


Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт Нефти и Газа

Базовая кафедра химии и технологии природных энергоносителей и
углеродных материалов

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

 В. П. Твердохлебов

подпись


« 22 » июня 2016г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

18.03.01 «Химическая технология»

Изучение состава и свойств тяжелых нефтяных остатков АО «АНПЗ ВНК» с
целью их компаундирования для получения дорожных битумов

Научный руководитель  22.06.2016 доцент, кан. хим. наук Е. И. Лесик
подпись, дата

Выпускник  М. В. Коренько
подпись, дата

Нормоконтролер  22.06.2016 доцент, кан. хим. наук Е. И. Лесик
подпись, дата

Красноярск 2016

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт Нефти и Газа

Базовая кафедра химии и технологии природных энергоносителей и
углеродных материалов

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

В. П. Твердохлебов

подпись

« 10 » мая 2016г.

ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ
в форме бакалаврской работы

Студенту Коренько Михаилу Владимировичу

Группа НБ12-09 Направление (специальность) 18.03.01

Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов

Тема выпускной квалификационной работы «Изучение состава и свойств тяжелых нефтяных остатков АО «АНПЗ ВНК» с целью их компаундирования для получения дорожных битумов»

Утверждена приказом по университету № 6141/с от 10.05.2016

Руководитель ВКР Е.И. Лесик, к.х.н., доцент

Исходные данные для ВКР учебная и научная литература, интернет ресурсы

Перечень разделов ВКР Введение. 1 Литературный обзор.

2 Экспериментальная часть. 3. Безопасность и экологичность. Заключение.

Список использованных источников. Приложение А

Перечень графического материала 15 слайдов

Руководитель ВКР:



Е.И. Лесик

Задание принял к исполнению:



М.В. Коренько

«10» мая 2016 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
1 Литературный обзор.....	7
1.1 Основные параметры оценки качества дорожных битумов.....	7
1.2 Влияние сырьевых компонентов на качество дорожных битумов.....	9
1.3 Получение окисленных битумов.....	15
1.3.1 Механизм процесса окисления сырья в битумы.....	15
1.3.2 Кинетика процесса окисления сырья в битумы.....	17
1.3.3 Температура процесса.....	20
1.3.4 Способы получения дорожных битумов.....	20
1.4 Групповой углеводородный состав битумов.....	22
1.5 Коллоидная структура битумов.....	28
1.6 Старение битумов.....	30
2 Экспериментальная часть.....	35
2.1 Объекты исследования.....	35
2.2 Методы исследования.....	36
2.3 Обсуждение результатов.....	39
2.3.1 Изучение группового углеводородного состава образца гудрона.....	39
2.3.2 Изучение группового углеводородного состава образцов дорожных битумов марок БНД 70/100, БНД 100/130, БНД 90/130.....	43
2.3.3 Изучение группового углеводородного состава образца мазута.....	47
2.3.4 Изучение физико-химических показателей битумов и сопоставление их с данными ГОСТ 33133-2014.....	47

2.4 Рекомендации.....	54
3 Безопасность и экологичность.....	55
3.1 Анализ потенциальных опасностей и вредностей при проведении экспериментальных работ.....	55
3.2 Инженерные и организационные решения по обеспечению безопасности экспериментальных работ.....	56
3.3 Санитарные требования к лаборатории.....	57
3.3.1 Требования к воздуху рабочей зоны.....	58
3.3.2 Требования к отоплению, вентиляции и кондиционированию воздуха.....	59
3.4 Обеспечение взрывопожарной безопасности лаборатории.....	60
3.5 Инструкция по безопасности при выполнении исследовательских работ в лаборатории.....	63
Заключение.....	68
Список сокращений.....	69
Список использованных источников.....	70
ПРИЛОЖЕНИЕ А Анализ опасностей при проведении исследования.....	72

ВВЕДЕНИЕ

Развитие сети автомобильных дорог осуществляется согласно транспортной стратегии Российской Федерации до 2030 г., Федеральной целевой программе «Развитие транспортной системы России (2010–2020 гг.) и проекту государственной программы «Развитие транспортной системы». Минтранс России продолжает работу над нормативным правовым обеспечением организации дорожного движения, над совершенствованием технического регулирования и механизма взаимодействия заказчика и подрядчика в области дорожного строительства.

В 2011 г. принят ряд ключевых документов, реализация которых в среднесрочной перспективе должна на новом уровне обеспечивать качество в дорожном хозяйстве, способствуя приближению его к мировым стандартам. К ним относятся:

- Технический регламент Таможенного союза «Безопасность автомобильных дорог» (ТР ТС 014/2011);

- комплекс мер, направленных на увеличение до 12 лет межремонтного срока эксплуатации автомобильных дорог с усовершенствованным типом покрытия (по поручению первого заместителя председателя Правительства РФ В. А. Зубкова от 29 декабря 2011 г.);

- Стратегия развития инновационной деятельности Федерального дорожного агентства на период 2011–2015 гг. (по распоряжению Федерального дорожного агентства от 22 ноября 2011 г.);

- Программа по разработке национальных стандартов в сфере безопасности дорожного движения на 2011–2015 гг.

При строительстве дорог расходуется большое количество органических вяжущих материалов (на 1 км дороги с асфальтобетонным покрытием необходимо затратить от 50 до 200 т битума). Учитывая тенденции к росту капитальности конструкций дорожных одежд, расход органических вяжущих может увеличиться до 150-500 т/км.

Евразийской экономической комиссией 29 декабря 2015 года был утвержден новый стандарт битумов ГОСТ 33133-2014. Он будет действовать с 1 сентября 2016 года. Выпуск битумов по данному ГОСТу является добровольным, однако соответствие данному стандарту может стать условием для участия в тендерах "Росавтодора" и "Автодора" на поставки битума.

Введение нового стандарта ставит перед предприятиями, производителями битумов, задачи по усовершенствованию технологии и целенаправленному регулированию свойств базовых марок битумов.

Цель работы – определение состава и нормируемых показателей битумов нефтяных дорожных марок БНД 70/100, БНД 90/130, БНД 100/130 выпускаемых АО «АНПЗ ВНК» на соответствие ГОСТ 33133-2014 «Дороги автомобильные общего пользования. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические требования».

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие основные задачи:

- определение состава и основных физико-химических показателей образцов дорожного битума АО «АНПЗ ВНК»;
- определение состава образцов мазута и гудрона АО «АНПЗ ВНК»;
- сопоставление полученных данных с показателями представленными в «ГОСТ 33133-2014 Дороги автомобильные общего пользования. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические требования»;
- подведение результатов исследования.

1 Литературный обзор

1.1 Основные параметры оценки качества дорожных битумов

Основная функция битумов нефтяных дорожных – связывание материалов неорганической природы, придание им гидрофобных свойств, предотвращение образования воздушных полостей между их частицами. Из этого следует вывод, что от качества используемых битумных материалов зависят такие немаловажные характеристики асфальтовых покрытий как прочность и долговечность [1].

Основные параметры, которые должны быть у дорожных битумов:

– комплекс структурно-механических свойств в широком диапазоне эксплуатационных температур, теплоустойчивость при высокой и деформативность при низкой температуре;

– хорошая адгезия с поверхностью различных минеральных материалов;

– устойчивость против старения под воздействием неблагоприятных погодных-климатических изменений и автомобильного движения [1].

Изучение структуры и свойств битумов, а также исследование их поведения в составе битумо-минеральных композиций позволили сформулировать комплекс требований к битумам [2].

Качество битумов принято оценивать по следующим параметрам:

- глубина проникания иглы;
- растяжимость (дуктильность);
- температура размягчения;
- адгезия;
- температур хрупкости;
- температура вспышки;
- остаточная пенетрация;
- потеря массы после старения.

Глубина проникания иглы (пенетрация) косвенно характеризует твердость битумов при определенной температуре на определенную марку [3].

Показатель растяжимость обуславливает пластичность битума и обусловлен природой его компонентов.

Температура размягчения битумов — параметр, характеризующий текучесть битумов. Поскольку нефтяные битумы являются аморфными веществами, они не имеют точной температуры плавления, а при нагревании постепенно размягчаются.

Адгезия является мерой устойчивости сцепления с поверхностью минеральных материалов неорганической природы [2,7]. Данное свойство отвечает за долговечность дорожных покрытий. Это неоднократно доказано экспериментально [2,8]. Косвенным показателем адгезии битума является растяжимость (дуктильность) при 25°C.

Температура хрупкости — характеристика поведения битумов при температурах ниже 0°C. Она дает представление о том, насколько битумный материал способен сохранять свои вязкостно-пластичные свойства при низких температурах, характеризует стойкость самого битума или дорожного покрытия к растрескиванию [7].

Температура вспышки зависит от содержания в битуме легко летучих компонентов и является показателем пожарной безопасности при его использовании [4].

Крайне существенными являются физико-химические свойства битумов, определенные после старения в тонкой пленке [10]. Известно [5,7], что при смешении с минеральным материалом битум переводится в пленочное состояние, причем толщина пленки достигает 5-15 мкм в зависимости от фракционного состава минеральной составляющей асфальтобетонной смеси. Следовательно, создаются условия для ускоренного окисления битумного материала и улетучивания легких компонентов, т.е. для химического старения битума. С повышением температуры интенсивность реакции окисления соединений, входящих в состав битума, возрастает. Поэтому для

осуществления старения [8] битумы дорожные подвергают испытанию на термостабильность, которое имитирует процессы старения битума при воздействии на него повышенных температур.

Остаточная пенетрация битума после нагревания характеризует изменение качества битума во время обработки его с каменными материалами [8].

Потеря массы битума при нагревании до 163 °С характеризует содержание в нем легких масляных фракций.

1.2 Влияние сырьевых компонентов на качество дорожных битумов

Из мировой практики производства битумов известно, что правильный подбор исходных нефтей обеспечивает высокие качества дорожных битумов. Поэтому сортировке нефтей, на зарубежных НПЗ практикующих производство битумов, придается очень немаловажное значение. На битумное производство направляются нефти специально отсортированные, таким образом, чтобы обеспечить своим химическим составом получение высококачественных битумов [7]. Такие нефти во время процессов добычи, транспортировки и переработки не смешивают с нефтями, другого назначения, ухудшающими качество битумов [8]. Такая практика пока не принята на НПЗ нашей страны.

По своему химическому составу нефть представляет собой смесь главным образом метановых C_nH_{2n+2} , нафтеновых C_nH_{2n} и ароматических C_nH_{2n-6} углеводородов. Основными химическими элементами, образующими нефть, являются углерод и водород, кроме них в состав нефти входят также: кислород, сера, азот и др. [8].

При получении битумов значительный интерес в составе нефти представляют из себя сернистые и азотистые соединения.

Сернистые соединения нефти весьма разнообразны по своей химической природе, а их содержание в тяжелых нефтяных остатках достигает больших значений. Во время окисления тяжелых нефтяных остатков в процессе

производства окисленных битумов происходит эффект количественного перераспределения соединений серы, они ускоряют процесс образования асфальтенов и способствуют дальнейшему изменению структуры битума [5].

Строение и химическая природа некоторых классов сернистых соединений позволяет предположить, что они способны выполнять роль поверхностно-активных веществ, а, следовательно, приводить к улучшению адгезионных свойств битумов.

Азотистые соединения в нефтях и битумах присутствуют лишь в небольших количествах 0,03-0,35%. Наибольшее количество азота приходится на асфальто-смолистую часть (около 80%).

Азотистые соединения нефти можно разделить на две группы:

- ароматические, содержащие ядро пиридина или хинолина;
- гидроароматические, не содержащие в ядре двойных связей.

Ароматические азотистые основания по своей природе являются поверхностно-активными веществами и, следовательно, улучшают адгезионные свойства битумов и повышают прочность их сцепления с минеральными материалами неорганической природы [9].

Исследование нефтей по единой унифицированной методике дало возможность сравнить их и дать технологическую классификацию в зависимости от потенциального содержания в них базовых дистиллятных и остаточных масел, качества масел и содержания серы и парафина [4]. Согласно этой технологической классификации, нефти разделены по классам и типам. Башкирский научно-исследовательский институт по переработке нефти (В. В. Фрязинов, Р. С. Ахметова) предложил классификацию нефти применительно к получению из них дорожных битумов [12]. Эта классификация стандартизирована ГОСТ 1954—66 «Битумы нефтяные, дорожные, вязкие, улучшенные». По этой классификации на основе содержания в нефтях асфальтенов и силикагелевых смол нефти делятся на высокосмолистые (больше 20% асфальтенов и смол), смолистые (8—20% асфальтенов и смол), малосмолистые (менее 8% асфальтенов и смол). По

содержанию твердых парафинов нефти делятся на высокопарафинистые (более 6%), парафинистые (2— 6%), малопарафинистые (менее 2%).

Наиболее благоприятным сырьем для производства дорожных битумов служат высокосмолистые малопарафинистые нефти. Чем больше содержание асфальто-смолистых компонентов в нефти, чем выше отношение асфальтенов к смолам и меньше содержание твердых парафинов, тем выше качество получаемых битумов и проще технология их производства.

По степени пригодности для производства высококачественных битумов в зависимости от содержания асфальтенов (А), смол (С) и парафинов (П) все нефти разделены на три группы [12,10].

К первой группе относят нефти наиболее пригодные, у которых соотношение: $A + C - 2,5П > 8$. Это — высокосмолистые малопарафинистые; высокосмолистые парафинистые и смолистые малопарафинистые нефти.

Ко второй группе относят нефти, пригодные для получения битумов. Для них соотношение: $A + C - 2,5П$ от 0 до 8 при $A + C > 6$. К этой группе принадлежат нефти высокосмолистые высокопарафинистые, смолистые парафинистые, малосмолистые малопарафинистые.

К третьей группе относят нефти, не пригодные для получения битумов, у которых соотношение $A + C - 2,5П < 0$. Это смолистые высокопарафинистые, малосмолистые парафинистые и малосмолистые высокопарафинистые нефти.

