

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  
ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ

"Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті" коммерциялық  
емес акционерлік қоғамы

Институт Қ. Тұрысов атындағы Геология және мұнай-газ ісі  
(институттың атауы)

ӘОЖ 691.11.620.193.2.678

Қолжазба құқығында

Жұмагүл Ділназ Жаксыгүлқызы  
(Білім алушының аты-жөні)

Магистр академиялық дәрежесін алу үшін  
**МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ (ЖОБА)**

Диссертацияның атауы «Полимерлі қоспалардың жол битумының химиялық және физика-  
химиялық қасиеттеріне әсерін зерттеу»

Дайындау бағыты 7M07142 - Органикалық заттардың химиялық технологиясы  
білім беру бағдарламасының шифрі және атауы

Ғылыми  
жетекші  
PhD, қауымдастырылған профессор  
(ғылыми дәрежесі, атағы)

Наурыйзова С.З.  
қолы аты-жөні  
« 12 » сб 20 21 ж.

Рецензент  
PhD, аға оқытушы  
(ғылыми дәрежесі, атағы)

Нурпеисова Ж.А.  
қолы аты-жөні  
« 12 » сб 20 25 ж.

Норма бақылаушы  
PhD, қауымдастырылған профессор  
(ғылыми дәрежесі, атағы)

Наурыйзова С.З.  
қолы аты-жөні  
« 12 » сб 20 25 ж.

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ  
Кафедра  
меңгерушісі

Химия ғылымдарының  
кандидаты, қауымдастырылған  
профессор  
(ғылыми дәрежесі, атағы)

Мангазбаева Р.А.  
қолы аты-жөні  
« 12 » сб 20 25 ж.



ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  
ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ

"Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті" коммерциялық емес акционерлік қоғамы

Институт Қ. Тұрысов атындағы Геология және мұнай-газ ісі институты  
Кафедра Химиялық және биохимиялық инженерия кафедрасы  
7М07142 - "Органикалық заттардың химиялық технологиясы"

**БЕКІТЕМІН**

Кафедра меңгерушісі  
Химиялық және биохимиялық  
инженерия

Х.Г.К., қауымдастырылған профессор

Мангазбаева Р.А.

Қолы \_\_\_\_\_ аты-жөні \_\_\_\_\_ 20\_\_ ж.

**Магистрлік диссертацияны орындауға арналған  
ТАПСЫРМА**

Магистрант Жұмағұл Ділназ Жақсығұлқызы

Тақырыбы «Полимерлі қоспалардың жол битумының химиялық және физика-химиялық қасиеттеріне әсерін зерттеу»

Басқарма мүшесі - Академиялық мәселелер жөніндегі проректор 2023 жылғы «04» желтоқсан №548-П/Ө бұйрығымен бекітілген

Аталған диссертациялық тапсырма туралы "\_\_\_" \_\_\_\_\_ 20\_\_ ж.

Магистрлік диссертацияның бастапқы деректері: Қаламқас кен орнының ауыр мұнай қалдықтары негізінде алынған БНД 90/130, БНД 70/100 және БНД 50/70 маркалы битумдар; полимерлік модификаторлар: техникалық көміртек (ТУИА), изотактикалық полипропилен, ЭБГ (этилен-бутил акрилат-глицидил метакрилат сополимері), резеңке ұнтағы; физика-механикалық қасиеттер; ИК-Фурье спектроскопиясы; ГОСТ талаптары.

Магистрлік диссертацияда зерттелетін негізгі мәселелер тізімі:

- а) полимерлік модификаторлардың битум құрылымына әсерін зерттеу
- ә) модификацияланған битумдардың физика-химиялық қасиеттерін анықтау
- б) модификацияланған битумдардың стандарт талаптарына сәйкестігін және құрылымдық тұрақтылығын талдау
- в) тіршілік қауіпсіздігі және еңбекті қорғау мәселелері
- г) экономикалық тиімділікті зерттеу есебі
- д) қосымшалар

Графикалық материалдар тізімі (міндетті сызбаларды дәл көрсете отырып):

- ИК-Фурье спектрограммалары
- пенетрация және жұмсару температурасының салыстырмалы диаграммалары
- дуктильдік және сыну температурасының графиктері

Ұсынылатын негізгі әдебиеттер:

Гуреев А.А. Основы теории нефтяных дисперсных систем. М.: Химия, 2012. – 296 с.

Ашимов Ж.А., Кемалов А.Ф. Битумы и битумные композиции. Алматы: Қазақ университеті, 2020. – 198 б.

ASTM D5, ASTM D36, ASTM D113 – Standard Test Methods for Bitumen Properties



**Магистрлік диссертацияны дайындау  
КЕСТЕСІ**

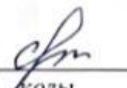
| Бөлімдердің атауы, қарастырылатын мәселелер тізімі                               | Ғылыми жетекшіге ұсыну мерзімдері | Ескерту |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|---------|
| Кіріспе бөлімі, зерттеу мақсаты мен міндеттері                                   | 25.09.2023                        |         |
| Негізгі бөлім, әдеби шолу, модификация әдістерінің сипаттамасы                   | 02.10.2023-15.12.2023             |         |
| Зерттеу әдістері мен зертханалық жұмыстар                                        | 15.01.2024-05.02.2025             |         |
| Қорытындылар, ұсыныстар және экономикалық есеп, қосымшалар мен әдебиеттер тізімі | 10.02.2025-30.04.2025             |         |

Аяқталған магистрлік диссертация үшін, оған қатысты бөлімдердегі диссертациялар кеңесшілері мен норма бақылаушысының қойған

**қолдары**

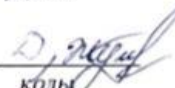
| Бөлімдердің атаулары  | Консультанттар, аты-жөні (ғылыми дәрежесі, атағы)                                                | Қол қойылған күн | Қолы                                                                                  |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Экономикалық бөлім    | Химиялық және биохимиялық инженерия кафедрасының PhD, қауымдастырылған профессоры Наурызова С.З. | 30.04.2025       |   |
| Еңбекті қорғау бөлімі | Химиялық және биохимиялық инженерия кафедрасының PhD, қауымдастырылған профессоры Наурызова С.З. | 06.05.2025       |  |
| Норма бақылаушы       | Химиялық және биохимиялық инженерия кафедрасының PhD, қауымдастырылған профессоры Наурызова С.З. | 12.06.2025       |  |

Ғылыми жетекші

  
қолы

Наурызова С.З.  
Аты-жөні

Білім алушы тапсырманы орындауға алды

  
қолы

Жұмағұл Д.Ж.  
Аты-жөні

Күні

«12» маусым 2025 ж.

## АНДАТПА

Бұл магистрлік диссертациялық жұмыста техникалық көміртек, изотактикалық полипропилен, ЭБГ сополимері және резеңке ұнтағы сияқты полимерлік модификаторлардың ауыр мұнай қалдықтарынан алынған жол битумының құрылымы мен физика-химиялық қасиеттеріне әсері зерттелді. Зерттеу нысандары ретінде Қаламқас кен орнының мұнай қалдықтарынан алынған БНД 90/130, БНД 70/100 және БНД 50/70 маркалы битумдар алынды. Жұмыста битумды модификациялау арқылы оның қаттылығын, серпімділігін, термотұрақтылығын және аязға төзімділігін арттыру жолдары анықталды. Әсіресе, ескі автокөлік шиналарынан алынған техникалық көміртек тиімділігімен ерекшеленді. Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, бұл әдіс технологиялық жағынан тиімді әрі отандық жол құрылысына енгізуге лайық.

В данной магистерской диссертации исследовано влияние различных полимерных модификаторов — технического углерода, изотактического полипропилена, сополимера ЭБГ и резиновой крошки — на структуру и физико-химические свойства битумов, полученных из тяжёлых нефтяных остатков. В качестве объектов исследования были выбраны битумы марок БНД 90/130, БНД 70/100 и БНД 50/70, полученные из нефтяного сырья месторождения Каламкас. Установлено, что полимерная модификация позволяет повысить твердость, эластичность, термостойкость и морозоустойчивость битума. Особенно эффективным оказался технический углерод из изношенных шин. Полученные результаты демонстрируют возможность внедрения данной технологии в отечественную дорожную отрасль.

