Оригинальная статья / Original article
УДК 625.7.06; 665.61
DOI: https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-3-481-490

Трансформация нефтяных дисперсных систем в процессе эксплуатации

© В.Д. Черепанов*, С.Г. Дьячкова*, И.Е. Кузора, Д.А. Дубровский**, В.И. Лукина***

*Иркутский национальный исследовательский технический университет,
г. Иркутск, Российская Федерация
**АО «Ангарская нефтехимическая компания»,
г. Ангарск, Российская федерация

Резюме: *На примере нефтяных дорожных битумов марок БНД 100/130, БНД 130/200 и БНД 70/100 проведено исследование трансформации нефтяных дисперсных систем в условиях различных логистических схем эксплуатации. В результате проведенных исследований определено влияние условий хранения дорожных битумов различных марок на их физико-механические свойства и групповой углеводородный состав в процессе транспортировки от производителя к потребителю. Установлено, что изменение физико-механических свойств дорожных битумов при высокотемпературном хранении связано с переменами группового углеводородного состава вследствие автоокисления углеводородов и дестабилизации коллоидной структуры дисперсных систем. Определены условия хранения битума с минимальным изменением показателей его качества. Установлено, что хранение битума при атмосферных условиях позволяет сохранить его первоначальные свойства без существенных изменений. Доказано, что продувка азотом значительно снижает влияние гомолитических процессов, приводящих к трансформации нефтяных дисперсных систем в процессе дальнейшей транспортировки от производителя к потребителю. Экспериментально подтверждено, что из всех основных физико-механических свойств битума наиболее чувствительным показателем является «глубина проникновения иглы», в то время как часто используемый для контроля качества битума показатель «температура размягчения» является инерционным. Выведено уравнение для определения изменения пенетрации от продолжительности хранения битума. Установлено, что каждый час при хранении дорожного битума при температуре 180 ºС показатель глубины проникновения иглы при 25 º снижается на 0,8 ед. Определены организационные и технические мероприятия для обеспечения стабильности качества дорожных битумов при производстве, хранении и транспортировке до потребителей.*

Ключевые слова: *дорожные битумы, нефтяные дисперсные системы, групповой углеводородный состав, хранение битумов, глубина проникновения иглы, температура размягчения*

Для цитирования: Черепанов В.Д., Дьячкова С.Г., Кузора И.Е., Дубровский Д.А., Лукина В.И. Трансформация нефтяных дисперсных систем в процессе эксплуатации. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология.* 2021. Т. 11. N 3. С. 481–490. https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-3-481-490

Transformation of oil dispersed systems during operation

Vadim D. Cherepanov, Svetlana G. D'yachkova, Igor I. Kuzora, Dmitriy A. Dubrovskii, Viktoriya I. Lukina

* Irkutsk National Research Technical University,
Irkutsk, Russian Federation
** SC "Angarsk petrochemical company",
Angarsk, Russian Federation

Abstract: *Using the example of oil road bitumen grades BND 100/130, BND 130/200 and BND 70/100, this article studies the transformation of oil dispersed systems under various logistic schemes of operation. This research focuses on the influence of the conditions for storing road bitumens of different grades on their physical and mechanical properties and group hydrocarbon composition during transportation from the manufacturer to the consumer. The results show that a change in the physical and mechanical properties of road bitumens during high-temperature storage is related to the changes in the group hydrocarbon composition due to the hydrocarbons autooxidation and destabilization of the colloidal structure of dispersal systems.*

The conditions for storing bitumen with a minimum change in its quality indicators have been determined. It has been established that storage of bitumen under atmospheric conditions allows preserving its original properties without significant changes. There is evidence that nitrogen purging significantly reduces the effect of homolytic processes leading to the transformation of oil dispersed systems during further transportation from the manufacturer to the consumer. Experimental data confirm that of all basic physical and mechanical properties of bitumen, "the depth of penetration of needle" is the most sensitive index, while the "softening temperature" index, frequently used for quality control of bitumen, is inertial. Determining the change in penetration, depending on the duration of storing bitumen, has required formulating a special equation. It has been established that when storing road bitumen at a temperature of 180 °C, for each hour the index of the penetration depth of the needle at 25 ° decreases by 0.8 units. Organizational and technical measures have been determined to ensure the stability of the road bitumen quality during manufacture, storage and transportation to consumers.

Keywords**:** *road bitumens, petroleum dispersal systems, group hydrocarbon composition, storage of bitumens, depth of needle penetration, softening temperature*

For citation: Cherepanov VD, D'yachkova SG, Kuzora IG, Dubrovskii DA, Lukina VI. Transformation of oil dispersed systems during operation. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology.* 2021;11(3):481–490. (In Russian) https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-3-481-490

ВВЕДЕНИЕ

Нефтяные дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой наиболее широко представлены золями, гелями и суспензиями. Нефтяные дорожные битумы – дисперсные системы, имеющие твердую или вязкую консистенцию, в которых дисперсионной средой являются ароматические углеводороды, масла и смолы, а дисперсной фазой – асфальтены [1–4].

Наиболее распространенный метод получения нефтяных битумов в промышленности – окисление кислородом воздуха остаточных нефтепродуктов: гудронов, асфальта, крекинг-остатков или экстрактов от селективной очистки масел и их смесей. Процесс является непрерывным. Об окончании процесса окисления судят по моменту, когда физико-механические характеристики битума удовлетворяют требованиям нормативной документации на вырабатываемую марку дорожного битума. Следует отметить, что процесс производства битума обрывается простым снижением температуры, при этом в коллоидной системе остается растворенный кислород и свободные радикалы, способные активизировать дальнейшие гомолитические процессы и, как следствие, постпроизводственную трансформацию молекулярной системы [5, 6].