Таким образом, из двух групп нефтей, пригодных для получения битумов, первая характеризуется большим содержанием асфальто-смолистых веществ.

Чем больше содержание асфальто-смолистых компонентов в нефти, отношение асфальтенов к смолам и чем меньше содержание твердых парафинов, тем выше качество получаемых битумов и проще технология их производства [12,3].

Высокопарафинистые нефти являются наихудшим сырьем для производства битумов. Из-за низкого содержания смол при относительно высоком содержании парафино-нафтеновых углеводородов дуктильность битумов, получаемых из таких нефтей, находится на нижних пределах

требований стандартов, а, следовательно, ухудшается взаимодействие битума с минеральными материалами [5].

Ряд предприятий отрасли в настоящее время стабильно получает и в дальнейшем подвергает переработке смесь западносибирских нефтей, кубовые остатки которой направляются на производство битума. Поскольку западносибирские нефти отличаются довольно низким содержанием асфальтенов в своем составе, обеспечивающих теплостойкость битумов, то основным способом получения битумов дорожных является процесс окисления остатков вакуумной перегонки – гудронов, сопровождающийся образованием и последующим накоплением асфальтенов [5,7].

При использовании для окисления нефтяных остатков, полученных при переработке легких нефтей, основным источником образования смол и асфальтенов являются масла (ароматические углеводороды) окисляемого нефтепродукта.

При окислении богатых смолами нефтяных остатков идет процесс превращения уже имеющихся смол в окисляемом продукте в асфальтены, а процесс образования смол из ароматических углеводородов имеет второстепенное значение.

Таким образом, на качество битума оказывает влияние как химический состав, так и свойства гудрона, потому что гудроны различных нефтей ведут себя по-разному в процессе окисления. Тщательный отбор масляных фракций из гудрона изменяет групповой состав окисленного битума в сторону увеличения смол и уменьшения масел, а это влияет на изменение его физико-механических свойств [10].

Исследование зависимости свойств битума от глубины отбора дистиллятных масляных фракций показало, что при окислении гудронов, богатых масляными фракциями (неглубокого отбора), битумы в пределах одной и той же марки имеют меньший средний молекулярный вес, большее содержание масел, пониженную температуру хрупкости, большую глубину проникания иглы при равной температуре размягчения, но низкую

растяжимость при 25 °С, чем битумы, полученные окислением тяжелых гудронов (глубокого отбора) [10,7].

Производство окисленных дорожных битумов из легких парафинистых нефтей представляет собой объёмную работу. Поэтому разрабатываются технологии, которые могут устранить негативное влияние избытка парафиновых углеводородов на свойства этих продуктов [8].

Такие приемы направлены на уменьшение содержания в гудроне парафино-нафтеновых углеводородов и увеличения содержания реакционноспособных ароматических углеводородов и смол. Утяжеление фракционного состава гудрона приводит к улучшению их свойств из-за снижения содержания парафино-нафтеновых углеводородов и увеличения смол и асфальтенов [10].

На образование асфальтенов в процессе окисления расходуется большая часть смол и ароматических углеводородов, если в гудронах низкое содержание асфальтенов. В результате окисленный битум содержит больше парафино-нафтеновых углеводородов, чем ароматических.

При производстве битумов для регулирования состава исходного сырья используются различные нефтяные остатки, которые позволяют изменить его коллоидно-химические составляющие и эксплуатационные свойства получаемого из него окисленного битума [8].

В работе [10] показано, что вводимые в сырье окисления (гудрон) высокоароматические добавки и их смеси вызывают смену его коллоидной структуры и реологических свойств. В гудроне достигаются экстремальные значения размеров сложных структурных единиц (ССЕ) и увеличивается поверхность раздела фаз, исходя из этого, интенсифицируется процесс получения окисленных битумов и улучшается их качество.

В качестве добавок для обогащения гудронов ароматическими углеводородами используют экстракт селективной очистки масел, тяжелый газойль каталитического крекинга (ТГКК), крекинг-остаток, асфальт деасфальтизации гудрона пропаном, смолу пиролиза и др. [10,6,7].

Экстракт селективной очистки масел – побочный продукт, в процессе удаления смолистых веществ и полициклических ароматических углеводородов из масел с целью повышения их индекса вязкости и снижения коксуемости, содержит в своем составе до 85 % масс, бициклической и полициклической ароматики, используется в основном как компонент котельного топлива, как сырье для производства технического углерода, нефтяных коксов и пластификаторов каучуков. Данные экспериментальных исследований показали, что использование экстракта селективной очистки в качестве компонента сырьевой смеси при получении окисленного битума оказывает хорошее влияние на его качество [10].

Асфальт пропановой деасфальтизации – побочный продукт в процессе удаления из нефтяных остатков смолисто-асфальтовых веществ и полициклических ароматических углеводородов с повышенной коксуемостью и низким индексом вязкости, характеризуется низким содержанием парафино-нафтеновых углеводородов и высоким смол и асфальтенов, используется как сырье для производства битумов или компонент котельного топлива [6,5].

Тяжелый газойль каталитического крекинга – побочный продукт в процессе производства высокооктановых бензинов и ценных сжиженных газов, содержит в своем составе значительное количество полициклической ароматики, используется как сырье для производства технического углерода и высококачественного электродного кокса [6,5,7].

Крекинг-остаток – побочный продукт в процессе термopодготовки дистиллятных видов сырья для установок коксования и производства термогазойля, содержит в своем составе значительное количество ароматических углеводородов и смол, используется как сырье установок замедленного коксования [6,5,7].

Смола пиролиза – побочный продукт в процессе производства низших олефинов, содержит в своем составе значительное количество ароматических углеводородов и смол [6,5,7].

Гудроны неглубокого отбора, экстракты селективной очистки масел,

ТГКК, затемненные вакуумные погоны содержат много масел, в том числе парафино-нафтеновые и легкие ароматические углеводороды.

Известно [12,10], что компаундирование гудрона с данными ароматическими добавками повышает значение растяжимости, улучшаются пластичные свойства и повышается стабильность при старении дорожных битумов.

Учитывая свойства всех продуктов, можно заключить, что при их смешивании в различных соотношениях есть возможность регулировать дисперсность битумов и ингибировать процессы образования свободных радикалов, тем самым, увеличивая срок службы дорожных битумов.

1.3 Получение окисленных битумов

1.3.1 Механизм процесса окисления сырья в битумы

Процесс окисления исходного сырья при производстве битумов происходит по радикально-цепному механизму [10]. Кислород, вступая в реакцию с органическим соединением, отщепляет водород или внедряется в молекулу, или то и другое одновременно. Данный процесс приводит к образованию свободных радикалов и гидропероксидов в качестве промежуточных продуктов. Запускается цепная реакция. Обрыв цепей происходит в следствии рекомбинации радикалов. В системе быстро устанавливается стационарная равновесная концентрация свободных радикалов [10].

Одновременно протекает и другие возможные реакции:

- окислительное дегидрирование;
- окислительная полимеризация;
- деалкилирование;
- поликонденсация;
- крекинг, с последующим уплотнением его продуктов [9].

Согласно литературным источникам [10], существует следующая последовательность превращений при окислении сырья в битумы. В начале процесса окисления:



Взаимодействие образующихся радикалов с новой молекулой углеводорода приводит к получению устойчивых продуктов:



Вследствие сравнительно низкой концентрации углеводородных радикалов их рекомбинация ($2R\cdot \rightarrow R-R$) маловероятна, и взаимодействие радикалов с кислородом протекает в меньшей степени, чем с молекулами исходного вещества:



Продолжение цепи:





Однако данная схема не может считаться исчерпывающей, так как представляет собой лишь один из вариантов химических превращений, протекающих в процессе окисления сырья в битумы.

При увеличении глубины окисления увеличивается содержание в битуме соединений с короткими алкильными цепями $(\text{CH}_2)_n$, где $n < 4$, вследствие отщепления алкильных групп циклических соединений с длинными алкильными цепями; также можно отметить относительное повышение доли бензойных колец в циклах, что подтверждает дегидрогенизационный характер протекающих реакций. Отношение С:Н изменяется в большую сторону.

С повышением содержания ароматики в сырье – нефтяном вакуумном остатке, количество химически связанного кислорода в окисленном битуме увеличивается. Основное его количество содержится в составе сложноэфирных групп. В среднем данные группы содержат около 60% кислорода, поглощенного битумом. Остальные 40% распределены между карбоксильными, гидроксильными, и карбонильными группами приблизительно в равных соотношениях [10,7].

Максимальная интенсивность химических превращений наблюдается в начальной стадии процесса окисления, когда наряду с уменьшением содержания ароматических углеводородов в составе масел возрастает суммарное содержание смол и асфальтенов. С углублением окисления содержание асфальтенов продолжает возрастать [10].

Исходя из приведенных ранее теоретических данных следует, что при прочих равных условиях процесс образования и накопления асфальто-смолистых веществ в нефтяных остатках, полученных при переработке тяжелых ароматических нефтей, будет происходить интенсивнее, чем при

использовании нефтяных остатков, полученных из легких нефтей метано-нафтенового ряда.

1.3.2 Кинетика процесса окисления сырья в битумы

Большой интерес для современной нефтепереработки представляют кинетика и математическое описание реакции окисления сырья в битумы, однако, исследования в этой области на настоящий момент недостаточны.

Основные трудности математического описания процесса связаны с тем, что во время окисления в реакционной массе происходят множественные изменения, а именно:

- изменяется поверхность контакта газ-жидкость;
- уменьшается статическое давление;
- идут процессы перегонки;
- повышается температура;
- непрерывно уменьшается концентрация кислорода, как следствие поглощения его из газовой фазы;
- жидкая фаза насыщается химически индифферентным азотом;
- коэффициент диффузии газа в жидкость меняется с изменением вязкости продуктов реакции;
- уменьшается парциальное давление кислорода в связи с понижением его концентрации и уменьшением статического давления.

Было установлено, что процесс продувки в определенных границах (кроме случаев при температуре свыше 270 °С и малой скорости подачи в реактор воздуха) протекает как реакция первого порядка. Однако данную реакцию следовало бы рассматривать как реакцию особого типа, т.к. одновременно во время процесса протекает много химических превращений в диффузионной области, температура размягчения битума непрерывно

изменяется. Суммарная константа K скорости реакции, определяется по формуле:

$$K_0 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{t_{p\tau}}{t_{p0}} \quad (11)$$

где τ - продолжительность реакции;

$t_{p\tau}$ – температура размягчения битума за время окисления τ ;

t_{p0} – температура размягчения исходного сырья.

Также реакцию окисления остатков считают подобной реакции первого порядка и выражают ее уравнением:

$$\frac{dC}{dt} = K_0 C \quad (12)$$

где C – концентрация вещества, реагирующего с кислородом с образованием асфальтенов;

τ – продолжительность реакции;

K_0 – суммарная константа скорости реакции.

Данные уравнения несут практическую значимость, так как в условиях промышленности процесс окисления проводят при температурах, не превышающих 270 °С.

1.3.3 Температура процесса

Глубина изменения химического состава окисляемого сырья зависит, прежде всего, от времени и температуры окисления [10]. Температура окисления – один из определяющих факторов, влияющих на скорость реакций окисления, полимеризации, поликонденсации, термокрекинга различных углеводородных групп компонентов гудрона, она в наибольшей степени будет определять качественные характеристики полученного битума [10]. Наиболее

оптимальные условия для окисления создаются при температуре 250 °С [10,9]. При температуре 270 °С и выше интенсивнее идут процессы химических превращений высокомолекулярных компонентов окисляемого сырья, преобладают реакции крекинга и "уплотнения", способствующие образованию карбоидов и карбенов, процесс окисления носит дегидрогенизационный характер. При температуре 230 °С и ниже преимущественно происходит образование сложных эфиров, что сопровождается большим расходом воздуха, лимитирующими реакциями процесса, являются реакции происходящие с масляными компонентами гудрона.

1.3.4 Способы получения дорожных битумов

Окисленные дорожные битумы, производимые на большинстве НПЗ России, отличаются недостаточной сопротивляемостью к процессам окислительного старения, обладают недостаточными адгезионными свойствами по отношению к минеральными материалами кислого характера [2,5] имеют невысокие значения показателя растяжимости как до, так и после старения [2,5].

За рубежом большое распространение получило производство дорожных битумов, основанное на атмосферно-вакуумной перегонке специальных сортов нефтей при режимах, обеспечивающих получение остаточных (неокисленных) битумов. В странах, близких по климату к северо-западному и центральному регионам нашей страны – Швеции, Финляндии, Канаде и других, строительство дорожного полотна осуществляют с применением неокисленных битумов, производимых из тяжелых высокосмолистых нефтей типа венесуэльской, тяжелой арабской и др. [7]. В России на ОАО «Уфанефтехим» с 1997г. тоже налажен выпуск неокисленных дорожных битумов марки БНН. Сырьем для производства данных битумов выступает мазут товарной смеси башкирских нефтей [12,7]. Однако таких

нефтей от общей массы лишь небольшое количество, следовательно, что на всю Россию их не хватает.

Для производства остаточных битумов применяют способ, основанный на концентрировании тяжелых нефтяных остатков асфальто-смолистых нефтей путем вакуумной перегонки мазута, полученного из данного сырья [7].

Битумы, полученные таким способом, обладают хорошими адгезионными свойствами к минеральным материалам как кислого, так и основного характера, высокой дуктильностью, но и более высокой температурой хрупкости [8]. После термической обработки они характеризуются также высокими значениями остаточной пенетрации, адгезии и растяжимости [8], т.е. эксплуатационные свойства таких битумов остаются на высоком уровне. К характерным признакам остаточных битумов относятся:

- относительно высокая плотность;
- высокая твердость;
- высокое сопротивление разрыву [8].

В последние годы широкое распространение получил способ изготовления битумов, который основан на смешении (компаундировании) нефтяных продуктов различной вязкости, сперва методом глубокого окисления гудрона происходит получение битума, обладающего повышенной вязкостью, а затем в него для разжижения вводится более легкий нефтепродукт, например гудрон или малоокисленный битум [10].

