4 (87,4)	58,1-30,9 (89,0)	58,3-31,3 (89,6)			
Показатели качества для исходного битума							
Температура вспышки, °C	не менее 230	294	294	294			
Динамическая вязкость при 135 °C, Па·с	не более 3	0,39	0,31	0,31			
Критическая высокая температура ($G^*/\sin\delta=1,00$ кПа), °C	не менее 58	59,0	58,7	58,9			
Показатели качества для RTFOT-вяжущего							
Изменение массы после старения, %	не более ± 1	0,06	0	-0,4			
Критическая высокая температура ($G^*/\sin\delta=2,20$ кПа), °C	не менее 58	58,0	58,1	58,3			
Показатели качества для PAV-вяжущего (состаренного при 100 °C)							
Критическая средняя температура ($G^*\cdot\sin\delta=5000$ кПа), °C	не выше 16	15,0	13,1	9,2			
Низкотемпературная устойчивость:							
Температура испытания, °C	-24	-18	-24	-18	-24	-18	-24
Жесткость, МПа	не более 300 МПа	193,0	357,0	148,0	305,0	93,2	191,0
Параметр m (ползучесть)	не менее 0,3	0,314	0,252	0,318	0,281	0,324	0,280
Температура нижнего значения марки по жесткости ($S = 300$ МПа), °C	не менее -34	-32,3	-33,9	-37,8			
Температура нижнего значения марки по параметру m ($m = 0,300$), °C	не менее -34	-29,4	-30,9	-31,3			

Таблица 3.6 – Характеристика окисленных битумов на исходном ($ВУ_{80}=200$ с) и модифицированных гудронах

Показатель	Требование ГОСТ Р 58400.1-2019	Образец							
		4	11	12	13				
Содержание ТВГ в гудроне, % мас.	-	0	6	11	22				
$T_{в}^{исх}$, °С	-	54,4	48,5	45,6	38,7				
Окисленный битум									
ТДЭ, °С	58,0-34,0 (92,0)	58,0-28,8 (86,8)	58,0-30,2 (88,2)	58,5-30,8 (89,3)	58,8-30,9 (89,7)				
Показатели качества для исходного битума									
Температура вспышки, °С	не менее 230	296	296	296	297				
Динамическая вязкость при 135°С, Па·с	не более 3	0,31	0,31	0,30	0,31				
Критическая высокая температура ($G^*/\sin\delta=1,00$ кПа), °С	не менее 58	58,5	58,6	58,8	59,0				
Показатели качества для RTFOT-вяжущего									
Изменение массы после старения, %	не более ± 1	0,1	0	-0,1	-0,4				
Критическая высокая температура ($G^*/\sin\delta=2,20$ кПа), °С	не менее 58	58,0	58,0	58,5	58,8				
Показатели качества для PAV-вяжущего (состаренного при 100 °С)									
Критическая средняя температура ($G^*\cdot\sin\delta=5000$ кПа), °С	не выше 16	16,3	15,2	14,2	9,9				
Низкотемпературная устойчивость:									
Температура испытания, °С	-24	-18	-24	-18	-24	-18	-24	-18	-24
Жесткость, МПа	не более 300	270,0	550,0	190,0	412,0	144,0	291,0	89,4	184,0
Параметр m (ползучесть)	не менее 0,3	0,309	0,245	0,323	0,261	0,323	0,274	0,318	0,281
Температура нижнего значения марки по жесткости ($S = 300$ МПа), °С	не менее -34	-28,9	-31,5	-34,3	-38,1				
Температура нижнего значения марки по параметру m ($m = 0,300$), °С	не менее -34	-28,8	-30,2	-30,8	-30,9				

На Рисунке 3.9 приведены тренды изменения температуры нижнего значения марки по жесткости (T_s-10) и параметру m (T_m-10) окисленных битумов от содержания масел в сырье [167].

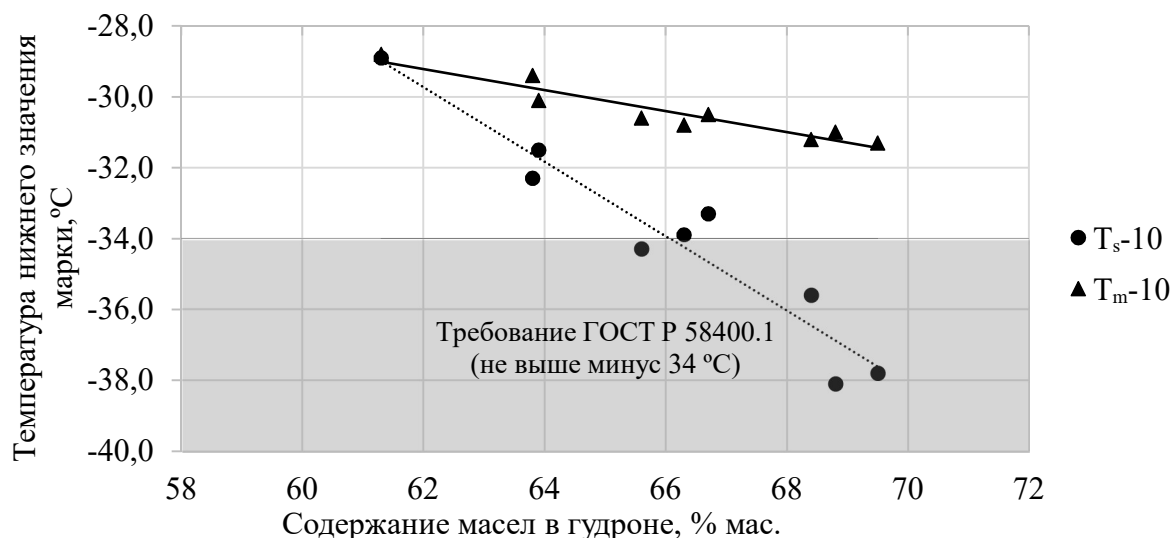


Рисунок 3.9 – Влияние содержания масел в сырье на температуру нижнего значения марки окисленных битумов

Показано, что температура нижнего значения марки по жесткости составляет минус 34 °C при содержании масляных компонентов в сырье не менее 66% мас., что является недостаточным для обеспечения этой же температуры параметру m . Введение дистиллятной фракции в гудрон более 22% мас. нецелесообразно поскольку приведет к испарению или уносу легких фракций, увеличению продолжительности процесса окисления, а также снижению термической стабильности получаемых битумов.

Из литературных источников известно (глава 1), что для улучшения низкотемпературной устойчивости (повышения релаксации при низкотемпературных напряжениях) дорожных битумов, получаемых из утяжеленных гудронов, наиболее примем способ, основанный на сочетании процессов окисления и компаундирования. Целью следующего этапа исследования являлось изучение направлений улучшения низкотемпературных свойств битумов путем компаундирования продуктами нефтепереработки.

3.3 Исследование улучшения низкотемпературной устойчивости битумов компаундированием

Технология компаундирования в производстве битумных вяжущих является, как было отмечено в главе 1, эффективным методом управления их качеством, позволяющим расширить ассортимент выпускаемой продукции. Улучшение эксплуатационных свойств битумов возможно введением различных пластификаторов. Выработка битумных вяжущих по схеме «окисление-компаундирование» позволяет снизить расход электроэнергии поскольку на окисление более тяжелого сырья расходуется меньше сжатого воздуха.

С целью определения оптимального способа получения нефтяных дорожных вяжущих с необходимыми низкотемпературными характеристиками, проведены исследования по разработке рецептур и технологии производства с учетом свойств перерабатываемого сырья.

3.3.1 Определение оптимальной глубины окисления сырья

В производстве дорожных битумных материалов по технологии «окисление-компаундирование» выбор глубины окисления гудрона (окисленного битума, битумной основы) является одним из важных критериев для обеспечения их эксплуатационных и термостабильных свойств, а также адгезии [168]. Степень переокисления сырья определяется как его природой, так и необходимым комплексом свойств конечного продукта. Глубина окисления связана с фазовым переходом окисляемой нефтяной дисперсной системы из свободнодисперсного в связнодисперсное состояние, т.е. возникновением уже кристаллизационных контактов в структуре вяжущего.

Увеличение глубины окисления битумной основы, определяемой температурой размягчения по кольцу и шару (далее – $T_{разм}$), с 54 до 73 °С и, как следствие, повышение содержания гудрона, выступающего в качестве пластификатора, в составе компаундированных битумов с 8 до 36% мас. привело

к ухудшению низкотемпературных свойств (Рисунок 3.10), о чем свидетельствует снижение растяжимости при 0 °С с 4,0 до 3,5 см и увеличение максимального усилия при растяжении при 0 °С с 110 до 129 Н [169].

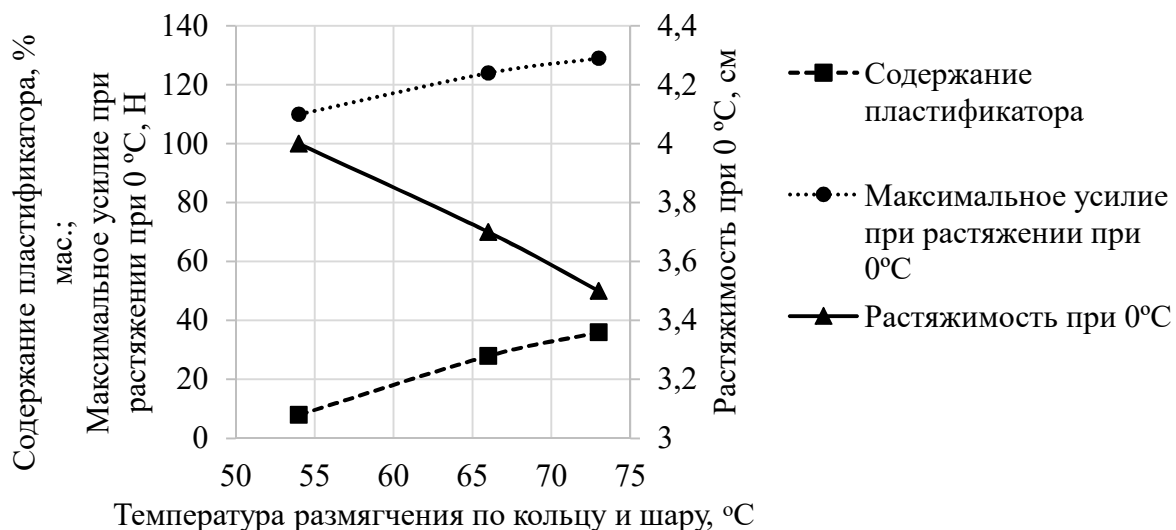


Рисунок 3.10 – Изменение растяжимости и максимального усилия при 0 °С компаундированных битумов в зависимости от глубины окисления битумной основы

Следовательно, для повышения низкотемпературной устойчивости компаундированных битумов следует ограничивать глубину окисления битумной основы.

Установлена зависимость между показателями устойчивости к колееобразованию – температурой размягчения по кольцу и шару и критической высокой температурой исходного битумного вяжущего [170]. Найденное уравнение регрессии позволяет по $T_{\text{разм}}$ рассчитать $T_{\text{в исх}}$ битумной основы для получения компаундированных битумов (Рисунок 3.11). Полученное регрессионное уравнение позволяет организовать лабораторный экспресс-контроль процесса окисления по температуре размягчения продукта на выходе из колонны для обеспечения точности расчета расхода пластификатора на стадии

компаундирования при производстве дорожных битумов марок PG по ГОСТ Р 58400.1-2019.

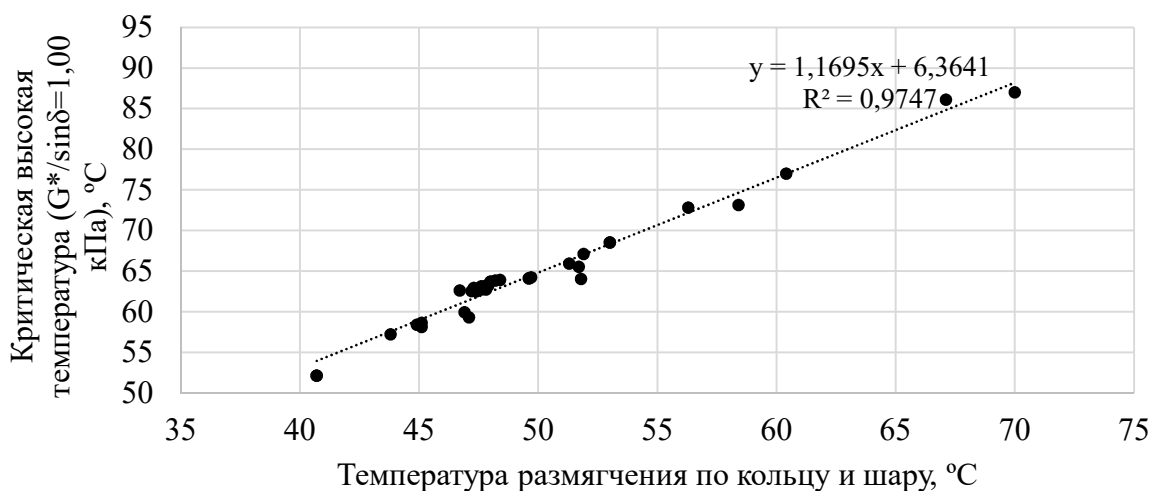


Рисунок 3.11 – Регрессионная зависимость между $T_{в}^{исх}$ и $T_{разм}$ окисленных битумов

По литературным и экспериментальным данным установлено, что окисленные битумы, применяемые для компаундирования, с температурой размягчения в диапазоне от 54 до 70 °C [152, 153, 155, 157, 158, 166] в соответствии с регрессионной зависимостью (Рисунок 3.11) будут иметь критическую высокую температуру в диапазоне от 70 до 88 °C.

Более глубокое окисление сырья ($T_{разм} > 70$ °C, $T_{в}^{исх} > 90$ °C) вызовет дополнительные энергические затраты на установке за счет большей продолжительности процесса окисления, а также возрастает риск закоксовывания колонны окисления, при этом значительно снижается выход битума за счет образования больших количеств черного соляра. На стадии компаундирования потребуется повышенное введение пластификатора, и, кроме того, глубокоокисленное сырье может вызывать процессы деструкции и уплотнения с образованием излишних количеств карбенов и карбоидов, существенно ухудшающих свойства битума, особенно его долговечность.

3.3.2 Пластификация окисленных битумов

Основной целью исследований по выбору пластифицирующей добавки для окисленного битума из утяжеленного гудрона, являющейся дополнительным источником дисперсионной среды, являлось получение битумных вяжущих с низкотемпературной устойчивостью не выше минус 34 °С и ТДЭ не менее 92 °С.

Наилучшим компонентом с точки зрения технологической и экономической целесообразности является исходный гудрон: недефицитный, дешевый, близкий к битуму по поверхностному натяжению и содержащий нативные асфальтены, которые в меньшей степени способствуют старению битума в процессе эксплуатации. Однако сниженное содержание масляных компонентов, определяющих пластичные и низкотемпературные свойства, ограничивает его применение.

Окисленные при 250 °С гудроны вязкостью $V_{U80}=100, 150$ и 200 с до $T_{разм}=53-55$ °С компаундировали соответствующим сырьем окисления до $T_{разм}=47,0-47,7$ °С. На Рисунке 3.12 показано влияние вязкости гудронов на низкотемпературную устойчивость и ТДЭ компаундированных битумов [171].

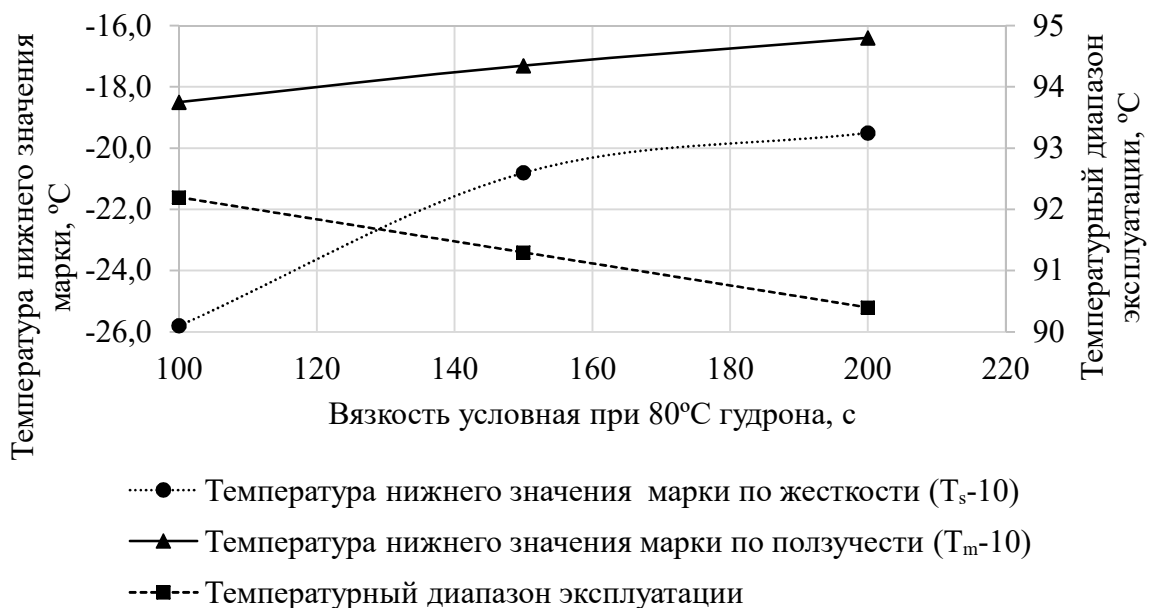


Рисунок 3.12 – Изменение температуры нижнего значения марки и ТДЭ компаундированных битумов в зависимости от вязкости гудрона

Отмечено, что по мере утяжеления гудрона в компаундированных битумах с одинаковым значением критической высокой температуры снижается низкотемпературная устойчивость, о чем свидетельствует повышение температур нижнего значения марки по жесткости и параметру m (ползучести), что ведет к снижению температурного диапазона эксплуатации.

Исследовано влияние двухкомпонентных добавок – смеси утяжеленного гудрона с ТВГ – на свойства компаундированных битумных вяжущих.

В исследовании использованы битумные основы различной глубины окисления: $T_{в\text{исх}}=71, 78$ и 86 °С, полученные окислением утяжеленного гудрона ($ВУ_{80}=150$ с) при температуре 250 °С, которые компаундировали с пластификаторами до $T_{в\text{исх}}=58,5-59,0$ °С.

Для оценки низкотемпературных свойств компаундированных битумов с утяжеленным гудроном и фракцией ТВГ наработаны 5 образцов, состав которых приведен на Рисунке 3.13.

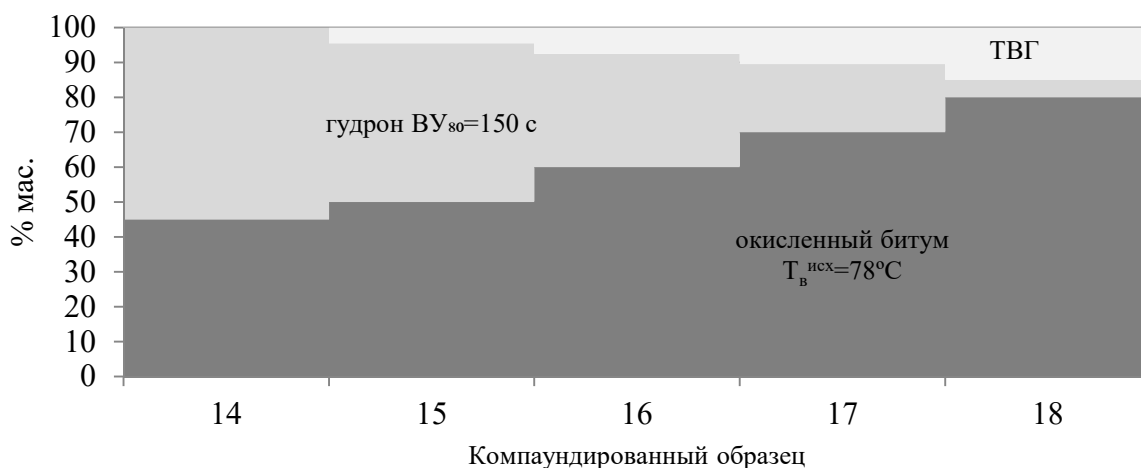


Рисунок 3.13 – Состав компаундированных образцов

Характеристика полученных компаундов приведена в Таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Характеристика компаундированных битумов с гудроном и ТВГ

Показатель	Требование ГОСТ Р 58400.1- 2019	Образец									
		14		15		16		17		18	
ТДЭ, °С	58,0-34,0 (92,0)	59,0-28,8 (87,8)		58,5-31,0 (89,5)		58,5-31,7 (90,2)		58,6-32,1 (90,7)		58,5-32,9 (91,4)	
Показатели качества для исходного битума											
Температура вспышки, °С	не менее 230	295		297		295		296		296	
Динамическая вязкость при 135 °С,Па·с	не более 3	0,32		0,31		0,35		0,33		0,31	
Критическая высокая температура (G*/sinδ =1,00 кПа), °С	не менее 58	59,0		58,5		58,5		58,6		58,5	
Показатели качества для RTFOT-вяжущего											
Изменение массы после старения, %	не более ±1	0		0		0,1		0,1		0,1	
Критическая высокая температура (G*/sinδ=2,20 кПа), °С	не менее 58	59,3		58,7		59,0		59,2		59,6	
Показатели качества для PAV-вяжущего (состаренного при 100 °С)											
Критическая средняя температура (G*·sinδ=5000 кПа), °С	не выше 16	16,6		14,4		13,2		11,4		10,5	
Низкотемпературная устойчивость:											
Температура испытания, °С	-24	-18	-24	-18	-24	-18	-24	-18	-24	-18	-24
Жесткость, МПа	не более 300	206,0	394,0	166,0	341,0	138,0	311,0	112,0	252,0	102,	216,0
Параметр m (ползучесть)	не менее 0,3	0,305	0,270	0,333	0,266	0,350	0,268	0,329	0,287	0,329	0,293
Температура нижнего значения марки по жесткости (S = 300 МПа), °С	не выше -34	-31,5		-32,9		-33,7		-35,3		-36,6	
Температура нижнего значения марки по параметру m (m = 0,300), °С	не выше -34	-28,8		-31,0		-31,7		-32,1		-32,9	

На Рисунке 3.14 приведено изменение жесткости и ползучести компаундированных образцов в зависимости от содержания ТВГ, измеренных при минус 24 °С.