Важным аспектом при использовании битумов является стабильность физико-механических свойств в процессе хранения и эксплуатации. Вместе с тем сведения о трансформации этих сложных нефтяных дисперсных систем в ходе производственного процесса и дальнейшей доставки потребителю очень ограничены. В основном это касается изменения их физико-механических свойств в процессе старения и приготовления асфальтобетонных смесей и дальнейших этапов их использования [7–14].

Целью исследования являлось выявление закономерностей и причин изменения характеристик нефтяных дисперсных систем в ходе их использования, что позволит найти новые подходы и методы их стабилизации, увеличить сроки хранения дорожных битумов, сократить количество некондиционного продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись дорожные нефтяные битумы трех марок:

– БНД 100/130 – товарный продукт, полученный на битумном производстве по типичной технологии окисления остаточных нефтепродуктов кислородом воздуха с использованием пустотелых колонн-окислителей;

– БНД 70/100 и БНД 130/200 – образцы, полученные в лабораторных условиях.

Получение битумов марок БНД 70/100 и БНД 130/200. Битумы получали из стандартного смесевого сырья на пилотной установке по окислению остаточных нефтепродуктов периодического действия, моделирующей промышленный процесс (рис. 1). Параметры технологического режима представлены в табл. 1.

Описание технологической схемы. Сетевые газы (воздух, азот), подогреваясь в теплообменнике (1), поступают в колонну окисления (2), где барботируются через сырье. По завершению процесса слив готового продукта осуществляется с низа колонны окисления (здесь же осуществляется промежуточный отбор проб). Побочные газообразные продукты окисления по выходе из колонны окисления конденсируются в теплообменнике (3) и поступают на разделение в сепаратор (4). С низа сепаратора дренируются жидкие продукты (черный соляр), а газы окисления с верха сепаратора сбрасываются в вытяжную вентиляцию.

Термостатирование битума проводили с использованием сушильного шкафа марки СНОЛ 3.5. Перемешивание осуществляли вручную.

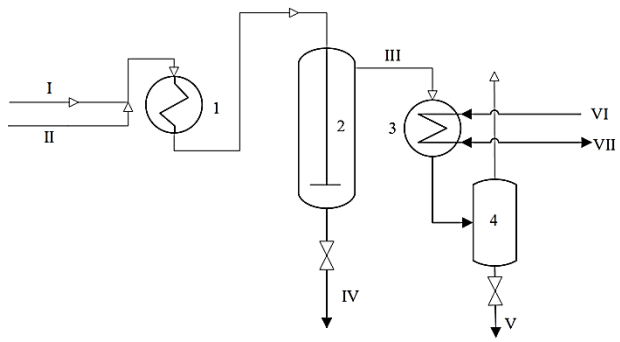

Рис. 1. Принципиальная схема пилотной установки окисления остаточных нефтепродуктов:
1 – воздухоподогреватель, 2 – колонна окисления,
3 – теплообменник, 4 – сепаратор. I – воздух,
II – азот, III – газы окисления, IV – битум,
V – черный соляр, VI – прямая вода, VII – обратная вода

Fig. 1. Basic technological scheme of oil residues pilot oxidation plant:
1 – air heater, 2 – oxidation column,
3 – heat exchanger, 4 – separator; I – air,
II –nitrogen, III – exhaust, IV – bitumen,
V – black solar, VI – cooling water, VII – recycled water

Эксперимент 1. *Изучение изменения группового состава и физико-химических свойств битума в ходе технологического процесса.* Отбор проб осуществляли на битумном производстве в условиях технологического процесса из шести идентичных товарных емкостей объемом 400 м^3, загруженных на 3/4. Температура битума в емкостях на протяжении всего эксперимента составляла 180±5 ºС. Результаты полученных характеристик битума из шести товарных емкостей усредняли. Положение уровня дорожного битума по отношению к верхней границе нефтепродукта по мере опорожнения емкости было выбрано нами для оценки изменений качества продукта от времени. Отбор проб из емкостей осуществляли при опорожнении емкостей на 1 и 8 м от начального уровня. Усредненная скорость слива битума из емкостей составляла 0,14 м/ч.

Эксперимент 2. *Исследование влияния времени хранения горячего образца битума на глубину проникновения иглы:*

А. Образец битума марки БНД 100/130 термостатировали в закрытом бюксе при 180 ºС в течение 56 ч. Через каждые 8 ч отбирали пробы и определяли значение глубины проникновения иглы при 25 ºС.

Б. Пробу битума марки БНД 70/100 (либо БНД 130/200) термостатировали при температуре 180 ºС в течение 24 ч, имитируя таким образом хранение дорожного битума в товарных ёмкостях на битумном производстве. Затем в пробе определяли нормируемые характеристики согласно государственному стандарту.

Эксперимент 3. *Изучение влияния температуры хранения.* Дорожный битум марки БНД 100/130 поместили в пять идентичных емкостей объемом 1 дм^3 и нагрели до температуры, ºС: первую – до 120; вторую – до 140; третью – до 160; четвертую – до 180; пятую – до 200. По достижении заданной температуры пробы термостатировали при перемешивании в течение 48 ч. Емкости с битумом охлаждали до комнатной температуры и анализировали.