Малоокисленные битумы содержат большое количество масел, содержащих парафинонафтеносодержащие и легкие ароматические углеводороды, а глубоко окисленные битумы содержат много асфальтенов. Смешивая эти продукты в различных соотношениях, можно регулировать химический состав и, следовательно, свойства объединенного продукта.

Так же, процесс производства битумов, основанный на компаундировании, представляет наибольшие удобства для внедрения в битум различных добавок. С помощью таких включений можно значительно повысить сцепление битума с поверхностью минеральных материалов, его прочность

при высоких температурах и теплоустойчивость, обеспечивая одновременно пластичность и эластичность при низких температурах [10,5].

Битумы, полученные таким образом, могут отвечать разнообразным требованиям, причем изменение свойств битума в необходимом направлении достигается рациональным подбором вводимых компонентов. Процесс получения битумов путем компаундирования получил большое распространение в ряде зарубежных стран (США, Франция, Германия и др.) [7], в России применяется на нескольких нефтеперерабатывающих заводах, в частности на АО «Киришинефтеоргсинтез». При этом битум получается пластичный с хорошей дуктильностью.

1.4 Групповой углеводородный состав битумов

Битумы представляют собой сложную смесь высокомолекулярных углеводородов нефти и их элементарноорганических производных, содержащих кислород, серу, азот и металлы (ванадий, железо, никель, натрий и др.). Элементный состав битумов примерно следующий (в вес. %): углерода 80-85; водорода 811,5; кислорода 0,2-4; серы 0,5-7; азота 0,2-0,5 [8].

Идентификация всех составляющих битума невозможна. Обычно под понятием «химический состав» битума понимают результаты разделения битума на компоненты (группы химических соединений) с помощью адсорбентов различных растворителей [10,15]. В соответствии с этим битум состоит из асфальтенов - соединений, нерастворимых в алканах $C_5 - C_7$; смол - соединений, растворимых в алканах и десорбируемых с поверхности силикагеля бензолом и его смесью со спиртом, но не десорбируемых алканами, и масел - соединений, растворимых в алканах и десорбируемых указанными элюентами .

Для представления о взаимосвязи группового углеводородного состава и качественных показателей битума СоюзДорНИИ [9] были исследованы реологические (с помощью пластометра при постоянном напряжении сдвига) и

физико-химические характеристики компонентов битума. В ходе этих исследований были определены следующие реологические характеристики (при 20 °С):

- наибольшая вязкость неразрушенной структуры $\eta_0 \cdot 10^{-5}$ Па·с;
- равновесный модуль упругости $G_m \cdot 10^{-2}$, Па;
- период релаксации $\theta_m \cdot 10^{-3}$, с;
- коэффициент эластичности K , с/Па;
- степень разрушения структуры ψ .

Результаты данных исследований свидетельствуют о том, что компоненты масел - парафино-нафтеновые, моно-, би- и полициклические ароматические углеводороды являются сильно структурированными системами. У ароматических соединений при переходе от моно- к полициклическим боковые алифатические цепи укорачиваются.

Парафино-нафтеновые углеводороды содержат от 20 до 35 атомов углерода. Это наиболее жесткие ($G_m = 55 \cdot 10^{-2}$ Па), наименее эластичные ($K = 0,009$ с/Па) и работоспособные ($\theta_m = 0,05 \cdot 10^{-3}$ с, под термином "работоспособность" понимается время, в течение которого система может упруго деформироваться до образования необратимых деформаций) из всех компонентов масел. Они характеризуются четко выраженной пространственной структурой ($\psi = 250$), обуславливающей наиболее высокую температуру размягчения, наиболее низкую температуру хрупкости и, соответственно, наиболее широкий температурный интервал работоспособности.

Моноциклические ароматические углеводороды – наименее вязкие ($\eta_0 = 1,1 \cdot 10^{-5}$ Па·с) и прочные из всех компонентов масел, более эластичные ($K = 0,5$ с/Па) и работоспособные ($\theta_m = 0,24 \cdot 10^{-3}$ с), чем парафино-нафтеновые углеводороды. Они характеризуются четко выраженной пространственной структурой ($\psi = 379,3$), обуславливающей их достаточно высокую температуру размягчения, весьма низкую температуру хрупкости и, как следствие, широкий температурный интервал работоспособности.

Бициклические ароматические углеводороды – наименее жесткие ($G_m=0,35 \cdot 10^{-2}$ Па), наиболее работоспособные ($\theta_m=18,3 \cdot 10^{-3}$ с) и самые эластичные ($K=522,4$ с/Па) из всех компонентов масел, характеризуются наиболее четко выраженной пространственной структурой ($\psi=1280$), невысокой температурой размягчения ($T_{разм}=49$ °С), наиболее высокой температурой хрупкости ($T_{хр}=-30$ °С) и довольно узким температурным интервалом работоспособности из всех компонентов масел.

Полициклические ароматические углеводороды – наиболее вязкие ($\eta_0=25 \cdot 10^{-5}$ Па·с) и прочные, достаточно жесткие ($G_m=40 \cdot 10^{-2}$ Па), характеризуются наименее четко выраженной пространственной структурой ($\psi=7$), низкой температурой размягчения ($T_{разм}=43$ °С), довольно низкой температурой хрупкости ($T_{хр}=-32$ °С) и, как следствие, широкий температурный интервал работоспособности [9].

Ароматические и насыщенные фракции образуют среду-растворитель для пептизированной асфальтено-смоляной системы [9], полярные ароматические соединения благодаря ассоциации, приводящей к образованию сетчатых структур, определяют наиболее важные свойства битума.

В общем, масла снижают твердость и температуру размягчения битумов, увеличивают их текучесть и испаряемость [10]. Молекулярная масса масел колеблется в диапазоне 240-800 (обычно 360-500), атомное соотношение С:Н обычно равно 0,55-0,66 [9].

Смолам нельзя приписать определенную химическую структуру [6,9]. Компоненты смол характеризуются большой разветвленностью, степень которой зависит от соотношения и природы структурных элементов. По данным [10], основными структурными элементами компонентов смол являются конденсированные системы, состоящие из ароматических, нафтеновых и гетероциклических колец, соединенных между собой сравнительно короткими алифатическими мостиками и содержащие в кольце один или несколько алифатических заместителей. Конденсированные системы

состоят преимущественно из двух колец. Наличие поликонденсированных систем, если и возможно, то в небольшом количестве [9], смолы делятся на петролейно-бензойные, бензойные и спирто-бензойные.

Петролейно-бензойные обладают низкой вязкостью ($\eta_0 = 1,67 \cdot 10^{-5}$ Па·с), жесткостью ($G_m = 0,22 \cdot 10^{-2}$ Па) и прочностью. Вместе с тем они являются высокоэластичными ($K = 345,5$ с/Па) при невысокой степени структурированности ($\psi = 2,8$). Температура размягчения ($T_{\text{разм}} = 37$ °С) их близка к температуре размягчения парафино-нафтеновых углеводородов ($T_{\text{разм}} = 39$ °С), температура хрупкости переходит в область положительных значений ($T_{\text{хр}} = + 1$ °С) [9].

Спирто-бензойные смолы представляют собой твердые хрупкие ($T_{\text{хр}} = + 21,5$ °С) системы с очень высокими прочностью, вязкостью ($\eta_0 = 2450 \cdot 10^{-5}$ Па·с), жесткостью ($G_m = 13800 \cdot 10^{-2}$ Па) и температурой размягчения ($T_{\text{разм}} = 51,5$ °С), но с крайне низкой эластичностью ($K = 0,00012$ с/Па). Они практически нестойки к трещинообразованию при комнатной температуре [9].

В общем, смолы являются промежуточными соединениями между маслами и асфальтенами и носителями твердости, пластичности и растяжимости битумов [8,11]. Число атомов углерода в соединениях, составляющих смолы, доходит до 80-100. По сравнению с асфальтенами число и длина боковых алифатических цепей в смолах больше. Атомное соотношение С:Н обычно равно 0,6-0,8.

Асфальтены представляют собой полициклические конденсированные ароматические структуры с включением гетероциклов преимущественно с серой и азотом, с боковыми заместителями в виде предельных алифатических цепей и нафтеновых колец, содержащих функциональные полярные группы с кислородным атомом.

Асфальтены являются продуктами "уплотнения" смол и играют структурообразующую роль [9,11], существенно повышая вязкость, жесткость

и прочность битума. Вместе с тем они значительно повышают температуру размягчения и ухудшают температуру хрупкости [8,9].

Принятая система классификации групп составляющих битумов приведена на рисунок 1.1,

Рисунок 1.1 дает определенное представление о химических структурах групп составляющих битумов.

Насыщенные ароматические соединения могут рассматриваться как носители для полярных ароматических соединений: смол и асфальтенов. Полярные ароматические соединения определяют самые важные свойства самого битума, а именно вязкоупругость при температурах окружающей среды [8,9,15].

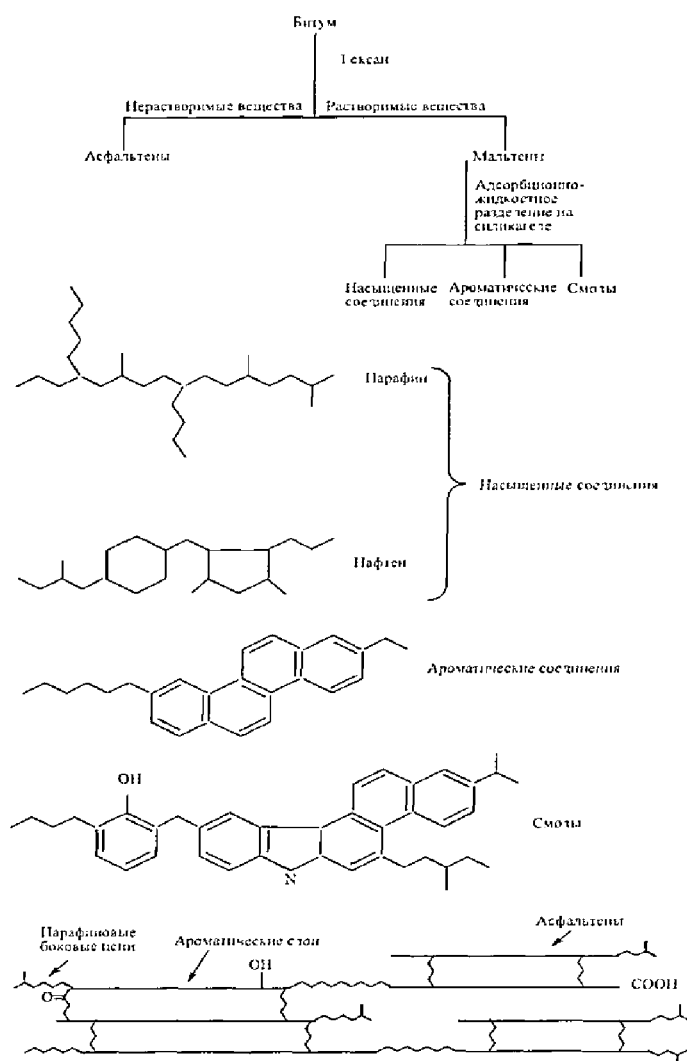


Рисунок 1.1 – Основные группы химических веществ, содержащихся в битумах

1.5 Коллоидная структура битумов

В зависимости от качества исходного сырья получения и от технологии производства битумы обладают различными физическими и реологическими свойствами. Данные свойства обусловлены неодинаковым химическим составом компонентов битумов, чем и обуславливается разница коллоидных свойств и, как следствие этого, различие в реологических и физических свойствах [7].

Представления о структуре битума как о сложной дисперсной системе с дисперсной фазой из асфальтенов и дисперсионной средой из смол и углеводородов получили широкое распространение [8]. При этом асфальтены чаще относят к активному наполнителю [9,11]. В ряде работ подчеркивается большое влияние на структуру битума, не природы асфальтенов, а именно их количественного содержания, и влияние природы дисперсионной среды [10,12,7].

Показано, что различие в коллоидных структурах битумов обусловлено различием в их групповом составе и степени пептизации асфальтенов. Битумы, исходя из этого, разделены на три категории – «золь», «золь-гель», «гель», различные по реологическим свойствам [9,5].

Некоторые технологии рассматривают битумы как коллоидную систему. Правильность данной точки зрения подтверждается тем, что, основываясь на гипотезе о коллоидной природе битумов, можно найти объяснения фактическому поведению их в различных условиях [10,9].

Структура I типа («гель») представляет из себя коагуляционную сетку-каркас из асфальтенов, которые находятся в дисперсной среде, слабо структурированной смолами, состоящей из смеси ароматических и парафино-нафтеновых углеводородов. При этом образующие сетку асфальтены, взаимодействуют друг с другом полярными лиофобными центрами через тонкие прослойки дисперсионной среды. На внешней лиофильной поверхности асфальтенов происходит адсорбция смолы обладающих в тонком пленочном

слое повышенными механическими свойствами. Асфальтены способны к сольватации и набуханию в ароматических углеводородах.

Присутствие твердых парафиновых углеводородов в битуме I структурного типа способно привести к дополнительной структуризации, то есть к образованию дополнительной структурной сетки. Твердые парафины, кристаллизуясь на асфальтенах, дополнительно к коагуляционному каркасу образуют кристаллизационную сетку, пронизывающую всю систему, что должно сказаться на адгезионных и реологических свойствах битума.

К структуре I типа относятся битумы, полученные окислением легкого сырья, в основном прямогонных гудронов парафинистых и высокопарафинистых нефтей. Битумы данной группы характеризуются высокими показателями температуры размягчения при одинаковой глубине пенетрации при 25 °С, что говорит об их повышенной теплостойкости. О хорошей морозостойкости свидетельствуют низкие температуры хрупкости (ниже -23 °С) и большой интервал пластичности (70-83 °С). Растяжимость для них находится на нижнем пределе. Битумы типа «гель», отличаясь высокой тепло- и морозостойкостью, обладают низкими прочностными свойствами. Сырье для получения данных битумов содержит высокую долю масляных компонентов (около 70 %) и малое количество смол (22-26 %). Содержание в них асфальтенов находится в интервале от 2,1 % до 8,5 %.