This master's dissertation presents a study of the effect of various polymeric modifiers — including technical carbon, isotactic polypropylene, ethylene-butyl acrylate-glycidyl methacrylate (EBA-GMA) copolymer, and rubber crumb — on the structure and physicochemical properties of road bitumen derived from heavy petroleum residues. The research was conducted on bitumen grades BND 90/130, BND 70/100, and BND 50/70 from the Kalamkas oil field. The results show that polymer modification improves hardness, elasticity, thermal stability, and low-temperature resistance of bitumen. Technical carbon from worn-out tires showed the highest efficiency. The study proves the feasibility of applying this approach in the domestic road construction industry.

## МАЗМҰНЫ

|     |                                                                                                                  |    |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
|     | Кіріспе                                                                                                          | 6  |
| 1   | Негізгі бөлім                                                                                                    | 10 |
| 1.1 | Мұнай битумдарының құрылымы және құрамы                                                                          | 10 |
| 1.2 | Мұнай битумының құрылымдық түрлерінің жіктелуі                                                                   | 12 |
| 1.3 | Мұнай битумының химиялық және компоненттік құрамы                                                                | 14 |
| 1.4 | Қазақстандағы битум өндірісінің мемлекеттік және шикізаттық әлеуеті                                              | 22 |
| 1.5 | Шикізаттың топтық химиялық құрамының битум сапасына әсері                                                        | 26 |
| 1.6 | Битумды полимерлі материалдармен модификациялау                                                                  | 28 |
| 1.7 | Битум өндірісінің өндіріс технологияларының тиімділігі бойынша шикізаттың қасиеттерін реттеудің маңызы           | 34 |
| 2   | Тәжірибелік бөлім                                                                                                | 36 |
| 2.1 | Зерттеу нысандары                                                                                                | 36 |
| 2.2 | Зерттеу әдістері                                                                                                 | 36 |
| 2.3 | Битумды модификациялау                                                                                           | 37 |
| 3   | Нәтижелер және оларды талқылау                                                                                   | 40 |
| 3.1 | Жол битумының сапалық тәжірибелік сипаттамаларын зерттеу                                                         | 40 |
| 3.2 | Мұнай битумының модификаторы ретінде қара көміртекті пайдалану                                                   | 47 |
| 4   | Экономикалық бөлім                                                                                               | 55 |
|     | «ЭкоШина» ЖШС тозған шиналарынан көміртекті қара модификацияланған битум алудың экономикалық тиімділігін бағалау | 55 |
|     | Қорытынды                                                                                                        | 58 |
|     | Нормативтік сілтемелер                                                                                           | 59 |
|     | Терминдер мен анықтамалар                                                                                        | 60 |
|     | Қысқартулар мен ескертпелер тізімі                                                                               | 61 |
|     | Пайдаланған әдебиеттер тізімі                                                                                    | 62 |

## КІРІСПЕ

**Зерттеу тақырыбының өзектілігі.** Бүгінгі таңда отандық мұнай өңдеу өнеркәсібінің алдында тұрған маңызды міндеттер мұнай өңдеудің тиімділігін және өндірілетін мұнай өнімдерінің сапасын арттыру болып табылады. Дәл осы технологиялық әдістер жоғары сапалы қалыптастыруды қамтамасыз етуге мүмкіндік береді, яғни өнеркәсіптік мұнай өңдеу өнімдерінің, оның ішінде мұнай битумының стандарттары мен сандық көрсеткіштерінің талаптарына сәйкес келеді.

Мұнай өңдеу өнеркәсібіндегі алдыңғы қатарлы мұнай өңдеумен қатар, мұнай өнімдерінің, оның ішінде әртүрлі битумдардың сапасын арттыру проблемалары ең өзекті мәселелер болып қалуда. Автокөлік паркінің ұдайы ұлғаюын, көлік құралдарының қозғалыс қарқындылығы мен жүк көтергіштігін, сондай-ақ жол бетіндегі динамикалық жүктемелердің айтарлықтай өсуін ескере отырып, жоғары сапалы асфальт-бетон қоспаларына (АБК) қажеттілік артуда.

Сапалы жол битумдарын өндіру міндеті еліміздің Президенті Қ.К.Тоқаевпен Қазақстан халқына «Әділетті мемлекет. Біртұтас ұлт. Гүлденген қоғам» атты жолдауында қойылған болатын. Автомобиль жолдарының сапасына ерекше назар аударылды. 2025 жылға дейін жергілікті маңыздағы жолдардың жоғары сапалы үлесін 95%-ға дейін жеткізу міндеті қойылды. Алайда, бұл міндет саланы жоғары сапалы битуммен қамтамасыз етудегі үзілістерге байланысты сәтті шешіле алмайтыны атап өтілді. Президент бұл жағдайды жыл сайын шамамен 90 млн тонна мұнай өндірілетін ел үшін нонсенс деп атады [1].

АБС-тің (асфальтбетон қоспасының) пайдалану кезіндегі сапасын анықтайтын негізгі көрсеткіштердің бірі — битум қасиеттері болып табылады. Жол битумдарының сапасы ГОСТ 22245-90 «Жол мұнай битумдары тұтқыр. Техникалық шарттар» стандартына сәйкес әртүрлі маркалы битумдардың қасиеттеріне сай келсе де, оны жетілдіру қажет. Сыртқы факторлардың (ауа температурасы, су, динамикалық жүктемелер және т.б.) әсерінен битумда қайтымсыз процестер жүреді, бұл оның құрылымы мен қасиеттерінің өзгеруіне, соның салдарынан асфальтбетон мен жол жабындысының қасиеттерінің өзгеруіне алып келеді.

Битумға деген сұраныс артып келеді. Бұл өнім түрінің тұтынушылары тарапынан өндірілетін мұнай битумдарының сапасына қойылатын талаптар да жоғарылауда [2].

Біздің елімізде битум ұзақ уақыт бойы мақсатты емес, мұнай өңдеудің жанама өнімі ретінде қарастырылып келгендіктен, Қазақстан Республикасында өндірілетін битумдардың көпшілігі техникалық нормалар талаптарына сай келмеген. Сонымен қатар, битум негізіндегі материалдардың сапасы мен пайдалану сипаттамаларына қойылатын үнемі өсіп жатқан талаптар тек шикізатты таңдаумен немесе битум өндіру технологиясын жетілдірумен ғана қанағаттандырылмайды.

2013 жылдан бастап Қазақстанда жоғары сапалы битумды «Kaspi Bitum» ЖШС кәсіпорнында өндіреді. Кәсіпорын негізінен Қаражанбас кен орнының шикізатын пайдаланады. Мұнда БНД 60/90 және БНД 90/130 маркалы жол мұнай битумдары, сондай-ақ стирол-бутадиен-стирол блок-сополимерімен модификацияланған жол битумы шығарылады.

Жол битумдары сондай-ақ келесі кәсіпорындарда өндіріледі: «Павлодар мұнай-химия зауыты» ЖШС (БНД 70/100 және БНД 100/130 маркалары), бұрынғы «Газпромнефть-Битум Казахстан», қазіргі «Qazaq Bitum» ЖШС, Шымкент қаласында (БНД 60/90 және 70/100), және «Асфальтбетон 1» ЖШС Алматы облысында.

Битум қасиеттерін айтарлықтай жақсартуға әртүрлі толтырғыштарды, беттік-белсенді заттарды және модификаторларды, соның ішінде полимерлер мен олардың қалдықтарын енгізу арқылы қол жеткізуге болады, яғни битум-полимерлік композициялар алынады. Битумдарды полимерлермен модификациялау композициялардың жылу-, аяз-, атмосфера тұрақтылығын, агрессивті ортаға төзімділігін, пластикалығы мен серпімділігін арттырады.

Жоғары сапалы жол битумдарын өндіруге арналған жаңа жергілікті шикізат көздерін зерттеу, битум өндірісінің шикізатын дайындау және оны тотықтыру процесінде негізгі қағидалар мен заңдылықтарды әзірлеу мен зерттеу, сондай-ақ модификациялаушы қоспалар мен компоненттерді ғылыми тұрғыдан таңдау мен қолдануға негізделген тауарлық өнім өндіру — өзекті мәселе болып табылады.

Көп жағдайда битум модификаторлары ретінде полимерлер қолданылады. Мұндай полимермен модификацияланған битумдардың өзіндік құны жоғары. Сондықтан битумдық композицияларға әртүрлі техногендік қалдықтарды қоса отырып, байланыстырғыштың өзіндік құнын төмендету мәселесі — аса өзекті[2].