Эксперимент 4. *Изучение трансформации дорожного битума в условиях имитации разных логистических схем хранения.* Объекты исследований – дорожные битумы двух марок БНД70/100 и БНД 130/200. Пробы каждой марки битума, отобранные из колонны окисления, разделили на две части (А-В):

А. Образец битума марки БНД 70/100 (либо БНД 130/200) охлаждали до 20–22 ºС и хранили при этой температуре в течение трех недель, имитируя сезонное хранение в необогреваемых складах или потребительской таре. Образец битума разогревали до температуры 180 ºС в течение 2 ч, определяли нормируемые характеристики согласно государственному стандарту.

Б. Образец битума марки БНД 70/100 (либо БНД 130/200) охлаждали до температуры 15–25 ºС, в течение семи суток хранили в твердом состоянии, затем разогревали и выдерживали

Таблица 1. Параметры технологического режима при получении лабораторных образцов битума

Table 1. Pilot plant`s technological mode parameters

Параметры технологического режима	Марка битума	
	БНД 70/100	БНД 130/200
Состав сырья, % масс.:		
асфальт	13,5	15,0
гудрон	86,5	85,0
Температура воздуха на входе в колонну окисления, °С	25	25
Температура газов окисления, °С	125	125
Температура внизу колонны окисления, °С	260	260
Расход газа в колонну окисления, дм^3/мин	8,0	7,5
Давление газа в колонне окисления, кгс/см^2	0,5	0,45
Давление газа после колонны окисления, кгс/см^2	0,06	0,15

при температуре 180 ºС в течение 24 ч. Процедуру «нагрев–охлаждение» повторяли на протяжении трех недель, имитируя таким образом транспортировку и перевалку дорожного битума в терминалах. В пробах битума определяли нормируемые по стандарту характеристики.

Эксперимент 5. *Исследование влияния продувки азотом на характеристики битума.* Через битум марки БНД 70/100 в колонне-окислителе пилотной установки (см. рис. 1) барботировали азот при следующих условиях: расход азота – 6 дм^3/мин, давление в колонне окисления – 0,5 кгс/см^2, продолжительность – 30 мин. Пробы битума отбирали согласно ГОСТ 2517-2012 через 15 и через 30 мин после начала продувки. Пробы выдерживали в течение 24 ч при температуре 180 ºС, затем анализировали.

Испытания проб дорожного битума проводили по стандартизированным методикам:

1) глубина проникновения иглы при 0 и 25 ºС – по ГОСТ 33136-2014 с использованием автоматического пенетрометра ПН-20Б;

2) температура размягчения по кольцу и шару – по ГОСТ 33142 -2014 с использованием автоматического аппарата АКШ-02;

3) температура хрупкости – по ГОСТ 33143-2014 с использованием аппарата для определения механической прочности нефтепродуктов Walter Herzog HZ7261;

4) изменение массы образца после старения – по ГОСТ 33140-2014 с использованием печи для испытаний свойств старения битума К88000;

5) изменение температуры размягчения после старения – по ГОСТ 33140-2014 и ГОСТ 33142-2014 с использованием печи для испытаний свойств старения битума К88000;

6) индекс пенетрации – по ГОСТ 33134-2014;

7) растяжимость при 0 и 25 ºС – по ГОСТ 33138-2014 с использованием аппарата для определения растяжимости битума с датчиками усилия ДА-03-100;

8) групповой углеводородный состав битума определялся по IP 469 с использованием анализатора IatroscanMarkV методом тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным детектором и с кварцевыми стержнями ChromarodTM типа SIII.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Объектом нашего исследования являлись дорожные битумы марок БНД 100/130, БНД 70/100, БНД 130/200, различающиеся по химическому составу и вторичной структуре полидисперсной системы и, как следствие, имеющие разные эксплуатационные характеристики, нормируемые в ГОСТ 33133-2014. Эти показатели наиболее чувствительны к воздействию временных и технологических факторов, и именно по ним можно судить о глубине и направленности трансформации дисперсных систем тяжелых нефтяных остатков в процессе эксплуатации

На примере дорожного битума марки БНД 100/130 было изучено изменение во времени группового углеводородного состава и физико-эксплуатационных свойств дорожного битума в условиях технологического процесса – затаривания и хранения в товарных емкостях при температуре 180±5°С (*эксперимент 1*). Данный подход позволяет оценить одновременно два фактора – меру трансформации дисперсной системы в результате продолжающихся окислительных процессов и агрегативную и седиментационную устойчивость коллоидной системы битума. Усредненные характеристики проб дорожного битума, полученного из шести емкостей по мере их опорожнения, сравнивали с таковыми для пробы, отобранной на паспортизацию после циркуляции. Усредненные по всем шести емкостям результаты зависимости глубины проникновения иглы и группового углеводородного состава дорожного битума от времени с начала слива емкостей представлены на рис. 2 (точка 0).