Структура II типа («золь») представляет из себя предельно стабилизированную разбавленную суспензию асфальтенов в сильно структурированной смолами дисперсионной среде. Асфальтены, не связанные друг с другом, адсорбируют смолы, переводя их в пленочное состояние, которое характеризуется повышенной вязкостью и прочностью. При одинаковой степени структурированности среды смолами для получения структуры с такой вязкостью необходимое количество асфальтенов зависит от их лиофильности, уменьшаясь с увеличением последней.

Структура типа «золь» характерна для битумов, получаемых из тяжелого сырья при помощи следующих производственных процессов:

- окисление тяжёлых остатков прямой перегонки нефти или смеси тяжелого гудрона;
- окисление асфальта деасфальтизации с крекинг-остатками вакуумной перегонки мазута;
- компаундирование асфальта деасфальтизации с гудронами или экстрактами селективной очистки масел.

Характерным свойством остаточных продуктов, являющихся сырьём для получения окисленных битумов II типа является низкое содержание масел (50-58 %) и высокое содержание смол (29-40 %). Количество асфальтенов в них находится в интервале от 3 до 12,7%

Структура III типа («золь-гель») – это система, в которой отдельные агрегаты или другие вторичные структурные образования асфальтенов расположены в дисперсионной среде, структурированной смолами в значительно большей степени, чем среда I типа, но в меньшей степени, чем среда битумов II структурного типа [8,10].

Количество асфальтенов в этой системе таково, что они уже могут взаимодействовать лиофобными полярными центрами поверхности, образуя агрегаты и зародыши коагуляционной структуры, но их количества еще не хватает для создания сплошного структурного каркаса. На лиофильной внешней поверхности агрегатов и отдельных частиц асфальтенов происходит ориентированная адсорбция смолы. Структурированные адсорбционно-сольватные пленки смол пронизывают всю систему и определяют ее прочность. Взаимодействием двух структур – отдельных агрегатов асфальтенов и высокоструктурированных смол, служащих как бы мостиками между ними, определяют особенности этого типа структуры [8,10].

Битумы III типа, отличаются сочетанием в себе хороших тепло- и морозостойкость с высокой прочностью. Дорожные битумы типа «золь-гель» по основным физико-химическим свойствам объединяют в себе достоинства I и II типов.

Весьма характерны для битумов всех типов содержание групп углеводородов и величины отношения содержания асфальтенов и смол к маслам: $((A + C)/M)$, отношение асфальтенов к смолам (A/C) , отношение асфальтенов к общей сумме асфальто-смолистых веществ $(A/(A + C))$ и отношение асфальтенов к сумме масел и смол $(A/(M + C))$ (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Содержание основных групп веществ в битумных структурах различного типа

Содержание, % мас:	I тип «гель»	II тип «золь»	III тип «золь-гель»
Асфальтены (А)	более 25	менее 18	21-23
Масла (М)	более 50	менее 48	45-49
Смолы (С)	менее 24	более 36	30-34
Отношения			
(A/C)	0,8-0,95	0,2-0,4	0,5-0,6
$(A/(M + C))$	более 35	менее 0,22	0,25-0,30
$((A + C)/M)$	0,7-0,8	0,9-1,2	0,8-0,9
$(A/(A + C))$	Более 0,5	Менее 0,34	0,39-0,44

Комплексной характеристикой свойств битумов является индекс пенетрации, он характеризует коллоидную структуру битума и отражает взаимозависимость температуры размягчения и пенетрации. Изменение показателя индекса пенетрации с положительных до отрицательных значений свидетельствует о смещении структуры битума в сторону «золь» структуры [8].

1.6 Старение битумов

Под старением подразумевается совокупность необратимых изменений структуры, механических и физических свойств битума, происходящих при хранении, технологической обработке и эксплуатации.

Основными факторами, оказывающими влияние на свойства битума, находящегося в тонком слое, являются:

- кислород воздуха;
- высокая температура;
- вода;
- поверхность минерального материала.

Приготовление битумо-минеральной смеси на практике производится посредством смешивания битума с минеральным материалом при 160-170 °С. При этих температурах происходит взаимодействие тонкого слоя битума с кислородом воздуха, приводящее к интенсивному старению битума. Как показали исследования [10], реологические характеристики битума после непродолжительного пребывания его в зоне высоких температур при объединении с каменным материалом изменяются значительно сильнее, чем после последующего 19-летнего пребывания его в составе дорожного полотна.

Подробное исследование механизма старения битума позволило разграничить процессы, происходящие при этом, и выявить роль каждого из них:

- испарение летучих составляющих, происходящее в поверхностном слое битума незначительной толщины и зависящее от вязкости битума, температуры и содержания в нем легколетучих компонентов.

- полиоксиконденсация, инициатором которой выступает кислород, является основным процессом, изменяющим состав и структуру битума при старении.

- оксиполимеризация компонентов битума, происходящая, главным образом, на внешней поверхности вяжущего;
- полимеризация, связанная с воздействием тепла, даже в отсутствие кислорода. Степень полимеризации определяется температурой и временем

- воздействия тепла.

Доминирующей причиной состаривания битумов является окисление. Как показал Н.Н. Семенов [13], окисление углеводородов является цепным процессом, механизм которого может быть представлен следующей схемой:

реакция инициирования



реакция развития первичной цепи



или



Пероксидный радикал, образовавшийся в результате реакции окисления, отрывает от молекулы углеводорода наиболее подвижный атом водорода, регенерируя первичный активный центр $R\cdot$ и превращаясь при этом в стабильный пероксид (14). Накапливаясь в системе, эти пероксиды подвергаются обратной реакции разложения. Такой распад приводит к возникновению дополнительных радикалов, являясь источником развития новых цепей.

С.Р. Сергиенко [9] в исследованиях химического состава и структуры рассматривал превращения, связанные с протеканием окислительных процессов, в первую очередь с образованием из смол асфальтенов и переходом последних в карбены и карбоиды.

Показано [9], что в битумах дорожных с небольшим содержанием асфальтенов старение происходит с переходом смол в асфальтены при этом содержание масел остается почти неизменным. Большое же содержание асфальтенов улучшает стабильность битумов, при этом максимальный пик стабильности битумов наблюдается при содержании асфальтенов около 22 %.

В исследованиях механизма старения битумов [9,13], показана положительная роль ароматических углеводородов, способных пептизировать асфальтены.

В работах [9,13] было изучено влияние температуры на процессы необратимого изменения битумов разных типов под воздействием кислорода воздуха (старение).

В битумах I типа («гель» структура) содержание асфальтенов при воздействии температур 40-120 °С практически не изменяется, в тоже время при температуре около 160 °С наблюдается резкое асфальтенообразование. Битумы I типа обладают высокой энергией активации, что обуславливает возможность протекания процессов окисления лишь при достаточно высокой температуре. Однако, если данный энергетический барьер превзойден, то реакции структурообразования и деструкции битумов I типа происходят с большой интенсивностью. Поэтому даже в процессе производственной переработки наступает резкое старение данных битумов, обуславливающее ухудшение свойств и последующее разрушение покрытия. В результате битумы I типа следует относить к категории быстростареющих материалов.

Старение битумов III типа («золь» структура), напротив, протекает сравнительно медленно, образование асфальтенов происходит во всем исследуемом интервале температур. Поэтому последующее изменение битумов, связанное с образованием и разрушением жесткой пространственной структуры требует длительных сроков воздействия кислорода воздуха, несоизмеримых, со сроками эксплуатации дорожного покрытия.

Битумы III типа («золь-гель» структура) обладают промежуточной устойчивостью к состариванию. Вследствие довольно высокого

энергетического барьера реакции окисления компонентов данных битумов способны к протеканию при температурах более высоких, чем для битумов II типа, однако более низких, чем для битумов I типа. Образование коагуляционной структуры из имевшихся в битумах III типа зародышей и отдельных элементов каркаса из асфальтенов происходит при высокой температуре (160 °С) достаточно скоротечно, однако в целом процесс развития и распада структуры сдвинут в сторону значительно более длительного времени действия факторов термоокисления, чем для битумов I типа.

Приведенные результаты говорят о том, что именно коллоидная структура битума в первую очередь определяет энергетический барьер зарождения и развития окислительных превращений.

Присутствие в битуме надмолекулярной дисперсной структуры способствует протеканию реакций окислительной конденсации при сравнительно невысоких температурах, причем скорость этих реакций мало зависит от ее повышения. Напротив, присутствие коагуляционной структурной сетки является причиной высокого энергетического барьера зарождения реакций окисления и бурное развитие их при достаточно высокой температуре [13,9].

Битумы I и III типов, резко подвергающиеся старению при температурах смещения с минеральными материалами, в дальнейшем, находясь в дорожном покрытии, будут изменять свои свойства сравнительно мало, в то время как битумы II типа, претерпевающие незначительные изменения при высоких температурах, будут стареть и при температурах эксплуатации.

Однако битумы III типа, сочетая в себе свойства I и II типа, способны наибольшим образом сопротивляться процессам старения. Данный факт обуславливает приоритетность использования в составе асфальтобетонных покрытий в качестве вяжущего именно битумы III типах [9,10,5].

2 Экспериментальная часть

2.1 Объекты исследования

Гудрон с установки АВТ производства АО «АНПЗ ВНК» – сырье для производства битумов, полученный атмосферно-вакуумной перегонкой западносибирской нефти. Продукт соответствует ТУ 38-101582-75.

Мазут топочный 100 производства АО «АНПЗ ВНК» – предполагаемый компонент для компаундирования с исследуемыми битумами, с целью улучшения их технических показателей. Продукт соответствует ГОСТ 10585-2013.

Битум дорожный марок БНД 70/100, БНД 90/130, БНД 100/130. Согласно ГОСТ 33133-2014, вступающим в силу с 09.2016 г. выпускаемая на НПЗ продукция должна соответствовать следующим основным требованиям, представленным в таблице 2.1

Таблица 2.1 – Требования к дорожным битумам согласно ГОСТ 33133-2014

Наименование показателя	Норма для битума марки		Метод испытания
	БНД 70/100	БНД 100/130	
1	2	3	4
1 Глубина проникания иглы при 25°C, 0,1мм	71-100	101-130	По ГОСТ 33136
2 Температура размягчения по кольцу и шару, °C, не ниже	47	45	По ГОСТ 33142
3 Растяжимость при 0°C, см, не менее	3,7	4	По ГОСТ 33138
4 Температура хрупкости, °C, не выше	- 18	- 20	По ГОСТ 33143
5 Температура вспышки, °C, не ниже	230	230	По ГОСТ 33141

Окончание таблицы 2.1

1	2	3	4
6 Изменение массы образца после старения, %, не более	0,6	0,7	По ГОСТ 33140
7 Изменение температуры размягчения после старения, °С, не более	7	7	По ГОСТ 33140 По ГОСТ 33142
8 Растяжимость при 25°С, см, не менее	62	70	По ГОСТ 33138
9 Температура хрупкости после старения, °С, не выше	- 15	- 17	По ГОСТ 33140 По ГОСТ 33143
10 Глубина проникания иглы при 0 °С, 0,1 мм не менее	21	30	По ГОСТ 33136
11 Растворимость, %, не менее	99,0		По ГОСТ 33135
12 Содержание твердых парафинов, %, не более	3,0		По ГОСТ 33139
13 Индекс пенетрации	От - 1,0 до + 1,0		По ГОСТ 33134

2.2 Методы исследования

В качестве метода определения группового состава гудрона был использован метод, разработанный Всероссийским научно-исследовательским институтом по переработке нефти при участии ЗАО «СоюздорНИИ» и Одесского НПЗ, и ГОСТ 17789 «Битумы нефтяные. Метод определения содержания парафина» в основе которого лежит процесс различной степени сорбции компонентов исследуемого гудрона на поверхности силикагелевых

смола. Перед применением колоночной хроматографии, образец гудрона массой 5 грамм был растворен в гептане. Затем полученный раствор был отфильтрован с применением бумажного фильтра для удаления из него асфальтенов. После фильтрат, разбавленный гептаном был пропущен через колонку, заполненную силикагелем. Для селективной экстракции масел и смол использовали смеси растворителей. Для экстракции масел пентан, и смеси пентана и толуола. Разделение силикагелевых смол производилось смесью толуол – этиловый спирт в различных соотношениях. Далее полученные растворы подверглись перегонке для удаления из них избытка растворителей и последующему гравиметрическому анализу полученных остатков.

Анализ образца мазута, предоставленного предприятием, проводился методом, аналогичным методу, который был применен для анализа гудрона.

Определение содержания парафина в образцах дорожных битумов марок БНД 70/100, БНД 90/130, БНД 100/130 проводилось по ГОСТ 17789-72 «Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения содержания твердого парафина». Асфальтены осаждаются из битума при добавлении неполярного углеводорода гептана. Осадок переносят на фильтр промывают холодным гептаном до полного удаления смол, (фильтрат не будет оставлять масляного пятна после испарения на фильтре). Затем осадок подвергают горячей экстракции гептаном на аппарате Сокслета. Полученные экстракты после отделения асфальтенов содержащие мальтены (смолы и масла) разделяются на адсорбенте - силикагеле. Масла (насыщенные и ароматические соединения) слабо сорбируются силикагелем и десорбируются из адсорбента неполярным гептаном. Высокомолекулярные и полярные силикагелевые смолы экстрагируют смесью этилового спирта и толуола. После удаления растворителей, определение смол, масел и асфальтенов осуществляется гравиметрически. Затем из масел согласно ГОСТ 17789-72 отделяют парафины.