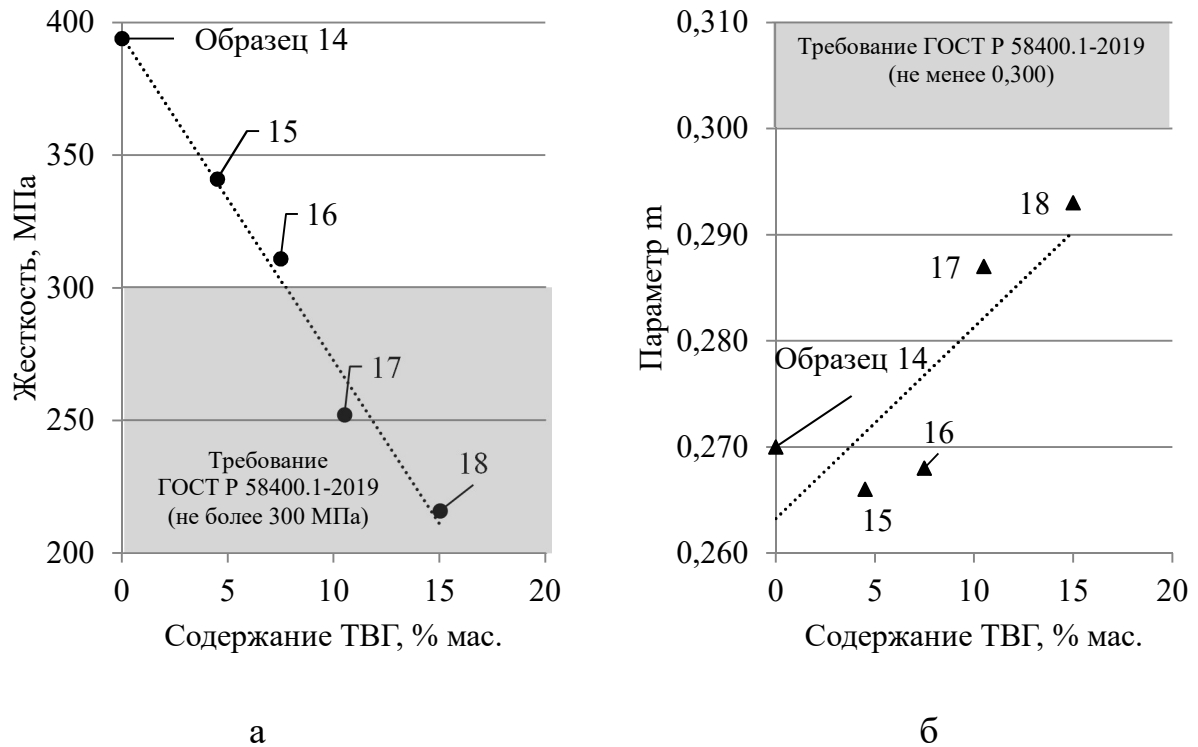


Рисунок 3.14 – Изменение жесткости (а) и ползучести (б) компаундированных битумов в зависимости от содержания ТВГ

Установлено, что использование высоковязкого гудрона в качестве пластификатора в образце 14 привело к получению битума с повышенной жесткостью ($S=394$ МПа) и низким значением ползучести ($m=0,270$). Кроме того, критическая средняя температура данного образца – показатель усталостной устойчивости – находится выше регламентируемого значения (Таблица 3.7).

Введение ТВГ в состав утяжеленного гудрона в количестве 10-15% мас. позволило снизить жесткость компаундированных образцов 17 и 18 до уровня нормативного требования ($S < 300$ МПа), но значение параметра m низкое ($m < 0,300$) и не соответствует требованиям стандарта к марке PG 58-34.

Установлено, что максимальное содержание пластификатора состава «утяжеленный гудрон:ТВГ» в компаундированном битуме ограничено (не более 30% мас.) снижением критической высокой температуры менее 58 °С (Рисунок 3.15а) при достигнутом значении нижнего фактического значения марки минус 34 °С (Рисунок 3.15б).

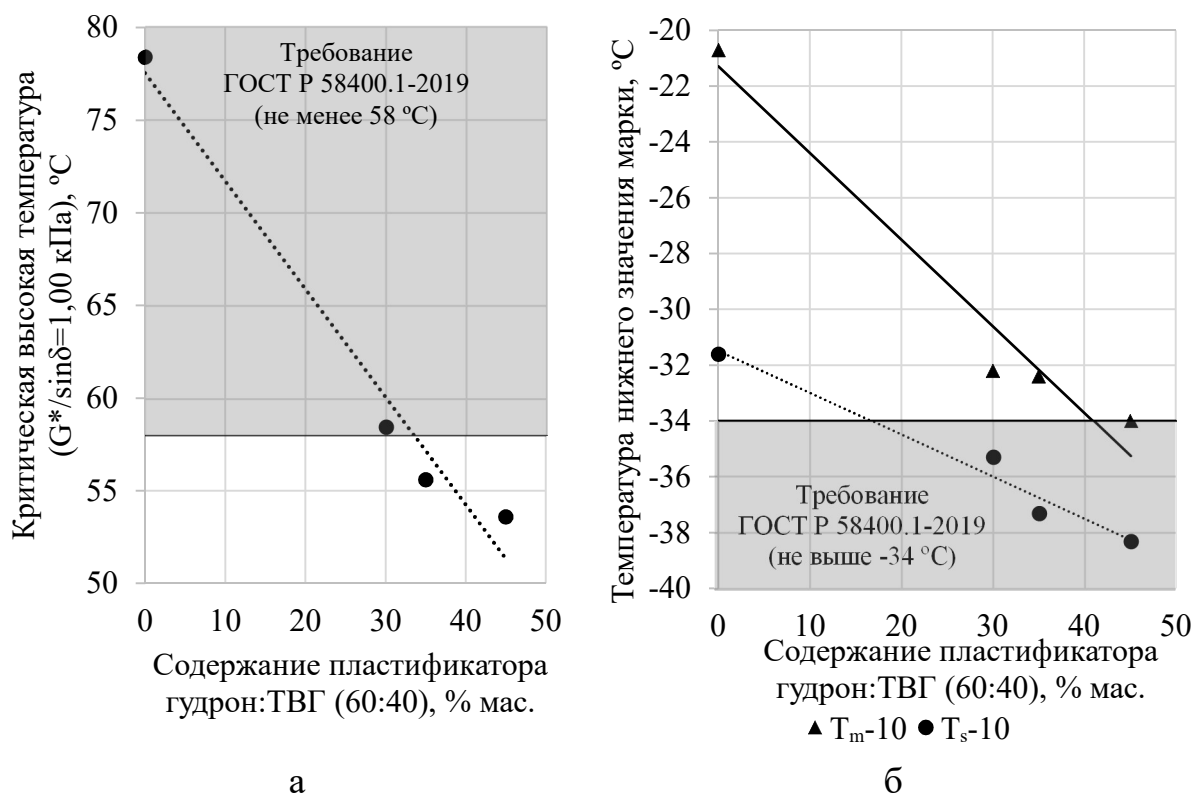


Рисунок 3.15 – Изменение $T_{в}^{исх}$ (а) и T_{s-10} и T_{m-10} (б) компаундированных битумов в зависимости от содержания пластификатора

Согласно ГОСТ Р 58400.3-2019 допускается определение фактической марки битумного вяжущего, обозначаемой PG X Y (ФАКТ), если битумное вяжущее не соответствует заявленной марке PG X Y [61]. Допустимыми к применению в Самарской области (Таблица 1.1, глава 1) являются следующие марки: PG 58,0-33,7 (ФАКТ), PG 55,8-33,7 (ФАКТ), PG 56,2-32,0 (ФАКТ).

Таким образом, компаундирование битумной основы $T_{в}^{исх}=78$ °С смесевым пластификатором на основе утяжеленного гудрона с содержанием ТВГ не менее 10% мас. способствует получению битумов с ТДЭ 58,6-32,1 (образец 17) и 58,5-

32,9 (образец 18), что соответствует марке PG 56,2-32,0 (ФАКТ) с запасом качества по показателю сдвиговая устойчивость.

Вовлечение в состав окисленных битумных вяжущих маловязких нефтяных продуктов НПЗ будет способствовать изменению дисперсной структуры и свойств битумов. Степень окисления тяжёлого сырья и соотношение смешиваемых компонентов устанавливают экспериментально в зависимости от качества исходных продуктов и требуемой марки битума.

В качестве компонентов, состоящих на 90-95% мас. из ароматических и парафино-нафтенных соединений, исследованы дистилятная фракция ТВГ (Таблица 3.4) и экстракты селективной очистки масел (Таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Групповой химический состав экстрактов селективной очистки

Показатель	Экстракт селективной очистки	
	Дистилятный	Остаточный
ВУ ₈₀ , с	4,0	5,0
Масла, % мас., в том числе:	94,03	91,74
Парафино-нафтенные соединения	16,63	21,10
Ароматические соединения	77,40	70,64
Смолы, % мас.	5,97	8,26
Асфальтены, % мас.	-	-

Введение маловязких компонентов в битумную основу приводит к структурным изменениям получаемых компаундов, что сказывается на их эксплуатационных свойствах (например, снижение вязкости может указывать на ухудшение когезионных свойств, что приводит к образованию трещин и другим дефектам в процессе эксплуатации) [172]. Масла при повышенных температурах улучшают текучесть, увеличивают испаряемость, но при низких снижают прочность [67].

Вовлечение дистилятной фракции в больших количествах на стадии компаундирования в битумную основу может негативно сказаться на структуре,

пластичности и термостабильности битумного вяжущего. На основании результатов проведенных исследований [173] установлена зависимость изменения низкотемпературных свойств битумов от количества вводимой дистиллятной фракции на стадии компаундирования в битумную основу с $T_{разм}=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Рисунок 3.16).

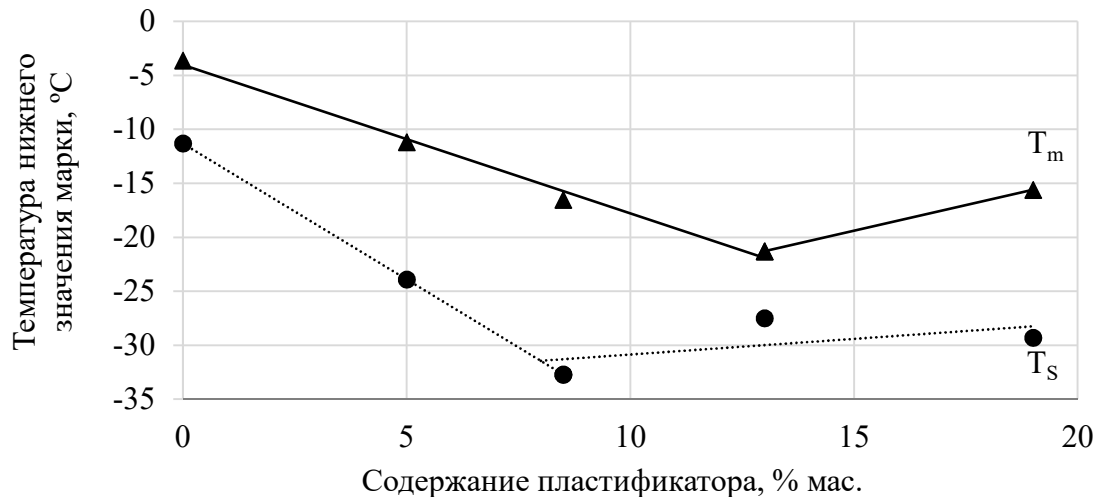
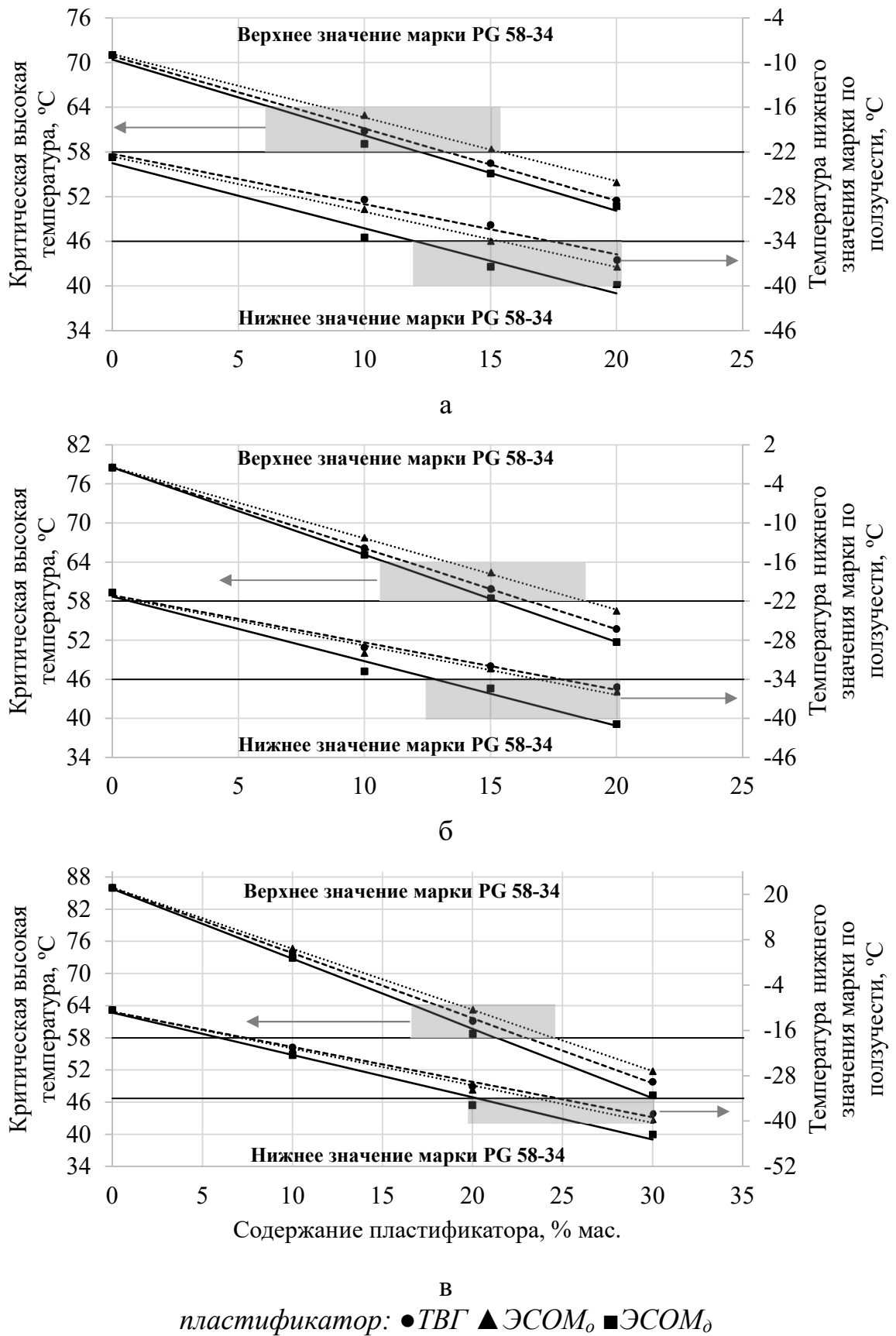


Рисунок 3.16 – Изменение температуры нижнего значения марки компаундированных битумов в зависимости от содержания дистиллятной фракции

По данным рисунка видно, что при содержании дистиллятной фракции в компаундированных образцах до 13% мас. отмечено улучшение низкотемпературных свойств за счет снижения критических низких температур по жесткости (T_s) и параметру m (T_m). Однако, дополнительное введение дистиллятной фракции (19% мас.) вызывает повышение обеих температур, что свидетельствует о снижении релаксационной способности битума при низкой температуре. Подобное поведение битума при введении в него избыточного количества пластификатора указывает на возможные изменения структуры нефтяной дисперсной системы.

Для оценки изменения вязкоупругих свойств битумов в результате компаундирования составлялись смеси из битумных основ различной глубины окисления и легких нефтяных компонентов [174, 175] (Рисунок 3.17).



битумная основа: а) $T_{сх} = 71\text{ }^{\circ}\text{C}$, б) $T_{сх} = 78\text{ }^{\circ}\text{C}$, в) $T_{сх} = 86\text{ }^{\circ}\text{C}$

Рисунок 3.17 – Изменение T_v и T_{m-10} компаундированных образцов в зависимости от количества и вида пластификатора в битумной основе

Показано, что независимо от глубины окисления сырья компаундированные битумы с низкотемпературной устойчивостью минус 34 °С возможно получить как при использовании в качестве пластификатора экстрактов селективной очистки, так и тяжелого вакуумного газойля. Однако при вовлечении ТВГ происходит более быстрое снижение критической высокой температуры, являющейся критерием устойчивости к образованию колеи.

При компаундировании битумных основ нефтяными компонентами с получением продуктов по критической высокой температуре, соответствующих верхнему значению марки PG 58-34, содержание пластификатора определяется глубиной окисления битумной основы. Так, количество возможного введения пластификатора уменьшается практически в 2 раза при использовании менее окисленной битумной основы с $T_{в\text{исх}}=71\text{ °С}$ по сравнению с более окисленной $T_{в\text{исх}}=86\text{ °С}$ (Рисунки 3.17а и 3.17в).

Полученные регрессивные уравнения, основанные на данных компаундирования, использованные для наработки образцов $T_{в\text{исх}}=58,5-58,9\text{ °С}$:

- Для битумной основы $T_{в\text{исх}}=71\text{ °С}$

$$\text{ТВГ: } y = -0,9703x + 70,866, R^2 = 0,9991 \quad (3.1)$$

$$\text{ЭСОМ}_0: y = -0,8537x + 71,154, R^2 = 0,9991 \quad (3.2)$$

$$\text{ЭСОМ}_д: y = -1,0166x + 70,411, R^2 = 0,9910 \quad (3.3)$$

- Для битумной основы $T_{в\text{исх}}=78\text{ °С}$

$$\text{ТВГ: } y = -1,24x + 78,5, R^2 = 0,9990 \quad (3.4)$$

$$\text{ЭСОМ}_0: y = -1,0943x + 78,586, R^2 = 0,9996 \quad (3.5)$$

$$\text{ЭСОМ}_д: y = -1,3383x + 78,506, R^2 = 0,9991 \quad (3.6)$$

- Для битумной основы $T_{в\text{исх}}=86\text{ °С}$

$$\text{ТВГ: } y = -1,214x + 85,96, R^2 = 0,9995 \quad (3.7)$$

$$\text{ЭСОМ}_0: y = -1,1405x + 86,03, R^2 = 0,9990 \quad (3.8)$$

$$\text{ЭСОМ}_д: y = -1,301x + 85,79, R^2 = 0,9987 \quad (3.9)$$

В Таблицах 3.9-3.11 представлена характеристика полученных компаундированных образцов.

Таблица 3.9 – Характеристика компаундированных битумов на основе $T_{B}^{исх}=71\text{ }^{\circ}\text{C}$

Показатель	Требование ГОСТ Р 58400.1-2019	Образец					
		19		20		21	
Состав компаундированного образца, % мас.							
Битумная основа	-	89		85		88	
ТВГ	-	11		-		-	
ЭСОМ _о	-	-		15		-	
ЭСОМ _д	-	-		-		12	
Показатели качества для исходного битума							
Температура вспышки, °С	не ниже 230	295		296		295	
Динамическая вязкость при 135 °С, Па·с	не более 3	0,29		0,28		0,29	
Критическая высокая температура (G*/sinδ =1,00 кПа), °С	не менее 58	58,5		58,7		58,9	
Показатели качества для RTFOT-вяжущего							
Изменение массы после старения, %	не более ±1	-0,1		-0,2		-0,3	
Критическая высокая температура (G*/sinδ=2,20 кПа), °С	не менее 58	58,8		58,2		58,0	
Показатели качества для PAV-вяжущего (состаренного при 100 °С)							
Критическая средняя температура (G*·sinδ=5000 кПа), °С	не выше 16	10,8		10,9		11,2	
Низкотемпературная устойчивость:							
Температура испытания, °С	-24	-18	-24	-18	-24	-18	-24
Жесткость, МПа	не более 300	79,2	161,0	66,3	177,0	70,4	205,0
Параметр m (ползучесть)	не менее 0,3	0,305	0,276	0,327	0,300	0,345	0,301
Температура нижнего значения марки по жесткости (S = 300 МПа), °С	не выше -34	-39,3		-37,2		-36,1	
Температура нижнего значения марки по параметру m (m = 0,300), °С	не выше -34	-29,0		-34,0		-34,1	

Таблица 3.10 – Характеристика компаундированных битумов на основе $T_{в\text{исх}}=78^{\circ}\text{C}$

Показатель	Требование ГОСТ Р 58400.1-2019	Образец					
		22		23		24	
Состав компаундированного образца, % мас.							
Битумная основа	-	84		81		85	
ТВГ	-	16		-		-	
ЭСОМ _о	-	-		19		-	
ЭСОМ _д	-	-		-		15	
Показатели качества для исходного битума							
Температура вспышки, °С	не ниже 230	296		294		295	
Динамическая вязкость при 135 °С, Па·с	не более 3	0,28		0,29		0,31	
Критическая высокая температура (G*/sinδ =1,00 кПа), °С	не менее 58	58,7		58,6		58,5	
Показатели качества для RTFOT-вяжущего							
Изменение массы после старения, %	не более ±1	-0,2		-0,3		-0,4	
Критическая высокая температура (G*/sinδ=2,20 кПа), °С	не менее 58	58,6		58,2		58,0	
Показатели качества для PAV-вяжущего (состаренного при 100 °С)							
Критическая средняя температура (G*·sinδ=5000 кПа), °С	не выше 16	9,7		10,0		10,3	
Низкотемпературная устойчивость:							
Температура испытания, °С	-24	-18	-24	-18	-24	-18	-24
Жесткость, МПа	не более 300	96,6	215,0	113,0	206,0	98,0	212,0
Параметр m (ползучесть)	не менее 0,3	0,320	0,284	0,325	0,300	0,358	0,311
Температура нижнего значения марки по жесткости (S = 300 МПа), °С	не менее -34	-36,5		-37,8		-36,7	
Температура нижнего значения марки по параметру m (m = 0,300), °С	не менее -34	-31,3		-34,0		-35,4	

Таблица 3.11 – Характеристика компаундированных битумов на основе $T_{в\text{исх}}=86^{\circ}\text{C}$

Показатель	Требование ГОСТ Р 58400.1-2019	Образец					
		25		26		27	
Состав компаундированного образца, % мас.							
Битумная основа	-	78		76		80	
ТВГ	-	22		-		-	
ЭСОМ _о	-	-		24		-	
ЭСОМ _д	-	-		-		20	
Показатели качества для исходного битума							
Температура вспышки, °С	не ниже 230	295		294		294	
Динамическая вязкость при 135 °С, Па·с	не более 3	0,27		0,27		0,30	
Критическая высокая температура (G*/sinδ =1,00 кПа), °С	не менее 58	58,5		58,6		58,6	
Показатели качества для RTFOT-вяжущего							
Изменение массы после старения, %	не более ±1	-0,1		-0,2		-0,3	
Критическая высокая температура (G*/sinδ=2,20 кПа), °С	не менее 58	58,0		58,0		58,0	
Показатели качества для PAV-вяжущего (состаренного при 100 °С)							
Критическая средняя температура (G*·sinδ=5000 кПа), °С	не выше 16	6,3		7,7		8,4	
Низкотемпературная устойчивость:							
Температура испытания, °С	-24	-18	-24	-18	-24	-18	-24
Жесткость, МПа	не более 300	66,1	132,0	76,7	161,0	89,1	183,0
Параметр m (ползучесть)	не менее 0,3	0,334	0,288	0,352	0,305	0,354	0,312
Температура нижнего значения марки по жесткости (S = 300 МПа), °С	не менее -34	-41,1		-39,0		-38,1	
Температура нижнего значения марки по параметру m (m = 0,300), °С	не менее -34	-32,4		-34,6		-35,7	

Сопоставление свойств компаундированных битумов показывает, что использование экстрактов селективной очистки масел в качестве пластификатора битумных основ различной глубины окисления является более целесообразным, чем ТВГ, так как обеспечивает получаемым образцам битумов низкотемпературную устойчивость не выше минус 34 °С и температурный диапазон эксплуатации не менее 92 °С. Изменение массы после старения по методу RTFOT компаундированных образцов соответствует с большим запасом требованию стандарта (не более $\pm 1\%$), что свидетельствует о термической стабильности продукта при введении пластификатора в количестве от 11 до 24% мас.