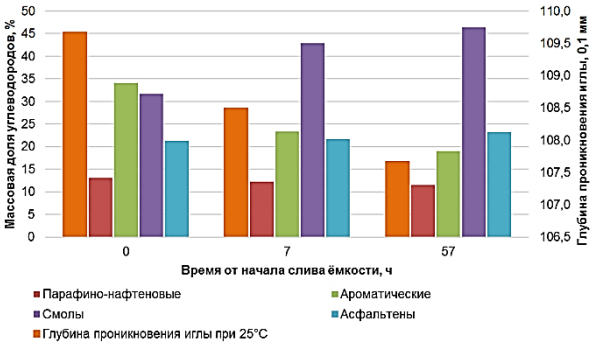

Рис. 2. Изменение группового углеводородного состава (парафины, ароматические углеводороды, смолы, асфальтены) и глубины проникновения иглы дорожного битума марки БНД 100/130 в процессе откачки товарных емкостей

Fig. 2. SARA (Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes) and penetration change in bitumen shipment process

Показано, что такие характеристики, как температура размягчения и изменение массы образца после старения, полученные для образцов битума, отобранных по мере опорожнения товарных емкостей, практически не изменились, в то время как глубина проникновения иглы, характеризующая пластичность битумов, снизилась. Исследование группового углеводородного состава дорожного битума марки БНД 100/130 показало, что со временем содержание ароматических углеводородов в пробах снижается, а смол – повышается. Содержание парафино-нафтеновых углеводородов и асфальтенов не меняется, либо изменения не превышают прецизионности метода испытания.

Установленную динамику в групповом углеводородном составе можно объяснить, с одной стороны, нестабильностью коллоидной системы

битума, что выражается на начальном этапе в потере агрегативной устойчивости, обусловленной в коагуляции асфальтеновых ассоциатов с увеличением их массы, а затем и седиментационной, выраженной в осаждении смол и асфальтенов в нижнюю часть емкости, с другой – продолжающимся окислением, приводящим к снижению концентрации ароматических углеводородов и увеличению концентрации смол и асфальтогеновых кислот, которые стабилизируют коллоидную систему битума, замедляя процесс седиментации. Однозначно оценить вклад в трансформацию нефтяной дисперсной системы каждого из этих процессов исходя из полученных данных не представляется возможным.

Результаты мониторинга изменения группового состава и эксплуатационных свойств битума в условиях технологического процесса полностью согласуются с лабораторным экспериментом (*эксперимент 2* **А**). Установлено, что в термостатируемом при заданной температуре (180 ºС) образце дорожного битума марки БНД 100/130 со временем наблюдается снижение глубины проникновения иглы (рис. 3).

Термостатирование при 180 ºС образцов дорожных битумов марок БНД 70/100 и БНД 130/200, имитирующее хранение в товарных емкостях битумного производства (*эксперимент 2* **Б**), также приводит к снижению пенетрации (табл. 2), что полностью коррелирует с данными, полученными по результатам натурных испытаний, проведенных в товарных емкостях с битумом марки БНД 100/130 (*эксперимент 1*, см. рис. 2).

Следовательно, при термостатировании дисперсной системы пенетрация является функцией времени: $P = f(t)$. Получено линейное уравнение, отражающее эту функциональную зависимость:

$$P = -0{,}8185t + 125{,}92,$$

где P – пенетрация; t – время термостатирования, ч.

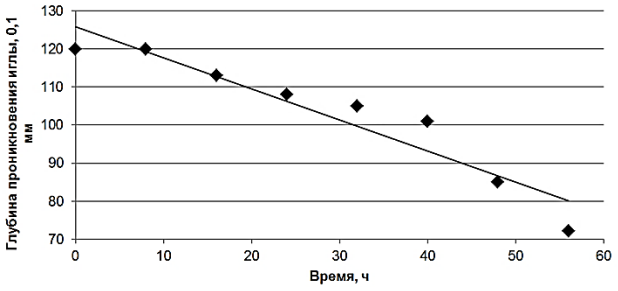

Рис. 3. Зависимость глубины проникновения иглы при 25 ºС от продолжительности хранения битума при 180 ºС

Fig. 3. Relationship between the needle penetration depth at 25 ºC and bitumen storage duration at 180 ºC

Величина достоверности апроксимации (R^2), характеризующая близость функции данного вида, с помощью которой можно аппроксимировать построенный по данным таблицы график, к фактическим данным для приведенного уравнения, равна 0,9021, т.е. близка к единице, что говорит о достаточно высокой достоверности линии тренда.

Согласно полученной зависимости величина изменения пенетрации равна 0,8 град. пенетрации в час. Экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетными. Коэффициент корреляции Пирсона составляет 0,95. Его доверительный интервал изменяется от 0,7384 до 0,9940 при уровне доверия 95%.

Известно, что в условиях хранения битума активно идут процессы автоокисления [15–17], влияющие на его характеристики. Процессы окисления находятся в кинетической области, следовательно,

Таблица 2. Изменение качества товарного битума в процессе хранения при температуре 180 ºС

Table 2. Change in the quality of bitumen during storage at 180 ºC

Показатель	Нормы по ГОСТ 33133 для битумов		Время выдержки образца битума, ч			
			БНД 130/200		БНД 70/100	
	БНД 130/200	БНД 70/100	0	24	0	24
Глубина проникновения иглы при 25 ºС, 0,1мм	131–200	71–100	142	125	86	84
Температура размягчения по кольцу и шару, ºС	не ниже 42	не ниже 47	42	42	47	47
Растяжимость при 25 ºС, см	не менее 80	не менее 62	> 100	> 100	> 100	> 100
Температура хрупкости по Фраасу, °С	не выше -21	не выше -18	-22	-22	-20	-20
Изменение массы образца после старения, %	не более 0,8	не более 0,6	0,2	0,0	0,0	0,0
Изменение температуры размягчения после старения, °С	не более 7	не более 7	7	6	8	7
Индекс пенетрации	от -1,0 до 1,0	от -1,0 до 1,0	-0,6	-1,1	-0,6	-0,7

температура значительно влияет на скорость процесса[1]. И действительно, на примере образца товарного битума марки БНД 100/130 нами было показано (*эксперимент 3*), что с увеличением температурного режима хранения битума снижаеются такие показатели, как глубина проникновения иглы и растяжимость при 25 ºС. Вместе с тем температура хрупкости увеличивается (табл. 3), что можно объяснить процессами агрегативной трансформации дисперсной системы. Проведенные исследования в работе [18] показали схожую тенденцию изменения эксплуатационных характеристик битума при использовании метода RTFOT при различных температурах.