**Зерттеудің мақсаты** — Қазақстан кен орындарының мұнай битумдарын, сондай-ақ түрлі полимерлік модификаторларды (техникалық көміртек, изотактикалық полипропилен, ЭБГ, резеңке ұнтағы) қолдану арқылы қазіргі заманғы сапа талаптарына сәйкес келетін модификацияланған битум материалдарын алудағы шикізат пен дайын өнімдердің құрылымдық және технологиялық тиімділігін ғылыми негіздеу және физика-химиялық өзгерістерін зерттеу.

#### **Зерттеу міндеттері:**

- мұнай битумдарын модификациялау тақырыбына әдеби деректерді жинау, жүйелеу және талдау жүргізу;
- БНД 90/130, БНД 70/100, БНД 50/70 маркаларына сәйкес келетін модификациялауға арналған битумдардың зертханалық үлгілерін дайындау;
- Батыс Қазақстанның ауыр, шайырлы мұнайларын айдау кезінде алынған әртүрлі тереңдіктегі ауыр мұнай қалдықтарының сипаттамаларын зерттеу және оларды жоғары сапалы жол битумдарын өндіруде қолдану мүмкіндігін бағалау;

- шикізаттың топтық химиялық құрамын және негізгі сапа көрсеткіштерін зерттеу;
- модификацияланған битумдардың құрылымын зерттеу және таңдалған қоспалардың битумдық байланыстырғышпен әрекеттесу механизмін анықтау;
- мұнай битумын модификатор ретінде техникалық көміртекті қолданудың экономикалық тиімділігін бағалау;
- битумдарды резеңке қалдықтарының үгінділерімен біріктіру технологиясын таңдау және полимерлі резеңке қоспалары бар битумдық байланыстырғыштарды алу процестерін зерттеу.

#### **Зерттеудің әдістері мен нысандары.**

Зерттеу әдіснамасы бастапқы битумдардың және модификацияланған физика-химиялық қасиеттерін, фракциялық және химиялық құрамдарын жүйелі түрде зерттеуге бағытталған.

Битум өндірісінің шикізатының, битум материалдарының және битум-полимерлік композициялардың қасиеттерін зерттеу үшін келесі стандартты әдістер қолданылды:

1. жұмсару температурасын анықтау («Сақина мен Шар» құрылғысында, ГОСТ 11506 бойынша),
2. морт сынғыштық температурасын анықтау (ГОСТ 11507-78),
3. пенетрацияны анықтау (ГОСТ 11501),
4. созылғыштықты анықтау (ГОСТ 11505).

Жұмыста бастапқы және соңғы өнімдерді зерттеу және талдау үшін заманауи физика-химиялық әдістер қолданылды:

1. ИК-Фурье-спектроскопия (Shimadzu JR Prestige-21),
2. Төмен вакуумды сканерлеуші электрондық микроскопия (JEOL JSM-6490 LA).

Зерттеу нысандары:

- Қаламқас кен орнының БНД 90/130, БНД 70/100, БНД 50/70 маркалы битумдары;
- битум модификаторлары — изотактикалық полипропилен (ИПП), этиленнің бутилакрилат және глицидилметакрилатпен сополимері (ЭБГ), 0,6–1,0 мм өлшемдегі резеңке үгіндісі;
- пиролиз әдісімен ескі автодөңгелектерді қайта өңдеу арқылы алынған техникалық көміртек («ЭКО-Шина» ЖШС өнімдері).

#### **Зерттеудің негізгі нәтижелері:**

- жоғары сапалы жол битумын өндіруге арналған Қаламқас мұнай өңдеу кенінен алынатын жол битумының шикізатқа қойылатын оңтайлы техникалық талаптар бекітілді;
- құрамдас полимерлі қоспаларды алудың технологиялық шешімдері, олардың қажетті сапасын қамтамасыз ету мақсатында БНД 90/130 битумының қасиеттерін өзгерту үшін олардың оңтайлы концентрациялары анықталды;



- тозған шиналардағы техникалық көміртекті БНД 70/100 және БНД 50/70 маркалы битумға (мас. 4-5%) барынша енгізу мүмкіндігі белгіленді;
- «Нефтехимстрой-Юг» ЖШС-де «ЭКО-Шина» ЖШС техникалық көміртеппен модификацияланған БНД 70/100 және БНД 50/70 маркалы битумдарды тәжірибелік сынақтан өткізіліп, эксплуатациялық қасиеттері анықталды.

## 1 Негізгі бөлім

### 1.1 Мұнай битумдарының құрылымы және құрамы

Битум – мұнай өңдеу процестері нәтижесінде алынатын өнімдердің бірі және жол жамылғыларында, жалпы құрылыс саласында ең кең таралған байланыстырғыш материал болып табылады. Ол кең ауқымды көмірсутектерді қамтитын күрделі органикалық қоспа, олардың төрт химиялық топқа бөлінуі арқылы сипатталады. Бұл топтар жиынтығында SARA фракциялары (saturates – қаныққан көмірсутектер, aromatics – ароматты қосылыстар, resins – шайырлар, asphaltenes – асфальтендер) деген аббревиатурамен белгілі [2].

Яғни, битумның топтық химиялық құрамы (ТХҚ) өте күрделі және онда табылған қосылыстардың саны 300-ден асады [3]. Битум құрамындағы заттардың топтарын анықтап, олардың қасиеттерін зерттеу органикалық еріткіштердегі компоненттердің ерігіштігін зерттеу арқылы мүмкін болды.

Көпжылдық зерттеулер нәтижесінде битумдардың қасиеттері мен құрамы туралы түсініктер де дамып отырды. 1914 жылы Розингер битумның коллоидты құрылымын ұсынған [4]. Дегенмен, битумның коллоидтық құрылымының алғашқы сипаттамасы әдетте 1923 жылы Нелленштейнге тиесілі деп есептеледі [5]. Ол битум мицеллалардан тұрады, олар майлы ортада диспергирленген деп есептеді және бұл пікірін асфальтендердің ерітінділеріндегі Тиндалль эффектiсiмен, ультрамикроскопиялық әдіспен Броун қозғалысын бақылаумен және мембраналар арқылы диффузияның болмауымен дәлелдеген [6].

Бұл теория бойынша битум мицелласының ядросын асфальтендер құрайды. Ядро тұрақтандырғыш шайырлар қабатымен қапталған, олар майларды ұстап тұрып, мицелланың байланысын қамтамасыз етеді. Температураның жоғарылауы мицеллалардың ұсақ бөлшектерге – агрегаттарға ыдырауына алып келеді. Шайырлар асфальтендердің ерігіштігін арттырып, майларда ериді. Бұл фазалар арасындағы арақатынастың өзгеруіне себеп болады. Мұнай мицеллалары өте ұсақ, бірақ тұтқырлық артқан сайын, битумға өткенде, олардың көлемі ұлғаяды. Майлардың мөлшері азаяды.

Алайда рентгенографиялық зерттеулер Нелленштейннің мицеллаларда көміртекті ядро бар деген пікірін растамады. Сонымен қатар битумдарды мальтендердегі асфальтендердің ерітіндісі ретінде де қарастыруға болады (К. Макканың көзқарасы бойынша) [7], дегенмен бұл көзқарас сирек таралған. Мальтендер – асфальтендер үшін еріткіш және пластификатор қызметін атқарады. Асфальтендердің макромолекулалары мальтен бөлігінде таралған және температура фазалар арасындағы тепе-теңдікке айтарлықтай әсер етеді. Температура өзгергенде фазалар арасындағы тепе-теңдік неғұрлым жақсы сақталса, битум соғұрлым тұрақты болады [8, 9].

Қазіргі заманғы битум құрылымы туралы түсініктер мен мұнай дисперсті жүйелердің (МДЖ) қасиеттерін зерттеуге көптеген ғылыми

ұжымдар үлес қосты. Бұл салаға Ребиндер П.А., Колбановская А.С., Гун Р.Б., Унгер Ф.Г., Сюняев З.И., Глаголева О.Ф., Капустин В.М., Гуреев А.А., Михайлов В.В., Фрязинов В.В., Поконова Ю.В., Гурарий Е.М., Кемалов А.Ф., Ганеева Ю.М. және басқалар елеулі үлес қосты.