Окисленный битум с $T_{\text{в}}^{\text{исх}}=71, 78$ и 86 °С, полученный из утяжеленных гудронов ($ВУ_{80}=150-200$ с) и компаундированный с экстрактом селективной очистки масел в концентрации: дистиллятного 12-20% мас. или остаточного 15-24% мас. характеризуется низкотемпературной устойчивостью, отвечающей требованиям к марке PG 58-34 по ГОСТ Р 58400.1-2019.

По результатам проведенных исследований установлено, что задача обеспечения низкотемпературной устойчивости не выше минус 34 °С дорожным битумным вяжущим, получаемым из утяжеленного сырья, не может быть решена исключительно за счет оптимизации технологических параметров процесса окисления. Причина этого заключается в том, что утяжеленные гудроны, вырабатываемые из нефтесмеси, преимущественно состоящей из нефти Urals, обеднены в части содержания масляных компонентов. Стандартная модификация утяжеленного гудрона дистиллятной фракцией перед окислением оказалась недостаточной для компенсации сниженного содержания масляных компонентов.

Анализ компаундированных битумов, полученных из высоковязких гудронов, позволяет констатировать, что в случае нестабильного качества сырья окисления – значительных колебаний вязкостного показателя гудронов АВТ – получение дорожных битумов марки PG 58-34 по ГОСТ Р 58400.1-2019 оптимально проводить способом «окисление-компаундирование». Повышение температуры окисления с 230 до 250 °С не оказало негативного влияния

на качество битумных вяжущих, но позволило сократить продолжительность окисления до окисленного битума с 190 до 150 мин, что должно положительно сказаться на производительности установки.

В рамках проведенной исследовательской работы установлено, что при использовании утяжеленных гудронов Самарской группы НПЗ для получения дорожных битумов с низкотемпературной устойчивостью минус 34 °С и температурным диапазоном эксплуатации не менее 92 °С, удовлетворяющих требованиям современного стандарта ГОСТ Р 58400.1-2019, оптимальными компонентами являются окисленный битум с критической высокой температурой 71-86 °С и экстракты селективной очистки (дистиллятная или остаточная фракции). Используемые для пластификации окисленных битумов продукты доступны: производственная площадка ООО «Новокуйбышевский завод масел и присадок» находится в Самарской области, как и АО «Сызранский НПЗ», и входит в периметр компании ПАО «НК «Роснефть». Дорожный битум марки PG 58-34 по ГОСТ Р 58400.1-2019 является перспективным в условиях континентального климата Приволжского и Центрального федеральных округов.

3.4 Влияние состава и количества масляного компонента на низкотемпературные свойства битумов

Дорожный битум обладает высокими эксплуатационными характеристиками при оптимальном соотношении компонентов (масел, смол и асфальтенов), оказывающим решающее влияние на совокупность его свойств.

Экспериментально установлено, что получение битума, обладающего низкотемпературной устойчивостью не выше минус 34 °С и температурным диапазоном эксплуатации не менее 92 °С из утяжеленного гудрона возможно по технологии «окисление-компаундирование» при использовании пластификатора преимущественно ароматического ряда. Групповой химический состав компаундированных образцов представлен в Таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Состав и групповой химический состав компаундированных битумов

Показатель		Образец								
		19	20	21	22	23	24	25	26	27
Компонентный состав образца, % мас.										
Битумная основа	$T_{в\text{ исх}}=71\text{ }^{\circ}\text{C}$	89	-	-	85	-	-	88	-	-
	$T_{в\text{ исх}}=78\text{ }^{\circ}\text{C}$	-	84	-	-	81	-	-	85	-
	$T_{в\text{ исх}}=86\text{ }^{\circ}\text{C}$	-	-	78	-	-	76	-	-	80
ТВГ		11	16	22	-	-	-	-	-	-
ЭСОМ _о		-	-	-	15	19	24	-	-	-
ЭСОМ _д		-	-	-	-	-	-	12	15	20
Групповой химический состав, % мас.										
Масла, в том числе:		58,38	58,03	59,19	58,78	59,37	60,10	58,50	58,30	58,41
Парафино-нафтеновые соединения		14,18	15,00	16,40	12,68	12,50	13,22	11,68	11,20	10,90
Ароматические соединения		44,20	43,03	42,79	46,10	46,87	46,88	46,82	47,10	47,51
Смолы		25,32	24,10	22,91	25,40	23,72	23,50	25,40	23,97	23,68
Асфальтены		16,30	17,87	17,90	15,82	16,91	16,40	16,10	17,73	17,91
Характеристика образца по ГОСТ Р 58400.1-2019										
ТДЭ, °С		87,5	89,9	90,4	92,0	92,2	92,6	92,4	93,4	93,7
Низкотемпературная устойчивость, °С		-29,0	-31,3	-32,4	-34,0	-34,0	-34,6	-34,1	-35,4	-35,7

Из таблицы видно, что образцы отличаются соотношением ПНС и АС в масляном компоненте при сопоставимом количестве смол и асфальтенов. Это обстоятельство дает возможность оценить зависимость свойств образцов компаундированных битумов от состава масляного компонента. Известно, что ПНС не обладают растворяющей силой по отношению к асфальтенам, когда в битуме содержится недостаточно АС, т.е. растворяющая способность невелика, мицеллы битума крупнее, а сам битум жестче [176].

Для сравнения дисперсной структуры образцов, полученных на разных битумных основах, использован индекс коллоидной неустойчивости (индекс Гастеля) I_c [67, 81]:

$$I_c = \frac{Асф+ПНС}{АС+См} \quad (3.10)$$

где Асф – асфальтены, ПНС – парафино-нафтовые соединения, АС – ароматические соединения, См – смолы.

Значения индекса от 0,5 до 2,7 указывают на неустойчивость асфальтенов, что сопровождается потерей коллоидной устойчивости систем в таких битумах [76]. На Рисунке 3.18 представлено изменение индекса I_c в зависимости от количества и типа используемого пластификатора.

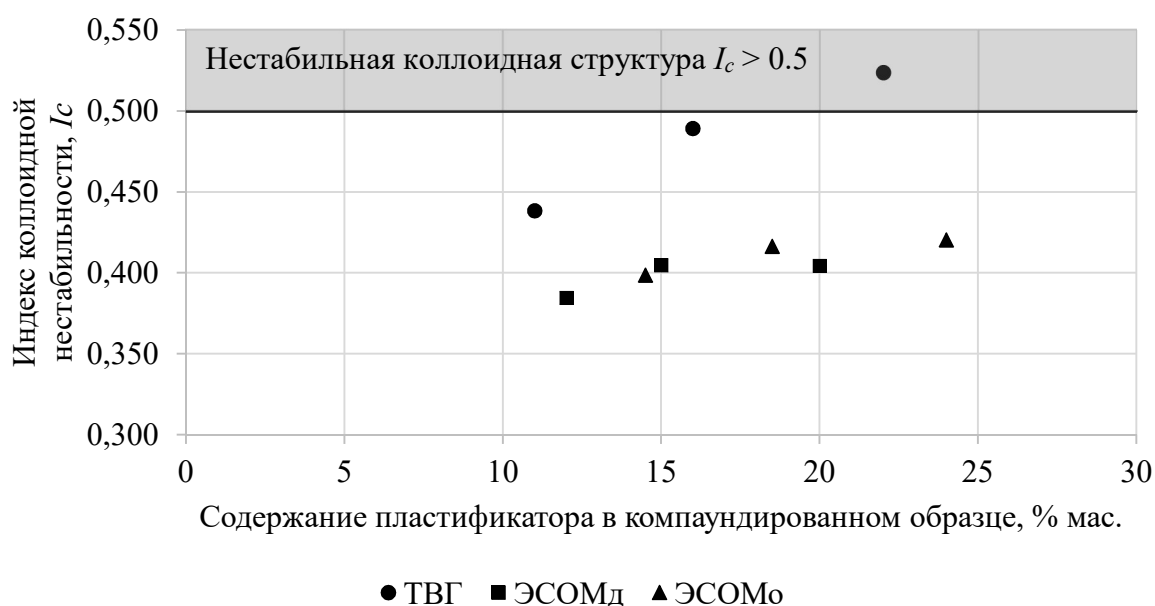


Рисунок 3.18 – Изменение I_c компаундированных образцов в зависимости от типа и содержания пластификатора

Отмечено, что увеличение содержания маловязкого пластификатора в образцах приводит к возрастанию индекса коллоидной нестабильности. При увеличении количества ТВГ до 22% мас. образец характеризуется нестабильной коллоидной структурой ($I_c > 0.5$). Полученные результаты подтверждают, что увеличение содержания парафино-нафтеновых соединений в масляной части битумов при сохранении содержания смолисто-асфальтовых соединений на одном уровне приводит к нестабильности нефтяной дисперсной системы, поскольку парафино-нафтеновые соединения не обладают растворяющей силой по отношению к асфальтенам в отличие от ароматических соединений и смол [67, 76, 81].

Компаундированные битумы, отвечающие современным требованиям ГОСТ Р 58400.1-2019 к марке PG 58-34, с содержанием экстрактов селективной очистки дистилятной фракции в концентрации 12-20% мас. характеризуются более стабильной коллоидной структурой ($I_c=0.385-0.405$), чем битумы с содержанием экстрактов селективной очистки остаточной фракции 19-24% мас. ($I_c=0.416-0.420$).

В результате исследований определены оптимальные диапазоны ГХС, соответствующие дорожным битумам с низкотемпературной устойчивостью минус 34 °С и температурным диапазоном эксплуатации не менее 92 °С, а также коллоидной стабильностью в интервале $I_c=0,385-0,405$: парафино-нафтеновых соединений 10,90-13,22% мас., ароматических – 46,10-47,51% мас., смол 23,50-25,40% мас., асфальтенов 15,82-17,91% мас.

3.5 Исследование адгезионных свойств

Проведены сравнительные испытания адгезионных свойств компаундированных образцов битумов, отвечающих требованиям к марке PG 58-34 по ГОСТ Р 58400.1-2019, полученных с использованием экстрактов селективной очистки. Исходные гравийные материалы различны по структуре

поверхности и цветовой гамме. Испытуемые образцы показали высокую адгезию (Рисунки 3.19 и 3.20).

Наименование	Образец битума PG 58-34 (+18,5% мас. ЭСОМо)	Внешний вид каменного материала после кипячения
Щебень 1 (фр. 10-20 мм, карьер «Малый Куйбас», ЗАО ПКФ «Южуралавтобан»)		
Щебень 2 (фр. 10-20 мм, РОФ, ЗАО ПКФ «Южуралавтобан»)		
Щебень 3 (фр. 10-20 мм, карьер Саткинский, ЗАО «Саткинское ДРСУ»)		

Рисунок 3.19 – Результаты испытаний на адгезионные свойства
компаундированного образца 23

Наименование	Образец битума PG 58-34 (+15% мас. ЭСОМд)	Внешний вид каменного материала после кипячения
Щебень 1 (фр. 10-20 мм, карьер «Малый Куйбас», ЗАО ПКФ «Южуралавтобан»)		
Щебень 2 (фр. 10-20 мм, РОФ, ЗАО ПКФ «Южуралавтобан»)		
Щебень 3 (фр. 10-20 мм, карьер Саткинский, ЗАО «Саткинское ДРСУ»)		

Рисунок 3.20 – Результаты испытаний на адгезионные свойства
компаундированного образца 26

Как видно из рисунков испытанные битумы обладают хорошими адгезионными свойствами, качество сцепления пленки битумного вяжущего на поверхности зерен с образцами гранитного (щебень 1) и доломитового (щебни 2 и 3) составило 4 балла.

3.6 Результаты испытания битумного вяжущего марки PG в асфальтобетоне

В рамках диссертационного исследования проведена проверка работоспособности полученных лабораторных образцов битумов в составе асфальтобетонных смесей. Испытания по подбору оптимального состава АБС (зерновой состав минеральных материалов и содержание битумного вяжущего) и полученных асфальтобетонных образцов на соответствие физико-механических показателей, нормируемых ГОСТ 9128-2013, выполнены на базе Научно-производственной испытательной лаборатории «Дорожные исследования», г. Пермь (Приложение А).

Для сравнительного анализа физико-механических характеристик полученных смесей были использованы наработанные образцы по разработанным рецептурам и минеральные материалы со стабильным зерновым составом, который представлен в Таблице 3.13.

Сопоставление гранулометрического состава итоговой минеральной смеси с требованиями ГОСТ 9128-2013 для плотного мелкозернистого асфальтобетона типа Б приведено в Таблице 3.14. Содержание вяжущего в каждом асфальтобетоне составило 4,7% мас. сверх массы минеральной части. Полученный асфальтобетон являлся горячим плотным мелкозернистым, и соответствовал типу Б. Данная асфальтобетонная смесь была выбрана как одна из наиболее широко распространенных смесей для устройства верхних слоев дорожной одежды.

Результаты испытания асфальтобетонных смесей представлены в Таблице 3.15. Сравнение характеристик проводилось с требованиями ГОСТ 9128-2013 для асфальтобетонов, применяемых во II и III дорожно-климатических зонах, в которых находятся Приволжский и Центральный ФО.

Таблица 3.13 – Зерновой состав исходных минеральных материалов, использованных для изготовления асфальтобетона

Наименование материала	Содержание компонента в АБС, % мас.	Истинная плотность, г/см ³	Зерновой состав (прошло через сито с отверстием, мм), % мас.										
			40	20	15	10	5	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	0,071
Щебень 10-20 мм	22	3,00	-	96,6	54,0	3,3	1,3	1,2	1,2	1,2	1,2	1,1	1,0
Щебень 5-10 мм	23	3,00	-	100	100	100	17,1	2,3	1,9	1,6	1,6	1,6	1,4
Отсев дробления	42	2,72	-	100	100	100	96,5	69,0	54,4	36,7	24,6	16,7	11,9
Песок природный	10	2,65	-	100	100	100	94	83,2	77,6	67,5	31,1	2,0	0,5
Минеральный порошок	3	2,70	-	100	100	100	100	100	100	100	97,5	87,3	78,9

Таблица 3.14 – Зерновой состав минеральной части для плотного мелкозернистого асфальтобетона типа Б

Наименование материала	Зерновой состав (прошло через сито с отверстием, мм), % мас.										
	40	20	15	10	5	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	0,071
Требование ГОСТ 9128-2013	-	90-100	80-100	70-100	50-60	38-48	28-37	20-28	14-22	10-16	6-12
Фактическое значение	-	99,3	89,9	78,7	57,1	41,1	34,3	25,8	16,9	10,4	7,9

Таблица 3.15 – Результаты испытаний асфальтобетонных смесей

Показатель	Требование ГОСТ 9128-2013 для асфальтобетона типа Б различных марок для II и III дорожно-климатических зон			Битум, использованный для получения асфальтобетона	
	I марка	II марка	III марка	PG 52-34	PG 58-28
Средняя плотность, г/см ³	-			2,54	2,54
Пористость минерального остова, % об.	14 – 19			14	14
Остаточная пористость, % об.	2,5 – 5,0			2,9	2,9
Водонасыщение, % об.	1,5 – 4,0			1,2	1,0
Предел прочности при сжатии, МПа					
- при температуре 20 °С, не менее	2,5	2,2	2,0	3,7	4,8
- при температуре 50 °С, не менее	1,2	1,0	0,9	1,5	1,9
- при температуре 0 °С, не более	11,0	12,0	12,0	11,1	11,9
Коэффициент водостойкости, не менее	0,90	0,85	0,75	0,95	1,00
Водостойкость при длительном водонасыщении, не менее	0,85	0,75	0,65	0,93	1,00
Сдвигоустойчивость по:					
- коэффициенту внутреннего трения, не менее	0,81	0,81	0,80	0,95	0,96
- сцеплению при сдвиге при температуре 50 °С, МПа, не менее	0,37	0,35	0,34	0,39	0,48
Трещиностойкость по пределу прочности на растяжение при расколе при температуре 0 °С, МПа	3,5-6,0	3,0-6,5	2,5-7,0	5,1	5,8
Содержание битума (сверх 100 % минеральной части), % мас.	—			4,7	4,7

По результатам анализа приведенных данных по испытаниям образцов АБС выявлено, что показатели, характеризующие устойчивость, долговечность и непроницаемость образцов асфальтобетонов, полученных на основе лабораторных вяжущих марок PG 52-34 и PG 58-28, полностью удовлетворяют

нормам на асфальтобетоны типа Б марок I, II и III для II и III дорожно-климатических зон.

Группа показателей асфальтобетонной смеси, прямо или косвенно характеризующих ее пористость (средняя плотность, пористость минерального остова, остаточная пористость, водонасыщение по объему), имеет практически одинаковые значения для всех проанализированных образцов. Данное обстоятельство можно связать с применением одинаковых инертных компонентов и непрерывным гранулометрическим составом минеральной части, количеством битумного вяжущего, оказывающим существенное влияние на указанную группу показателей.

Для водонасыщения по объему отмечено сниженное значение (Таблица 3.15). Однако малое значение данного параметра, с одной стороны, не является критичным для асфальтобетонов (при уменьшении данного показателя снижается количество свободных пор, вследствие чего уменьшается попадание сконденсированной или поступающей воды, и при переходе температуры окружающей среды через 0 °C не происходит значительных разрушений асфальтобетонных покрытий), а с другой – может быть скорректировано изменением состава минеральной части при применении по факту в конкретном регионе строительства для устройства дорожного покрытия.

Коэффициент водостойкости и водостойкость при длительном водонасыщении характеризуют стабильность дорожного полотна к разрушению, вызванному переходами температуры дороги через 0 °C, сопровождающемуся замерзанием и оттаиванием воды в порах асфальтобетона (характерны для весны и осени при циклическом изменении температуры воздуха в течение суток). Оба параметра изменяются для асфальтобетонов на базе образцов битумов в соответствии с их верхней маркой PG и полностью соответствуют требованиям на асфальтобетоны типа Б всех марок.

Исключение составляют лишь два показателя: водонасыщение по объему и предел прочности при сжатии при 0 °C, которые для рассмотренных образцов не достигают требуемых значений. В то же время данное обстоятельство во многом

обусловлено использованной сравнительной методикой анализа, в которой для сопоставимости результатов анализа асфальтобетонов на базе рассмотренных образцов марки PG 52-34 был использован одинаковый состав минеральной части и содержание вяжущего в асфальтобетоне. При непосредственном производстве асфальтобетона с битумом данные параметры могут быть скорректированы целенаправленным подбором компонентного и гранулометрического состава минеральной части и концентрации битума в получаемом асфальтобетоне в соответствии с климатической зоной, в которой планируется строительство дорожного полотна.

Асфальтобетоны на основе битумов с улучшенными низкотемпературными свойствами (нижним фактическим значением марки минус 34 °С) будут востребованы для дорожно-климатических зон II и III, так как такие связующие позволяют повысить трещиностойкость дорожного полотна и снизить его склонность к усталостному выкрашиванию в условиях низких температур.

3.7 Влияние легких нефтей и газового конденсата в составе нефтесмеси на низкотемпературные свойства битумов

В рамках проводимой исследовательской работы рассмотрено влияние изменения состава нефтесмеси на низкотемпературные свойства битумов.

Качество поступающей в переработку нефти является одним из решающих факторов, влияющих на качество сырья битумной установки и, следовательно, вырабатываемых битумов. На сегодняшний день окисленные битумы получают почти из всех нефтей, хотя существуют классификации пригодности нефти для их получения. В настоящее время акценты развития нефтяной отрасли смещаются к повышению эффективности НПЗ, что обуславливает развитие вторичных процессов переработки нефти с целью получения максимально возможного количества светлых нефтепродуктов. Между тем, темпы ввода в эксплуатацию столь капиталоемких процессов невелики, и единственным наиболее простым на сегодня вариантом обеспечения максимального выхода целевых продуктов и

минимизации производства мазута является так называемое «облагораживание» – вовлечение в перерабатываемую нефтесмесь легких, малосернистых нефтей.

В последние годы вовлечение газовых конденсатов (далее – ГК) в состав сырья НПЗ интенсивно развивается [177]. Переработка такого сырья в товарные топлива, является менее затратной по сравнению с переработкой стандартных нефтей и поэтому экономически привлекательной. Газоконденсатное сырье позволяет сократить производство мазута и тем самым увеличить глубину переработки нефти на предприятии, при этом качество топлив улучшается. Так, на АО «Сызранский НПЗ» в 2022 г. доля вовлечения ГК в состав нефтесмеси достигала 10% мас. [52].

Зависимости свойств нефтяных битумов от вовлечения легкой нефти (далее – ЛН) в состав перерабатываемой нефтесмеси довольно хорошо изучены [50]. Для гудронов из нефтесмесей, содержащих ГК, исследования данных зависимостей не проводились.

ГК, преимущественно состоящие из легких углеводородов, на 90% перегоняются при температуре не выше 360 °С, следовательно, в состав сырья битумного производства поступает не более 10%. Газоконденсат характеризуется практически полным отсутствием серы, однако наравне с легкой нефтью Оренбургских месторождений имеет высокое содержание твердых парафинов (более 4,0% мас.), что является критичным для обеспечения низкотемпературных свойств дорожных битумов.

С целью изучения влияния ГК в составе сырья нефтепереработки на качество получаемых дорожных битумов были отобраны остатки вакуумной перегонки, выработанные из нефтесмесей на основе магистральной нефти Urals с различным содержанием ЛН и/или ГК.