С целью изучения трансформации нефтяных дисперсных систем в процессе эксплуатации были проведены лабораторные эксперименты с дорожными битумами двух марок – БНД 70/100 и БНД 130/200. Условия экспериментов имитировали разные схемы транспортировки и хранения дорожного битума (*эксперимент 4* **А**, **Б**). Снижение значений глубины проникновения иглы при 25 ºС битума, находившегося на холодном хранении (*эксперимент 4* **А**), не было обнаружено, что обусловлено его агрегатным состоянием при данных условиях и, как следствие, невозможностью протекания как химических реакций, так и внутренних изменений, связанных с трансформацией его коллоидной структуры (табл. 4). Аналогичные результаты были получены даже при более высоких температурах хранения [19, 20].

В эксперименте по имитации условий транспортировки и перевалки битума в терминалах (*эксперимент 4* **Б**, рис. 4) наблюдается значительное изменение пенетрации образца дорожного битума

Таблица 3. Изменения физико-механических свойств дорожного битума марки БНД 100/130

Table 3. Changes in physical and mechanical properties of road bitumen 100/130

Показатель	Образец битума БНД 100/130	Температура хранения, ºС				
		120	140	160	180	200
Глубина проникания иглы, 0,1 мм, при температуре, ºС:						
0	39	32	39	33	34	29
25	101	102	100	95	86	87
Температура размягчения по кольцу и шару, ºС	44	46	45	47	48	49
Растяжимость, см, при температуре, ºС:						
0	3,8	4,1	4,2	4,0	3,8	3,8
25	74	76	76	72	68	47
Температура хрупкости, °С	-23	-26	-26	-27	-29	-29
Изменение массы после старения, %	0,3	0,6	0,3	0,3	0,9	0,3
Изменение температуры размягчения после старения, °С	7	6	6	9	6	6
Индекс пенетрации	-1,1	-0,4	-0,8	-0,3	-0,3	-0,0

Таблица 4. Изменение качества товарного битума в процессе длительного «холодного» хранения

Table 4. Change in bitumen quality during long term “cold” storage

Показатель	Нормы для битума БНД 130/200 по ГОСТ 33133	Исходный битум	Через три недели «холодного» хранения	Нормы для битума БНД 70/100 по ГОСТ 33133	Исходный битум	Через три недели «холодного» хранения
Глубина проникновения иглы, 0,1 мм, при температуре, ºС:						
0	40	42	42	–	–	–
…25	131–200	142	143	71–100	86	85
Температура размягчения по кольцу и шару, ºС	не ниже 42	42	42	не ниже 47	47	47
Растяжимость, см, при температуре, ºС:						
0	не менее 6,0	6,3	6,3	–	–	–
25	не менее 80	> 100	> 100	не менее 62	> 100	> 100
Температура хрупкости по Фраасу, °С	не выше -21	-22	-24	не выше -18	-20	-20
Изменение массы образца после старения, %	не более 0,8	0,2	0,01	не более 0,6	0,0	0,02
Изменение температуры размягчения после старения, ºС	не более 7	7	8	не более 7	7	6
Индекс пенетрации	от -1,0 до +1,0	-1,0	-0,8	от -1,0 до +1,0	-0,6	-0,8

[1]Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти: учеб. пособие для студентов вузов. М.: КДУ, 2010. 278 с.

по сравнению с этим показателем в начале эксперимента. Это можно объяснить неравномерностью прогрева всего объема и локальным перегревом битума у стенок змеевиков, приводящих к дестабилизации коллоидной системы.

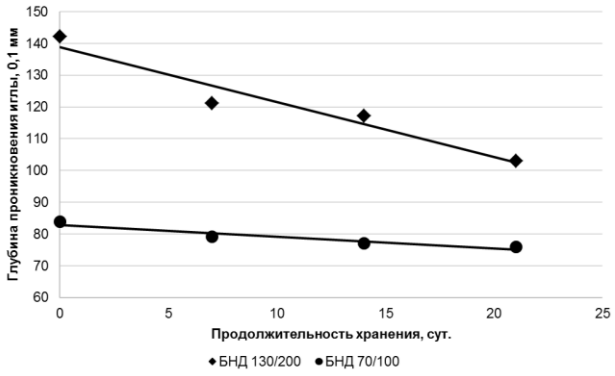

Рис. 4. Изменение глубины проникновения иглы при 25 ºС в образцах дорожных битумов БНД 130/200 и БНД 70/100 в эксперименте 3 Б по имитации транспортировки и перевалки дорожного битума в терминалах

Fig. 4. Change in needle penetration depth at 25 ºC in road bitumen: 130/200 and 70/100 for simulated transport and trans-shipment of road bitumen in terminals

Таким образом, логистические схемы хранения дорожного битума, сопровождающиеся циклическими процессами разогрева–охлаждения приводят к максимальной трансформации дисперсных систем и, как следствие, к значительному изменению нормируемых характеристик битумов.