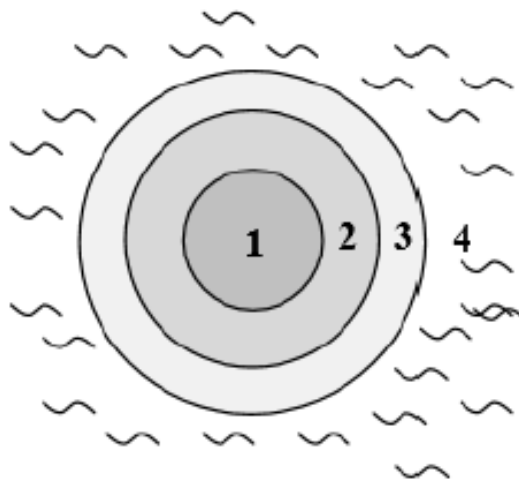
Қазіргі көзқарастарға сәйкес битумдар тек құрамы ғана емес, сонымен қатар дисперсті бөлшектердің құрылысы мен олардың өзара әрекеттесуі арқылы сипатталатын коллоидты-дисперсті жүйелер (КДЖ) ретінде қарастырылады. З.И. Сюняевтің түсінігі бойынша мұнай дисперсті жүйесінің дисперсті бөлшегінің алғашқы элементі — күрделі құрылымдық бірлік (КҚБ) деп аталады. Ол шайырлы-асфальтенді кешеннен тұрады.

Әдеби мәліметтерге сәйкес [10, 11], КҚБ құрамында:

- ядро – сольваттық қабықпен қоршалған ішкі аймақ;
- дисперсиялық орта немесе өтпелі аймақ – парафин-нафтендік және ароматтық көмірсутектер ерітіндісі немесе спирт-бензол шайырлары бар.

Бұл ішкі аймақ – асфальтендер немесе асфальтен-карбонидтық ассоциаттардан тұратын надмолекулалық құрылым [12-14]. КҚБ ядросы – асфальтендер, өйткені олар парамагниттік молекулалардың жоғары концентрациясымен және өзара әрекеттесудің максималды күшімен ерекшеленеді. Сольваттық қабық молекулалық әрекеттесуге азырақ бейім қосылыстардан, негізінен жоғары молекулалық массалары бар ароматты шайырлардан тұрады. КҚБ құрамында ядро, адсорбциялық-сольваттық қабат және дисперсиялық орта арасында нақты шекара болмайды [15].

Сыртқы факторлардың (температура, қысым және т.б.) әсерінен ядро мен сольваттық қабықтың өлшемі өзгереді [16], бұл өз кезегінде мұнай дисперсті жүйелердің макроқасиеттерінің өзгеруіне әкеледі [17]. КҚБ-ның сызбалық құрылымы 1-суретте көрсетілген [18].



1 – өзек (газ, сұйық, қатты); 2 – шешуші қабат; 3 – өтпелі аймақ; 4 – дисперсиялық орта.

1-сурет - КҚБ негізгі құрылымы

Көрсетілген компоненттердің арақатынасы битумдардың құрылымын анықтайды.

Мысалы, дисперсиялық орта: дисперстік фаза арақатынасының артуы жеке бөлшектер арасындағы әрекеттесудің әлсіреуіне алып келеді [19].

Мұнай дисперстік жүйелері, құрамына кіретін қосылыстар мен қоспалардың аса алуан түрлілігіне байланысты, өте күрделі объектілер болып табылады. Олардың құрамын және құрылымын зерттеу мұнай мен мұнай өнімдерін өндіру, өңдеу, тасымалдау және сақтау процестерін білікті басқару үшін қажет. Мұнай дисперстік жүйелерінің құрамы мен құрылымын, олардың сыртқы әсерлерге тәуелділігін және жағдайлардың өзгеруіне байланысты реакцияларын білу технологиялық процестерді интенсификациялау мүмкіндігін анықтайды. Оларға әсер етудің оңтайлы тәсілдерін белгілеу кезінде мұнай дисперстік жүйелерінің поли-гетерогенді құрамын және көпдеңгейлі құрылымын ескеру қажет [20].

Күрделі құрылымдық бірліктер тұрақты сыртқы жағдайларда өз бетінше өмір сүре алады. Мұнай дисперстік жүйелерінің ядросы мен сольватты қабығының өлшемдерінің өзгеруі, сонымен қатар битум компоненттерінің ядро, сольватты қабық және дисперсиялық орта арасында қайта бөлінуі сыртқы әсерлер арқылы – мысалы, температураның, беттік-белсенді зат концентрациясының өзгеруімен, жүйеге еріткіш енгізумен – жүзеге асырылуы мүмкін. Мұндай қайта құрылымданудың нәтижесі физика-химиялық макроқасиеттердің экстремалды өзгеруі болып табылады [21]. Битумның құрылымын терең білу жаңа техникалық шешімдерді жасау кезінде ұтымды пайдаланылуы мүмкін және оларды өндіру әдістері мен технологияларының үнемі дамуына оң әсер ететінін атап өту маңызды.

## **1.2 Мұнай битумының құрылымдық түрлерінің жіктелуі**

А.С. Колбановская [22] және Л.М. Гохман жасаған химиялық құрам топтарының өзара байланыстарын талдау негізінде битумдардың дисперстік фазаның бөлшектері арасындағы өзара әрекеттесу дәрежесіне қарай құрылымдық типтерін жіктеу ұсынылды [23]. Осы жіктеуге сәйкес битумдар келесі құрылымдық типтерге бөлінеді: гель (1-тип), золь (2-тип) және золь-гель (3-тип).

1 құрылымдық типтегі битумда қатты парафиндердің болуы тағы бір құрылымдық тордың түзілуіне алып келеді. Қатты парафиндер асфальтендерде кристалдана отырып, жүйенің бүкіл көлемін торлап өтетін қосымша кристалдану торын түзеді және бұл битумның реологиялық және адгезиялық қасиеттеріне әсер етеді [24].

2 типтегі құрылым (золь) 1 типтің құрылымына қарама-қарсы болып табылады және құрамында: асфальтендер – 18%-дан аспайтын, смолалар – 36%-дан жоғары және майлар – 48%-дан аспайтын мөлшерде болады. Смолисто-асфальтенді заттардың жалпы құрамында асфальтендердің үлесі 0,34-тен аспайтын және полицикликалық ароматикалық көмірсутектер мен

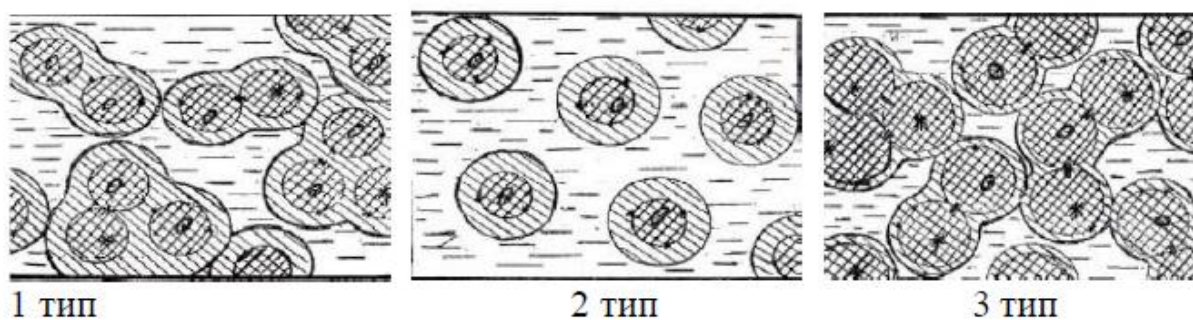
смодалар қосындысына қатысты 0,22-ден төмен болады. Мұндай битумдар смолалармен жоғары құрылымдалған дисперсиялық ортада асфальтендердің шектелген тұрақтандырылған сұйылтылған суспензиясы болып табылады [22]. Асфальтендер өзара іс жүзінде байланыспайды және олардың арасында молекулалық өзара әрекеттесу жоқ.