Окисление гудронов проводили при температуре 250 °С. Окончание окисления определяли по показателю $T_{разм}$ при достижении значения 53-55 °С. Далее окисленные образцы компаундировали соответствующим сырьем окисления до $T_{разм}=47,2-47,7$ °С.

Характеристика полученных компаундов представлена в Таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Характеристика компаундированных битумов, полученных из нефтесмесей разного состава

Показатель		Образец					
		28	29	30	31	32	33
Состав нефтесмеси, % мас.	Urals	100	90,0	88,0	85,0	82,5	90,0
	Легкая нефть	0	10,0	8,0	7,5	8,3	0
	Газовый конденсат	0	0	4,0	7,5	9,2	10,0
Температурный диапазон эксплуатации		64,2-28,0	64,0-28,4	64,0-28,0	64,0-27,4	64,1-27,4	64,2-27,0
Показатели качества для исходного битума							
Температура вспышки, °С		295	294	295	298	297	296
Динамическая вязкость при 135 °С, Па·с		0,33	0,32	0,33	0,31	0,31	0,32
Критическая высокая температура ($G^*/\sin\delta = 1,00$ кПа), °С		64,5	64,0	64,0	64,0	64,1	64,2
Показатели качества для RTFOT-вяжущего							
Изменение массы после старения, %		0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2
Критическая высокая температура ($G^*/\sin\delta = 2,20$ кПа), °С		64,2	64,4	64,5	64,6	64,7	64,9
Показатели качества для PAV-вяжущего (состаренного при 100 °С)							
Критическая средняя температура ($G^* \cdot \sin\delta = 5000$ кПа), °С		15,1	15,2	15,2	15,4	15,5	15,7
Низкотемпературная устойчивость:							
Температура нижнего значения марки по жесткости ($S = 300$ МПа), °С		-31,2	-31,9	-31,6	-31,4	-31,3	-31,2
Температура нижнего значения марки по параметру m ($m = 0,300$), °С		-28,0	-28,4	-28,0	-27,4	-27,4	-27,0

Отмечено, что при введении 10,0% мас. ЛН без добавления ГК (образец 29) качество битума близко к образцу на 100% мас. нефти Urals (образец 28). При вовлечении ГК в нефтесмесь в количестве 4,0% мас. (образец 30) происходит некоторое ухудшение низкотемпературных свойств битума, о чем свидетельствует повышение температуры нижнего значения по параметру m с минус 28,7 до минус 28,0 °С. Аналогичная тенденция наблюдается и при увеличении содержания ГК до 7,5% мас. (образец 31), отмечено повышение показателя T_{m-10} до минус 27,4 °С.

При введении в перерабатываемую нефть 9,0-10,0% мас. ГК отдельно или в смеси с ЛН (образцы 32 и 33) наблюдается значительное снижение термоокислительной стабильности (изменение сдвиговой устойчивости после RTFOT на 0,6-0,7 °С) и низкотемпературных свойств (повышение T_{m-10} до минус 27,0 °С) битумов.

На Рисунке 3.21 приведено влияние содержания ГК в перерабатываемой нефтесмеси на изменение критической средней температуры и нижнего значения фактической марки битумных вяжущих [171, 178].

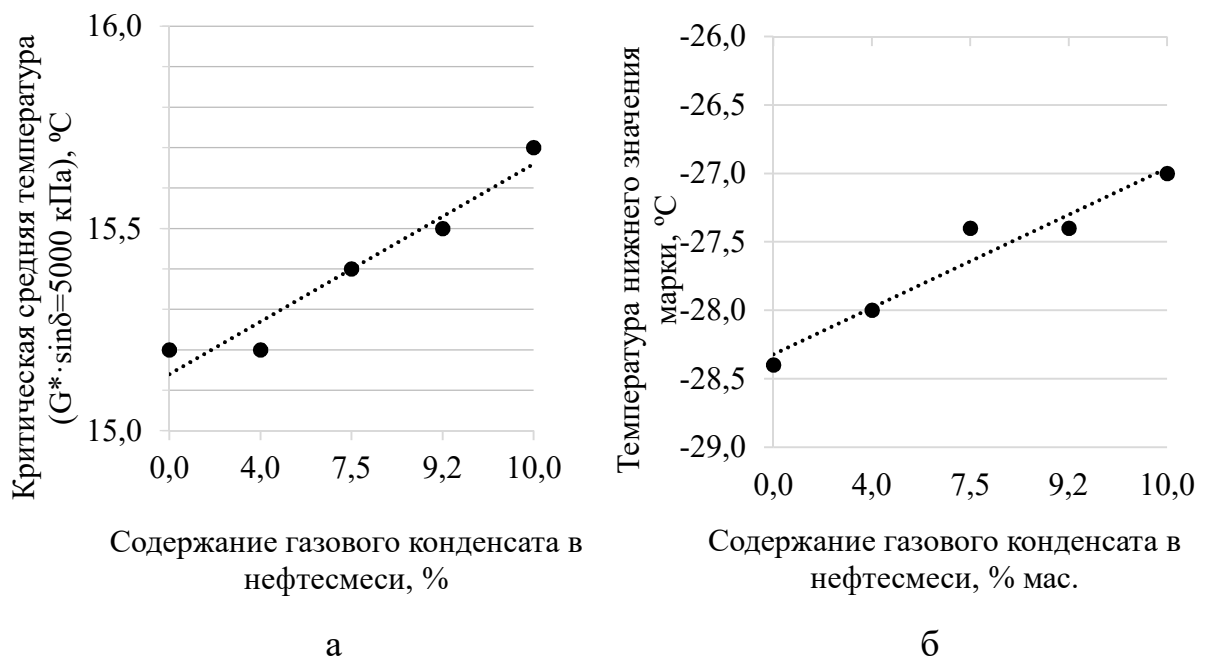


Рисунок 3.21 – Влияние содержания ГК на усталостную (а) и низкотемпературную (б) устойчивость битумов

Таким образом, по полученным результатам отмечено, что содержание 10% мас. ГК в нефтесмеси, состоящей преимущественно из нефти Urals, приводит к ухудшению низкотемпературных свойств дорожных битумов. При введении в перерабатываемую нефть смеси газового конденсата с легкими нефтями (15-17,5% мас.) наблюдается значительное снижение как низкотемпературной устойчивости, приводящее к уменьшению ТДЭ (Рисунок 3.22), так и термоокислительной стабильности дорожных битумов.

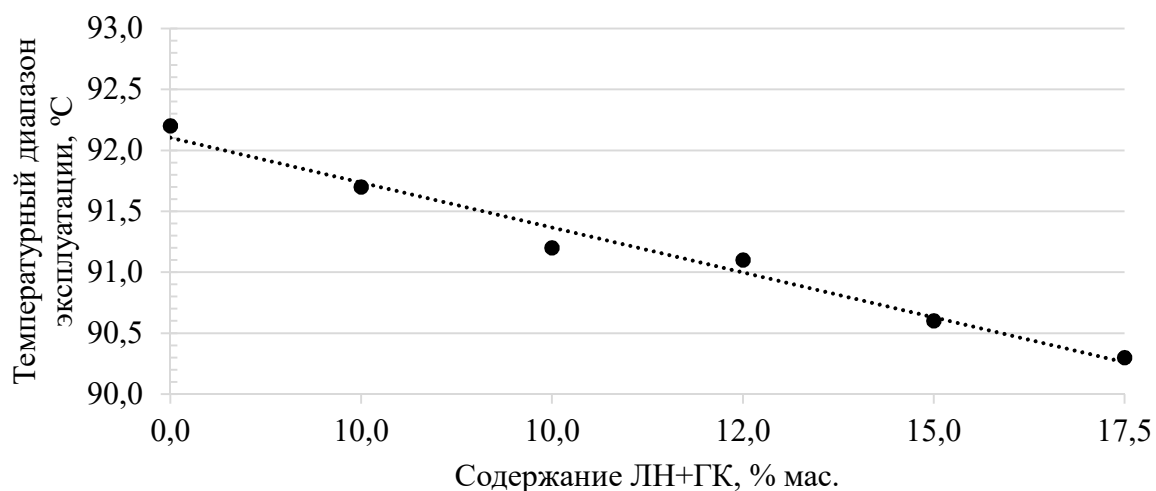


Рисунок 3.22 – Влияние содержания легкой нефти и/или газового конденсата на ТДЭ битумов

Выводы по главе 3

1. Экспериментально подтверждено получение из утяжеленных гудронов дорожного битума с низкотемпературной устойчивостью не менее минус 34 °C и температурным диапазоном эксплуатации не менее 92 °C путем компаундирования битума, окисленного до критической высокой температуры 71-86 °C, с экстрактом селективной очистки масел в количестве 12-20% мас. дистиллятного или 15-24 % мас. остаточного на композицию.

2. Определен диапазон группового химического состава битумов, обеспечивающий комплекс низкотемпературных свойств к марке PG 58-34

по ГОСТ Р 58400.1-2019: парафино-нафтяных соединений 10,90-13,22% мас., ароматических – 46,10-47,51% мас., смол 23,50-25,40% мас., асфальтенов 15,82-17,91% мас.

3. Установлены оптимальные технологические параметры процесса окисления утяжеленных гудронов температура 230-250 °С, расход воздуха 3 л/(мин·кг), время пребывания битумной массы в реакционной зоне – не более 3 часов.

4. Найдены зависимости температуры нижнего значения марки по жесткости и ползучести битумов от группового химического состава сырья.

5. Установлены зависимости жесткости и ползучести битумов от содержания пластификатора в композиции.

6. Выявлена зависимость между температурой размягчения по кольцу и шару и критической высокой температурой окисленных битумов, позволяющая организовать лабораторный экспресс-контроль процесса окисления при производстве дорожных битумов по ГОСТ Р 58400.1-2019.

7. Проведенные испытания битумных вяжущих в асфальтобетонной смеси показали, что асфальтобетоны на основе битумов с улучшенными низкотемпературными свойствами, с нижним значением марки PG минус 34 °С, будут востребованы для II и III дорожно-климатических зон, так как такие связующие позволяют повысить трещиностойкость дорожного полотна и снизить его склонность к усталостному выкрашиванию в условиях низких температур.

8. Показано, что основные параметры битума разработанного состава, характеризующие стабильность дорожного полотна к разрушению, вызванному переходами температуры дороги через 0 °С, сопровождающееся замерзанием и оттаиванием воды в порах асфальтобетона (коэффициент водостойкости и водостойкость при длительном водонасыщении) полностью соответствуют требованиям на асфальтобетоны типа Б всех марок.

9. Установлено, что содержание 10% мас. газового конденсата в перерабатываемой нефтесмеси, состоящей преимущественно из нефти Urals, приводит к ухудшению низкотемпературных свойств получаемых битумов.

ГЛАВА 4. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССОВ КОМПАУНДИРОВАНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ ИЗ УТЯЖЕЛЕННЫХ ГУДРОНОВ

4.1 Технология получения дорожных битумов из утяжеленных гудронов

Ключевой задачей современной нефтепереработки является увеличение выхода светлых нефтепродуктов (автомобильные бензины, керосин, дизельное топливо) и масляных фракций. Извлечение ценных масляных фракций из мазута и использование тяжелых вакуумных остатков в качестве сырья для производства битумов позволит увеличить экономическую эффективность нефтепереработки и снизить негативное воздействие на окружающую среду.

При разработке технологических решений в данной работе учитывались основные принципы теории нефтяных дисперсных систем, что позволило оптимизировать соотношение дисперсной фазы и дисперсионной среды в готовом продукте. Как показано в предыдущей главе, метод регулирования группового химического состава битума на стадии компаундирования отличается простотой и позволяет широко варьировать свойства получаемых вяжущих в зависимости от качества сырья. Подбор компонентов для компаундирования снижает зависимость качества выпускаемых битумов от колебаний качества исходных нефтесмесей, и, следовательно, гудронов.

На основе полученных в настоящей работе результатов по определению влияния группового химического состава сырья и компонентов компаундирования, а также параметров процесса окисления на физико-химические свойства получаемых вяжущих разработан способ получения компаундированных дорожных битумов, отвечающих требованиям современных стандартов, из утяжеленных гудронов [166, 174, 179]. Утяжеленный гудрон, модифицированный нефтяными компонентами, разделяют на два потока. Первый поступает в колонну окисления, а второй смешивают с полученным в этой

колонне при температуре 230-240 °С окисленным битумом с $T_{\text{разм}}=60-70$ °С в массовом соотношении от 90:10 до 70:30. На основе предложенного способа производства компаундированных дорожных битумов разработаны рецептуры производства наиболее востребованной в средних широтах РФ марки дорожного битума PG 58-34 по ГОСТ Р 58400.1-2019 в условиях повышения глубины переработки нефти Самарской группы НПЗ.

Технология получения битумов из утяжеленных гудронов ($VY_{80}=150-200$ с) включает стадию окисления при температуре 230-250 °С и стадию компаундирования окисленных битумов с компонентами масляного производства (Таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Рецептуры получения дорожного битума марки PG 58-34

Компонент битума	Критическая высокая температура, °С	Вязкость кинематическая при 100°С, мм ² /с	Содержание компонента в компаундированном битуме, % мас.					
Битумная основа	71	-	88	-	-	85	-	
	78	-	-	85	-	-	81	
	86	-	-	-	80	-	-	76
ЭСОМд	-	10-15	12	15	20	-	-	-
ЭСОМо	-	25-35	-	-	-	15	19	24

Необходимая глубина окисления высоковязких гудронов с получением битумных основ достигается при следующих технологических параметрах (Таблица 4.2). На битумной установке Сызранского НПЗ производство вяжущих осуществляется окислением в колоннах, оснащенных внутренними устройствами для распределения воздуха («маточниками»).

Применение указанных параметров процесса окисления соответствует стандартному режиму работы окислительной колонны битумного производства. Представленный технологический режим апробирован и применяется в производстве дорожных битумов на битумной установке

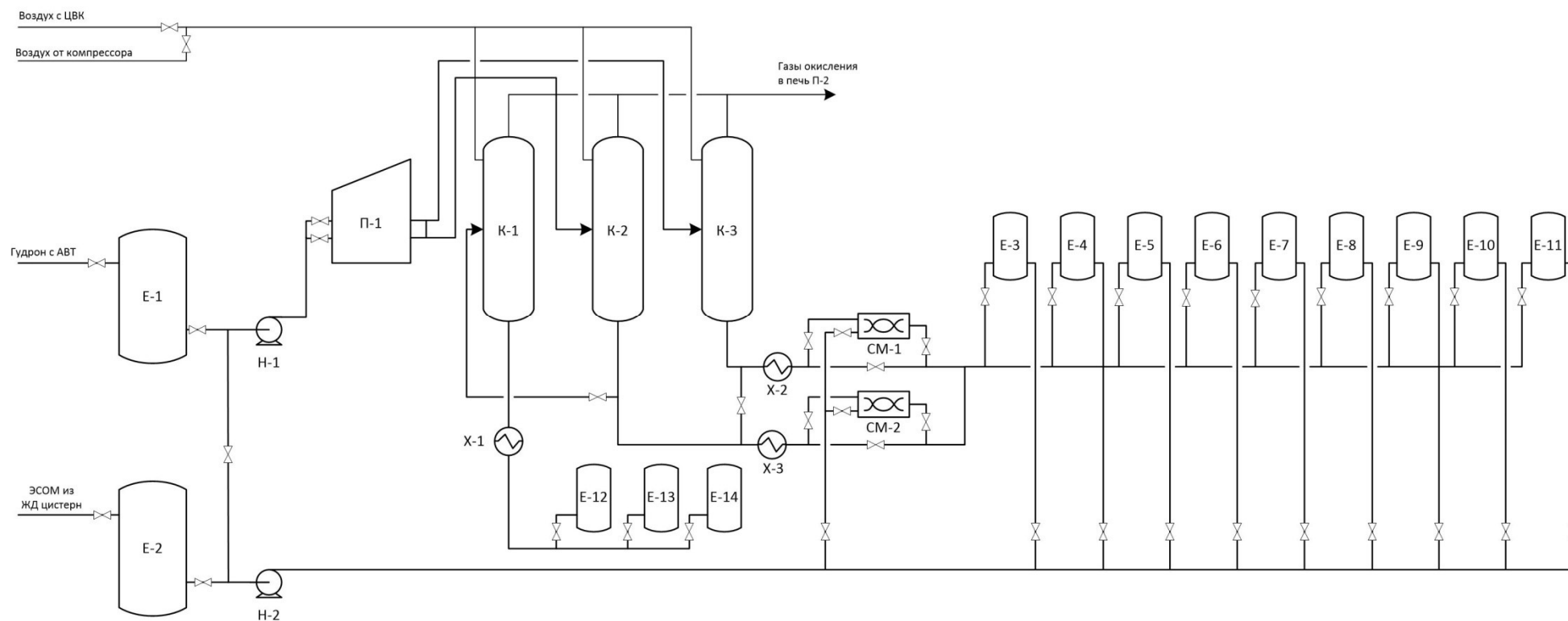
АО «Сызранский НПЗ». Эффективность разработанных технологических решений подтверждена результатами опытно-промышленного пробега (приложение Б). Производство битумов на основе разработанных технологических решений предусмотрено на битумной установке АО «Сызранский НПЗ» в 2025 г. (приложение В).

Таблица 4.2 – Технологические параметры окисления и компаундирования

Параметр	Стандартный технологический режим	Рекомендуемое значение
Стадия окисления		
Температура сырья на входе в колонну, °С:	не более 240	190-220
Температура верха в колонне, °С	110-240	210
Температура низа в колонне, °С	200-260	230-250
Расход сырья из печи в окислительную колонну, м ³ /час	10-80	35
Расход воздуха в колонну, удельный, м ³ /т	не нормируется	50
Давление в колонне, кг/см ²	не более 0,6	не более 0,6
Стадия компаундирования		
Температура в резервуаре, °С	-	200

Для промышленного производства дорожных битумов в соответствии с разработанными рецептурами, отвечающими современным нормативным документам, и с учетом возможностей существующего оборудования (производительности и мощности установки), предложены технологические решения в рамках существующей схемы (Рисунок 4.1).

Гудрон с установки АВТ поступает в накопительную емкость Е-4. Пластификатор ЭСОМ закачивается из ж/д цистерн в накопительную емкость Е-5. Гудрон из емкости Е-4 направляется в печь П-1, где нагревается до температуры не выше 260 °С.



Е-1 – накопительная емкость для гудрона (смеси гудрона с ТВГ); Е-2 – накопительная емкость для ЭСОМ; П-1 – печь нагрева сырья; К-1, К-2, К-3 – колонны окисления; СМ-1, СМ-2 – смесители (нов.); Х-1, Х-2, Х-3 – холодильники погружного типа; Е-3÷Е-14 – ёмкости товарного парка

Рисунок 4.1 – Принципиальная технологическая схема битумной установки АО «Сызранский НПЗ»

Нагретое сырье подается в две параллельно работающие окислительные колонны К-2 и К-3, суммарный расход сырья составляет 16-80 м³/час (расход в каждую колонну регулируется независимо). Уровень заполнения колонн поддерживается в пределах 60-80 %. Подача воздуха в колонны регулируется клапаном и не превышает 6000 м³/час. Давление в колоннах поддерживается на уровне не более 0,6 кг/м². Температурный режим: верх колонн 150-180 °С; низ колонн 230-250 °С.

Необходимая степень окисления сырья достигается путем оптимизации технологического режима: температуры нагрева сырья, объемного соотношения «сырьё : воздух» и времени контакта сырья с воздухом в реакционной зоне.

Полученная битумная основа из нижней части колонн К-2 и К-3 проходит охлаждение в холодильниках Х-2, Х-3 (охлаждающая среда – вода) и поступает в смесители СМ-1 и СМ-2, где смешивается с пластификатором, затем – на прием электронасосов и с их выкида подается в емкости Е-3÷Е-11.

Технологическая схема предусматривает подачу части окисленного битума на верхний ввод (отметка 11,7 м) колонны окисления К-1 с помощью электронасосов для производства битумов строительных марок. Загрузка колонны К-1 составляет 8-40 м³/час.

Экономическая целесообразность введения узла компаундирования обоснована с точки зрения необходимого ассортимента и качества дорожных битумов. Узел компаундирования позволит оптимизировать фракционный и групповой химический состав получаемых продуктов, что обеспечит целенаправленное повышение эксплуатационных характеристик товарных битумов, в частности, их устойчивости к трещинообразованию при низких температурах.

Выбор метода смешения компонентов при производстве товарных продуктов на НПЗ определяется доступностью компонентов, свойствами получаемого продукта и требованиями рынка, объем резервуарного парка играет ключевую роль в этом процессе. Компаундирование в резервуарах снижает влияние внешних возмущений на процесс смешения, позволяя более точно

контролировать количественные характеристики потоков и качество конечного продукта. Однако, такая схема требует значительных капиталовложений и ресурсов для обслуживания большого количества резервуаров.

Существующая схема позволяет производить дорожные битумы марок PG с учетом имеющегося оборудования и резервуарного парка.

4.2 Экономический эффект переработки при реализации производства битумов из утяжеленного сырья

Как было установлено в главе 3, вовлечение тяжелых вакуумных остатков в производство битумных вяжущих позволяет использовать этот ресурс более эффективно, создавая битумные материалы, широко востребованные в дорожном строительстве. Применение утяжеленных гудронов позволяет сократить время пребывания сырья в колонне окисления в 2 раза по сравнению с маловязкими гудронами.

НПЗ представляет собой сложную систему, состоящую из множества взаимосвязанных установок, каждая из которых выполняет определённую функцию в процессе переработки нефти. Продукты одной установки могут служить сырьем для другой, создавая сложную сеть технологических процессов. Каждая из установок характеризуется многовариантностью работы, т.е. параметры работы установки могут быть изменены для достижения оптимальных результатов в зависимости от спроса на рынке и доступности сырья.

Оценка эффективности предлагаемых технологических решений и изменений в рецептуре производства битумных вяжущих может быть выполнена с позиции оценки экономической эффективности работы всего нефтеперерабатывающего предприятия, а именно, изменении маржинальности переработки нефти.

Расчет экономической эффективности при использовании утяжеленного сырья в производстве битумов выполнен на основе данных нефтеперерабатывающего предприятия Самарской группы НПЗ с учетом

увеличения отборов светлых фракций на установке ЭЛОУ-АВТ, увеличении производства топлив и снижения производства мазута. При увеличении показателя «глубина переработки нефти» использование вакуумного газойля в качестве сырья позволит предприятию получать в конечном итоге высокорентабельные продукты, такие как компоненты автомобильных бензинов и дизельного топлива.