С целью подтверждения предположения об инициировании радикальных процессов в битуме остаточным кислородом был проведен эксперимент по определению влияния продувки азотом на изменение качества битума. Оценку влияния продувки горячего битума газообразным азотом на сохранение его качества проводили путем сравнения качества исходного битума и битума после барботирования азотом.

По завершению окисления смесевого сырья из колонны окисления были отобраны четыре пробы битума БНД 70/100: первую пробу проанализировали сразу же после отбора, вторую выдержали при температуре 180 ºС в течение 24 ч, имитировав таким образом нахождение товарного битума в товарной емкости, и также проанализировали. Через оставшийся в колонне окисления битум (см. рис. 1) барботировали азот в течение 30 мин (*эксперимент 5*). Через каждые 15 мин отбирали пробы, которые выдерживали в течение 24 ч при 180 ºС, затем анализировали.

Полученные результаты анализа всех четырех проб показали, что использование азота позволяет максимально сохранить качество битума, что выражается в снижении значений таких показателей качества, как глубина проникновения иглы при 25 ºС, растяжимость на величину, не превышающую прецизионности методов испытаний. Продувка азотом позволила сохранить на первоначальном уровне растяжимость при 0 ºС, а увеличение значения данного показателя качества при 25 ºС подтверждает предположение о возможности практически полного прекращения протекания радикальных реакций с удалением растворенного кислорода. Также необходимо отметить, что с увеличением времени, в течение которого производилась продувка азотом, изменения качества битума уменьшались. Так, снижение глубины проникновения иглы пробы № 2 по сравнению с пробой № 1 составило 17 ед. пенетрации, тогда как после продувки в течение 15 мин это значение уменьшилось на 7 ед., а после 30 мин составляло 4 ед. (табл. 5). Таким образом, продувка азотом способствует удалению растворенного в дисперсной системе кислорода, инициирующего радикальные процессы, приводящие к изменению химического состава битума и, как следствие, его химмотологических характеристик.

Установлено, что продувка азотом значительно снижает гомолитические процессы, приводящие к трансформации нефтяных дисперсных систем в период хранения.

Таблица 5. Изменение химмотологических характеристик битума при продувке азотом

Table 5. Changes in the chemical characteristics of bitumen when blowing with nitrogen

Показатель	Проба			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Глубина проникновения иглы, 0,1 мм, при температуре, ºС:				
0	23	20	22	23
25	90	73	80	86
Температура размягчения по кольцу и шару, ºС	47	47	48	46
Растяжимость, см, при температуре, ºС:				
0	3,9	3,3	3,5	4,0
25	88	76	> 100	> 100
Температура хрупкости, ºС	-28	-29	-27	-29
Изменение температуры размягчения после старения, ºС	3	7	4	6
Изменение массы после старения, %	0,0	0,0	0,0	0,3

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании выявленных в ходе экспериментов тенденций и зависимостей, можно предложить следующие технические решения для обеспечения сохранения качества дорожных битумов при производстве, транспортировке, хранении и дальнейшем их использовании:

1. Обеспечить минимальную продолжительность пребывания битума нефтяного дорожного при высоких температурах в товарных емкостях перед отгрузкой в автомобильные и железнодорожные цистерны.

2. Обеспечить выпуск битумных нефтяных дорожных с запасом качества по глубине проникновения иглы при 25 ºС в рамках нормативных интервалов: для марки БНД 100/130 – 115–130 ед., для марки БНД 70/100 – 85–100 ед.

3. Осуществлять максимально быстрое затаривание горячего битума нефтяного дорожного из товарных емкостей в потребительскую тару (например, в кубовые емкости КУС) с последующим охлаждением и транспортировкой «холодного» битума нефтяного дорожного потребителям по их заявке.

4. Использовать минимальное количество циклов охлаждения–нагрева битума при его транспортировке до потребителя.

5. Проводить продувку инертным газом (азотом) для прекращения автокаталитического окисления битума нефтяного дорожного в товарных емкостях.

Таким образом, на основании проведенных исследований найдены основные закономерности изменения нефтяных дисперсных систем в ходе различных схем транспортировки и способов хранения битума. На основании полученных данных предложены технологические подходы по стабилизации качества дорожных битумов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полякова В.И. К вопросу о структурообразовании дорожных вяжущих материалов // Дороги и мосты. 2016. N 2. С. 233–264.

2. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. Новосибирск: Наука, 1995. 188 с.

3. Колбановская А.С., Михайлов В.В. Дорожные битумы. М.: Транспорт, 1973. 264 с.

4. Гуреев А.А. Нефтяные вяжущие материалы. М.: Недра, 2018. 240 с.

5. Пактер М.К., Братчун В.И., Стукалов А.А., Беспалов В.Л., Доля А.Г. Закономерности технологического старения нефтяных дорожных битумов и асфальтобетонных смесей // Современное промышленное и гражданское строительство. 2014. Т. 10. N 4. С. 225–235.

6. Chang H.-L., Wong G.K., Lin J.-R., Yen T.F. Chapter 9. Electron spin resonance study of bituminous substances and asphaltenes // Developments in Petroleum Science. 2000. Vol. 40. Part B. P. 229–280. https://doi.org/10.1016/S0376-7361(09)70280-8

7. Петрова Л.М., Зайдуллин И.М., Аббакумова Н.А., Хуснутдинов И.Ш., Кашапова Р.Р. Информативность параметров состава и строения битумов для оценки их сопротивления старению // Вестник Казанского технологического университета. 2011. N 10. С. 131–134.