3 құрылымдық типтегі битумдар (золь-гель) құрамында асфальтендер 21-23%, смолалар 29-34%, майлар 46-50% болады. Асфальтендер жеке бөлшектер және агрегаттар түрінде болады, смолалардың дисперсиялық ортаны құрылымдауы 1 типтегіден жоғары, бірақ 2 типпен салыстырғанда төменірек. Бұл жүйелерде асфальтендер молекулалық деңгейде өзара әрекеттеседі, алайда олардың концентрациясы тұтас қаңқа түзетіндей жеткіліксіз. 3 типтің физика-химиялық қасиеттері коллоидтық бөлшектердің өлшемі мен тұрақтылығына, сондай-ақ сыртқы сольваттық қабаттардың өзара әрекеттесуіне байланысты болады.  $A/(C+A)$  қатынасы 0,39-0,44 аралығында, ал  $A/(C+M)$  қатынасы 0,25-0,3 шамасында болуы тиіс. Бұл битумдарда дисперсиялық ортада жеке құрылымдар немесе асфальтендердің қосымша екінші құрылымдық бірліктері болады. Мұндай құрылым жол битумдарын өндіруде қалаулы болып саналады.

3 құрылымдық типтегі битумдардың негізгі артықшылықтары: берік коагуляциялық қаңқа (2 құрылымдық типтегі битумдарда жоқ), қартаю процестеріне төзімділік (2 типтегілерге қарағанда). Сондықтан мұндай битумдар жол құрылысына қолайлы болып табылады.

3 құрылымдық типтегі битумдар 2 құрылымдық типтегі битумдармен салыстырғанда, жол маркалары БНД-ға тән, жарықтардың түзілуіне ( $T_{xp}$ ) және жылуға төзімділікке ( $T_p$ ) жоғары тұрақтылыққа ие, игілеу тереңдігі бірдей болған жағдайда, ал 1 құрылымдық типтегілерге қарағанда қартаю процестеріне төзімділігі жоғары [25].

2-суретте барлық үш типтегі битумдардың коллоидтық құрылымдарының сызбалық бейнелері көрсетілген.



2-сурет - Битумның коллоидты құрылымдарының схемалық кескіндері

Жол құрылысына қолдануға ең қолайлысы ретінде 3 (аралық) құрылымдық типтегі битумдар есептеледі, себебі олар берік коагуляциялық



қаңқаға ие және сонымен қатар қанағаттанарлық пластиктік пен серпімділік қасиеттерін көрсетеді.

### **1.3 Мұнай битумдарының химиялық және компоненттік құрамы**

Битумдардың элементтік құрамы белгілі бір шектерде өзгереді: көміртектің мөлшері орташа есеппен 70–87%, сутегінің 8–12%, күкірттің 0,5–7%, оттегінің 0,2–12%, азоттың 0–2% шамасында болады. Битум құрамына кіретін қосылыстардың өте үлкен алуан түрлілігіне байланысты келесі топтар бөлініп қарастырылады: асфальтендер, смолалар, майлар, карбендер, карбоидтар, парафиндер. Майлар мен смолаларды жалпы «мальтендер» ұғымымен біріктіреді. Компоненттерге бөліну олардың әртүрлі еріткіштердегі еруіне негізделген. Әр компоненттің мөлшері мен химиялық құрамы битумның физика-химиялық және пайдалану қасиеттеріне әсер етеді. Битумдардың топтық химиялық құрамы шикізат табиғаты мен өндіру әдістеріне байланысты. Мысалы, вакуумдық айдау немесе деасфальтизация арқылы алынатын окиссиз битумдарда асфальтендердің смолаларға қатынасы (А:С) 0,25-тен 0,41-ге дейін болса, окисқан битумдарда бұл қатынас 1,5-тен 2,0-ге дейінгі аралықта болады [26].

[27-35] жұмыстарында битум компоненттерінің олардың қасиеттеріне әсері туралы толық сипаттама келтірілген.

Компоненттердің химиялық табиғаты мен олардың арақатынасы битумдардың ішкі құрылымын қалыптастыруға және олардың пайдалану сипаттамаларына маңызды әсер етеді. Классикалық коллоидтық жүйелерден ерекшелігі – онда құрылымдық күй дисперстік фазаның және дисперсиялық ортаның құрамындағы белгілі концентрация қатынастары арқылы анықталса, битумның дисперстік жүйесі оның құрамындағы молекулалардан түзіледі [36].

Гун Р.Б. [29] битум компоненттерінің топтарын жіктеу жүйесін жасаған. Ұсынылған номенклатураға сәйкес, битумда ешқандай еріткіште ерімейтін бөлік — карбоидтар; сірке көміртегінде еритін, бірақ төртхлорлы көміртекте ерімейтін карбендер; карбендер мен карбоидтардан бөлініп алынған, парафин көмірсутектерінің тұнуы арқылы бөлінетін асфальтендер және мальтендер болады. Сонымен қатар БМӨҒЗУ әзірлеген әдістеме де кеңінен қолданылып битумдарды майларға, смолаларға және асфальтендерге бөледі [29]. Майлар мен смолалардың қосындысы мальтен деп аталады.

Майлар парафинді, парафино-нафтенді, нафтенді және ароматты қосылыстардан тұрады. Майлар битум қасиеттеріне айтарлықтай әсер етеді: тұтқырлығын, жұмсару және сынғыштық температураларын төмендетеді, пенетрация мен тұтану температурасын жоғарылатады. Майлар битум құрамында пластификатор ретінде қызмет етіп, оның ағындылығын арттырады. Майлардың мөлшері едәуір ауқымда өзгереді (35-60 % массасы). Стандартты жағдайда олар 0,79-0,82 г/см<sup>3</sup> тығыздықтағы тұтқыр сұйықтықтар болып табылады. Химиялық құрамына қарай майларда алкандар, нафтендер,

арендер, гетероатомды қосылыстар бар, молекулалық массалары 100-800 аралығында болады. Нафтенді және ароматты көмірсутектер моноцикло-, бицикло- және полициклоқосылыстар түрінде ұсынылады. Элементтік құрамында көміртек 85-88%, сутегі 10-14%, күкірт, азот және оттегі мөлшері шикізаттың шығу тегіне байланысты айтарлықтай өзгереді. С/Н атомдық қатынасы, ол ароматикалық деңгейді жанама сипаттайды, әдетте 0,55-0,66 аралығында болады [37].

Май құрамында қаныққан компоненттер – парафин-нафтенді (ПН) және ароматты компоненттер: моноциклоароматты (МЦА) және бициклоароматты (БЦА) бөлінеді. Битумдағы ПН қосылыстарының молекулалары 6 сақинаға дейін және бүйір тізбектерінде 20-35 көміртек атомына дейін болады [38, 39]. Мұнай өңдеуден алынған ауыр қалдықтардағы битум шикізатындағы парафино-нафтенді бөлік 10-дан 60% массасына дейін өзгеруі мүмкін. ПН компоненттері ең төменгі қату температурасымен сипатталады және битумның жарыққа төзімділігін қамтамасыз етеді. МЦА және БЦА көмірсутектері жоғары серпімділікпен ерекшеленеді, айқын кеңістік құрылымына және тиксотропты қасиетке ие. Битумдардың ароматты қосылыстары моноциклді ароматты (МЦА), бициклді ароматты (БЦА) және полициклді ароматты қосылыстар (ПЦА) топтарынан тұрады. Битумның ароматты қосылыстарының ішінде МЦА және БЦА басым.

Битумдардың құрамын зерттегенде парафиндерді бөлек атап өту қажет — олар жоғары молекулалық массалы, тікелей тізбекті алкандар болып табылады, жоғары еру температурасымен ерекшеленеді. Парафиндер майлы құрамда шоғырланып, құрылымдық каркас қалыптастыра алады. Парафиндер битумдардың жағымсыз компоненті болып саналады, себебі олар битумдардың адгезиялық қасиетін төмендетеді, иілгіштігін нашарлатады және пластикалық интервалын қысқартады. Белгілі болғандай, қатты парафиннің массалық үлесі 3%-дан асқанда битумдардың пластикалығы жоғалып, теріс температураларда сынғыш болады. Бұл парафиннің кристалдану қабілетімен түсіндіріледі.

Парафино-нафтенді қосылыстар әдетте молекуладағы циклдар саны бойынша ерекшеленеді, олар әдетте конденсацияланған. Сонымен бірге әдебиеттерде [40-42] қатты парафин құрылымдарының оң әсері де келтіріледі. Мысалы, асфальтобетон қоспаларының пластикалығын және төсемге ыңғайлылығын арттыру үшін әлемдік тәжірибеде қатты синтетикалық немесе табиғи парафиндерден тұратын түрлі қоспалар кеңінен қолданылады [43].