Методики, применяемые для осуществления контроля физико-химических показателей битумов полностью соответствуют следующим стандартам, указанным в ГОСТ 33133-2014:

– ГОСТ 33134-2014 «Дороги автомобильные общего пользования. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Определение индекса пенетрации»;

– ГОСТ 33143-2014 «Дороги автомобильные общего пользования. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения температуры хрупкости по Фраасу»;

– ГОСТ 33138-2014 «Дороги автомобильные общего пользования. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения растяжимости»;

– ГОСТ 33141-2014 «Дороги автомобильные общего пользования. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения температур вспышки. Метод с применением открытого тигля Кливленда»;

– ГОСТ 33140-2014 «Дороги автомобильные общего пользования. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения старения под воздействием высокой температуры и воздуха (метод RTFOT)»;

– ГОСТ 33135-2014 «Дороги автомобильные общего пользования. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения растворимости»

– ГОСТ 33142-2014 «Дороги автомобильные общего пользования. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения температуры размягчения. Метод Кольцо и Шар».

2.3 Обсуждение результатов

2.3.1 Изучение группового углеводородного состава образца гудрона

К одним из важнейших задач стоящих перед предприятиями переработчиками нефтяного сырья являются углубление переработки сырья и повышение качества выпускаемых продуктов.

На сегодняшний день качество вырабатываемых битумов и объемы их производства не полностью соответствуют требованиям рынка. Так, по данным статистического анализа [14], реальные сроки службы асфальтобетонных дорожных покрытий в РФ, составлявшие ранее 15–20 лет, сократились до 6–12 лет, а на городских магистралях с интенсивным движением транспорта до 3–4 лет. Потребность дорожно-строительных организаций в качественных битумах для ремонта и устройства новых покрытий удовлетворена только на 40-65 %. Возросшие темповые и грузовые нагрузки, в совокупности с резкими перепадами температур, которые характерны для нашей страны, вызывают быстрые смены значений необратимых деформаций асфальтобетонных полотна, что приводит к его быстрому разрушению.

Основным сырьем для производства асфальтобетонов в России является окисленный битум. Несоответствие выпускаемых битумов требуемым показателям связано с рядом причин, к таковым относятся: цикличность выработки дорожных битумов; незаинтересованность выпуска высококачественных битумов на нефтеперерабатывающих предприятиях, поскольку, в сравнении с целевыми продуктами, цена битума составляет 60-70% от цены нефти; сложность переработки нетехнологичного (высоковязкого и низкозастывающего) продукта как битум; неконтролируемый разброс показателей качества поступающего на переработку сырья (нефти и получаемого из неё гудрона).

Учитывая все вышеперечисленное, перспективы развития битумного производства связано с получением компаундированных битумов с

оптимальным комплексом технологических и эксплуатационных характеристик.

В современной нефтепереработке рациональное ведение основных физико-химических процессов (и производство нефтяных битумов, в том числе) требует проведения технологических стадий подготовки сырья (с помощью физических или физико-химических процессов) и производства готовой продукции (в большинстве случаев - физическими процессами компаундирования или модифицирования). Следовательно, целевым назначением стадии подготовки сырья является обеспечение необходимого для проведения физико-химического процесса, например, окисления гудронов, их группового химического составов. А целевым назначением стадии производства товарной продукции - обеспечение требований действующих нормативных документов (федеральных, региональных и др.) к качеству товарных битумов.

Таким образом, в составе современного производственно-технологического комплекса производства битумных материалов наряду с основным физико-химическим термоокислительным процессом целесообразно использование технологических стадий подготовки сырья и выпуска товарной продукции, базирующихся на технологиях компаундирования и введении добавок.

Целью исследовательской работы являлось определение состава и нормируемых показателей на битумы нефтяные дорожные марок БНД 70/100, БНД 90/130, БНД 100/130, выпускаемые АО «АНПЗ ВНК» на соответствие ГОСТ 33133-2014.

Известно [10,4], что даже небольшие изменения состава сырья окисления оказывают значительное влияние на качество получаемых товарных битумов.

И в связи с этим, свойства битумов зависят от сформировавшейся надмолекулярной структуры битума и напрямую регулируются исходным сырьем, т.е. групповым составом гудрона.

Групповой химический состав гудрона весьма сложен и его индивидуальные компоненты сложно поддаются идентификации. Традиционно принятым является анализ гудрона на содержание в нем масел, смол и асфальтенов. Последние определяют физико-химические, реологические, и, в конечном итоге, эксплуатационные свойства битума.

В литературе [8,10] имеются сведения о том, как влияет та или иная углеводородная добавка в исходный гудрон на качественные показатели окисленного битума. Установление количественных зависимостей между химическим составом сырья окисления - гудрона и качественными показателями окисленного битума представляет собой весьма интересную в научном отношении и практически важную задачу.

Химический состав сырья весьма сложен и различные группы углеводородов в различной степени склонны к химическим превращениям в процессе высокотемпературной обработки и окисления. Методом адсорбционно-жидкостной хроматографии из состава гудрона могут быть выделены его основные компоненты - масла, смолы и асфальтены, на долю которых обычно приходится около 99,8 % от массы гудрона. Оставшиеся 0,2 %, приходятся на долю высокоуглеродистых продуктов - карбенов и карбоидов. Из литературы [9,8] известно, что изменение их концентрации способно вызвать такие изменения как повышение или понижение температуры хрупкости, глубины проникания иглы (пенетрации) и растяжимости (дуктильности) битумов. Однако, в сравнении с основными компонентами влияние карбенов и карбоидов на данные показатели будет лишь незначительным вследствие малых значений их концентраций.

Для оценки группового углеводородного состава гудрона и битума использовался метод разработанной Всероссийским научно-исследовательским институтом по переработке нефти при участии ЗАО «СоюздорНИИ» и Одесского НПЗ, и ГОСТ 17789 «Битумы нефтяные. Метод определения содержания парафина». Адсорбцию силикагелевых смол и масел на поверхности адсорбента проводили методом адсорбционной жидкостной

хроматографией на колонке заполненной силикагелем марки АСК фракции 0,25-0,5 мм. Экстракцию сорбированных силикагелем компонентов производили одно- и двухкомпонентными растворителями.

В таблице 2.2, представлен групповой углеводородный состав гудрона АО «АНПЗ ВНК» в сравнении с нормами оптимального состава (по классификации А.С. Колбановской)

Таблица 2.2 – Групповой углеводородный состав гудрона АО «АНПЗ ВНК»

Компонент состава	Оптимальное содержание, % масс	Факт, % масс
Масла (М)	не менее 55,00	68,25
Парафины (П)	не более 5,00	2,31
Смолы (С)	не менее 35,00	24,23
Асфальтены (А)	не более 8,50	5,21
Соотношение групп углеводородов		
А / С	не менее 0,24	0,20
А / (С+М)	не более 0,09	0,06
А / (С+А)	не более 0,20	0,17
М / А	не менее 6,47	13,29

В процессе окисления гудронов при получении битумов одновременно протекает несколько реакций: окислительное дегидрирование, dealкилирование, окислительная полимеризация, поликонденсация, крекинг с последующим уплотнением его продуктов. Компоненты, входящие в состав гудрона, окисляются по-разному. Наиболее активно вступают в реакцию окисления ароматические углеводороды, продуктами их окисления являются тяжелые спиртобензольные смолы и асфальтены. Парафино-нафтеновые углеводороды являются наименее реакционно-способными соединениями, в сравнении с ароматическими. Процесс окисления может быть представлен в виде следующей схемы:

Углеводороды
(масла) ↗ кислоты → оксикислоты → асфальтеновые кислоты
 ↘ смолы → асфальтены → карбены → карбоиды

Источником образования смол и асфальтенов служит углеводородная часть гудрона, причем образование асфальтенов идет через промежуточную стадию, образование смол. Наряду с прочими равными параметрами процесса окисление процесс образования и накопления асфальтено-смоляных веществ из тяжелого нефтяного сырья, будет происходить быстрее, чем при использовании нефтяных остатков из легких гудронов метано-нафтенового ряда.

Учитывая групповой углеводородный состав исследуемого гудрона (см табл.), следует отметить несколько несбалансированное отношения масел к асфальтенам и смолам.

2.3.2 Изучение группового углеводородного состава образцов дорожных битумов марок БНД 70/100, БНД 100/130, БНД 90/130

Использование гудронов, богатых масляными фракциями (т.е. неглубокого отбора), для получения битума, приводит к получению окисленных продуктов имеющих в пределах одной и той же марки меньший средний вес, обладающих малой вязкостью, пластичностью, но имеющих низкую эластичность. Глубокий отбор масляных фракций из гудрона, изменяет химический состав в сторону увеличения смол и асфальтенов, корректируя при этом физико-механические свойства получаемого из него битума. Наряду с изменением глубины отбора масляных фракций на соотношение в битуме смол, асфальтенов и масел влияет повышение степени ароматичности, например, при введении в состав гудрона смол.

Управление процессом окисления битумов может осуществляться следующими методами: регулированием соотношения между маслами, смолами и асфальтенами в сырье; использованием катализаторов или

инициаторов окисления; регулированием величины поверхности раздела фаз газ-жидкость; интенсификацией межфазного обмена в дисперсной системе.

Для оценки эффективности окисления гудрона на установке АО «АНПЗ ВНК» «Комбинированная установка ВТ-Битумная» были проведены исследования группового состава битумов марок БНД 70/100, БНД 90/130, БНД 100/130, полученные данные приведены в таблице 2.3 в сравнении с нормами оптимального состава (по классификации А.С. Колбановской)

Таблица 2.3 – Групповой углеводородный состав битума АО «АНПЗ ВНК»

Компонент состава	Оптимальное содержание, % масс	БНД 70/100	БНД 90/130	БНД 100/130
Масла (М),	46,00 - 50,00	50,37	53,43	54,67
Парафины (П)	1,00 - 3,00	1,07	1,58	2,12
Смолы (С)	29,00 – 34,00	32,46	29,04	27,91
Асфальтены (А)	21,00 – 23,00	16,1	15,92	15,3
Карбены и карбоиды	не более 0,30	0,30	0,30	0,20
Соотношение групп углеводородов				
А / С	0,60–0,70	0,50	0,55	0,55
А / (С+М)	0,25–0,30	0,19	0,19	0,18
А / (С+А)	0,39–0,44	0,33	0,35	0,35
М / А	не менее 2,30	3,20	3,46	3,71

Битумы – дисперсные системы, свойства которых зависят не только от их химического состава, но и от строения и взаимодействия частиц образующихся в процессе формирования новой фазы в битуме.

Современные представления о нефтяных дисперсных системах и нефтяных битумах изложены в работах выдающихся российских учёных – П.А. Ребиндера, Г.И. Фукса, З.И. Сюняева, Д.Ф. Варфоломеева, Р.Б. Гуна, А.С. Колбановской, Д.А. Розенталя и др. Элемент нефтяной дисперсной системы,

образовавшийся в результате межмолекулярного взаимодействия отдельных молекул и способный при заданных условиях к самостоятельному существованию – сложная структурная единица (ССЕ). ССЕ состоят из ядра и адсорбционно-сольватной оболочки. ССЕ в НДС образуются за счет межмолекулярных взаимодействий, в основе которых лежат ван-дер-ваальсовы силы. Под воздействием внешних факторов размеры ядра и адсорбционно-сольватного слоя ССЕ могут изменяться. При изменении размеров ядра и адсорбционно-сольватного слоя происходит количественное перераспределение углеводородов между фазами, что оказывает значительное влияния на физико-химические свойства НДС. При температурах близких к температуре кристаллизации в нефтяных системах сосуществуют ССЕ смолисто-асфальтеновых веществ и высокомолекулярных алканов ССЕ могут быть первичными (образовавшиеся из зародыша и покрывшиеся адсорбционно-сольватным слоем в результате явления адсорбции) и вторичными (образовавшиеся в результате слияния первичных ССЕ). В конечном итоге НДС получают полидисперсными.

Нефтяные дисперсные системы в зависимости от концентрации ССЕ и типа и толщины адсорбционно-сольватной оболочки образуют свободнодисперсные или связанодисперсные системы.

По отсутствию или наличию взаимодействия между частицами битумы, по мнению А.С. Колбановской [8] и Л.М. Гохмана [15] по своей структуре делятся на гель (I тип), золь-гель (III тип) и золь (II тип).

Гель – характеризуется наиболее значительными размерами ССЕ, связанными друг с другом в единый сплошной каркас с иммобилизованной дисперсной средой. Битумы этой структуры содержат, как правило, свыше 25% мас. асфальтенов, менее 24% мас. смол и более 50% мас. углеводородов. При этом доля асфальтенов в общей сумме смолисто-асфальтеновых веществ составляет более 0,5, а соотношение количества асфальтенов к сумме количеств смол и углеводородов – более 0,35.

Золь – дисперсная фаза битумов представлена ССЕ с минимальными размерами (наименьшая степень ассоциации асфальтенов), не взаимодействующими друг с другом и хаотически распределенными в сплошной дисперсной среде. Битумы этого типа содержат не более 18% асфальтенов, свыше 36% смол и не более 48% углеводородов. Доля асфальтенов в общей сумме асфальто-смолистых веществ составляет менее 0,34, а по отношению к сумме углеводородов и смол – более 0,22.

Золь-гель – имеют промежуточные размеры и образуют промежуточную структуру (желательно для дорожных битумов).

Таким образом, в основе классификации структурных типов нефтяных битумов лежит различие в образовании структуры ССЕ и формировании сетки связей между компонентами дисперсной системы.

Исходя из полученных результатов по углеводородному составу, было сделано заключение о том, что битумы, полученные из исследованного гудрона путем его термоокисления в трубчатой печи кислородом воздуха, имеют в своем составе от 50 до 55 % масляных фракций содержание асфальтенов и смол 15,3-16,1% и 27,91-32,46% соответственно. Установленный состав свидетельствует о том, что исследуемые образцы дорожных битумов можно отнести к III структурному типу «золь-гель», так как общее содержание масляных фракций превышает 50% мас., а количество входящих в состав асфальтенов менее 18%, доля асфальтенов в общей сумме асфальто-смолистых веществ не превышает 0,34, а содержание смол находится в интервале от 24 до 36 % мас. Битумы данного структурного типа рекомендуются к использованию в составе асфальтобетонных покрытий автомобильных дорог.