Таблица 4.3 – Сравнение рентабельности производства нефтяных битумов при увеличении глубины нефтепереработки

Наименование	Гудрон ВУ ₈₀ ≤ 100 с		Гудрон ВУ ₈₀ ≥ 150 с		Дельта
	%	т/мес	%	т/мес	
Переработка сырья					
Нефть Urals	100,00	506 893	100,00	506 893	0
Потери при обессоливании	0,01	71	0,01	71	0
ИТОГО	99,99	506 822	99,99	506 822	0
Получено в производстве					
Автомобильные бензины	20,45	103 645	21,09	106 889	3244
Дизельное топливо	34,61	175 411	35,13	178 047	2636
Фракция широкая легких углеводородов марки "Б"	1,33	6 741	1,31	6 639	-102
Серная кислота	1,72	8 717	1,76	8 920	203
Сжиженные газы	0,27	1 368	0,23	1 166	-202
Топливо нефт. тяжелое вид III	10,90	55 244	12,84	65 076	9832
Битум нефтяной дорожный	3,35	16 979	3,35	16 979	0
Мазут	24,17	122 499	21,09	106 889	-15610
Потери безвозвратные	3,20	16 218	3,20	16 218	0
БАЛАНС	100,00	506 822	100,00	506 822	0
Глубина переработки нефти	75,13	-	77,83	-	2,70
Экономический эффект, тыс. руб	-	2555827	-	2596717	40890

В Таблице 4.3 представлены результаты расчета ожидаемой эффективности при использовании утяжеленного сырья в производстве битумов, выполненного на основе данных нефтеперерабатывающего предприятия Самарской группы НПЗ, при увеличении отбора вакуумного газойля на установке ЭЛОУ-АВТ. Расчет выполнен в модели линейного программирования (LP-модели) месячного производственного планирования предприятия.

Как следует из таблицы, производство дорожных битумов из утяжеленных гудронов при увеличении глубины переработки нефти с 75,1 до 77,8% позволит предприятию в большем объеме получать высокомаржинальные нефтепродукты – автомобильные бензины, дизельное топливо, нефтяное топливо. Рассчитанный экономический эффект от внедрения в производство битумов из утяжеленных гудронов по рецептурам, представленным в Таблице 6, складывается из увеличения производства автомобильных бензинов и дизельных топлив, топлива тяжелого, сокращения выработки мазута с 24,17 до 21,09%. Прирост экономической эффективности переработки нефти в объеме 506,893 тыс. т составит 40,890 млн рублей в месяц.

Выводы к главе 4

1. Разработаны технологические параметры окисления и компаундирования, а также рецептуры для производства дорожных битумов с улучшенными низкотемпературными свойствами из утяжеленных гудронов, отвечающие требованиям ГОСТ Р 58400.1-2019 к марке PG 58-34.

2. Предложена принципиальная технологическая схема битумного производства на базе АО «Сызранский НПЗ», включающая блоки окисления, приема и дозирования привозного компонента – экстракта селективной очистки масел. Схема не требует значительного изменения текущей конфигурации технологического объекта и обеспечивает производство дорожных битумных вяжущих с нижней границей марки PG минус 34 °С и температурным диапазоном эксплуатации 92 °С.

3. Рассчитан экономический эффект от внедрения в производство дорожных битумов из утяжеленных гудронов. Прирост экономической эффективности переработки нефти в объеме 506,893 тыс. тонн составит 40,890 млн рублей в месяц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Определены оптимальные диапазоны группового химического состава дорожных битумов с низкотемпературной устойчивостью не выше минус 34 °С и температурным диапазоном эксплуатации не менее 92 °С, а также коллоидной стабильностью в интервале $I_c=0,385-0,405$: парафино-нафthenовых соединений 10,90-13,22% мас., ароматических – 46,10-47,51% мас., смол 23,50-25,40% мас., асфальтенов 15,82-17,91% мас. Установлено, что заданные низкотемпературные свойства битума достигаются при окислении утяжеленных гудронов ($ВУ_{80}=150-200$ с) до критической высокой температуры $T_b=71-86$ °С при температуре окисления 230-250 °С, расходе воздуха 3 л/(мин·кг) и времени пребывания битумной массы в реакционной зоне колонны – не более 3 ч, что укладывается в допустимые типовые границы параметров производства.

2. Разработаны рецептуры получения дорожных вяжущих марки PG 58-34 по ГОСТ Р 58400.1-2019. Экспериментально подтверждено получение дорожного битума с низкотемпературной устойчивостью не менее минус 34 °С и температурным диапазоном эксплуатации не менее 92 °С при введении в окисленный битум экстракта селективной очистки масел в количестве: 12-20% мас. дистиллятного или 15-24% мас. остаточного.

3. Результаты испытаний полученных образцов битумов в составе асфальтобетонных смесей показали, что основные параметры, характеризующие стабильность дорожного полотна к разрушению полностью соответствуют требованиям на горячий плотный мелкозернистый асфальтобетон типа Б марок I, II и III – наиболее широко распространенный для устройства верхних слоев дорожного покрытия.

4. Предложена принципиальная технологическая схема битумного производства, включающая блоки подготовки сырья, приема и дозирования экстракта селективной очистки масел. Схема не требует значительного изменения текущей конфигурации технологического объекта. Эффективность разработанных технологических решений подтверждена результатами опытно-промышленного

пробега. Постановку на производство дорожных битумных вяжущих по ГОСТ Р 58400.1-2019 на АО «Сызранский НПЗ» планируется осуществить в 2025 г.

5. Экономический эффект производства дорожных битумных вяжущих в соответствии с разработанными технологическими решениями достигается за счет увеличения производства товарных топлив и сокращения выработки мазута. Прирост экономической эффективности переработки нефти на НПЗ в объеме 507 тыс. т составит более 40 млн. рублей в месяц.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АБС – асфальтобетонная смесь

АВТ – атмосферно-вакуумная трубчатка, установка первичной перегонки нефти

АС – ароматические соединения

Асф – асфальтены

БО – битумная основа – полупродукт, полученный в результате окисления сырья в промышленных условиях, применяемый в качестве базового компонента при получении компаундированных битумных вяжущих

Верхнее значение марки PG X – значение, численно равное максимальной допустимой температуре эксплуатации битумного вяжущего

ВУ₈₀ – вязкость условная при 80 °С

ВСП – верхний слой покрытия

ГК – газовый конденсат

Гудрон – остаточный продукт вакуумной перегонки мазута

ГХС – групповой химический состав

ЗВГ – затемненный вакуумный газойль

КК – конец кипения

Нижнее значение марки PG Y – значение, численно равное минимальной допустимой температуре эксплуатации битумного вяжущего

НДС – нефтяная дисперсная система

НК – начало кипения

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод

ТВГ – тяжелый вакуумный газойль

ТГКК – тяжелый газойль каталитического крекинга

ТНО – тяжелый нефтяной остаток, полученный после вакуумной перегонки мазута в промышленных или лабораторных условиях

T_v – критическая высокая температура, наименьшая из $T_v^{\text{исх}}$ и T_v^{RTFOT}

$T_v^{\text{исх}}$ – критическая высокая температура исходного вяжущего ($G^*/\sin\delta=1$ кПа)

T_v^{RTFOT} – критическая высокая температура RTFOT-вяжущего ($G^*/\sin\delta=2,2$ кПа)

$T_{\text{разм}}$ – температура размягчения по кольцу и шару

T_c – критическая средняя температура PAV-вяжущего ($G^*\cdot\sin\delta=5000$ кПа)

T_m – критическая низкая температура PAV-вяжущего по параметру m ($m=0,3$)

T_s – критическая низкая температура PAV-вяжущего по жесткости ($S=300$ МПа)

ПНС – парафино-нафтенковые соединения

См – смолы

ТДЭ – температурный диапазон эксплуатации

ЭСОМ_д – экстракт селективной очистки масел: смесь вязкой и маловязкой фракций, 3 погон

ЭСОМ_о – экстракт селективной очистки масел: смесь вязкой и остаточной фракций

BBR (Bending Beam Rheometer) – реометр, изгибающий балочку

DSR (Dynamic Shear Rheometer) – динамический сдвиговый реометр

PAV (Pressurized Aging Vessel) – метод старения под действием давления и температуры

PG (Performance Grade – эксплуатационный класс) – марка битумного вяжущего по ГОСТ 58400.1-2019 и ГОСТ Р 58400.2-2019

RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test) – метод старения битума в тонкой пленке под воздействием высокой температуры и воздуха

SUPERPAVE (SUperior PERformance asphalt PAVements – асфальтобетонные покрытия с наилучшими характеристиками) – система проектирования асфальтобетонных смесей

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Национальный проект «Безопасные качественные дороги» : официальный сайт. – Москва. – URL: <http://bkdrf.ru> (дата обращения: 06.03.2024). – Текст : электронный.
2. Evaluation of high modulus asphalts in China, France, and USA for durable road infrastructure, a theoretical approach / A. Ullah, H. P. Wen, Z. Ullah [et al.] // Construction and Building Materials. – 2024. – № 432. – P. 136622.
3. Zhang, H. Study of the high and low-temperature behavior of asphalt based on a performance grading system in Northeast China / H. Zhang, M. Gong, Y. Huang, M. Miljković // Construction and Building Materials. – 2020. – № 254. – P.119046.
4. Review of the Superpave performance grading system and recent developments in the performance-based test methods for asphalt binder characterization / W. Zeiada, H. Liu, H. Ezzat [et al.] // Construction and Building Materials. – 2022. – №. 319. – P. 126063.
5. Lee, J.-S. Asphalt binder performance grading of North Korea for Superpave asphalt mix-design / J.-S. Lee, J.-H. Kim, O.-S. Kwon, B.-D. Lee // International Journal of Pavement Research and Technology. – 2018. – № 11, Is. 6. – P. 647-654.
6. Implementation of a performance-grade bitumen specification in South Africa / S. J. Bredenhann, P. A. Myburgh, K. J. Jenkins [et al.] // Journal of the South African institution of civil engineering. – 2019. – V. 61, № 3. – P. 20-31.
7. Опыт применения стандартов SuperPave / А. А. Берлин, В. Г. Никольский, И. А. Красоткина [и др.] // Автомобильные дороги. – 2016. – № 3. – С. 73-80.
8. Кирюхин, Г. Н. Плюсы и минусы системы проектирования асфальтобетона «Суперпейв» / Г. Н. Кирюхин // Мир дорог. – 2014. – № 74. – С. 2-5.
9. Парфенов, В. Система, которая может всех устроить / В. Парфенов // Дорожная держава. – 2013. – № 51. – С. 70-75.

10. Страхова, Н. А. Совершенствование нормативной базы в области дорожных битумов / Н. А. Страхова, З. С. Исраилова // Международный журнал гуманитарных и естественных наук. – 2018. – № 5, вып. 1. – С. 234-238.
11. Элаллак, Д. М. Климатические условия и транспортные нагрузки эксплуатации автомобильных дорог в Республике Ирак / Д. М. Элаллак, Т. М. М. Ахмед, В. П. Демешкин / Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. – 2015. – № 1 (111). – С. 74-78.
12. Золотарев, В. А. Применение метода выбора марки битумного вяжущего, в соответствии с системой SUPERPAVE, в условиях Украины / В. А. Золотарев, Я. И. Пыриг // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. – 2018. – № 82. – С. 119-130.
13. Viola, F. Effect of climate change on asphalt binder selection for road construction in Italy / F. Viola, C. Celauro // Transportation Research Part D 37. – 2015. – P. 40-47.
14. Lessons learned from 60 years of pavement trials in continental climate regions of Canada / J. Ma, S. A. M. Hesp, S. Chan [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2022. – V. 444. – P. 136389.
15. Low-temperature requirements for bitumen in Central East European road construction / P. Radziszewski, M. Sarnowski, J. Król [et al.] // The Baltic journal of road and bridge engineering. – 2019. – V. 14, Issue 2. – P. 249-270.
16. Kharbuja, S. Development of performance grading map of Nepal based on SUPERPAVE system / S. Kharbuja, T. C. Shahi, R. Duwal // Journal of Science and Engineering. – 2020. – V. 8. – P. 61-64.
17. Tutu, K. A. SUPERPAVE performance graded asphalt binder selection for asphalt mixture design in Ghana / K. A. Tutu, S. Ntramah, Y. A. Tuffour // Scientific African. – 2022. – V. 17. – P. e01348.
18. Ghuzlan, K. A. Selection and verification of performance grading for asphalt binders produced in Jordan / K. A. Ghuzlan, G. Al-Khateeb // International Journal of Pavement Engineering. – 2013. – V. 14(2) – P. 116–124.

19. Радовский, Б. С. О Суперпейв в России / Б. С. Радовский // Мир дорог. – 2021. – № 135. – С. 50-53.

20. Радовский, Б. С. Проектирование асфальтобетонных смесей в США по методу Суперпейв / Б. С. Радовский // Дорожная техника. – 2007. – № 2. – С. 86-99.

21. ГОСТ Р 58400.1-2019. Дороги автомобильные общего пользования. Материалы вяжущие нефтяные битумные. Технические условия с учетом температурного диапазона эксплуатации : национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 2019-07-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. – Изд. официальное. – Москва : Стандартинформ, 2019. – 11 с.

22. Гуреев, А. А. Тенденции развития производства дорожных вяжущих в РФ / А. А. Гуреев, П. М. Тюкилина // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2020. – № 2. – С. 12-14.

23. Мушреф, Х. Ш. Нефтяные дорожные битумы. Нормативы, качество, технологии, перспективы / Х. Ш. Мушреф, Ю. А. Кутьин, Э. Г. Теляшев // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2012. – № 6. – С. 532-541.

24. Ипполитов, Е. В. Технология производства битумов. Недавняя история и давние проблемы / Е. В. Ипполитов, И. Б. Грудников // Химия и технология топлив и масел. – 2000. – № 4 (502). – С. 18-24.

25. ГОСТ Р 71009-2023. Дороги автомобильные общего пользования. Материалы вяжущие нефтяные битумные. Правила выбора марок : национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 2023-10-12 / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. – Изд. официальное. – Москва : Стандартинформ, 2023. – 41 с.

26. Козлов, А. В. Реализация современных подходов при строительстве автомобильной дороги М-12 «Восток» / А. В. Козлов, В. В. Еремеев, В. В. Алексеев // Дорожная держава. – 2023. – № 121. – С. 22-27.

27. Гуреев, А. А. О проблемах производства и потребления нефтяных дорожных вяжущих материалов Российской Федерации / А. А. Гуреев, П. М.

Тюкилина, Нгуен Тхи Тхань Иен // Труды Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина. – 2018. – № 1 (290). – С. 110-128.

28. Пискунов, И. В. Основные перспективы переработки нефти, производства топлив и нетопливных нефтепродуктов в условиях перехода к низкоуглеродной энергетике / И. В. Пискунов, О. Ф. Глаголева // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2021. – № 7. – С. 5-20.

29. Капустин, В. М. Современная российская нефтепереработка: итоги и перспективы / В. М. Капустин, Е. А. Чернышева // Энергетическая политика. – 2019. – № 1. – С. 49-56.

30. Жданеев, О. В. О приоритетных направлениях и развитии технологий переработки нефти в России (обзор) / О. В. Жданеев, В. В. Коренев, А. С. Рубцов // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93, № 9. – С. 1263-1274.

31. Особенности развития нефтяной промышленности России на современном этапе / Л. В. Эдер, И. В. Филимонова, И. В. Проворная, Т. М. Мамахатов // Бурение и нефть. – 2016. – № 12. – С. 3-14.

32. Колодин, В. С. Проблемы модернизации нефтеперерабатывающей промышленности России в условиях санкционного давления / В. С. Колодин, Г. В. Давыдова. – DOI 10.17150/2411-6262.2022.13(2).19. – Текст : электронный // Baikal Research Journal. – 2022. – Т. 13, № 2. – URL: https://elibrary.ru/download/elibrary_48664513_39441659.pdf (дата обращения: 06.03.2024).

33. Перспективные технологии для нефтепереработки и нефтехимии / С. Н. Хаджиев, В. М. Капустин, А. Л. Максимов [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2014. – № 9. – С. 3-10.

34. Тюкилина, П. М. О влиянии углубления переработки нефти на производство дорожных битумов / П. М. Тюкилина // Дорожная держава. – 2022. – № 111. – С. 69-71.

35. Исследование влияния повышения вязкости сырья окисления на качество окисленных битумов / С. В. Котов, В. А. Погуляйко, Л. В. Зиновьева [и др.] : материалы Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка - 2009» . – Уфа, 2009. – С. 169-171.

36. Гохман, Л. М. Взаимосвязь качества битумов и структуры сырья для их производства / Л. М. Гохман, Е. М. Гурарий, А. Р. Давыдова // Химия и технология топлив и масел. – 2008. – № 6. – С. 35-41.

37. Оценка возможности изменения физико-химических свойств дорожных битумов подбором группового состава гудронов западносибирских нефтей / П. М. Тюкилина, Л. В. Зиновьева, В. Н. Мельников [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2014. – № 7. – С. 15-19.

38. Буканова, С. К. Исследование качества нефтяных остатков – сырья для получения дорожных битумов / С. К. Буканова, Ю. А. Кутьин, И. Р. Хайрутдинов // Башкирский химический журнал. – 2013. – Т. 20, № 1. – С. 14-17.

39. Влияние группового химического состава смеси западносибирских нефтей на качество дорожного битума / В. Е. Сомов, Г. Д. Залищевский, А. Г. Бруснин [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 2016. – № 5 (597). – С. 40-44.

40. Формирование золь-гелевой наноструктуры дорожных битумов методом подбора группового химического состава / Н. Г. Евдокимова, Н. А. Егорова, Д. П. Султанова [и др.] // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2019. – Т. 11, № 5. – С. 512-525.

41. Джумаева, О. Компаундирование в технологиях получения битумов / О. Джумаева, Н. Л. Солодова, Е. А. Емельянычева // Вестник Технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 5. – С. 43-48.

42. Гуреев, А. А. Проблемы производства и применения дорожных битумов (ГОСТ 33133) и их технологические решения / А. А. Гуреев // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2016. – № 10. – С. 10-14.

43. Степанова, Г. Н. Особенности получения битумов из нефтей с малым содержанием асфальтенов / Г. Н. Степанова // Исследование и производство нефтяных битумов : сборник научных трудов. – Москва : ЦНИИТЭнефтехим, 1981. – С. 8-13.

44. Грудников, И. Б. Нефтяные битумы. Процессы и технологии производства / И. Б. Грудников. Уфа : ГУП ИНХП РБ, 2015. – 288 с. : ил.

45. П1-02.02 ТО ТР-0008-2019 ЮЛ-039. Технологический регламент АО «СНПЗ». Установка по производству нефтяных битумов цеха № 3 : дата введения 2019-10-12 / АО «Сызранский нефтеперерабатывающий завод». – 192 с.

46. Основные показатели работы Сызранского НПЗ. – Текст : электронный // Роснефть : [сайт]. – URL: https://snpz.rosneft.ru/about/Glance/OperationalStructure/Pererabotka/snpz/Osnovnie_pokazateli / (дата обращения: 15.05.2024).

47. Асатрян, А. А. Обзор технологических аспектов первичной переработки с учетом переменного состава нефтяного сырья / А. А. Асатрян, Ю. П. Ясьян // Деловой журнал Neftegaz.RU. – 2017. – № 4 (64). – С. 82-84.

48. Полищук, Ю. М. Сравнительный анализ запасов и физико-химических свойств вязких и парафинистых нефтей России / Ю. М. Полищук, И. Г. Ященко : материалы 7-ой Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа», Томск, 19-23 сентября 2016. – Томск: Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, 2016. – С. 67-70.

49. Прогнозирование вязкостно-температурной зависимости смеси нефтей по информации об их плотности, содержании парафина, смол, асфальтенов и фракционном составе / А. Р. Валеев, Р. Р. Ташбулатов, Я. Чэнь, Р. М. Каримов // Георесурсы. – 2024. – Т. 26, № 3. – С. 232-239.

50. Тюкилина, П. М. Закономерности изменения качества дистиллятных вакуумных фракций и дорожных битумов при облагораживании нефтей / П. М. Тюкилина, Ж. Р. Попова // Технологии нефти и газа. – 2020. – № 2 (127). – С. 9-15.

51. Апробация технологии получения битума повышенной долговечности в условиях Сызранского НПЗ / С. В. Котов, Ю. Н. Пушкарев, В. С. Баклашов [и др.]

// Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2006. – № 6. – С. 32-34.

52. Сызранский НПЗ увеличил объем переработки газового конденсата. — Текст : электронный // Роснефть : [сайт]. — URL: <https://www.rosneft.ru/press/news/item/212615/> (дата обращения: 15.05.2024).

53. Оптимизация совместной перегонки нефти с газоконденсатом как способ повышения эффективности НПЗ и сокращения производства темных нефтепродуктов / В. В. Гришин, П. Л. Логунов, А. Г. Сычев [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2017. – № 6. – С. 3-7.

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

55. Улучшение низкотемпературных свойств судовых топлив с помощью сополимерных депрессорных присадок / Н. К. Кондрашева, Д. О. Кондрашев, С. В. Попова [и др.] // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2007. – № 1. – С. 100-120.

56. Каминский, Э. Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты / Э. Ф. Каминский, В. А. Хавкин – Москва : Техника, ООО «ТУМА ГРУПП», 2001. – 384 с. : ил.

57. Bahia, H. U. The new proposed rheological properties of asphalt binders: why they are required and how do they compare to conventional properties / H. U. Bahia, D. A. Anderson // Physical properties of asphalt cement binders: ASTM STP 1241, Philadelphia, 1995 . –P. 1-27.

58. Advances in Interlaboratory Testing and Evaluation of Bituminous Materials: State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 206-ATB / M. N. Partl, H. U. Bahia, F. Canestrari [et al.] – Springer & Business Media, 2012. – 453 p.

59. Singh, M. A review: use of rheology in analyzing the properties of bitumen / M. Singh, S. Singh // Journal of University of Shanghai for Science and Technology. – 2020. – V. 22, Is. 11. – P. 1410-1420.

60. Хамад, Р. А. Технические требования и методы испытания битумных вяжущих по программе SHRP / Р. А. Хамад // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. – 2017. – № 79. – С. 66-72.

61. ГОСТ Р 58400.3-2019. Дороги автомобильные общего пользования. Материалы вяжущие нефтяные битумные. Порядок определения марки с учетом температурного диапазона эксплуатации : национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 2019-07-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. – Изд. официальное. – Москва : Стандартинформ, 2019. – 18 с.

62. Grazulyte, J. Analysis of Method and Criteria for Evaluation of Bitumen Performance at Low Temperatures / J. Grazulyte, A. Vaitkus // 10th International Conference “Environmental Engineering” Vilnius Gediminas Technical University Lithuania, 27-28 April 2017.

63. Analysis and application of relationships between low-temperature rheological performance parameters of asphalt binders / S. Lui, W. Cao, S. Shang, H. Qi, J. Fang // Construction and Building Materials. – 2010. – V. 24. – P. 471.

64. Hunter, R. N. The Shell Bitumen Handbook / R. N. Hunter, A. Self, J. Read. – London : ICE Publishing, 2015. – 808 p.

65. Зависимость температуры размягчения битумов от их компонентного состава / Л. С. Таболина, И. А. Посадов, Д. А. Розенталь, М. В. Виноградов // Химия и технология топлив и масел. – 1982. – Вып. 18, № 1. – С. 45-48.