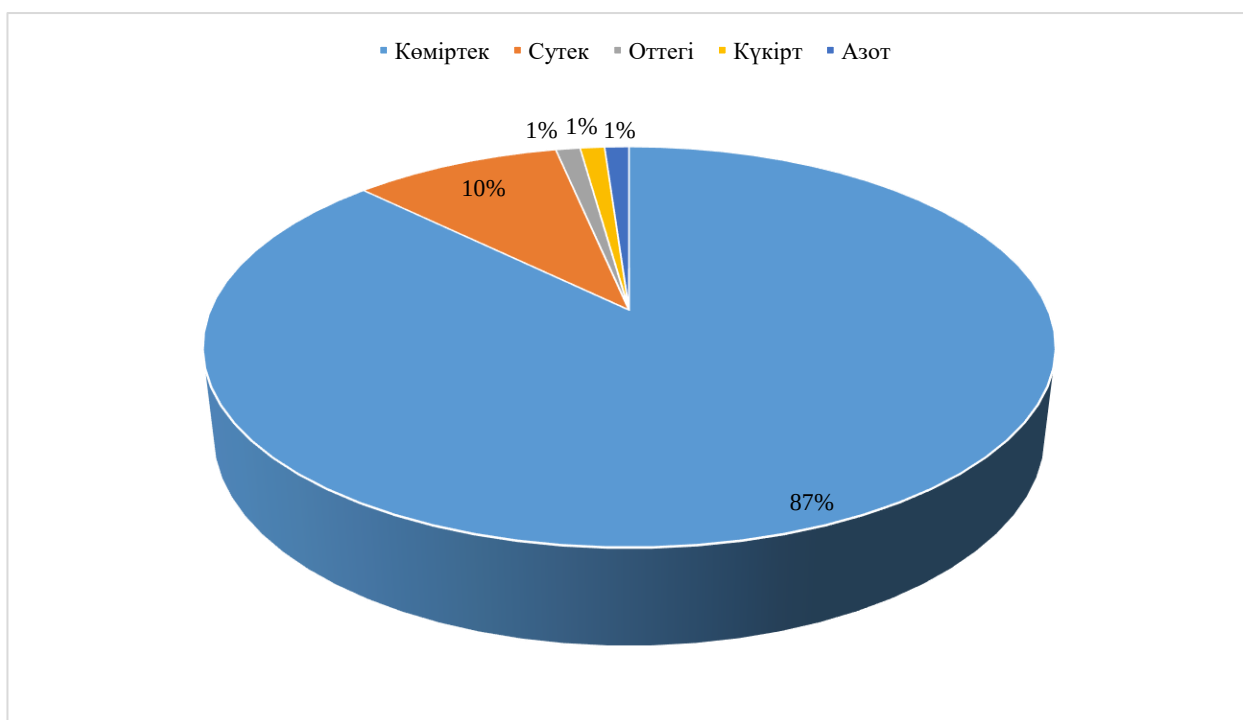
Битумдардың ароматты қосылыстары моноциклоароматты (МЦА), бициклоароматты (БЦА) және полициклоароматты (ПЦА) қосылыстардан тұрады. Белгілі болғандай, ПЦА алифатты құрылымдары әлсіз дамыған, олардың циклдарында көбінесе метильді топтар заместитель ретінде кездеседі. Битум ароматты қосылыстары арасында МЦА және БЦА басым [29].

Битум құрамындағы шайырлар — бөлме температурасында қатты әрі пластикті заттар, көбінесе қызыл-қоңыр түсті. Олар жоғары молекулалық

салмақты цикло және гетероцикло құрылымдардан тұрады, алифатты тізбектер арқылы байланысқан. Мұндай құрылым төмен қайнайтын алкандарға еруін қамтамасыз етеді [44]. Шайырлар майлар мен асфальтендердің аралық тобы болып саналады. Шайырлар битумға пластикалық, созылғыштық қасиеттерді береді, сондай-ақ цементтеу қабілеті мен адгезиясын қамтамасыз етеді. Шайырлардың битумдағы мөлшері әдетте 20-40 % массасын құрайды.

Шайырлардың элементтік құрамы: көміртек (79-87%), сутегі (8,5-9,5%), оттегі (1-10%), күкірт (1-10%), азот (2%-ға дейін), сондай-ақ металдар (темір, никель, ванадий, хром, магний, кобальт және т.б.) кіреді (3-сурет). Шайырлардағы С/Н қатынасы шамамен 8:1. Шайырлардың молекулалық массасы 300-2500 атомдық массалық бірлікке, салыстырмалы тығыздығы 0,99-1,08 г/см<sup>3</sup>, көміртек атомдарының саны 80-100-ге тең.

Шайырлар құрамына көбінесе конденсацияланған нафтенді және ароматты қосылыстар кіреді, олардың сақиналарының саны 2-4 аралығында, олар алифатты көпіршелермен байланысқан және бүйірлік тізбектер-заместительдері бар. Шайырларда сондай-ақ -ОН, -NH<sub>2</sub>, -SH, -COОН сияқты түрлі функционалды топтар болады. Мұндай заместительдердің болуы шайырлардың кейбір материалдарға адгезиясын қамтамасыз етеді.



3-сурет – Мұнай шайырларының элементтік құрамы

Шайырлар бөлме температурасында кара түсті қатты зат болып табылады [45].

Шайырлар — майлардан асфальтендерге өтетін химиялық тұрғыдан тұрақсыз өтпелі қосылыстар болып саналады. Битумдардың қартаюы кезінде

смодалар асфальтендерге айналады, бұл процесте олардың конденсациялану дәрежесі артып, алифатты заместительдердің ұзындығы қысқарады. Шайырларға тән құбылыс — молекулалар аралық ассоциация. Шайырлардың құрамында бензолдық (БС) және спиртобензолдық шайырлар (СБС) бөлінеді. СБС-тің ерекшелігі — оларда полярлы топтар орынбасар ретінде болады. Шайыр молекулаларының негізін көбінесе бензол сақиналарынан тұратын жазық конденсацияланған циклоқұрылым құрайды. Шайыр молекулалары — дегидрлену және конденсация реакциялары нәтижесінде түзілетін құрылымдық блоктар [46].

Шайырлар — қышқылдар, фенолдар, негіздер және басқа да беткі белсенді заттармен бірге мұнай қалдықтарындағы адсорбциялық-сольваттық қабаттың құрамдас бөлігі ретінде қызмет етеді [47]. Шайырлардың беткі белсенділігі олардың құрамындағы қышқылдық және бейтарап омыляцияланатын компоненттер мөлшері артуымен, сондай-ақ жалпы күкірт, азот және оттегі мөлшерінің өсуімен артады [48]. Авторлар пікірінше [49, 50], смодалармен бірге адсорбциялық-сольваттық қабаттарда ароматты және парафино-нафтенді көмірсутектері де болуы мүмкін, ал смодалар парафиндердің надмолекулалық құрылымдарының адсорбциялық-сольваттық қабатын қалыптастыруға қатысады. Шайырлардың концентрациясы артқан сайын, кристалдардың өсу орталықтары бөгіліп, қатты парафин молекулаларының диффузиясы қиындатады, бұл қатты парафин кристалдарының мөлшерін азайтады.

Асфальтендерді тұрақтандырудағы шайырлардың ролі Кутс пен Спейт зерттеуінде қарастырылды. Олар шайырсыз битумның мұнай құрамындағы компоненттерінен асфальтендердің тұнуы байқалатынын растады. Асфальтендердің тұнуын болдырмау үшін бастапқы шайыр мөлшерінің кемінде 75% болуы қажет екені есептелді [51]. Сондай-ақ, олар бір мұнайдың шайырлары екінші мұнайдың асфальтендерін тұрақтандыра алмайтынын байқады.

[52] зерттеу нәтижелері битумдағы жеңіл және ауыр шайырлардың рөлінің әртүрлі екенін көрсетті, өйткені жеңіл шайырлар дисперстік орта құрамдас бөлігі болса, ауыр шайырлар дисперстік фазаның құрамында болады.