2.3.3 Изучение группового углеводородного состава мазута

Одним из исследуемых тяжелых нефтяных остатков являлся мазут топочный 100. Так как данное сырье являлось предполагаемым компонентом для компаундирования битумов, был определен его групповой углеводородный состав. Его результаты представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Групповой углеводородный состав мазута АО «АНПЗ ВНК»

Компонент состава	Факт, % масс
Масла (М)	76,80
Парафины (П)	2,60
Смолы (С)	21,76
Асфальтены (А)	1,44

Оптимального рекомендуемого баланса между группами веществ, составляющих мазут, в литературных источниках найдено не было, но хотелось бы отметить высокое содержание масляных фракций, т.к. обычно мазут является кубовым остатком атмосферных ректификационных колонн при переработке нефти на НПЗ. Что в свою очередь, совместно с сопоставлением данных по углеводородному составу гудрона позволило сделать вывод о нецелесообразности компаундирования мазутом сырья для получения битумов.

2.3.4 Изучение физико-химических показателей битумов и сопоставление их с данными ГОСТ 33133-2014

Исследуя свойства того или иного нефтепродукта имеет смысл их классификация. Такой подход позволяет говорить о физико-химических (в некоторых документах именуемых техническими) и эксплуатационных (позволяющих с некоторыми допущениями судить об их поведении в процессе эксплуатации) свойствах. Для дорожных марок битумов методы исследования

эксплуатационных свойств должны максимально точно моделировать условия их эксплуатации в составе асфальтобетонного покрытия.

В процессе исследования были определены технические свойства исследуемых образцов битума АО «АНПЗ ВНК» и выполнено сопоставление их с нормативными показателями ГОСТ 33133-2014. Результаты исследований приведены в таблицу 2.5.

Таблица 2.5 – Результаты определения физико-химических показателей образцов битума

Наименование показателя	БНД 70/100		БНД 100/130		БНД 90/130
	Норма	Образец	Норма	Образец	Образец
1	2	3	4	5	6
1 Глубина проникания иглы при 25°С, 0,1мм	71-100	91,1	101-130	102,0	105,5
2 Температура размягчения по кольцу и шару, °С, не ниже	47	45,5	45	39,5	37,0
3 Растяжимость при 0°С, см, не менее	3,7	4,6	4	5,1	5,0
4 Температура хрупкости, °С, не выше	- 18	-22,0	- 20	-21,5	-21,0
5 Температура вспышки, °С, не ниже	230	335	230	325	333
6 Изменение массы образца после старения, %, не более	0,6	0,5	0,7	0,6	0,5

Окончание таблицы 2.5

1	2	3	4	5	6
7 Изменение температуры размягчения после старения, °С, не более	7	5	7	5,5	8,5
8 Растяжимость при 25°С, см, не менее	62	38	70	46	47
9 Температура хрупкости после старения, °С, не выше	- 15	-21,50	- 17	-20,25	-20,50
10 Глубина проникания иглы при 0 °С, 0,1 мм не менее	21	38,8	30	37,6	50,4
11 Растворимость, %, не менее	99,0	99,5	99,0	98,8	99,7
12 Содержание твердых парафинов, %, не более	3,0	1,07	3,0	2,12	1,58
13 Индекс пенетрации	От - 1,0 до + 1,0	-0,913	От -1,0 до +1,0	-2,754	-3,569

Значение температуры размягчения битума – важнейший показатель, определяющий температуру его фазового перехода из связно-дисперсного в свободно-дисперсное состояние. Следовательно, значение температуры размягчения для данного образца дорожного битума можно считать критическим с точки зрения определения верхней границы температурного диапазона сдвигоустойчивости асфальтобетонного покрытия, изготовленного с его использованием в процессе эксплуатации. Снижение температуры размягчения битумов исследуемых образцов в основном связано с содержанием в них масел, являясь пластификаторами, масла снижают температуру размягчения и температуру хрупкости. Температура хрупкости, определяемая

по методу Фрааса – соответствует фазовому переходу битума в упруго-хрупкое реологическое состояние. Методика данного испытания – многократный изгиб при одновременном увеличении температурных напряжений в тонком слое битума – моделирует наиболее опасное напряженное состояние, которое возникает в покрытиях автомобильных дорог при резких перепадах температур в течении года в условиях интенсивного движения автотранспорта.

Исследуемые битумы по ряду показателей, таких как: температура хрупкости, величина пенетрации битума при 0°C и 25 °C, растяжимость битума при 0°C, растворимости и содержанию твердых парафинов соответствуют норме.

Величина пенетрации битума при 0°C свидетельствует о степени его деформативности.

Растяжимость битума при 0°C характеризует низкотемпературную трещиностойкость изготовленного на его основе образца асфальтобетонного покрытия. Опытным путем установлено, что растяжение битума в данном режиме аналогично его растяжению в эксплуатационных условиях при – 20°C и скорости растяжения $5 \cdot 10^{-3}$ см/мин, т.е. в условиях, близким к критическим для образования трещин на покрытии.

Адгезия (прилипание) объясняется образованием двойного электрического слоя на поверхности раздела пленки битума и минерального материала. Адгезия битумов зависит от полярности их компонентов и кислотности минерального материала. Ее определяют либо по значению электропроводности растворов битума в неполярных растворителях, либо по значению межфазного поверхностного натяжения. Так же косвенным показателем адгезии битумов является значение дуктильности (растяжимости), измеренное при 25 °C.

Одной из причин появления в дорожном покрытии трещин, сдвигов шелушений и выбоин является старение битума. Под старением битума понимают всю совокупность обратимых и необратимых изменений его

химического состава и структурно-механических свойств, происходящих в процессе его хранения, технологической переработки и эксплуатации.

К числу основных факторов, вызывающих такое старение, относят:

- взаимодействие компонентов битума с кислородом воздуха и водой;
- температурные колебания;
- каталитическое действие поверхностей минеральных материалов и металлоорганических соединений битума;
- воздействие инфракрасного и ультразвукового излучения;
- механические нагрузки.

Таким образом, именно химические процессы, протекающие при старении битумов, и являются основой всего комплекса изменений свойств битумов.

Обычно превращения в битумах сводятся к образованию высокомолекулярных продуктов конденсации и низкомолекулярных продуктов отщепления радикалов и заместителей в сложных молекулах.

Принято считать основными процессами, вызывающими необратимое изменение состава и свойств битумов:

- испарение летучих компонентов в тонком поверхностном слое, определяемое температурой и вязкостью битума;
- полимеризация, связанная с воздействием катализаторов (металлов и минеральных материалов) и температуры;
- оксиполимеризация компонентов под действием светового излучения;
- поликонденсация соединений с отщеплением водорода и образованием воды.

Известно, что в битумах любого состава в процессе старения происходит увеличение содержания асфальтенов. Чем выше содержание асфальтенов в битумах, тем меньшим изменениям подвергается их состав в процессе старения, при прочих равных условиях.

Необходимо также понимать, что на скорость и глубину превращений компонентов битумов в процессе старения значительно влияет их дисперсная структура. Так в битумах со структурой типа «золь» рост содержания асфальтенов выше, чем в битумах типа «золь-гель» или «гель». В них также наиболее значительно изменение содержания парафино-нафтеновых углеводородов. В процессе старения Изменение содержания парафино-нафтеновых углеводородов во всех битумах при старении незначительно.

Обобщая происходящие в процессе старения битумов химические изменения, можно отметить ряд общих закономерностей:

- уменьшение объема дисперсионной среды за счет уменьшения количества масляной части при практически неизменном количестве смол;
- увеличение объема дисперсной фазы за счет роста концентрации асфальтенов;
- происходит частичное превращение асфальтенов в карбены и карбоиды;
- интенсивность химических превращений со временем ослабевает.

Результаты, полученные в ходе выполнения анализа таких показателей, после старения образцов битума, как изменение температура размягчения по КиШ (ГОСТ 33142-2014), температура хрупкости по методу Фрааса (ГОСТ 33143-2014) и изменение массы (ГОСТ 33140) отражают выше изложенные закономерности. Следует отметить, что образцы исследуемых битумов, по показателям, определяемым после процессов термоокислительного старения, соответствуют нормативным показателям ГОСТа 33133-2014.

Битумы растворяются в большинстве органических растворителей кроме низкомолекулярных спиртов. Избирательность растворителей влияет на состав извлекаемых асфальтенов, что важно при их разделении на узкие фракции. По растворимости в органических растворителях, помимо зольности и температуры вспышки судят о чистоте битума. Растворимость битумов характеризует наличие примесей – минеральных и других твердых веществ

(например, карбенов и карбоидов). К битумам всех исследуемых марок, рассматриваемых в рамках ГОСТ 33133-2014, предъявляется порог растворимости в 99,0%. Исследуемые образцы удовлетворяют данному значению, что свидетельствует о низком содержании в них минеральных примесей.

Температура вспышки исследуемых битумов составляет 325-335 С что гораздо выше нормируемого показателя (более 230 °С). По этому показателю судят о наличии низкокипящих фракций в сырье и готовом битуме, а следовательно об их взрыво- пожароопасности в процессе производства и применении битума.

Индекс пенетрации (расчетный показатель) достаточно точно характеризует структурный тип исследуемого образца битума. Этот показатель в современной научной и производственной практики определяют по следующим формулам:

$$\text{ИП} = \frac{30}{1 + 50A} - 10 \quad (18)$$

где А - коэффициент, который вычисляют по формуле (19) и округляют до первого десятичного знака,

$$A = \frac{2,9031 - \log \Pi}{T - 25} \quad (19)$$

где Π – глубина проникания иглы при 25°С, равная 0,1 мм;

T – температура размягчения битума, °С.

Индекс пенетрации исследуемого битума БНД 100/130 составляет -2,75. Нормируемый показатель находится в диапазоне -1 до +1. Изменение индекса пенетрации в сторону отрицательных значений свидетельствует о смещении

структуры битума в сторону «золь» структуры. Об этом же свидетельствует групповой состав исследуемого битума, включая, невысокое содержание асфальтенов и завышенное содержание масел предотвращающее взаимодействие ассоциатов асфальтенов.

В результате анализа полученных значений, а также обобщения результатов исследования группового состава гудрона и битумов, был сделан вывод о том, что повышенное содержание масляных фракций и недостаточное количество смол в исходном гудроне, применяемом для получения дорожных битумов на АО «АНПЗ ВНК» приводит к снижению таких показателей как:

- дуктильность при 25 °С;
- температуры размягчения по КиШ;
- индекса пенетрации.

Однако исследование показало соответствие основной части физико-химических свойств значениям и интервалам, указанным в ГОСТ 33133-2014. Данный факт свидетельствует о высоком качестве производимой продукции на АО «АНПЗ ВНК».

2.4 Рекомендации

Следующий этап исследования состоял из разработки рекомендаций по улучшению качественных характеристик выпускаемых дорожных битумов.

Исходя из данных по групповому углеводородному составу гудрона и образцов битума, а также результатов сопоставления исследованных физико-химических характеристик битумов со значениями, указанными в ГОСТ 33133-2014 были предложены следующие рекомендации:

- увеличение глубины отбора газойлевых фракций сырья для производства битумов (использование гудрона с меньшим содержанием масляных фракций);
- увеличение времени пребывания реакционной массы в реакторе.

– интенсификация межфазного обмена в дисперсной среде путем добавления ПАВ на момент окисления гудрона;

– компаундирование гудрона с тяжелыми нецелевыми остатками нефтяной и угольной промышленности такими как: смола пиролиза, асфальт деасфальтизации, тяжелые крекинг-остатки, смола каменноугольная.

Таким образом, при корректировке технологии изготовления битумов на установке битумная ВТ соответствующих ГОСТ 33133-2014 следует учесть необходимость изменения соотношения масляных фракций, асфальтенов и смол в исходном сырье окисления, получаемом на АО «АНПЗ ВНК».

3 Безопасность и экологичность

3.1 Анализ потенциальных опасностей и вредностей при проведении экспериментальных работ

Рассматриваемый научно-исследовательский процесс предназначен для получения из сырой нефти и анализа влияния исследуемых депрессорных присадок на него.

В качестве технологического оборудования выступают установки:

- хроматографические колонки;
- установка для осуществления процесса перегонки;
- аппарат для определения температуры вспышки нефтепродуктов;
- лабораторный криостат для определения температуры хрупкости битума по методу Фрааса;
- аппарат криостат низкотемпературный для определения парафинов в нефти и нефтепродуктах;
- аналитические весы;
- установка для определения температуры размягчения по кольцу и шару;

- аппарат для определения глубины проникания иглы в битум;
- ванна для определения дуктильности битумов;
- шкаф сушильный;
- нагревательный прибор;
- аппарат для старения битумов.

В процессе исследования на участке могут возникать следующие потенциальные опасности:

- опасность контакта пылевидного материала со слизистыми оболочками человека;
- опасность контакта лаборанта с токсичными веществами;
- наличие избыточного тепла за счет работы некоторых установок;
- недостаточная освещенность рабочего места;
- опасность контакта с горячими деталями установок;
- загромождение рабочего места за счет накопления оборудования.

Анализ потенциальных опасностей за весь период проведения исследований представлен в приложении А.

Из приложения А видно, что при проведении исследований может возникать немало опасных ситуаций, для их исключения необходимо строго выполнять правила безопасности.