66. Бембель, В. М. Влияние гетероатомных соединений на окисление нефтяного гудрона / В. М. Бембель, В. В. Леоненко, Г. А. Сафонов // Химия и технология топлив и масел. – 1995. – № 4. – С. 33-35.

67. Гун, Р. Б. Нефтяные битумы / Р. Б. Гун. – Москва : Химия, 1973. – 432 с. : ил.

68. Czechowski, F. Colloidal stability of bitumens related to their generic composition/ F. Czechowski, I. Gawel, K. Baginska // *Petroleum & Petrochemical Engineering Journal*. – 2022. – V. 6, Is. 4. – P. 000322.
69. Corbette, L. W. Reaction variables in the air blowing of asphalt / L. W. Corbette // *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. – 1975. – V. 14.
70. Remisova, E. Impact of bitumen composition on empirical properties / E. Remisova, M. Holy // *Theoretical foundation of Civil Engineering MATEC Web of conferences, XXVII R-S-P Seminar 2018, 2018*. – 196. – P. 04038.
71. Rheological properties of bitumens from their chemical composition / E. Remisova, G. Liu, J. Komacka [et al] // *Civil and Environmental Engineering*. – 2019. – 15(2). – P. 174-182.
72. Bitumen fractionation: Contribution of the individual fractions to the mechanical behavior of road bitumen / E. Chailleux, C. Queffelec, I. Borghol [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2021. – V. 271. – P. 121528.
73. Гохман, Л. М. Исследования свойств компонентов дорожного битума / Л. М. Гохман // *Автомобильные дороги*. – 2018. – № 4. – С. 99-106.
74. Галдина, В. Д. Трещиностойкость асфальтобетонов на битумах различной структуры и происхождения / В. Д. Галдина // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. – 2010. – № 1 (26). – С. 209-217.
75. Печеный, Б. Г. Битумы и битумоминеральные композиции : монография / Б. Г. Печеный. – Ставрополь : Бюро новостей, 2023. – 404 с.
76. Paliukaite, M. Evaluation of bitumen fractional composition depending on the crude oil type and production technology / M. Paliukaite, A. Vaitkus, A. Zofka // *The 9th International Conference “Environmental Engineering”*. – Vilnius, May, 2014.
77. Колбановская, А. С. Реологические состояния дорожных битумов / А. С. Колбановская, В. В. Михайлов, В. Н. Сотникова // *Автомобильные дороги*. – 1970. – № 12. – С. 16-18.

78. Impact of maltene and asphaltene fraction on mechanical behavior and microstructure of bitumen / B. Hofko, L. Eberhardsteiner, J. Fussl [et al.] // *Materials and Structure*. – 2015. – V. 48. – P. 3099-3112.

79. Influence of asphaltene content on mechanical bitumen behavior: experimental investigation and micromechanical modeling / L. Eberhardsteiner, J. Fussl, B. Hofko [et al.] // *Materials and Structure*. – 2015. – V. 48. – P. 3099-3112.

80. Сюняев, З. И. Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев, Р. З. Сюняев, Р. З. Сафиева. – Москва : Химия, 1990. – 224 с. : ил.

81. Колбановская, А. С. Дорожные битумы / А. С. Колбановская, В. В. Михайлов. – Москва : Транспорт, 1973. – 284 с. : ил.

82. Lesueur, D. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification / D. Lesueur // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2009. – V. 145, № 1-2. – P. 42-82.

83. New bitumen performance indicators – A feasibility study / B. Eckmann, S. Largeaud, R. Van Rooijen [et al.] // 6th Eurasphalt & Eurobitume Congress, Czech republic, Prague, 1-3 June 2016.

84. Золотарев, В. А. Сравнительное исследование окисленных и остаточных битумов в статическом и динамическом режимах старения / В. А. Золотарев, И. В. Копинец // *Дороги и мосты*. – 2016. – № 1(35). – С. 17.

85. Фрязинов, В. В. Классификация нефтей по их пригодности для производства битумов / В. В. Фрязинов, Р. С. Ахметова // *Высокосернистые нефти и продукты их переработки: сб. науч. тр.* – Москва : Химия, 1968. – Вып. VIII. – С. 167-170.

86. Грудникова, Ю. И. Производство дорожных битумов окислением мазута / Ю. И. Грудникова, И. Б. Грудников : материалы научно-практической конференции «Теория и практика массообменных процессов химической технологии (Марушкинские чтения)». – 17–20 октября 2011 года, Уфа : Уфимский государственный нефтяной технический университет, 2011. – С. 142.

87. Plug, C. P. Performance of bitumen 70/100 obtained from different suppliers / C. P. Plug, A. H. de Bondt, H. Roos // 5th European Asphalt Technology Association Conference, Braunschweig, Germany, June 2013.

88. Impact of the bitumen quality on the asphalt mixes performances / F. Delfosse, I. Drouadaine, S. Faucon-Dumont [et al.] // 6th Eurasphalt & Eurobitume Congress, Czech republic, Prague, 1-3 June 2016.

89. Determining the rheological properties of asphalt binder using dynamic shear rheometer (DSR) for selected pavement stretches / C. Joshi, A. Patted, M. R. Archana, M. S. Amarnath // International Journal of Research in Engineering and Technology. – 2013. – 02. – P. 192-196.

90. Holý, M. Characterization of Bitumen Binders on the Basis of Their Thermo-Viscous Properties / M. Holý, E. Remisova // Slovak Journal of Civil Engineering. – 2019. – V. 27, № 1. – P. 25-31.

91. Сайдахмедов, И. М. Повышение эффективности окисления смесового сырья оптимального состава / И. М. Сайдахмедов, Э. Э. Сайдахмедов // Наука и образование сегодня. – 2022. – № 3 (72). – С. 7-11.

92. Oxidation of heavy oil produced from Permian deposits of Tatarstan / Vagapov B., Salakhov I., Bashkirtseva N. [et al.] // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2021. – V. 56, № 5. – P. 915-918.

93. Белова, Н. А. Совершенствование технологии производства битума для дорожного покрытия / Н. А. Белова, Н. А. Страхова, П. С. Цамаева // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. – 2016. – Т. 42, № 3. – С. 144-154.

94. Влияние группового состава темных кубовых остатков и условий их окисления на свойства битумных вяжущих / А. М. Исаков, В. М. Капустин, С. В. Ступак, Д. Ю. Небрятенко // Мир нефтепродуктов. – 2022. – № 1. – С. 40-47.

95. Цупикова, Л. С. Обзор способов повышения интенсивности окисления нефтяного сырья и влияние параметров окисления на качество дорожных битумов / Л. С. Цупикова, Н. А. Гаврилова // Дальний Восток. Автомобильные дороги и безопасность движения : Международный сборник научных трудов / Под

редакцией А.И. Ярмолинского. Т. 18. – Хабаровск : Тихоокеанский государственный университет, 2018. – С. 207-211.

96. Евдокимова, Н. Г. Влияние параметров окисления гудрона на долговечность нефтяных битумов / Н. Г. Евдокимова, В. В. Лобанов, А. В. Хивинцев // Химия и технология топлив и масел. – 2001. – № 2. – С. 42-43.

97. Евдокимова, Н. Г. Некоторые особенности жидкофазного процесса окисления нефтяных остатков / Н. Г. Евдокимова, М. Ю. Булатникова, Р. Ф. Галиев // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2005. – № 1. – С. 13.

98. Мурашкина, А. В. Влияние технологических параметров процесса окисления гудронов на показатели качества битумов / А. В. Мурашкина, Е. А. Мещерякова, Н. М. Лихтерова // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. – 2010. – Т. 5, № 4. – С. 63-69.

99. Влияние параметров окисления гудронов на свойства конечного битумного материала. Кинетические особенности окисления нефтяных остатков до битума / Р. И. Сибгатуллина, А. И. Абдуллин, Е. А. Емельянычева, Г. К. Бикмухаметова // Вестник Технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 2. – С. 44-48.

100. Романов, С. И. Современный выбор температурного регламента производства высококачественного окисленного нефтяного дорожного битума на нефтеперерабатывающих заводах / С. И. Романов, А. И. Лескин, Б. Г. Печеный // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2008. – № 11 (30). – С. 87-90.

101. Разработки ПАО "СВНИИ НП" в области дорожных битумов межгосударственного стандарта ГОСТ 33133-2014 / П. М. Тюкилина, А. А. Андреев, Н. А. Шейкина, В. А. Тыщенко // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2018. – № 6. – С. 34-38.

102. Бодан, А. Н. Роль температуры в процессе получения окисленных битумов / А. Н. Бодан // Труды «СоюздорНИИ». – Москва, 1970. – Вып. 46. – С. 48-54.

103. Цупикова, Л. С. Обзор способов повышения интенсивности окисления нефтяного сырья и влияние параметров окисления на качество дорожных битумов / Л. С. Цупикова, Н. А. Гаврилова // Дальний Восток. Автомобильные дороги и безопасность движения. Сборник научных трудов / Под ред. А. И. Ярмолинского. – Хабаровск : [б. и.], 2018 – Т. 18. – С. 207-211.

104. Влияние параметров процесса окисления гудрона на свойства битумов / Р. Б. Гун, Ю. М. Жоров, Д. В. Иванюков [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 1977. – № 7. – С. 32-35.

105. Air blowing of supercritical asphalt fractions / N. Y. Vassiliev, R. R. Davison, S. A. Williamson, C. J. Glover // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2001. – V. 40, № 7. – P. 1773-1780.

106. Руденская, И. М. Состав, структура и физико-механические свойства нефтяных дорожных битумов / И. М. Руденская, А. В. Руденский // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. – 2017. – № 79. – С. 17-21.

107. Розенталь, Д. А. Нефтяные битумы в асфальтобетоне (обзор) / Д. А. Розенталь // Журнал прикладной химии. – 1995. – Т. 68, вып. 7. – С. 1057-1066.

108. Understanding the bitumen ageing phenomenon: A review / R. Tauste, F. Moreno-Navarro, M. Sol-Sanchez, M. C. Rubio-Gamez // Construction and Building Materials. – 2018. – № 192. – P. 593-609.

109. Исследование процессов старения вязких дорожных битумов и некоторые аспекты их снижения / С. К. Илиополов, С. А. Чернов, И.В. Мардиросова [и др.] // Строительство и реконструкция. – 2013. – № 1 (45). – С. 69-75.

110. Investigation of petroleum bitumen resistance to aging / O. Grynysyn, M. Donchenko, Y. Khlibyshyn, O. Poliak // Chemistry & Chemical technology. – 2021. – V. 15, № 3. – P. 438-442.

111. Рыбачук, Н. А. Старение битумного вяжущего / Н. А. Рыбачук // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2015. – № 2 (97). – С. 120-125.

112. Impact of solar energy integration on the rheological and chemical properties of bitumen / A. Tahri, M. Bouya, M. Ghazouani [et al.] // *Energies*. – 2023. – 16 (1), 14. <https://doi.org/10.3390/en16010014>

113. Стукалов, А. А. Особенности технологического старения нефтяного дорожного битума в составе асфальтовяжущего вещества / А. А. Стукалов, А. А. Бугаец, В. В. Шабля // *Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры*. – 2022. – № 1(153). – С. 104-107.

114. Nivitha, M. R. Influence of refinery processing methods on ageing of bitumen / M. R. Nivitha, N. Roy, J. M. Krishnan // *Sadhana*. – 2019. – 44:128.

115. Галдина, В. Д. Кинетика термоокислительного старения битумов различной природы / В. Д. Галдина // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. – 2011. – № 3 (32). – С. 133-139.

116. Knorr, D. B. Effect of various aging techniques on asphalt low-temperature properties / D. B. Knorr, R. R. Davison, C. J. Glover // *Transportation Research Record*. – 2002. – V. 1810, № 1. – P. 9-16. Paper № 02-3223.

117. Радовский, Б. С. Вязкоупругие характеристики битума и их оценка по стандартным показателям / Б. С. Радовский, Б. Б. Телтаев // *Автомобильные дороги*. – 2013. – № 8. – С. 50-60 ; № 9. – С. 61-70 ; № 10. – С. 58-70 ; № 11. – С. 50-60.

118. Неаддитивные изменения свойств углеводородных систем при смешении / В. М. Капустин, Е. А. Чернышева, О. Ф. Глаголева [и др.] // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*. – 2017. – № 4. – С. 3-9.

119. Diagnostic techniques for various asphalt refining and modification methods / J. J. Adams, M. D. Elwardany, J.-P. Planche [et al.] // *Energy Fuels*. – 2019. – V. 33. – P. 2680-2698.

120. Возможность прогнозирования оптимальной технологии производства окисленных битумов по химическому составу перерабатываемой нефти / С. Т. Танашев, У. У. Умбетов, У. С. Токтагулова, М. С. Дилдабаева — Текст : электронный // <https://www.rusnauka.com> : [сайт]. — URL:

https://www.rusnauka.com/7_NMIV_2010/Chimia/58982.doc.htm (дата обращения: 15.05.2024).

121. Мушреф, Х. Ш. Обоснование выбора нефтяного остатка оптимальной глубины отбора для получения окисленных дорожных битумов, удовлетворяющих нормативным требованиям / Х. Ш. Мушреф, Э. Г. Теляшев, Ю. А. Кутын // Башкирский химический журнал. – 2013. – Т. 20, № 2. – С. 55-59.

122. Окисление остаточных нефтяных дисперсных систем с повышенным содержанием ароматических углеводородов / С. В. Дезорцев, Э. Г. Теляшев, А. М. Петров [и др.] // Башкирский химический журнал. – 2015. – Т. 22, № 1. – С. 38-45.

123. Гуреев, А. А. Нефтяные вяжущие материалы / А. А. Гуреев. – Москва : Недра, 2018. – 242 с.

124. Горбунова, Т. Н. Современные технологии производства дорожных битумов / Т. Н. Горбунова, Б. А. Усов // Системные технологии. – 2017. – № 1 (22). – С. 67-72.

125. О связи стандартных характеристик битумов, полученных окислением нефтяного гудрона с добавкой тяжелого газойля каталитического крекинга / С. В. Дезорцев, А. М. Петров, Р. Н. Фамутдинов [и др.] // Башкирский химический журнал. – 2016. – Т. 23, № 2. – С. 88-95.

126. Получение дорожных битумов с использованием тяжелого газойля каталитического крекинга / А. В. Тюняев, А. Г. Берникова, М. Ю. Данилян, Е. А. Чернышева // Наука и технология углеводородов. – 2003. – № 2. – С. 15-18.

127. Пискунов, И. В. Получение битумов из продуктов вторичных процессов - остатков процессов висбрекинга и деасфальтизации / И. В. Пискунов, Н. Ю. Белоконь, О. Ф. Глаголева // Труды Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина. – 2021. – № 2(303). – С. 83-95.

128. Фрязинов, В. В. Способ получения битумов с широким интервалом пластичности / В. В. Фрязинов, Р. С. Ахметова, Л. В. Евдокимова // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1979. – № 9. – С. 11-14.

129. Рябов, В. Г. Получение дорожных битумов по ГОСТ 33133-2014 / В. Г. Рябов, А. С. Ширкунов, В. М. Шуверов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2016. – № 10. – С. 14-17.

130. Производство окисленных битумов в соответствии с ГОСТ 33133-2014 на базе гудронов с различной вязкостью / А. С. Ширкунов, В. Г. Рябов, Е. А. Руделева, С. А. Фадеев // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2018. – № 2. – С. 60-70.

131. Лебедев, Я. Э. Исследование комплексной переработки тяжелых нефтяных остатков / Я. Э. Лебедев // Международный научно-технический форум «Современные технологии в науке и образовании 2018 : сборник трудов. – Рязань : Рязан. гос. радиотехн. ун-т, 2018. – Т. 10. – С. 148-152.

132. Дронов, С. В. Влияние добавки остатка висбрекинга на свойства получаемых битумов / С. В. Дронов, А. Н. Нечаев, В. М. Кузнецова // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2020. – № 54(80). – С. 41-44.

133. Технология приготовления улучшенных марок дорожного битума из остаточного нефтяного сырья / И. В. Цуков, Д. А. Кабанов, И. И. Сименцова [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2018. – № 4. – С. 11-13.

134. Использование экстракта селективной очистки в качестве компонента сырьевой смеси при получении окисленного битума / В. Г. Рябов, А. Н. Нечаев, Я. А. Тресков [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2003. – № 3. – С. 18-21.

135. Черножуков, Н. И. Технология переработки нефти и газа. Ч. 3-я. Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов / Под ред. А. А. Гуреева и Б. И. Бондаренко. – 6-е изд., перераб. и доп. – Москва : Химия, 1978. – 424 с. : ил.

136. Исследование физико-химических свойств экстрактов селективной очистки масляных дистиллятов и их смесей с промышленными маслами / М. Б. Бергельсон, И. Р. Татур, Э. Р. Миннебаева, В. Г. Спиркин // Труды Российского

государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина. – Москва, 2014. – № 4 (277). – С. 88-99.

137. Вовлечение экстракта селективной очистки масел в сырье для производства нефтяного кокса / Р. А. Керимов, П. Д. Шихализаде, Н. А. Салимова [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1983. – № 12. – С. 3-4.

138. Стехун, А. И. Переработка асфальтов и экстрактов маслопроизводства процессом коксования / А. И. Стехун // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1986. – № 2. – С. 8-10.

139. Основные тенденции в производстве и применении битумных материалов / И. В. Пискунов, И. М. Рожков, А. В. Харпаев, Н. Ю. Башкирцева // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2021. – № 11. – С. 3-16.

140. Ахметова, Р. С. Перспективы организации производства битумов высокого качества и возможности широкого использования остатков высокосернистых нефтей / Р. С. Ахметова // Нефтепереработка и нефтехимия. – Москва, ЦНИИТЭнефтехим, 1966. – С. 110-118.

141. Гуреев, А. А. Термоокислительная стабильность дорожных битумов / А. А. Гуреев, Чан Нят Тан // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2010. – № 4. – С. 9-12.

142. Рябов, В. Г. Компаундирование окисленных и неокисленных продуктов переработки нефти – перспективный способ улучшения характеристик дорожных битумов / В. Г. Рябов, А. С. Ширкунов // Химия и технология топлив и масел. – 2011. – № 3. – С. 11-15.

143. Influence of Asphaltenes on the Rheological Properties of Blended Paving Asphalts / N. K. Rajan, V. Selvavathi, B. Sairam, J. M. Krishnan // Petroleum Science and Technology. – 2010. – V. 28, № 4. – P. 331-350.

144. Component blending for bitumen production for Indian refineries / U. Chakkoth, J. M. Krishnan, K. R. Krishna [et al.] // Sadhana: academy proceedings in engineering sciences. – 2020. – V. 45:48 (1). – P. 1-16.

145. Джумаева, О. Основные тенденции производства битумов в России / О. Джумаева, Н. Л. Солодова, Е. А. Емельянычева // Вестник Технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 20. – С. 132-136.

146. Суховило, Н. П. Особенности структуры и свойств дорожных битумов, полученных по различным технологиям / Н. П. Суховило, С. М. Ткачев // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. – 2016. – № 3. – С. 153-159.

147. Рябов, В. Г. Получение дорожной битумной композиции с улучшенными низкотемпературными характеристиками / В. Г. Рябов, А. С. Ширкунов, В. М. Шуверов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2016. – № 3. – С. 115-125.

148. Регулирование реологических свойств сырья как способ обеспечения современных требований к нефтяным дорожным битумам / П. М. Тюкилина, А. А. Гуреев, А. А. Андреев, Р. Е. Соловьев // Химия и технология топлив и масел. – 2019. – № 2. – С. 20-25.

149. Патент № 2405807 Российская Федерация, МПК C10C 3/04. Способ получения битума : № 2009141040/04 : заявл. 05.11.2009 : опубл. 10.12.2013 / Шарипов Т. В., Мустафин А. Г., Галиянов А. Х., Евдокимова Н. Г. – 6 с.

150. Waste engine oil influences on chemical and rheological properties of different asphalt binders / S. Liu, A. Peng, J. Wu, S. B. Zhou // Construction and Building Materials. – 2018. – V. 191. – P. 1210-1220.

151. Responsible Use of Re-Refined Engine Oil Bottoms (REOB) in Asphalt Binders / G. Baumgardner, A.J.T. Hand, E. Y. Hajj, T.B. Aschenbrener : report № FHWA-HIF-23-043, August 2023. – 16 p.

152. Патент № 2618266 C1 Российская Федерация, МПК C10C 3/00 (2006.01), C08L 95/00 (2006.01). Способ получения дорожного битума : № 2015154908; заявл. 21.12.2015 : опубл. 03.05.2017 / Ведерников О. С., Головачев В. А., Карпов Н. В., Клейменов А. В., Орлов Д. В., Миронов И. Г., Старухин Д. А.,

Нечаев А. Н., Белявский О. Г., Глазов А. В., Панов А. В., Храпов Д. В., Короткова Н. В. – 8 с.

153. Патент № 2697457 С2 Российская Федерация, МПК С10С 3/04 (2006.01). Способ получения дорожного битума : № 2017146905 : заявл. 28.12.2017 : опубл. 14.08.2019 / Тюкилина П. М., Зиновьева Л. В., Андреев А. А., Шейкина Н. А., Тыщенко В. А. – 11 с.

154. Патент № 2349626 С1 РФ, МПК С10С 3/04 (2006.01). Способ получения битума : № 2008125811/04; заявл. 24.06.2008 : опубл. 20.03.2009 / Зиганшин К. Г., Осинцев А. А., Теплов В. М., Кутьин Ю. А., Викторова Г. Н. – 7 с.

155. Патент № 2614026 С1 Российская Федерация, МПК С08L 95/00 (2006.01), С10С 3/04 (2006.01). Битумная композиция : № 2016116492; заявл. 27.04.2016 : опубл. 22.03.2017 / Шуверов В. М., Ширкунов А. С., Зайнутдинов Р. А. – 9 с.

156. Патент № 2258730 С1 Российская Федерация, МПК С10С 3/04. Способ получения битума : № 2004113344/04 : заявл. 29.04.2004 : опубл. 20.08.2005 / Кутьин Ю. А., Теляшев Э. Г., Викторова Г. Н., Ризванов Т. М. – 6 с.

157. Патент № 2688633 С1 Российская Федерация, МПК С10С 3/04 (2006.01), С08L 95/00 (2006.01). Способ получения дорожного битума : № 2017144303 : заявл. 18.12.2017 : опубл. 21.05.2019 / Егизарьян А. М., Рябов В. Г., Ширкунов А. С., Кузнецов С. Е., Мирошкина В. Д., Федотов К. В. – 10 с.