[53] жұмыстарында битумның асфальтендерін шайырлар тұрақтандырады деп дәлелденді. Олар беткі белсенді заттар секілді әрекет етіп, арнайы сольваттық қабат құрып, асфальтендердің суспензияда қалуын қамтамасыз етеді.

Шайырлар мен асфальтендер — битумның ең полярлы компоненттері. Бұл компоненттердің молекулалары ең үлкен мөлшерге және молекулалық массаға ие. Гетероатомдық қосылыстар битум молекулаларына полярлық қасиет береді. Гетероатомдық қосылыстардың ең көп мөлшері шайырлар мен асфальтендерде кездеседі [54-56].

«Асфальтендер» терминін алғаш рет 1837 жылы Ж.-Б. Буссенго енгізді. Ол битумды айдау кезінде спиртке ерімейтін, бірақ скипидарда еритін қалдықты осылай атады [57].

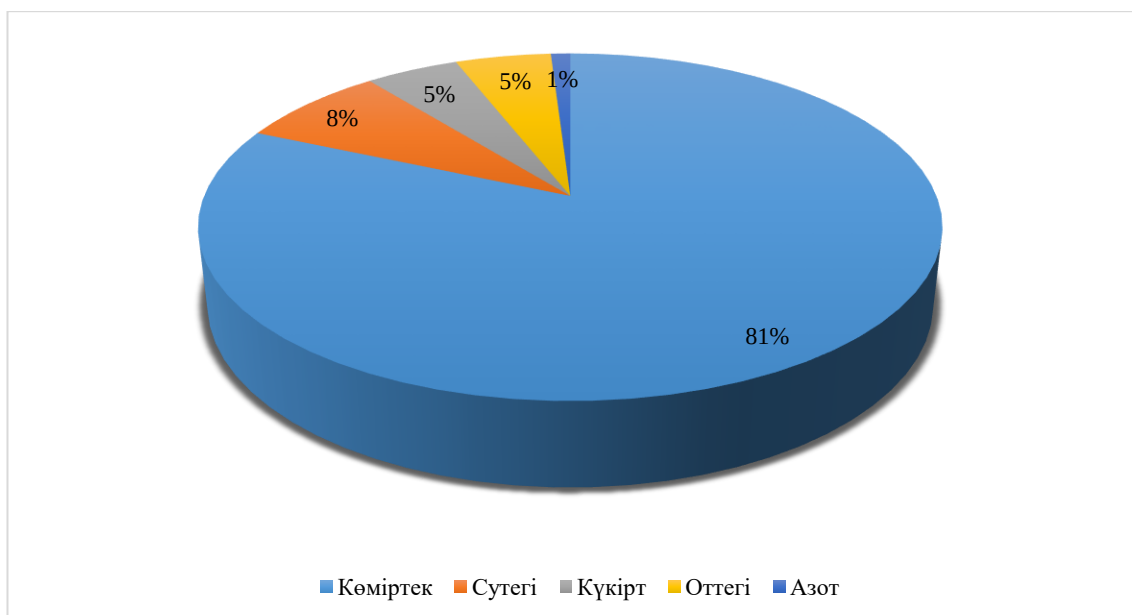
Асфальтендер — мұнайдың фракциясы ретінде сипатталады, олар пентан және гептан сияқты н-алкандарда ерімейді, бірақ толуолда ериді. Тұндыру арқылы алынған асфальтендер — қара немесе қою қоңыр түсті, қатты және сынғыш заттар болып табылады, олар жеңіл алкандарда және бензинде ерімейді. Асфальтендерді әдетте смолалардың тығыздалу өнімдері деп қарастырады, олардың химиялық құрамы үшөлшемді полицикликалық құрылымдардан тұрады, құрамында алифаттық заместительдер бар. Бірқатар ғалымдардың пікірінше, асфальтен молекулалары 12-14 конденсацияланған ароматты және нафтендік сақиналардан тұрады, оның ішінде гетероатомдар бар және бүйірлік тізбектері болады [58].

Асфальтендер — молекулалары полицикликалық ароматты немесе нафтено-ароматты ядролардан тұратын қосылыстар, құрамында гетероатомдар мен бүйірлік заместительдер бар. Сонымен қатар, асфальтендердің құрамында тұздардың негізгі мөлшері, күл түзетін компоненттер, металдар, оттект-, азот- және күкіртт-containing қосылыстары болады. Асфальтендердің ең белсенді бөлігі — олардың құрамына кіретін порфириндер [59]. Асфальтендерде гетероатомдар мен металдардың жоғары мөлшері бар, олар жоғары полярлыққа және молекулалық массаға ие. Олар құрылымдық қызмет атқарады, битумға қаттылық пен жылу тұрақтылығын береді.

Мұнайларда асфальтендердің мөлшері жеңіл мұнайларда із мөлшерінде болса, жоғары тұтқырлықтағы мұнайларда 16–20% жетеді [60], табиғи асфальттарда — 73% дейін, мұнай өңдеу процестерінің жоғары қайнау фракцияларында — 10–30%, ал жол битумының құрамында 5-тен 20 масс.% дейін болады [61]. Асфальтендер битумның тұтқырлығын қалыптастырудағы рөліне байланысты ең жақсы зерттелген фракциялары болып табылады [62].

Асфальтендердің молекулалық массасы 1000-5000 және одан жоғары, тығыздығы 1 г/см<sup>3</sup>-ден асады. Орташа элементтік құрамы (% масс.): көміртегі — 80–84, сутегі — 7,5–8,5, күкірт — 4,6–8,3, оттект — 6-ға дейін, азот — 0,1 (сурет-4). С:Н атомдық қатынасы шамамен 0,94–1,3 аралығында.

Асфальтендердің тұрақтылығына әсер ететін негізгі факторлардың бірі — шайырлар мен олардың молекулалық құрылымы арасындағы өзара әрекеттестік сипаты болып табылады. Бұл компоненттердің жүйедегі рөлін нақты түсіну үшін шайырлардың дисперстік жүйедегі орнын, концентрациясын және полярлық қасиеттерін ескеру қажет. Өртүрлі зерттеулер шайырлардың асфальтен бөлшектерін тұрақты күйде ұстауда шешуші рөл атқаратынын көрсетті. Шайырлардың тапшылығы немесе үйлесімсіздігі жағдайында асфальтендердің агрегациясы артып, жүйенің коллоидтық тұрақтылығы бұзылады. Осыған байланысты шайырлардың тек сандық мөлшері ғана емес, сонымен қатар олардың физика-химиялық табиғаты мен шығу тегі де маңызды фактор болып табылады [63].



4-сурет - Мұнай асфальтендерінің элементтік құрамы

[64] еңбекте 500 °C-тан жоғары қайнау температурасымен сипатталатын Батыс Сібір мұнайы (БСМ) атмосфералық-вакуумдық айдау қалдықтарынан алынған асфальтендердің элементтік құрамы Спектроскан Макс G құрылғысындағы рентгенофлуоресценттік талдау әдісімен анықталды. Зерттеу нәтижелері бойынша, көміртек мөлшері – 81,04%, сутегі – 7,66%, оттегі – 4,94%, азот – 1,56%, күкірт – 4,80%.

Масс-спектрометрия және Раман спектроскопиясы әдістерімен мұнай асфальтендерінің молекулалық массасы 200–1500 г/моль аралығында екендігі және олардың орташа молекуласы 3–7 конденсацияланған сақинадан тұратын бір ароматтық ядродан құралатыны, оны айнала көміртек атомдарының саны 17–41 болатын алифаттық фрагменттер қоршайтыны анықталған [65–67].

[68] жұмысында Фурье түрлендіруімен циклотрондық резонанстық спектрометрия әдісі арқылы n-гептан мен басқа еріткіштерде бөлінген асфальтен фракцияларының молекулалық-массалық таралуы (ММТ) зерттелді. Алынған нәтижелер асфальтендердің молекулалық массасының кең ауқымда таралғанын көрсетті.

Әдебиеттерде асфальтендердің құрылымына қатысты түрлі көзқарастар бар. Көп жағдайда олар смолалардың тығыздалу өнімдері ретінде қарастырылады. Химиялық құрамы жағынан олар алифаттық заместительдері бар үшөлшемді полициклдік құрылымдардан тұрады. Кейбір көзқарастарға сәйкес асфальтен молекулалары 12–14 конденсацияланған ароматты және нафтенді сақиналардан тұрады, олардың құрамында гетероатомдар және бүйір тізбектер бар.