8. Пактер М.К., Братчун В.И., Нарижная О.Н., Стукалов А.А., Беспалов В.Л. Изучение коллоидно-дисперсной структуры дорожного битума при термоокислительном старении // Современное промышленное и гражданское строительство. 2018. Т. 14. N 3. С. 133–141.

9. Печеный Б.Г., Курбатов В.Л., Лосев В.П. О механизме старения битумов и методах их испытания // Университетская наука. 2019. N 2. С. 28–32.

10. Рыбачук Н. А. Старение битумного вяжущего // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2015. N 2 (97). С. 120–125.

11. Илиополов С.К., Яковлевич Н.Ю., Саенко С.С. Старение битума в рабочем котле АБЗ // Дороги и мосты. 2009. N 21. С. 208–220.

12. Братчун В.И., Пактер М.К., Стукалов А.А. Прогнозирование изменения группового состава при технологическом старении дорожного битума // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. 2015. N 1 (11). С. 12–20.

13. Абдуллин А.И., Идрисов М.Р., Емельянычева Е.А., Абдуллина В.Х. Изменение вязкостных свойств нефтяных битумов в процессе старения // Вестник Технологического университета. 2019. Т. 22. N 10. С. 25–29.

14. Гуреев А.А., Чан Нят Тан Нят Тан. Термоокислительная стабильность дорожных битумов // Нефтепереработка и нефтехимия. 2010. N 4. С. 9–12.

15. Васильев В.В., Никитин Е.Е., Карпов К.А., Саламатова Е.В., Потехин В.М., Алексеев О.В. Исследование процесса окисления гудрона западносибирских нефтей газометрическим методом // Нефтепереработка и нефтехимия. 2002. N 8. С. 13–16.

16. Саламатова Е.В., Васильев В.В., Потехин В.М. Определение скоростей автоокисления некоторых углеводородов и нефтяных остатков // Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. N 8. С. 16–22.

17. Галдина В.Д. Кинетика термоокислительного старения битумов различной природы // Вестник Томского государственного университета. 2011. N 3 (32). С. 133–139.

18. Hofko B., Cannone Falchetto A., Grenfell J., Huber L., Lu X., Porot L., et al. Effect of short-term ageing temperature on bitumen properties // Road Materials and Pavement Design. 2017. Vol. 18. Issue 3. P. 108–117. https://doi.org/10.1080/14680629.2017.1304268

19. Hofko B., Maschauer D., Steiner D., Mirwald J., Grothe H. Bitumen ageing – Impact of reactive

oxygen species // Case Studies in Construction Materials. 2020. Vol. 13. P. e00390. https://doi.org/10.1016/j.cscm.2020.e00390

20. Tarsi G., Varveri A., Lantieri C., Scarpas T., Sangiorgi C. Effects of different ageing methods on the chemical and rheological properties of bitumen // Journal of Materials in Civil Engineering. 2018. Vol. 30. Issue 3. https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002206

REFERENCES

1. Polyakova VI. On the question of structure formation of road binders. *Dorogi i mosty.* 2016;2:233–264. (In Russian)

2. Unger FG, Andreeva LN. *Fundamental aspects of oil chemistry. Nature of resins and asphaltenes*. Novosibirsk: Nauka; 1995. 188 p. (In Russian)

3. Kolbanovskaya AS, Mikhailov VV. *Road bitumen*. Moscow: Transport; 1973. 264 p. (In Russian)

4. Gureev AA. *Oil binding materials*. Moscow: Nedra; 2018. 242 p. (In Russian)

5. Pakter MK, Bratchun VI, Stukalov AA, Bespalov VL, Dolya AG. Laws of technology obsolescence oil road bitumen and asphalt mixes. *Sovremennoe promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo. Modern Industrial and Civil Construction.* 2014;10(4):225–235. (In Russian)

6. Chang H-L, Wong GK, Lin J-R, Yen TF. Chapter 9. Electron spin resonance study of bituminous substances and asphaltenes. *Developments in Petroleum Science*. 2000;40(part B):229–280. https://doi.org/10.1016/S0376-7361(09)70280-8

7. Petrova LM, Zaidullin IM, Abbakumova NA, Khusnutdinov ISh, Kashapova RR. Informative parameters of the composition and structure of bitumen to assess their resistance to ageing. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of Kazan Technological University.* 2011;10: 131–134. (In Russian)

8. Pakter MK, Bratchun VI, Narygnaya ON, Stukalov AA, Bespalov VL. Study of the colloiddispersed structure of road bitumen under thermal oxidative aging. *Sovremennoe promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo = Modern Industrial and Civil Construction.* 2018;14(3):133–141. (In Russian)

9. Pechenyi BG, Kurbatov VL, Losev VP. On the mechanism of bitumen aging and methods of their testing. *Universitetskaya nauka*. 2019;2;28–32. (In Russian)

10. Rybachuk NA. Aging of asphalt binder. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Proceedings of Irkutsk State Technical University.* 2015;2;120–125. (In Russian)

11. Iliopolov SK, Nikulin UY, Saenko SS. Bitumen ageing in operating boiler of asphalt concrete mixing plant. *Dorogi i mosty.* 2009;21:208–220. (In Russian)