158. Патент № 2408651 С2 Российская Федерация, МПК С10С 3/04 (2006.01). Способ получения битума : № 2009105153/04 : заявл. 13.02.2009 : опубл. 10.01.2011 / Котов С. В., Тыщенко В. А., Погуляйко В. А., Зиновьева Л. В., Мадумарова З. Р., Васильев Г. Г., Накипова И. Г., Гаврилов Н. В., Осьмушников А. Н., Малышев Е. Р., Железнов М. В. – 10 с.

159. Цупкикова, Л. С. Повышение качества дорожных битумов путем компаундирования / Л. С. Цупкикова, А. Ю. Белобородова // Дальний Восток. Автомобильные дороги и безопасность движения. Сборник научных трудов / Под ред. А. И. Ярмолинского. – Хабаровск : [б. и.], 2018 – Т. 18. – С. 212-215.

160. Энергетическая стратегия Российской Федерации на период до 2035 года [Утв. расп. Правительства РФ 09.06.2020]. – 2020. – № 1523-р. – 79 с.

161. СТО МИ 4-2-14. Методика определения группового углеводородного состава нефтепродуктов (выкипающих при температуре выше 300°C) на основе жидкостно-адсорбционного разделения : стандарт организации : дата введения 2015-12-22 / ПАО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке». – Новокуйбышевск, 2015 – 16 с.

162. ГОСТ Р 58406.1-2020. Дороги автомобильные общего пользования. Смеси горячие асфальтобетонные и асфальтобетон. Технические условия : национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 2020-05-15 / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. – Изд. официальное. – Москва : Стандартинформ, 2020. – 45 с.

163. Метод определения качества сцепления битумного вяжущего с поверхностью щебня по ГОСТ Р 58406.2-2020 (приложение Г). — Текст : электронный // Селена : [сайт]. — URL: <https://www.npfselena.ru/documents/metod-opredelenija-kachestva-sceplenija-bitumnogo-vjazhushhego-s-poverhnostju-shhebnja-po-gost-r-58406-2-2020-prilozhenie-g/> (дата обращения: 15.05.2024).

164. Влияние отбора дистиллятных фракций из нафтено-ароматической нефти на качество окисленных дорожных битумов PG марок / С. А. Антонов, В. В. Поздняков, С. Г. Кутеева [и др.] // Башкирский химический журнал. – 2023. – Т. 30, № 2. – С. 78-84.

165. Паршукова, О. Р. Влияние параметров окисления на низкотемпературную устойчивость битумов / О. Р. Паршукова, П. М. Тюкилина, А. Г. Егоров, А. А. Андреев : материалы научно-практической конференции «Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса». – 19-20 ноября 2020 года, Москва : РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, 2020. – С. 72-73.

166. Патент № 2729248 С1 Российская Федерация, МПК С10С 3/04 (2006.01), С08L 95/00 (2006.01). Способ получения компаундированного дорожного битума : № 2019131286 : заявл. 02.10.2019 : опубл. 05.08.2020 /

Тюкилина П. М., Егоров А. Г., Паршукова О. Р., Шейкина Н. А., Тыщенко В. А. – 10 с.

167. Паршукова, О. Р. Исследование зависимости температурного диапазона эксплуатации дорожных битумов от группового химического состава сырья / О. Р. Паршукова, П. М. Тюкилина, А. А. Андреев : материалы XII научно-практической конференции «Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса. Добыча и переработка». – 21-22 ноября 2019 года, Москва : РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, 2020. – С. 85-86.

168. Евдокимова, Н. Г. Изменение свойств глубокоокисленных битумов в процессе термоокислительного старения / Н. Г. Евдокимова, А. Р. Махмутова, А. С. Каргина : материалы XV научно-практической конференции «Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса» – 25 ноября 2023 года, Москва : РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, 2023. – С. 159-161.

169. Тюкилина, П. М. Способы повышения устойчивости компаундированных дорожных битумов к необратимым деформациям / П. М. Тюкилина, О. Р. Паршукова, О. В. Гавриленко // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2019. – № 12. – С. 18-23.

170. Исследование корреляций свойств нефтяных битумов по классической системе и методологии Суперпейв / О. Р. Паршукова, А. Г. Егоров, А. А. Андреев [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2020. – № 11. – С. 9-16.

171. Получение современных марок дорожных битумов на утяжеленных гудронах АО «СНПЗ» / В. В. Поздняков, О. Р. Паршукова, Н. А. Родина [и др.] // Мир нефтепродуктов. – 2023. – № 3. – С. 67-74.

172. Галиуллин, Э. А. Исследование влияния группового состава на показатели качества неокисленных и окисленных битумов, полученных из Ашальчинской сверхвязкой нефти / Э. А. Галиуллин, Р. З. Фахрутдинов // Вестник Технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 20. – С. 31-36.

173. Исследование повышения релаксации напряжений нефтяных дорожных битумов / П. М. Тюкилина, О. Р. Паршукова, А. Г. Егоров, О. В. Гавриленко // Башкирский химический журнал. – 2020. – Т. 27, № 3. – С. 81-87.

174. Улучшение низкотемпературной устойчивости нефтяных битумов в свете требований системы объемного проектирования автодорог / О. Р. Паршукова, В. В. Поздняков, А. Г. Егоров, П. М. Тюкилина, В. А. Тыщенко // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2025. – № 1. – С. 21-28.

175. Обеспечение низкотемпературной устойчивости дорожных битумов в соответствии с новыми подходами к проектированию асфальтобетона/ О. Р. Паршукова, В. В. Поздняков, А. Г. Егоров : материалы XVII научно-практической конференции «Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса», итогового заседания технологических платформ «Глубокая переработка углеводородных ресурсов» и III Научной школы молодых учёных «Низкоуглеродные энергоносители и продукты нефтегазохимии». – 28 ноября 2024 года, Москва : РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, 2025. – С. 155-156.

176. Фрязинов В.В., Грудников И.Б. Влияние компонентного состава и качества масляного компонента на физико-химические и товарные свойства битумов // Проблемы производства и применения нефтяных битумов : сборник статей. – Труды БАШНИИ НП, вып. 11. – Уфа: Башкирское книжное издательство, 1973. – 170 с.

177. Оптимизация совместной перегонки нефти с газоконденсатом как способ повышения эффективности НПЗ и сокращения производства темных нефтепродуктов / В. В. Гришин, П. Л. Логунов, А. Г. Сычев [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2017. – № 6. – С. 3-7.

178. Влияние газовых конденсатов, вводимых в нефтепереработку, на качество дорожных битумов PG марок / О. Р. Паршукова, В. В. Поздняков, А. Г. Егоров, П. М. Тюкилина : материалы XVI научно-практической конференции «Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса», итогового заседания технологической платформы «Глубокая переработка углеводородных ресурсов» и II Научной школы молодых учёных «Низкоуглеродные энергоносители и

продукты нефтегазохимии». – 30 ноября 2023 года, Москва : РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, 2024. – С. 100-102.

179. Технология «двойного компаундирования» в производстве современных дорожных битумов / П. М. Тюкилина, А. А. Гуреев, А. А. Андреев, О. Р. Паршукова, А. А. Пименов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2021. – № 5. – С. 3-8.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А Протоколы испытаний асфальтобетонной смеси на битумах марок PG

НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ИСПЫТАТЕЛЬНАЯ ЛАБОРАТОРИЯ «ДОРОЖНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ» В СОСТАВЕ КАФЕДРЫ АДМ ПНИПУ

614013, г. Пермь, ул. Ак. Королева, 19а, тел/факс (342) 239-13-71, 239-14-10

*Аттестат подтверждения компетентности лаборатории № РОСДОП RU. 0209 ИЛ 00473
Действителен до 12 марта 2024 года.*

ПРОТОКОЛ № 3-ХФ/2022 лабораторных испытаний

Заявитель: Факультет химических технологий, промышленной экологии и биотехнологий.

Вид работ: Определение качества горячей мелкозернистой плотной асфальтобетонной смеси типа Б по показателям ГОСТ 9128-2013.

Дата проведения испытаний: 27.12.2021 – 12.01.2022 г.

Состав № 3: смесь тип Б на битуме PG 52-34.

Результаты испытаний

ПОКАЗАТЕЛИ	Требования ГОСТ 9128-2013 для асфальтобетона типа Б различных марок для дорожно-климатической зоны						Фактические показатели
	Зоны II и III			Зоны IV и V			
	Марка:			Марка:			
	I	II	III	I	II	III	
1. Средняя плотность, г/см ³	-			-			2,54
2. Пористость минерального остова, % по объему	14-19			14-19			14,3
3. Остаточная пористость, % по объему	св. 2,5 до 5,0			св. 2,5 до 5,0			2,9
4. Водонасыщение, по объему, %	1,5 – 4,0			1,5 – 4,0			1,2
5. Предел прочности при сжатии, МПа							
- при температуре 20 °С, не менее	2,5	2,2	2,0	2,5	2,2	2,0	3,68
- при температуре 50 °С, не менее	1,2	1,0	0,9	1,3	1,2	1,1	1,51
- при температуре 0°С, не более	11,0	12,0	12,0	13,0	13,0	13,0	11,14
6. Коэффициент водостойкости, не менее	0,90	0,85	0,75	0,85	0,80	0,70	0,95
7. Водостойкость при длительном водонасыщении, не менее	0,85	0,75	0,65	0,75	0,70	0,60	0,93
8. Сдвигоустойчивость по:							
-коэффициенту внутреннего трения, не менее	0,81	0,81	0,80	0,83	0,83	0,81	0,95
-сцеплению при сдвиге при температуре 50°С, МПа, не менее	0,37	0,35	0,34	0,38	0,36	0,36	0,39
9. Трещиностойкость по пределу прочности на растяжение при расколе при температуре 0°С, МПа	3,5-6,0	3,0-6,5	2,5-7,0	4,0-6,5	3,5-7,0	3,0-7,5	5,09
10. Содержание битума (сверх 100 %), %	-						4,7

Руководитель работ:



/Гюрюханов К.Ю./

**НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ИСПЫТАТЕЛЬНАЯ ЛАБОРАТОРИЯ
«ДОРОЖНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ» В СОСТАВЕ
КАФЕДРЫ АДМ ПНИПУ**

614013, г. Пермь, ул. Ак. Королева, 19а, тел/факс (342) 239-13-71, 239-14-10

*Аттестат подтверждения компетентности лаборатории № РОСДОП RU. 0209 ИЛ 00473
Действителен до 12 марта 2024 года.*

**ПРОТОКОЛ № 4-ХФ/2022
лабораторных испытаний**

Заявитель: Факультет химических технологий, промышленной экологии и биотехнологий.
Вид работ: Определение качества горячей мелкозернистой плотной асфальтобетонной смеси типа Б по показателям ГОСТ 9128-2013.
Дата проведения испытаний: 28.12.2021 – 12.01.2022 г.

Состав № 4: смесь тип Б на битуме PG 58-28.

Результаты испытаний

ПОКАЗАТЕЛИ	Требования ГОСТ 9128-2013 для асфальтобетона типа Б различных марок для дорожно-климатической зоны						Фактические показатели
	Зоны II и III			Зоны IV и V			
	Марка:			Марка:			
	I	II	III	I	II	III	
1. Средняя плотность, г/см ³	-			-			2,54
2. Пористость минерального остова, % по объему	14-19			14-19			14,3
3. Остаточная пористость, % по объему	св. 2,5 до 5,0			св. 2,5 до 5,0			2,9
4. Водонасыщение, по объему, %	1,5—4,0			1,5—4,0			1,0
5. Предел прочности при сжатии, МПа							
- при температуре 20 °С, не менее	2,5	2,2	2,0	2,5	2,2	2,0	4,79
- при температуре 50 °С, не менее	1,2	1,0	0,9	1,3	1,2	1,1	1,91
- при температуре 0°С, не более	11,0	12,0	12,0	13,0	13,0	13,0	11,90
6. Коэффициент водостойкости, не менее	0,90	0,85	0,75	0,85	0,80	0,70	1,00
7. Водостойкость при длительном водонасыщении, не менее	0,85	0,75	0,65	0,75	0,70	0,60	1,00
8. Сдвигоустойчивость по:							
-коэффициенту внутреннего трения, не менее	0,81	0,81	0,80	0,83	0,83	0,81	0,96
-сцеплению при сдвиге при температуре 50°С, МПа, не менее	0,37	0,35	0,34	0,38	0,36	0,36	0,48
9. Трещиностойкость по пределу прочности на растяжение при расколе при температуре 0°С, МПа	3,5-6,0	3,0-6,5	2,5-7,0	4,0-6,5	3,5-7,0	3,0-7,5	5,80
10. Содержание битума (сверх 100 %), %	-						4,7

Руководитель работ:



/Тюрюханов К.Ю./

**Приложение Б Отчет проведения опытно-промышленного пробега на
установке по производству нефтяных битумов АО «Сызранский НПЗ»**

УТВЕРЖДАЮ:

Главный инженер АО «СНПЗ»


_____. К.А. Кусакин
« 19 » 04 2021г.

ОТЧЕТ

проведения опытно-промышленного пробега на

установке по производству нефтяных битумов
(технологический объект)

г. Сызрань

1. Назначение установки

На установке по производству битумов окисление гудрона производится непрерывным способом в окислительных колоннах прямым окислением гудрона кислородом воздуха.

Технологической схемой предусмотрено получение строительных, изоляционных, дорожных, кровельных битумов.

Строительные битумы марок БН-70/30, БН-90/10, дорожные битумы марок БНД-60/90, БНД-90/130, БНД 70/100, БНД 100/130, кровельные битумы марок БНК 40/180, БНК-45/190, изоляционный битум марки БНИ-IV - получают в колоннах К-6, К-7, К-8.

Проектная мощность установки до 450 тыс. т в год, в том числе дорожных вязких марок битумов - 315 тыс. т в год, строительных марок битумов - 135 тыс. т в год.

2. Цель и задачи пробега

Опытно-промышленный пробег (далее – пробег) на установке по производству нефтяных битумов проводится с целью подтверждения возможности получения опытно-промышленных партий дорожного битума марок 40/60, 100/150 по DIN EN 12591:2009-08, марок 40/50, 60/70, 85/100, 120/150 по ASTM D 946, определение возможности производства марок PG 64-28, 64-22, 58-34, 58-28 по ГОСТ Р 58400.1-2019 при условиях:

- действующей конфигурации производственного процесса;
- с подкачкой легкой нефти в сырье ЭЛОУ-АВТ-6 в объеме 40 м³/час (5 % от общего объема нефти);
- сырье процесса - компаундирование компонентов: битумная основа и гудрон установки ЭЛОУ-АВТ-6 цеха № 1.

Задачи:

- Оработка параметров технологического режима установки по производству нефтяных битумов, для подтверждения возможности получения опытно-промышленных партий дорожного битума марок 40/60, 100/150 по DIN EN 12591:2009-08, марок 40/50, 60/70, 85/100, 120/150 по ASTM D 946, определение возможности производства марок PG 64-28, 64-22, 58-34, 58-28 по ГОСТ Р 58400.1-2019 в пределах установленных технологическим регламентом;
- Фиксирование качества сырья и продуктов процесса;
- Определение оптимальной температуры в колоннах окисления, соотношения сырья и воздуха в соответствии с рекомендациями АО «СВНИИ НП» (Приложение 1);
- Определение оптимального соотношения гудрона и битумной основы при компаундировании, подбор битумной основы в соответствии с рекомендациями АО «СВНИИ НП»;
 - Определение максимальной производительности по выпуску дорожного нефтяного битума марок 40/60, 100/150 по DIN EN 12591:2009-08, марок 40/50, 60/70, 85/100, 120/150 по ASTM D 946;
 - Отбор опытно-промышленных образцов для отправки в АО «СВНИИ НП» для проведения испытаний битума марок 40/60, 100/150 по DIN EN 12591:2009-08, марок 40/50, 60/70, 85/100, 120/150 по ASTM D 946 и образцов на соответствие маркам PG 64-28, 64-22, 58-34, 58-28 по ГОСТ Р 58400.1-2019;
 - Снятие показаний и составление ежесуточного материального баланса, для подготовки исходных данных для PIMS;
- Определение узких мест.

3. Этапы проведения пробега

Пробег проведён в соответствии с программой (Приложение 1) и распоряжением №088 от 16.02.2021 с 17.02.2021 в течении 10 суток в 4 этапа.

Этап 1 Получение дорожного нефтяного битума 40/60 по DIN EN 12591:2009-08.

Этап 2 Получение дорожного нефтяного битума марок 40/50, 60/70 по ASTM D 946.

Этап 3 Получение дорожного нефтяного битума марок 100/150 по DIN EN 12591:2009-08, 85/100, 120/150 по ASTM D 946.

Этап 4. Определение соответствия полученных образцов маркам PG 64-28, 64-22, 58-34, 58-28 по ГОСТ Р 58400.1-2019.

Показатели качества перерабатываемой нефти и количество в Приложении 4.

4. Результаты проведения первого этапа пробега

Показатели технологического режима на 1 этапе получения марки битума 40/60 по DIN EN 12591:2009-08 17-18.02.2021.

ПОКАЗАТЕЛЬ	ПАРАМЕТР ПО ПРОГРАММЕ ОПП	ФАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ОПП
СТАДИЯ ОКИСЛЕНИЯ В К-7		
ВУ СЫРЬЯ ПРИ 80 °С	100-120	105
ТЕМПЕРАТУРА РАЗМЯГЧЕНИЯ ОКИСЛЕННОГО ПРОДУКТА, °С	70	70
СТАДИЯ КОМПАУНДИРОВАНИЯ В Е-19		
СОДЕРЖАНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРА, % МАС.	До 35	33

Показатели качества дорожного битума марки 40/60

№	НАИМЕНОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ	ЕДИНИЦА ИЗМЕРЕНИЯ	НОРМА ПО EN 12591:2009	ФАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ
1	Пенетрация при 25°C	0,1 мм	40-60	53
2	Температура размягчения	°C	48-56	54,2
3	Температура вспышки в открытом тигле	°C	≥230	280
4	Растворимость	%	≥99,0	99,98
5	Индекс пенетрации	-	от -1,5 до +0,7	-0,1
6	Динамическая вязкость при 60 °C	Па·с	≥175	559
7	Температура хрупкости по Фраасу	°C	≤ -7	-17
8	Кинематическая вязкость при 135 °C	мм²/с	≥325	655
Стойкость затвердевания при 163 °C (EN 12607-1)				
9	Остаточная пенетрация	%	-	66
10	Рост температуры размягчения	°C	≤9, ≤11	7,7
11	Изменение массы	%	≤0,5	-0,01

Получение дорожного битума марки 40/60 производилось прямым окислением сырья (гудрона установки ЭЛОУ-АВТ-6) и компаундированием (смешением и отдувкой избыточного кислорода и легколетучих продуктов окисления азотом в течение 10-15 минут) окисленного продукта с пластификатором (гудрон) в количестве 33 %.

Максимальная выработка битума 40/60 685 т/сутки.

Технологический режим установки по производству нефтяных битумов производился в соответствии с технологическим регламентом и рекомендациями ПАО «СвННИИП» по ведению технологического режима:

Расход гудрона на установку 45-50 м³/ч

Температура сырья после П-1 162 °C,

Расход воздуха в К-7 3700 м³/ч

Расход сырья в К-7 25 м³/ч

Давление в К-7 0,05 кгс/см²

Температура низа К-7 250 °C.

Режимные листы в Приложении 2.

Показатели качества полученного битума марки 40/60 соответствуют нормам стандарта DIN EN 12591:2009-08, что подтверждено полностью протоколом испытаний АО «СВННИИП» (Приложение 3).

5. Результаты проведения второго этапа пробега.

Показатели технологического режима на 2 этапе получения марки 40/50 по ASTM D 946 19-20.02.2021.

ПОКАЗАТЕЛЬ	ПАРАМЕТР ПО ПРОГРАММЕ ОПП	ФАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ОПП
СТАДИЯ ОКИСЛЕНИЯ В К-7		
ВУ СЫРЬЯ ПРИ 80 °С, С	130-140	130
ТЕМПЕРАТУРА РАЗМЯГЧЕНИЯ ОКИСЛЕННОГО ПРОДУКТА, °С	65-70	65
СТАДИЯ КОМПАУНДИРОВАНИЯ В Е-20		
СОДЕРЖАНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРА, % МАС.	-	20

Показатели качества битума марки 40/50 по ASTM D 946

№	Наименование показателя	Единица измерения	Норма по ASTM D 946.	Фактическое значение
1	Пенетрация при 25°С	0,1 мм	40-50	43
2	Температура размягчения	°С	н/м 49	57
3	Температура вспышки в открытом тигле	°С	≥230	280
4	Растворимость	%	≥99,0	99,93
5	Индекс пенетрации	-	-	-
6	Динамическая вязкость при 60 °С	Па с	-	-
7	Температура хрупкости по Фраасу	°С	-	-
8	Кинематическая вязкость при 135 °С	мм²/с	-	-
Стойкость затвердевания при 163 °С (EN 12607-1)				
9	Остаточная пенетрация	%	≥55	72
10	Рост температуры размягчения	°С	-	-
11	Изменение массы	%	-	-
12	Растяжимость при 25°С	см	н/м 100	96

Получение битума марки 40/50 по ASTM D 946 производилось прямым окислением сырья (гудрона установки ЭЛОУ-АВТ-6) и компаундированием (смешением и отдувкой избыточного кислорода и легколетучих продуктов окисления азотом в течение 10-15 минут) окисленного продукта с пластификатором (гудрон) в количестве 20 %.

Битум марки 40/50 не соответствует требованиям ASTM D 946 по показателю растяжимости, который составляет 96 см при норме не менее 100 см. Отклонение подтверждено результатами исследований АО «СВНИИ НП», значение растяжимости составило 89 см. В соответствии с отчетом АО «СВНИИ НП» получение марки 40/50 возможно только из более вязкого сырья ВУ80 160-200 сек.

Максимальная выработка битума 40/50 780 т/сутки.

Технологический режим установки по производству нефтяных битумов производился в соответствии с технологическим регламентом и рекомендациями ПАО «СвНИИ НП» по ведению технологического режима:

Расход гудрона на установку 50 м³/ч
 Температура сырья после П-1 190 °С,
 Расход воздуха в К-7 2200 м³/ч
 Расход сырья в К-7 25 м³/ч
 Давление в К-7 0,02 кгс/см²
 Температура низа К-7 250 °С.
 Режимные листы в Приложении 2.

Показатели технологического режима на 2 этапе получения марки 60/70 по ASTM D 946 19-20.02.2021.