3.2 Инженерные и организационные решения по обеспечению безопасности экспериментальных работ

В процессе исследования образцов мазута, гудрона и битумов, предоставленных АО «АНПЗ ВНК» были приняты следующие меры по обеспечению безопасности работ:

- проведение инструктажей производителю работ (инструктаж по пожарной безопасности; инструктаж по электробезопасности; первичный инструктаж на рабочем месте; повторный инструктаж на рабочем месте);

- допуск к работе на установках;
- надзор во время работы;
- оформление перерывов в работе (обеденный перерыв; технологические перерывы);
- полное информирование о безопасности проведения работ;
- размещение противопожарного оборудования и аптечки первой помощи в рабочих помещениях.

В зданиях и помещениях научно-исследовательского института установлено центральное отопление, круглый год поддерживается комфортная температура 23-25 градусов. Помещения оснащены приточно-вытяжной вентиляцией, в каждом кабинете установлен вытяжной шкаф для проведения лабораторных исследований. В научно-исследовательской лаборатории размещен план эвакуации и схема движения сотрудников при возникновении пожара и иных чрезвычайных ситуаций, требующих немедленно покинуть помещение. [16,21]

3.3 Санитарные требования к лаборатории

При проектировании новой химической лаборатории или приспособлении для этой цели имеющихся зданий необходимо соблюдать требования стандарта о нормах строительного проектирования.

Помещения химических лабораторий по своему устройству, оснащению, оборудованию и планировке должны отвечать требованиям строительных норм и правил (СНиП), санитарных норм проектирования промышленных предприятий, указаний по строительному проектированию предприятий, зданий и сооружений химической промышленности.

3.3.1 Требования к воздуху рабочей зоны

Для контроля запыленности воздуха рабочей зоны могут быть использованы различные методы (фильтрационные, седиментационные, электрические). Перспективными являются новые методы измерения концентрации пыли с использованием лазерной техники. Самыми распространенными методами определения содержания пыли являются весовой (гравиметрический), счетный, фотоэлектрический и электрический.

Весовой метод заключается в улавливании пыли фильтрами (АФА-В-10, АФА-В-20) из определенного объема запыленного воздуха, определении привеса фильтра и вычислении весовой концентрации пыли в мг/м³. Счетный метод основан на осаждении пыли из определенного объема воздуха с помощью кониметра и последующем определении под микроскопом формы, размера и количества пылинок в 1 см³ воздуха [17,18].

Электрический метод основан на определении концентрации пыли путем осаждения её в электрическом поле высокого напряжения и последующем счете частиц под микроскопом. Фотоэлектрический метод основан на принципе измерения ослабления монохроматического параллельного пучка световых лучей, проходящего через слой запыленного воздуха, с помощью фотоэлемента и гальванометра.

На рабочих местах концентрацию пыли необходимо измерять в зоне дыхания или в случае невозможности такого отбора с максимальным приближением к ней воздухоприемного отверстия пылеотборника или пылемера, но не далее 1–1,5 м, на высоте 1,5 м от пола. Если рабочее место не фиксировано, измерение концентрации пыли проводят в точках рабочей зоны, в которых работающий находится более 50% смены. Зона дыхания – пространство в радиусе до 50 см от лица работающего.

Длительность измерения максимально разовых концентраций должна составлять 30 мин. При уровнях запыленности более 10 ПДК допускается отбор нескольких последовательных (не менее трех) разовых проб через равные

промежутки времени. При применении пылемеров в течение 30 минут следует проводить не менее трех измерений.

Измерения максимально разовых концентраций должны производиться в периоды выполнения основных пылеобразующих операций. При кратковременной (менее 30 мин), но периодической операции отбор проб воздуха следует производить и при ее повторении таким образом, чтобы суммарная (общая) длительность достигала 30 мин. Периодичность контроля среднесменных концентраций устанавливают по согласованию с ЦГСЭН, как правило, она соответствует периодичности медицинского осмотра [17,18].

3.3.2 Требования к отоплению, вентиляции и кондиционированию воздуха

Химические лаборатории должны располагаться в отдельно стоящих зданиях или пристраиваться к зданиям в соответствии с требованиями взрывопожарной и пожарной безопасности.

Приточно-вытяжная вентиляция во всех помещениях лаборатории должна включаться перед началом работы и выключаться по окончании работ. При круглосуточном проведении анализов приточно-вытяжная вентиляция должна работать круглосуточно. Запрещается производить работы при неисправной вентиляции.

Газовая сеть лаборатории, помимо вентиля и кранов на рабочих местах, должна иметь общий запорный вентиль, расположенный вне помещения.

Ответственным за соблюдение требований промышленной и пожарной безопасности является руководитель лаборатории.

При работе в лаборатории должно находиться не менее двух человек. По всем видам работ должны быть разработаны инструкции по безопасности, которые должны находиться на рабочих местах.

В помещениях, в которых производится работа с особо вредными и ядовитыми веществами, вентиляционная система должна быть индивидуальной, не связанной с вентиляцией других помещений.

Работы, сопровождающиеся выделением вредных паров и газов, должны проводиться в вытяжных шкафах, оснащенных вытяжной вентиляцией. Выключатели и штепсельные розетки должны располагаться вне вытяжного шкафа. Вытяжные шкафы должны быть оборудованы водопроводом и канализацией.

Не разрешается загромождать вытяжные шкафы посудой, приборами и лабораторным оборудованием, не связанным с проводимыми в данное время работами.

3.4 Обеспечение взрывопожарной безопасности лаборатории

Категории помещений и зданий организаций по взрывопожарной и пожарной опасности определяются на стадии проектирования в соответствии с нормами пожарной безопасности (таблица 3.1), ведомственными нормами технологического проектирования или специальными перечнями, утвержденными в установленном порядке.

Таблица 3.1 – Категории помещений по взрывопожароопасности

Категория помещения	Характеристика веществ и материалов, находящихся (обращающихся) в помещении
1	2
А – повышенная взрывопожароопасность	Горючие газы, легковоспламеняющиеся жидкости с температурой вспышки не более 28°С в таком количестве, что могут образовывать взрывоопасные парогазовоздушные смеси, при воспламенении которых развивается расчетное избыточное давление взрыва в помещении, превышающее 5 кПа, и (или) вещества и материалы, способные взрываться и гореть при взаимодействии с водой, кислородом воздуха или друг с другом, в таком количестве, что расчетное избыточное давление взрыва в помещении превышает 5 кПа.

Окончание таблицы 3.1

1	2
Б – взрывопожароопасность	Горючие пыли или волокна, легковоспламеняющиеся жидкости с температурой вспышки более 28°C, горючие жидкости в таком количестве, что могут образовывать взрывоопасные пылевоздушные или паровоздушные смеси, при воспламенении которых развивается расчетное избыточное давление взрыва в помещении, превышающее 5 кПа.
В1-В4 – пожароопасность	Горючие и трудногорючие жидкости, твердые горючие и трудногорючие вещества и материалы (в том числе пыли и волокна), вещества и материалы, способные при взаимодействии с водой, кислородом воздуха или друг с другом только гореть, при условии, что помещения, в которых они находятся (обращаются), не относятся к категории А или Б.
Г – умеренная пожароопасность	Негорючие вещества и материалы в горячем, раскаленном или расплавленном состоянии, процесс обработки которых сопровождается выделением лучистого тепла, искр и пламени, и (или) горючие газы, жидкости и твердые вещества, которые сжигаются или утилизируются в качестве топлива.
Д – пониженная пожароопасность	Негорючие вещества и материалы в холодном состоянии.

Здание, где располагается лаборатория, относится к категории А (повышенная взрывопожароопасность).

Все химические вещества (реактивы), используемые в химической лаборатории, подразделяются на 8 групп хранения в зависимости от степени их опасности. Особенности правил безопасной работы с определенными реактивами и требования к их хранению зависят от отнесения вещества к той или иной группе хранения представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Классификация химических реактивов в лаборатории

Группа	Общие свойства	Перечень веществ	Условия хранения
1	2	3	4
I	Взрывчатые вещества		
II	Вещества, выделяющие при взаимодействии с водой легковоспламеняющиеся газы		В сейфе или в шкафу под замком

Окончание таблицы 3.2

1	2	3	4
III	Самовозгорающиеся вещества	Металлические литий и натрий, карбид кальция	
IV	Легковоспламеняющиеся жидкости (температура воспламенения ниже 61°C)	Ацетон, толуол, бензин, нефрас, гептан, этиловый спирт	В металлическом ящике или в специальной заводской укладке
V	Легковоспламеняющиеся твердые вещества	Фосфор красный, магний металлический, сера	В сейфе или в шкафу под замком
VI	Окисляющие (воспламеняющие) реактивы	Перманганат калия, дымящая азотная кислота, нитраты	В шкафу под замком, отдельно от реактивов IV и V групп
VII	Вещества повышенной физиологической активности (ядовитые)		В сейфе или в шкафу под замком
VIII	Малоопасные и безопасные вещества	Глицерин, окись алюминия, силикагель	Нет особых условий хранения

Не допускается совместное хранение химических веществ (реактивов), способных к активному взаимодействию друг с другом. Ядовитые и сильнодействующие вещества (включая лекарственные препараты списков А и Б) следует хранить в сейфе или специальном шкафу под замком и пломбой.

Светильники, установленные внутри вытяжных шкафов, должны быть во взрывозащищенном исполнении.

В каждом помещении необходимо иметь средства противопожарной защиты. Необходимый минимум первичных средств пожаротушения:

– пенные огнетушители типа ОХП-10, ОХВП-10, порошковые огнетушители типа ОП-1, ОП-2Б;

– закрывающийся крышкой ящик с сухим просеянным песком вместимостью не менее 0,05 м³, укомплектованный совком вместимостью не менее 2 кг песка;

– накидки из огнезащитной ткани (1,2 x 0,5 м).

– загорания в помещениях лаборатории необходимо немедленно ликвидировать, при этом:

а) легковоспламеняющиеся и горючие жидкости, электропроводку и оборудование, находящееся под напряжением, следует гасить только песком, огнезащитной тканью или порошковыми огнетушителями;

б) обесточенные электропроводку и приборы можно гасить водой;

в) загорание в вытяжном шкафу ликвидируется первичными средствами пожаротушения только после отключения вентилятора.

Во всех помещениях лаборатории должны быть размещены планы (схемы) эвакуации сотрудников при возникновении пожара и иных чрезвычайных ситуаций, требующих немедленно покинуть помещение.

Недопустимо загромождать проходы и выходы помещений лаборатории, поскольку это может привести к повышенному риску для сотрудников при необходимости срочно покинуть помещение [19,20,21].

3.5 Инструкция по безопасности при выполнении исследовательских работ в лаборатории

Перед началом работ необходимо удостовериться, что воздух в помещении не содержит газа, проникшего через незакрытый или неисправный кран газопровода. При обнаружении утечки газа через неисправные соединения или краны и вентиль газопровода должен быть закрыт общий вентиль газовой

сети, а помещение – проветрено. На рабочем месте всегда должно находиться не менее двух противогазов, готовых к применению.

Проверку исправности газовых кранов и вентилях необходимо проводить не менее одного раза в месяц.

В здании лаборатории разрешается хранить запас легковоспламеняющихся и горючих жидкостей (ЛВЖ, ГЖ) и газов, не превышающий суточной потребности. Хранение установленного запаса ЛВЖ и ГЖ разрешается в специальном помещении (кладовой) или в специальных металлических ящиках, находящихся в помещении лаборатории.

В помещении лаборатории запрещается:

- работать без спецодежды и СИЗ;
- мыть пол бензином, керосином и другими ЛВЖ и ГЖ;
- оставлять пропитанные ЛВЖ и ГЖ тряпки, полотенца, одежду;
- сушить что-либо на отопительных трубопроводах и батареях;
- оставлять необузданными разлитые ЛВЖ и ГЖ;
- производить уборку разлитого продукта при горящих горелках.

Во время работы в лаборатории следует неукоснительно соблюдать правила техники безопасности и личной гигиены.

Каждый работающий должен быть полностью информирован о требованиях по безопасности труда, принятых в лаборатории и о нахождении в рабочих помещениях средств противопожарной безопасности и аптечки первой помощи.

Для ознакомления с правилами безопасного проведения работ организуется регулярное проведение инструктажа сотрудников по технике безопасности. Результаты инструктажа заносятся в специальный журнал.

Курить в лаборатории запрещается.

Помещения лаборатории должны быть оборудованы специальными контейнерами для сбора мусора и производственных отходов. Утилизация

отходов должна проводиться регулярно в соответствии со специальными требованиями по утилизации отходов.

Помещения лаборатории должны быть оборудованы местами хранения повседневной и спецодежды, индивидуальных средств защиты, а также специально выделенными местами для переодевания.

В качестве спецодежды в лаборатории используются лабораторные халаты и перчатки. Защита глаз обеспечивается защитными очками с противоударными стеклами и защитными масками различной конструкции. В случае необходимости для защиты органов дыхания используют респираторы различного типа (в зависимости от степени опасности).

Одноразовые средства защиты должны удаляться сразу после загрязнения. Вся посуда, содержащая реактивы и готовые реагенты, должна быть маркирована соответствующими этикетками.

В каждой лаборатории должны быть хорошая вентиляция, горячий и холодный водопровод, проводка технического тока, канализация, установки для дистилляции воды.

Хранить химические вещества (материалы) и готовые реагенты в таре без этикеток или с надписями сделанными стеклографом на стекле, запрещается. Если этикетка утеряна, а идентифицировать содержимое не представляется возможным, содержимое подлежит уничтожению в соответствии с требованиями правил утилизации химических веществ (материалов).

Сосуды с химическими веществами, обладающими потенциально опасными свойствами, должны в обязательном порядке содержать маркировку:

- легковоспламеняющиеся вещества;
- взрывоопасные вещества материалы;
- едкие вещества;
- ядовитые вещества.

Не рекомендуется работать в лаборатории в одиночку, поскольку при несчастном случае никому будет оказать помощь пострадавшему и ликвидировать последствия возможной аварии.

Перед началом работ необходимо проверить исправность оборудования, вентиляции, газовой сети, водопровода, системы электропитания. В случае выявления неисправностей, создающих повышенную опасность, работу в лаборатории запрещается проводить до их устранения.