12. Bratchun VI, Pakter MK, Stukalov AA. Predict changes in the group composition for technological aging road bitumen. *Vestnik Donbasskoi Natsional'noi Akademii Stroitel'stva i Arkhitektury = Bulletin of the Donbass National Academy of Civil Engineering and Architecture.* 2015;1:12–20. (In Russian)

13. Abdullin AI, Idrisov MR, Emel'yanycheva EA, Abdullina VKh. Changes in the viscous properties of petroleum bitumen in the aging process. *Vestnik Tekhnologicheskogo Universiteta = Bulletin the Technological University.* 2019;22(10):25–29. (In Russian)

14. Gureev AA, Chan Nyat Tan Nyat Tan. Thermal-oxidative stability of road bitumen. *Neftepererabotka i neftekhimiya*. 2010;4:9–12. (In Russian)

15. Vasil'ev VV, Nikitin EE, Karpov KA, Salamatova EV, Potekhin VM, Alekseev OV. Investigation of the process of tar oxidation in West Siberian oils by gasometric method. *Neftepererabotka i neftekhimiya*. 2002;8:13–16. (In Russian)

16. Salamatova EV, Vasil'ev VV, Potekhin VM. Determination of auto-oxidation rates of some hydrocarbons and oil residues. *Neftepererabotka i neftekhimiya*. 2004;8:16–22. (In Russian)

17. Galdina VD. Kinetics of thermal-oxidative ageing of bitumens of the various nature. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta = Tomsk State University Journal.* 2011;3:133–139. (In Russian)

18. Hofko B, Cannone Falchetto A, Grenfell J, Huber L, Lu X, Porot L, et al. Effect of short-term ageing temperature on bitumen properties. *Road Materials and Pavement Design*. 2017;18(3):108–117. https://doi.org/10.1080/14680629.2017.1304268

19. Hofko B, Maschauer D, Steiner D, Mirwald J, Grothe H. Bitumen ageing – Impact of reactive oxygen species. *Case Studies in Construction Materials.* 2020;13:e00390. https://doi.org/10.1016/j.cscm.2020.e00390

20. Tarsi G, Varveri A, Lantieri C, Scarpas T, Sangiorgi C. Effects of different ageing methods on the chemical and rheological properties of bitumen. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2018;30(3). https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002206

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Черепанов Вадим Дмитриевич,
аспирант,
Иркутский национальный исследовательский технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Vadim D. Cherepanov,
Postgraduate Student,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,

Российская Федерация,
✉ e-mail: vadim.cherep@gmail.com

Дьячкова Светлана Георгиевна,
д.х.н., заведующая кафедрой
химической технологии,
Иркутский национальный исследовательский технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
e-mail: dyachkova@istu.edu

Кузора Игорь Евгеньевич,
к.т.н., заместитель начальника ИЦ-УКК
по новым технологиям,
АО «Ангарская нефтехимическая компания»,
665830, г. Ангарск, а/я 65,
Российская Федерация,
e-mail: KuzoraIE@anhk.rosneft.ru

Дубровский Дмитрий Александрович,
к.т.н, заместитель главного технолога,
АО «Ангарская нефтехимическая компания»,
665830, г. Ангарск, а/я 65,
Российская Федерация,
e-mail: DubrovskiiDA@anhk.rosneft.ru

Лукина Виктория Игоревна,
аспирант,
Иркутский национальный исследовательский технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация

✉ e-mail: vadim.cherep@gmail.com

Svetlana G. D'yachkova,
Dr. Sci. (Chemistry),
Head of the Chemical Technology Department,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
e-mail: dyachkova@istu.edu

Igor I. Kuzora,
Cand. Sci. (Engineering),
Deputy Chief of the Test Center – Quality Control Department,
SC "Angarsk petrochemical company",
Post office box 65, Angarsk, 665830,
Russian Federation,
e-mail: KuzoraIE@anhk.rosneft.ru

Dmitriy A. Dubrovskii,
Cand. Sci. (Engineering),
Deputy Chief Technologist,
SC "Angarsk petrochemical company",
Post office box 65, Angarsk, 665830,
Russian Federation,
e-mail: DubrovskiiDA@anhk.rosneft.ru

Viktoriya I. Lukina,
Postgraduate Student,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation

Заявленный вклад авторов

Черепанов В.Д. – концепция исследования; проведение экспериментов; обработка полученных данных; написание текста; итоговые выводы.
Дьячкова С.Г. – научное руководство; концепция исследования; развитие методологии; участие в разработке учебных программ и их реализации; доработка текста; итоговые выводы.
Кузора И.Г. – научное руководство; концепция исследования; доработка текста; итоговые выводы.
Дубровский Д.А. – концепция исследования; научное руководство; написание текста; итоговые выводы.
Лукина В.И. – обработка полученных данных; написание текста.

Contribution of the authors

Cherepanov V.D. – research concept; R&D; data processing; writing the draft; follow-on revision of the text; final conclusions.
D'yachkova S.G. – scientific management; research, concept methodology development, participation in development of curricula and their implementation, follow-on revision of the text, final conclusions.
Kuzora I.G. – scientific management, research concept, follow-on revision of the text, final conclusions.
Dubrovskii D.A. – scientific management, research concept, writing the draft, final conclusions.
Lukina V.I. – data processing, writing the draft.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Поступила в редакцию 04.12.2020.
Одобрена после рецензирования 20.02.2021.
Принята к публикации 30.08.2021.

The article was submitted 04.12.2020.
Approved after reviewing 20.02.2021.
Accepted for publication 30.08.2021.