ПОКАЗАТЕЛЬ	ПАРАМЕТР ПО ПРОГРАММЕ ОПП	ФАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ОПП
СТАДИЯ ОКИСЛЕНИЯ В К-7		
ВУ СЫРЬЯ ПРИ 80 °С, С	130-140	130
ТЕМПЕРАТУРА РАЗМЯГЧЕНИЯ ОКИСЛЕННОГО ПРОДУКТА, °С	Не менее 46	54
СТАДИЯ КОМПАУНДИРОВАНИЯ В Е-20		
СОДЕРЖАНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРА, % МАС.	10-18	20

Показатели качества битума марки 60/70 по ASTM D 946

№	Наименование показателя	Единица измерения	Норма по ASTM D 946.	Фактическое значение
1	Пенетрация при 25°С	0,1 мм	60-70	65
2	Температура размягчения	°С	н/м 46	53
3	Температура вспышки в открытом тигле	°С	≥230	280
4	Растворимость	%	≥99,0	99,98
5	Индекс пенетрации	-	-	-
6	Динамическая вязкость при 60 °С	Па с	-	-
7	Температура хрупкости по Фраасу	°С	-	-
8	Кинематическая вязкость при 135 °С	мм²/с	-	-
Стойкость затвердевания при 163 °С (EN 12607-1)				
9	Остаточная пенетрация	%	≥52	63
10	Рост температуры размягчения	°С	-	-
11	Изменение массы	%	-	-
12	Растяжимость при 25°С	см	н/м 100	более 100 (120)

Получение битума марки 60/70 по ASTM D 946 производилось прямым окислением сырья (гудрона установки ЭЛОУ-АВТ-6) и компаундированием (смешением и отдувкой избыточного кислорода и легколетучих продуктов окисления азотом в течение 10-15 минут) окисленного продукта с пластификатором (гудрон) в количестве 20 %.

Максимальная выработка битума 60/70 1040 т/сутки.

Технологический режим установки по производству нефтяных битумов производился в соответствии с технологическим регламентом и рекомендациями ПАО «СВНИИ НП» по ведению технологического режима:

Расход гудрона на установку 50 м³/ч

Температура сырья после П-1 190 °С,

Расход воздуха в К-7 2200 нм³/ч

Расход сырья в К-7 25 м³/ч

Давление в К-7 0,02 кгс/см²

Температура низа К-7 250 °С.

Режимные листы в Приложении 2.

Показатели качества полученного битума марки 60/70 полностью соответствуют нормам стандарта ASTM D 946, что подтверждено протоколом испытаний АО «СВНИИ НП» (Приложение 3).

6. Результаты проведения третьего этапа пробег.

Показатели технологического режима на 3 этапе получения марки 85/100 по ASTM D 946 24-25.02.2021.

ПОКАЗАТЕЛЬ	ПАРАМЕТР ПО ПРОГРАММЕ ОПП	ФАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ОПП
СТАДИЯ ОКИСЛЕНИЯ В К-7		
ВУ СЫРЬЯ ПРИ 80 °С, С	65-80	82
ТЕМПЕРАТУРА РАЗМЯГЧЕНИЯ ОКИСЛЕННОГО ПРОДУКТА, °С	55-56	55
СТАДИЯ КОМПАУНДИРОВАНИЯ В Е-20		
СОДЕРЖАНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРА, % МАС.	13-20	12

Показатели качества битума марки 85/100 по ASTM D 946.

№	Наименование показателя	Единица измерения	Норма по ASTM D 946.	Фактическое значение
1	Пенетрация при 25°С	0,1 мм	85-100	91
2	Температура размягчения	°С	н/м 42	46,8
3	Температура вспышки в открытом тигле	°С	≥230	280
4	Растворимость	%	≥99,0	99,95
5	Индекс пенетрации	-	-	-
6	Динамическая вязкость при 60 °С	Па·с	-	-
7	Температура хрупкости по Фраасу	°С	-	-
8	Кинематическая вязкость при 135 °С	мм²/с	-	-
Стойкость затвердевания при 163 °С (EN 12607-1)				
9	Остаточная пенетрация	%	≥47	63
10	Рост температуры размягчения	°С	-	-
11	Изменение массы	%	-	-
12	Растяжимость при 25°С	см	н/м 100	более 100 (111)

Получение битума марки 85/100 по ASTM D 946 производилось прямым окислением сырья (гудрона установки ЭЛОУ-АВТ-6) и компаундированием (смешением и отдувкой избыточного кислорода и легколетучих продуктов окисления азотом в течение 10-20 минут) окисленного продукта с пластификатором (гудрон) в количестве 12 %.

Максимальная выработка битума 85/100 1300 т/сутки.

Технологический режим установки по производству нефтяных битумов производился в соответствии с технологическим регламентом и рекомендациями ПАО «СвННИИП» по ведению технологического режима.

Расход гудрона на установку 35 м³/ч

Температура сырья после П-1 185 °С,

Расход воздуха в К-7 2400 м³/ч

Расход сырья в К-7 22 м³/ч

Давление в К-7 0,03 кгс/см²

Температура низа К-7 250 °С.

Режимные листы в Приложении 2.

Показатели качества полученного битума марки 85/100 полностью соответствуют нормам стандарта ASTM D 946, что подтверждено протоколом испытаний АО «СВНИИП» (Приложение 3).

Показатели технологического режима на 3 этапе получения марки битума 100/150 по DIN EN 12591:2009-08.

Таблица 1

ПОКАЗАТЕЛЬ	ПАРА ПРОГРАММЕ ОПИ	ФАКТИЧЕСКИЕ ЗНАЧЕНИЯ ОПИ МЕТРЫ ПО
СТАДИЯ ОКИСЛЕНИЯ В К-7		
ВУ СЫРЬЯ ПРИ 80 °С, СЕК.	65-80	75
ТЕМПЕРАТУРА РАЗМЯГЧЕНИЯ ОКИСЛЕННОГО ПРОДУКТА, °С	39-47	50
СТАДИЯ КОМПАУНДИРОВАНИЯ В Е-19		
СОДЕРЖАНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРА, % МАС.	24-26	16

Показатели качества дорожного битума марки 100/150

№	НАИМЕНОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ	ЕДИНИЦА ИЗМЕРЕНИЯ	НОРМА ПО EN 12591:2009	ФАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ
1	Пенетрация при 25°С	0,1 мм	100-150	126
2	Температура размягчения	°С	39-47	42,8
3	Температура вспышки в открытом тигле	°С	≥230	280
4	Растворимость	%	≥99,0	
5	Индекс пенетрации	-	от -1,5 до +0,7	-0,8
6	Динамическая вязкость при 60 °С	Па·с	≥55	82,5
7	Температура хрупкости по Фраасу	°С	≤-7	-26
8	Кинематическая вязкость при 135 °С	мм²/с	≥175	264
Стойкость затвердевания при 163 °С (EN 12607-1)				
9	Остаточная пенетрация	%	≥43	63
10	Рост температуры размягчения	°С	≤10,12	5,4
11	Изменение массы	%	≤0,7	-0,02

Получение дорожного битума марки 100/150 производилось прямым окислением сырья (гудрона установки ЭЛОУ-АВТ-6) и компаундированием (смешением и отдувкой избыточного кислорода и легколетучих продуктов окисления азотом в течение 10-20 минут) окисленного продукта с пластификатором (гудрон) в количестве 16 %.

Максимальная выработка битума 100/150 1300 т/сутки.

Технологический режим установки по производству нефтяных битумов производился в соответствии с технологическим регламентом и рекомендациями ПАО «СВНИИ НП» по ведению технологического режима:

Расход гудрона на установку 35 м³/ч

Температура сырья после П-1 185 °С,

Расход воздуха в К-7 2400 м³/ч

Расход сырья в К-7 22 м³/ч

Давление в К-7 0,03 кгс/см²

Температура нити К-7 250 °С.

Режимные листы в Приложении 2.

Показатели качества полученного битума марки 40/60 соответствуют нормам стандарта DIN EN 12591:2009-08, что подтверждено полностью протоколом испытаний АО «СВНИИ НП» (Приложение 7).

Показатели технологического режима на 3 этапе получения марки 120/150 по ASTM D 946 26.02.2021.

ПОКАЗАТЕЛЬ	ПАРАМЕТР ПО ПРОГРАММЕ ОПП	ФАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ОПП
СТАДИЯ ОКИСЛЕНИЯ В К-7		
ВУ СЫРЬЯ ПРИ 80 °С, С	130-140	130
ТЕМПЕРАТУРА РАЗМЯГЧЕНИЯ ОКИСЛЕННОГО ПРОДУКТА, °С	Не менее 38	55
СТАДИЯ КОМПАУНДИРОВАНИЯ В Е-20		
ВУ СЫРЬЯ ПРИ 80 °С, С	65-80	75
СОДЕРЖАНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРА, % МАС.	24-26	24

Показатели качества битума марки 120/150 по ASTM D 946.

№	Наименование показателя	Единица измерения	Норма по ASTM D 946	Фактическое значение
1	Пенетрация при 25°С	0,1 мм	120/150	129
2	Температура размягчения	°С	н/м 38	42,8
3	Температура вспышки в открытом тигле	°С	≥230	280
4	Растворимость	%	≥99,0	99,98
5	Индекс пенетрации	-	-	-
6	Динамическая вязкость при 60 °С	Па·с	-	-
7	Температура хрупкости по Фраасу	°С	-	-
8	Кинематическая вязкость при 135 °С	мм²/с	-	-
Стойкость затвердевания при 163 °С (EN 12607-1)				
9	Остаточная пенетрация	%	≥42	60
10	Рост температуры размягчения	°С	-	-
11	Изменение массы	%	-	-
12	Растяжимость при 25°С	см	н/м 100	99

Получение битума марки 120/150 по ASTM D 946 производилось прямым окислением сырья (гудрона установки ЭЛОУ-АВТ-6) и компаундированием (смешением и отдувкой избыточного кислорода и легколетучих продуктов окисления азотом в течение 10-20 минут) окисленного продукта с пластификатором (гудрон) в количестве 24 %.

Битум марки 120/150 не соответствует требованиям ASTM D 946 по показателю растяжимость, который составляет 99 см при норме не менее 100 см. Отклонение фактического показателя небольшое, в соответствии с протоколом АО «СвНИИ НП» соответствует норме (Приложение 3).

Максимальная выработка битума 120/150 1300 т/сутки.

Технологический режим установки по производству нефтяных битумов производился в соответствии с технологическим регламентом и рекомендациями ПАО «СвНИИ НП» по ведению технологического режима:

Расход гудрона на установку 35 м³/ч
Температура сырья после П-1 185 °С,
Расход воздуха в К-7 2400 нм³/ч
Расход сырья в К-7 22 м³/ч
Давление в К-7 0,03 кгс/см²
Температура низа К-7 250 °С.
Режимные листы в Приложении 2.

7. Результаты проведения четвертого этапа пробега.

Определение соответствия полученных образцов битумов маркам по ГОСТ Р 58400.1-2019 в лабораторных условиях АО «СВНИИ НП» представлено в Приложении 3.

Марка PG X-Y (R), где

X – значение, численно равное максимальной допустимой температуре эксплуатации битумного вяжущего;

Y – значение, численно равное максимальной допустимой температуре эксплуатации битумного вяжущего.

Температурный диапазон $R=X-(-Y)$ – диапазон температур, при котором битумное вяжущее способно сохранять необходимые свойства.

Испытания опытно-промышленных образцов в АО «СВНИИ НП» показали соответствие полученных образцов битумов следующим маркам PG по ГОСТ Р 58400.1-2019:

- 70-22 (92) соответствуют битумы 40/60 по DIN EN 12591:2009-08 и 40/50 по ASTM D 946;
- 64-22 (86) соответствует битум 60/70 по ASTM D 946;
- 58-28 (86) соответствуют битумы 100/150 по DIN EN 12591:2009-08, 85/100 и 120/150 по ASTM D 946.

Определена фактическая марка PG по ГОСТ Р 58400.3, где X и Y – критические температуры битумного вяжущего (Приложение 3).

8. Экономическая оценка результатов пробега (при необходимости)

Экономический эффект на установке при производстве битума 40/60 по DIN EN составил 5681 тыс. руб. в месяц.

Экономический эффект на установке при производстве битума 40/50 по ASTM D 946 составил 40890 тыс. руб. в месяц.

Экономический эффект на установке при производстве битума 60/70 по ASTM D 946 составил 40890 тыс. руб. в месяц.

Экономический эффект на установке при производстве битума 85/100 по ASTM D 946 составил -9308 тыс. руб. в месяц.

Экономический эффект на установке при производстве битума 100/150 по DIN EN составил -9308 тыс. руб. в месяц.

Экономический эффект на установке при производстве битума 120/150 по ASTM D 946 составил 40890 тыс. руб. в месяц.

Эффект рассчитан с учетом увеличения отборов светлых нефтепродуктов на установке ЭЛЮУ-АВТ-6 на феврале 2021.

Расчет представлен в Приложении 4.

9. Выводы

9.1. Положительный эффект в соответствии с расчетом достигнут при производстве 40/60 и 100/150 по DIN EN, 40/50, 60/70 по ASTM D 946, соответственно марок PG 70-22, 64-22, 58-28 по ГОСТ Р 58400.1-2019. Эффект рассчитан с учетом цен на вырабатываемый битум в текущем периоде.

Спрос РН-битум представлен в Приложении 5. В него вошли новые марки:

-50/70, 70/100 DIN EN 12591:2009-08, возможность выпуска подтверждено ОПИ в июле 2020 г.;
-PG 64-28 по ГОСТ Р 58400.1-2019 – не подтверждено соответствие выпускаемых битумов.

9.2. На установке по производству нефтяных битумов подтверждена возможность получения дорожного битума марок 40/60, 100/150 по DIN EN 12591:2009-08, марок 60/70, 85/100, по ASTM D 946, в пределах, установленных технологическим регламентом. Зафиксированы параметры технологического режима.

9.3. Битум марки 40/50 не соответствует требованиям ASTM D 946 по показателю растяжимость, который составляет 96 см при норме не менее 100 см. В соответствии с отчетом АО «СВНИИ НП» получение марки 40/50 возможно только из более вязкого сырья ВУ₈₀ 160-200 сек.

9.4. Битум марки 120/150 не соответствует требованиям ASTM D 946 по показателю растяжимость, который составляет 99 см при норме не менее 100 см. Отклонение фактического показателя небольшое, в соответствии с выданными рекомендациями АО «СВНИИ НП» необходима наработка статистики для выпуска битума, соответствующего полностью нормам ASTM D 946.

9.4. Зафиксированы показатели качества сырья и продуктов процесса, полностью соответствующих нормам стандарта DIN EN 12591:2009-08 и ASTM D 946;

9.5. Определены оптимальные температуры в колоннах окисления, соотношения сырья и воздуха;

9.6. Определено оптимальное соотношения гудрона и битумной основы при компаундировании в соответствии с рекомендациями АО «СВНИИ НП»:

Для марки 40/60 по DIN EN 12591:2009-08 33/67% масс., при ВУ сырья 105 сек.;

Для марки 40/50 по ASTM D 946 20/80% масс., при ВУ сырья 130 сек.;

Для марки 60/70 по ASTM D 946 20/80% масс., при ВУ сырья 130 сек.;

Для марки 85/100 по ASTM D 946 12/88% масс., при ВУ сырья 82 сек.;

Для марки 100/150 по DIN EN 12591:2009-08 16/84% масс., при ВУ сырья 75 сек.;

Для марки 120/150 по ASTM D 946 24/76% масс., при ВУ сырья 75 сек.

9.7. Определена максимальная производительность по выпуску дорожного нефтяного битума марок:

-40/60 по DIN EN 12591:2009-08 685 т/сутки.;

-40/50 по ASTM D 946 780 т/сутки.;

-60/70 по ASTM D 946 1040 т/сутки.;

-85/100 по ASTM D 946 1300 т/сутки.;

-100/150 по DIN EN 12591:2009-08 1300 т/сутки.;

-120/150 по ASTM D 946 1300 т/сутки.

9.8. Проведены испытания опытно-промышленных образцов в АО «СВНИИ НП», в соответствии с которыми показатели полностью соответствуют нормам DIN EN 12591:2009-08 и ASTM D 946, кроме битума марки 40/50 ASTM D 946.

9.9. Проведены испытания опытно-промышленных образцов в АО «СВНИИ НП» по определению соответствия полученных образцов битумов маркам PG по ГОСТ Р 58400.1-2019 в лабораторных условиях АО «СВНИИ НП»:

-показателям марок битумного вяжущего 70-22 (92) соответствуют битум 40/60 по DIN EN 12591:2009-08 и 40/50 по ASTM D 946 780;

-показателям марок битумного вяжущего 64-22 (86) соответствует битум 60/70 по ASTM D 946;

-показатели марок битумного вяжущего 58-28 (86) соответствует битум 100/150 по DIN EN 12591:2009-08, 85/100 по ASTM D 946, 120/150 по ASTM D 946 1300.

9.10. Узкие места- отсутствие оборудования для проведения испытаний для подтверждения выпуска битумного вяжущего материала по ГОСТ Р 58400.1 и ГОСТ Р 58400.2. Срок реализации 1 квартал 2022 г.

9.11. Возможные сроки перехода на выпуск подтвержденных марок битумов по ГОСТ Р 58400.1 и ГОСТ Р 58400.2 определяется только временем необходимым для оснащения заводской лаборатории необходимым оборудованием и прохождением процедуры постановки на производство новой продукции.

Зам. Главного инженера по
первичным процессам

Зам. главного инженера по производству

Главный технолог

Начальник ЦЗЛ-ИЦ

Начальник цеха №3

Начальник установки по производству битума

 А.К. Макаров
 А.М. Ленивец
 А.Ю. Губанов
 Т.В. Мушенкова
 А.Е. Кузнецов
 А.Е. Зимин

Согласовано:

Начальник отдела битумов и тяжелых продуктов-
специализированного института АО «СВНИИ НП»

Менеджер УИТС ДНП ПАО «НК «Роснефть»



А.А. Андреев

Приложение 3
 Результаты исследования образцов битумов опытно-промышленного пробега АО «СНПЗ» по EN 12591, ASTM D946, ГОСТ Р 58400.1-2019

Показатель	Метод испытаний	Этап, марка битума					
		1 этап	2 этап		3 этап		
		40/60 по EN 12591	40-50 по ASTM D946	60-70 по ASTM D946	100/150 по EN 12591	85-100 по ASTM D946	120-150 по ASTM D946
Соответствие марки PG по грейду (ТДЭ, °C)	ГОСТ Р 58400.1	70-22 (92)	70-22 (92)	64-22 (86)	58-28 (86)	58-28 (86)	58-28 (86)
Фактическая марка PG (фактический ТДЭ, °C)	ГОСТ Р 58400.3	71,6-23,8 (95,4)	75,5-24,9 (100,4)	67,4-26,0 (93,4)	58,9-31,5 (89,5)	62,2-29,1 (91,3)	58,1-32,5 (90,6)
<i>Показатели качества для исходного битума</i>							
Динамическая вязкость при 135°C, Па·с	ГОСТ 33137	0,87	1,22	0,62	0,41	0,29	0,34
Сланговая устойчивость $G^*/\sin \delta = 1$ кПа при 10 рад/с, при Т, °C	ГОСТ Р 58400.10	71,6	75,5	67,4	58,4	62,2	58,1
Глубина проникания иглы при 25°C, 0,1мм	EN 1426 ASTM D 5	54	45	63	128	91	130
Температура размягчения по КнП, °C	EN 1427 ASTM D 36	54,7	57,4	51,0	43,2	46,3	42,7
Температура хрупкости, °C	EN 12593	-17	-	-	-22	-	-
Температура вспышки, °C	EN 22592 (b) ASTM D 92	>230	>230	>230	>230	>230	>230
Динамическая вязкость при 60°C, Па·с	EN 12596	560,0	-	-	80,80	-	-
Растяжимость при 25°C, см	ASTM D 113	-	89	>100	-	>100	>100
Растворимость, %	EN 12592 ASTM D 2042	99,5	99,5	99,5	99,5	99,5	99,5
Индекс пенетрации	EN 12591	0,1	-	-	-0,6	-	-
Кинематическая вязкость при 135°C, мм ² /с	EN 12595	683,9	-	-	277,1	-	-

Продолжение таблицы

Показатель	Метод испытаний	Этап, марка битума					
		1 этап	2 этап		3 этап		
		40/60 по EN 12591	40-50 по ASTM D946	60-70 по ASTM D946	100/150 по EN 12591	85-100 по ASTM D946	120-150 по ASTM D946
Показатели качества для битума, состаренного RTFOT							
Изменение массы после старения, %	ГОСТ 33140 EN 12607-1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1
Сдвиговая устойчивость $G^*/\sin\delta = 2,2$ кПа при 10 рад/с, при T, °C	ГОСТ Р 58400.10	72.9	77.1	68.2	58.0	62.5	62.1
Изменение температуры размягчения по КИП, °C	EN 1427	6.6	-	-	5.3	-	-
Остаточная пенетрация	EN 1426	65	-	-	59	-	-
Показатели качества для битума, состаренного по ASTM 1754							
Растяжимость при 25°C после прогрева, см	ASTM 113	-	Не норм.	>100	-	>100	>100
Глубина проникания иглы при 25°C после прогрева, % от первоначальной величины	ASTM D 5	-	80	79	-	75	71
Показатели качества для битума, состаренного по методу PAV (при T=100 °C)							
Усталостная устойчивость: при уровне нагрузки типа S $G^*\sin\delta = 5000$ кПа при 10 рад/с, при T, °C	ГОСТ Р 58400.10	19.1	21.3	19.1	13.1	15.5	14.2
Низкотемпературная устойчивость: Жесткость S не более 300 МПа, Ползучесть $m = 0,3$, при T, °C	ГОСТ Р 58400.8	-13.8	-14.9	-16.0	-21.5	-19.1	-22.5

Приложение В Письмо о планируемых сроках производства дорожных битумов



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «СЫЗРАНСКИЙ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИЙ ЗАВОД»
(АО «СНПЗ»)

Почтовый адрес: ул. Астраханская, д.1, г.Сызрань, Самарская область, Россия, 446029
Юридический адрес: г. Сызрань, Самарская область, Российская Федерация
Тел.: (8464) 90 80 09, факс: (8464) 96 81 22, e-mail: sekret@snpz.naft.ru
ОКПО 05766586, ОГРН 1026303096823, ИНН/КПП 6325004584/ 997250001

от 18.12.2024 № ОЗ-13/717

на №ИСКХ-ПТ-01439-24 от 17.12.2024

Заместителю генерального директора
по ИТС и внедрению
АО «СвНИИ НП»
П.М. Тюкилиной

*О планируемых сроках производства
дорожных битумов*

Уважаемая Полина Михайловна!

В ответ на ваш запрос сообщаю, что постановка на производство новых дорожных битумных материалов марок PG по ГОСТ Р 58400.1 на установке производства битумов АО «Сызранский НПЗ» будет проведена на основе технологических решений, разработанных АО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке».

Начало производства битумов PG в АО «СНПЗ» запланировано на первое полугодие 2025 г., после завершения оснащения лаборатории оборудованием для паспортизации.

С уважением,

Главный инженер

Ю.В. Кузнецов

Исп. Турчанинова Валентина Викторовна
Тел. 82-07