Во время работы следует соблюдать порядок, чистоту и аккуратность, чтобы максимально избежать воздействия вредных и потенциально опасных факторов.

Запрещается пробовать на вкус любые реактивы и расходные материалы, пить, есть и курить в лаборатории за пределами специально отведенных для этого мест.

Недопустимо превышение длительности рабочего дня над рекомендованными пределами, поскольку это приводит к ухудшению внимания сотрудников и существенно повышает риск производственных аварий.

Все работы можно проводить только в чистой посуде, использованная посуда должна сразу после проведения анализов мыться.

Во время нагревания жидких и твердых веществ в пробирках и колбах нельзя направлять их отверстия на себя или других людей. Нельзя заглядывать сверху в открыто нагреваемые сосуды во избежание возможных травм при выбросе горячей массы из сосуда.

При эксплуатации приборов и аппаратов следует руководствоваться инструкциями и правилами, изложенными в их техническом паспорте и руководстве по эксплуатации.

Все электрические приборы должны быть заземлены.

Электроплитки, муфельные печи и иные электронагревательные приборы должны быть размещены на термоизолирующем материале.

Недопустимо оставлять во включенном состоянии без присмотра электронагревательные приборы, за исключением тех, что по своему назначению и конструкции предназначены для круглосуточной работы.

Брать в руки сосуды с любыми веществами и реагентами следует одной рукой за горлышко, а другой – аккуратно поддерживая сосуд снизу за дно.

Нюхать вещества можно, лишь осторожно направляя на себя пары или газы легким движением руки.

Пролитые жидкие вещества (реагенты), обладающие опасными свойствами, следует немедленно нейтрализовать, посуду тщательно обезвредить и очистить, запачканную одежду – обезвредить и передать в стирку.

При использовании для дозирования жидких реактивов пипеток категорически запрещается затягивать реактивы в пипетки ртом. Категорически запрещается уже отмеренные реактивы сливать (высыпать) обратно в сосуды, из которых их отмеряли.

При работе с едкими веществами необходимо пользоваться индивидуальными средствами защиты (перчатки, защитные очки). Запрещается приливать воду к кислоте.

При пролитии едких веществ следует немедленно засыпать пролитое вещество сухим песком, удалить его и тщательно промыть место разлива водой.

Запрещается выливать в раковины концентрированные растворы щелочей и кислот, органические растворители, легковоспламеняющиеся, горючие и взрывоопасные вещества, щелочные металлы. Все указанные отходы должны обязательно собираться в специальные ёмкости.

По окончании работ необходимо проверить отключение электроприборов, закрытие газовых и водопроводных кранов.

Все химические вещества, представляющие опасность должны быть убраны в места их постоянного хранения[19,20,21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанного исследования была произведена комплексная оценка исходного сырья для производства битумов на содержание оптимального группового углеводородного состава гудрона и мазута АО «АНПЗ ВНК».

Установлено влияние компонентов входящих в состав битума на формируемую структуру исследуемых битумов и влияние их на основные технические характеристики исследуемых образцов марок БНД 70/100, БНД 90/130, БНД 100/130.

Проведено их сопоставление с данными, представленными в ГОСТ 33133-2014. Установлено, что по ряду показателей исследуемые битумы полностью соответствуют показателя настоящего ГОСТа на эти марки. Некоторое снижение таких пунктов как дуктильность при 25°C, температура размягчения и индекса пенетрации обусловлено несбалансированностью группового углеводородного состава исследуемых марок битума. Исходя из этого, предложен ряд рекомендаций, реализация которых на производстве способна привести к корректировке свойств битумов до требуемых физико-химических показателей.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

В данной работе использовались следующие сокращения:

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод;

ССЕ – сложная структурная единица;

ТГКК – тяжелый газойль каталитического крекинга;

АВТ – атмосферно-вакуумная трубчатка;

НДС – нефтяная дисперсная система;

КиШ – кольцо и шар;

ПАВ – поверхностно-активные вещества;

ВТ – вакуумная трубчатка;

СНиП – строительные нормы и правила;

ПДК – предельно допустимая концентрация;

СИЗ – средства индивидуальной защиты;

ЛВЖ – легковоспламеняющаяся жидкость;

ГЖ – горючая жидкость.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Лысихина, А. И. Дорожные покрытия с применением битумов и дегтей: учеб. пособие / А. И. Лысихина. □ Москва : Автотрансиздат, 1962. –□ 265 с.
- 2 Илиополов, С. К. Органические вяжущие для дорожного строительства: учеб. пособие / С. К. Илиополов. – Ростов-на-Дону : Изд-во РГСУ, 2003. – 428 с.
- 3 Шестаков, В. Н. Технологическое обеспечение качества строительства асфальтобетонных покрытий : метод. рекомендации / В. Н. Шестаков, В. Б. Пермяков, В.М. Ворожейкин. – Омск : ОАО «Омский дом печати», 2004. – 256 с.
- 4 Гуреев, А. А. Производство нефтяных битумов : учеб. пособие / А. А. Гуреев, Е. А. Чернышева, А. А. Коновалов. □ Москва : РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2007. – 103 с.
- 5 Гриневич, Н. А. Испытания дорожно-строительных материалов : метод. указ. / Н. А. Гриневич. – Екатеринбург : УГЛТУ, 2005. – 52 с.
- 6 Гун, Р. Б. Нефтяные битумы : учеб. пособие / Р. Б. Гун. – Москва : Химия, 1973. – 152 с.
- 7 Грудников, И. Б. Производство нефтяных битумов : учеб. пособие / И.Б. Грудников. – Москва : Химия, 1983. – 57 с.
- 8 Колбановская, А. С. Дорожные битумы издательство : учеб. пособие / А.С. Колбановская, В.В. Михайлов. □ Москва : Транспорт, 1973. –□ 264 с.
- 9 Сергиенко, С. Р. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены: учеб. пособие / С. Р. Сергиенко, Б. А. Таимова, Е. И. Талалаев – Москва: Наука, 1979. – 269 с.
- 10 Мадумарова З. Р. Изучение влияния химического состава сырьевых компонентов на физико-химические свойства окисленных битумов и кинетику процесса : дис. . канд. хим. наук : 02.00.13 / Зульфия Равхатовна Мадумарова. □ Самара, 2006. – □ 145 с.

11 Кнуняиц, И. Л. Химический энциклопедический словарь : учеб. пособие / И. Л. Кнуняиц. □ Москва: Советская энциклопедия, 1983. □ – 792 с.

12 Ахметова, Р.С. Современное состояние производства и пути повышения качества битумов различного назначения: тематический обзор /Р.С. Ахметова, В.В. Фрязинов, И.А. Чернобривенко. – Москва: ЦНИИТЭнефтехим, 1979. – 52 с

13 Семенов, Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики / Н.Н Семенов. – Москва: АН СССР. 1958. – 25 с

14 Федеральная служба государственной статистики [Электронный ресурс] : отчет за 2014 год // Режим доступа: gks.ru

15 Гохман, Л.М. Особенности структуры компонентов дорожных битумов / Л.М. Гохман, Е.М. Гурарий // Химия и технология топлив и масел. – 1991. – №12. – С. 23-24.

16 Белов, С. В. Безопасность жизнедеятельности : учебник для вузов / С. В. Белов [и др.]. □Москва : Высшая школа, 1999. □– 448 с.

17 Ушакова, К. З. Безопасность жизнедеятельности: учебник / К.З. Ушакова. □ Москва : Изд-во Моск. горн. ун-та, 2000. – □ 358 с.

18 Кукин, П. П. Безопасность жизнедеятельности : учеб. пособие для вузов / П. П. Кукин, В. Л. Лапин. □Москва : Высшая школа, 2002. □ – 319 с.

19 Русак, О. Н. Безопасность жизнедеятельности : учеб.пособие для вузов / О. Н. Русак, К. Р. Малаян, Н. Г. Занько. □ Санкт-Петербург : Лань, 2000. – □448 с.

20 Афанасьев, Ю.Г. Пожарная безопасность на предприятиях химической промышленности : метод. рекомендации к практическим работам по курсу «Безопасность жизнедеятельности» для студентов всех специальностей и всех форм обучения / Ю. Г. Афанасьев, А. Г. Овчаренко, Л. И. Трутнева. □ Бийск : Изд-во Алт.гос. техн. ун-та, 2003. □ – 33 с.

21 Русак, О.Н. Безопасность жизнедеятельности: краткий конспект лекций / О.Н. Русак. □ Санкт-Петербург: ЛССБЖД, 1991. □– 143 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Анализ опасностей при проведении исследования

Таблица А.1 – Анализ опасностей при проведении исследования

Наименование операции	Оборудование для выполнения операции	Материалы, используемые для операции	Выявление опасности и вредности	Причина проявления опасности или вредности	Меры, обеспечения безопасности
1	2	3	4	5	6
Определение группового состава гудрона	Хроматографические колонки, сушильный шкаф, аналитические весы, установка для осуществления процесса перегонки	Гудрон, гептан, нефрас, толуол, этиловый спирт, силикагель	Попадание паров материалов в дыхательные пути и глаза, ожоги рук нагретыми материалами, снижение функции зрения	Нарушение техники безопасности	Защитные очки, защитная маска, защитные перчатки
Определение группового состава мазута	Хроматографические колонки, сушильный шкаф, аналитические весы, установка для осуществления процесса перегонки	Мазут, гептан, нефрас, толуол, этиловый спирт, силикагель	Попадание паров материалов в дыхательные пути и глаза, ожоги рук нагретыми материалами, снижение функции зрения	Нарушение техники безопасности	Защитные очки, защитная маска, защитные перчатки
Определение группового состава образцов битума марок БНД 70/100, БНД 90/130, БНД 100/130	Хроматографические колонки, сушильный шкаф, аналитические весы, установка для осуществления процесса перегонки	Битум марок БНД 70/100, БНД 90/130, БНД 100/130, гептан, нефрас, толуол, этиловый спирт, силикагель, окись алюминия	Попадание паров материалов в дыхательные пути и глаза, ожоги рук нагретыми растворителями, снижение функции зрения	Нарушение техники безопасности	Защитные очки, защитная маска, защитные перчатки

Продолжение приложения А

1	2	3	4	5	6
<p>Определение группового состава образцов битума марок БНД 70/100, БНД 90/130, БНД 100/130</p>	<p>Хроматографические колонки, сушильный шкаф, аналитические весы, установка для осуществления процесса перегонки</p>	<p>Битум марок БНД 70/100, БНД 90/130, БНД 100/130, гептан, нефрас, толуол, этиловый спирт, силикагель, окись алюминия</p>	<p>Попадание паров материалов в дыхательные пути и глаза, ожоги рук нагретыми растворителями снижение функции зрения</p>	<p>Нарушение техники безопасности</p>	<p>Защитные очки, защитная маска, защитные перчатки</p>
<p>Определение температуры хрупкости битума</p>	<p>Лабораторный криостат для определения температуры хрупкости битума по методу Фрааса</p>	<p>Битум марок БНД 70/100, БНД 90/130, БНД 100/130</p>	<p>Легкие термические ожоги рук от колбы для криостата</p>	<p>Нарушение техники безопасности</p>	<p>Спецодежда, концентрация внимания, перчатки</p>
<p>Определение температуры размягчения битума по киш</p>	<p>Установка для определения температуры размягчения по кольцу и шару ручным методом, нагревательный прибор</p>	<p>Битум марок БНД 70/100, БНД 90/130, БНД 100/130, вода</p>	<p>Легкие термические ожоги рук от применяемого нагревательного прибора</p>	<p>Нарушение техники безопасности</p>	<p>Спецодежда, концентрация внимания, перчатки</p>

Продолжение приложения А

1	2	3	4	5	6
Определение показателя пенетрации битумов	Аппарат для определения глубины проникания иглы в битум	Битум марок БНД 70/100, БНД 90/130, БНД 100/130	Легкие травмы кистей рук, связанные с неправильным использованием прибора	Нарушение техники безопасности	Спецодежда, концентрация внимания.
Определение температуры размягчения битума по киш	Установка для определения температуры размягчения по кольцу и шару ручным методом, нагревательный прибор	Битум марок БНД 70/100, БНД 90/130, БНД 100/130, вода	Легкие термические ожоги рук от применяемого нагревательного прибора	Нарушение техники безопасности	Спецодежда, концентрация внимания, перчатки
Определение показателя пенетрации битумов	Аппарат для определения глубины проникания иглы в битум	Битум марок БНД 70/100, БНД 90/130, БНД 100/130	Легкие травмы кистей рук, связанные с неправильным использованием прибора	Нарушение техники безопасности	Спецодежда, концентрация внимания.
Определение растяжимости битумов	Ванна для определения дуктильности битумов, латунные формы, нагревательный прибор	Битум марок БНД 70/100, БНД 90/130, БНД 100/130	Термические ожоги кистей рук, вызванные попаданием расплавленного битума	Нарушение техники безопасности	Спецодежда, концентрация внимания, перчатки

Окончание приложения А

1	2	3	4	5	6
Определение потери массы битумов после старения	Аппарат для старения битумов, аналитические весы	Битум марок БНД 70/100, БНД 90/130, БНД 100/130	Термические ожоги кистей рук от контакта с емкостями, содержащими расплавленный битум	Нарушение техники безопасности	Спецодежда, перчатки
Определение температуры вспышки битумов	Аппарат для определения температуры вспышки нефтепродуктов	Битум марок БНД 70/100, БНД 90/130, БНД 100/130	Термические ожоги кистей рук от контакта с емкостью аппарата.	Нарушение техники безопасности	Спецодежда, концентрация внимания, перчатки
Определение растворимости битумов	Аналитические весы	Битум марок БНД 70/100, БНД 90/130, БНД 100/130, толуол	Попадание паров растворителя в глаза и дыхательные пути, снижение функции зрения	Нарушение техники безопасности	Защитные очки, защитная маска, защитные перчатки