Асфальтендерді аздаған қыздыру арқылы ультражоғары вакуум жағдайында ( $10^{-10}$  мбар) зерттеу нәтижесінде шамамен 150 жеке асфальтен молекуласы алынып, олар атомдық-күштік және сканерлейтін туннельдік



микроскопия әдістерімен зерттелген [69, 70]. Бұл зерттеулердің нәтижелері бойынша, көп жағдайда молекулалар перифериялық алифаттық заместительдері бар конденсацияланған ароматтық ядро түрінде болатыны анықталды.

Жоғары ароматтылық пен функционалдық топтардың өзара әрекеттесуі – мұнайдағы ең жоғары молекулалық және полярлы компоненттер – асфальтендердің ассоциациясы мен агрегациясының қозғаушы күші болып саналады. Оларға құрылым жағынан жақын шайырлар сольватты қабат түзеді.

[71] еңбектерінің авторлары битум құрамындағы асфальтендердің ерігіштік параметрлеріне сәйкес молекулалық ерітінді түзетінін атап өтеді. Алайда ерігіштік параметрлерінің сәйкестігі молекулалық ерігіштік үшін қажетті шарт болғанымен, әсіресе ірі молекулалар үшін, бұл жеткіліксіз шарт болып табылады [72]. Сонымен қатар, мицеллярлық ерітіндідегі солубилизация — ерігіштіктің ерекше түрі, ол амфифильді молекулалардың, мысалы, беттік-белсенді заттардың қатысуымен пайда болады [73]. Бұл жағдайда ерігіштік ұғымы ерітіндідегі олардың ерекше мінез-құлқын түсіндіру үшін жеткіліксіз.

Асфальтендер беттік-белсенді қасиеттерге ие болғандықтан [74], олардың ерітіндідегі мінез-құлқын тек ерігіштік параметрі тәсілі арқылы толық сипаттау мүмкін емес. Бұл жайтты Рогель [75] жүргізген асфальтендердің агрегациясын компьютерлік модельдеу айқын көрсетті: ол асфальтен молекулаларының молекулалық агрегаттар күйінде ерігіштік параметрлерінің төмен екенін байқаған.

Мұнай дисперстік жүйелеріндегі (МДЖ) асфальтендердің құрылысы туралы ақпарат мұнайдың түзілуі, өндірілуі, тасымалдануы және қайта өңделуі сияқты бірқатар іргелі және қолданбалы мәселелерді шешуде маңызды рөл атқарады [76–79]. Асфальтендік заттар бойынша зерттеулердің көлемі үлкен болғанымен, бұл компоненттердің химиялық табиғаты әлі де жеткіліксіз зерттелген. Бұл, ең алдымен, олардың ерекше күрделі құрылымымен түсіндіріледі: асфальтендер молекулалық массасы, полярлығы және ерігіштігі әртүрлі қосылыстардың үздіксіз қатарын құрайды [80–85].

Мұнайдың басқа компоненттерімен салыстырғанда, асфальтендер молекулалық ассоциаттар түзгіштікке бейім, бұл оларды ірі коллоидтық бөлшектер түрінде көрсете алады. Мұндай бөлшектердің құрамында асфальтен молекулалары өзек (ядро) түзеді, оның бетіне мұнай дистилляттарының гетероатомдық және көмірсутекті компоненттерінің молекулалары адсорбцияланады [86, 87]. Әртүрлі иерархиялық деңгейдегі асфальтен агрегаттарының түзілуі олардың молекулалық құрамы мен құрылымымен тығыз байланысты, ал осы деңгейлердің арақатынасы мұнай дисперстік жүйелерінің физика-химиялық қасиеттеріне әсер етеді [88–93].

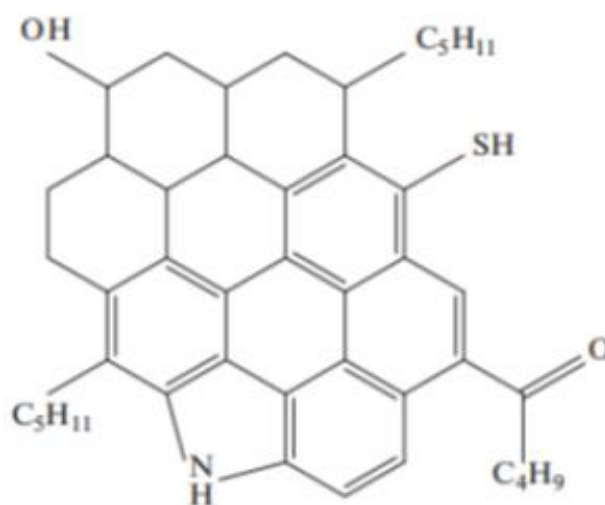
[94] еңбектерінің авторлары асфальтендердің «архипелаг» типті құрылым гипотезасын қолдайды. Бұл гипотеза бойынша, асфальтен молекулалары ұзын алифаттық көпірлермен байланысқан конденсацияланған нафтен-арен сақиналарынан құралған көптеген «аралшықтардан» тұрады.

Ал [95, 96] еңбектерінің авторлары асфальтен құрылымына мүлде қарама-қарсы көзқарас ұсынады – бұл «континент» типті модель. Аталған модель асфальтендердің кеңістіктік құрылымын қысқа бүйірлік алкилді орынбасарлары бар конденсацияланған нафтено-арен сақиналарынан құралған монолитті үшөлшемді түзілімдер ретінде сипаттайды.

Батыс Сібір мұнайы қалдықтарындағы асфальтендерге ИК-спектроскопия әдісімен құрылымдық-топтық талдау жүргізілген. ИК-спектрі негізінде асфальтен құрылымдарында конденсацияланған ароматтық жүйелердің ( $1607\text{ см}^{-1}$ ) бар екендігі анықталған.  $1365$  және  $1380\text{ см}^{-1}$  жиіліктеріндегі жұтылу жолақтары молекула құрамында ұзын тізбекті алкилді орынбасарлардың барын көрсетеді.

ИК-спектрдегі  $1679\text{ см}^{-1}$  жиілігіндегі айқын жұтылу жолақтары асфальтен молекулаларында карбонил топтарының болуын дәлелдейді. Сонымен қатар, ИК-спектрлік зерттеу пиррольдік сақина ( $3408\text{ см}^{-1}$ ), тиол тобы ( $2565\text{ см}^{-1}$ ) және гидроксил тобы – OH ( $3203\text{ см}^{-1}$ ) молекула құрамында бар екенін растады.

Химиялық талдау және спектроскопия деректері негізінде асфальтен молекуласының «континенттік» типтегі орташа гипотетикалық құрылымы ұсынылған (5-сурет).



5-сурет – Асфальтен молекуласының құрылымы

Әдеби деректерге сәйкес [97], атомдық-күштік микроскопия (АКМ) әдісі қатты денелердің беткі жағдайын, бетке жақын қабаттарын және жұқа үлдірлерін зерттеуге сәтті қолданылуы мүмкін. Асфальтен молекулаларының модельдеріне қатысты мәліметтерді жүйелеу қажеттілігі және осы процестің күрделілігі олардың беткі құрылымын зерттеу үшін атомдық-күштік микроскопияны (АКМ) қолдану мүмкіндігін талдаудың маңыздылығын көрсетеді [98].

[99] жұмысында жинақталған деректер көрсеткендей, асфальтендік көмірсутектер мұнай түріне, сондай-ақ өндіру және тасымалдау жағдайларына байланысты әртүрлі гипотетикалық құрылымдық модельдер түрінде түзіледі. Бұл білім ауыр мұнайларды өңдеудің жаңа техникалық шешімдерін әзірлеу және алынатын мұнай өнімдерінің сапасын болжау кезінде тиімді пайдаланылуы мүмкін.

[100] шолуында асфальтендерді және оларды қамтитын жүйелерді әртүрлі нақтылық деңгейінде – кванттық-химиялық есептеулерден бастап атомистік және ірі түйіршікті модельдерге дейін – компьютерлік модельдеу арқылы зерттеудің теориялық тәсілдері қарастырылған. Асфальтендерді қамтитын жүйелерді зерттеу үшін кванттық-химиялық есептеулерді қолдану, негізінен, асфальтен молекулаларының ондаған атомдардан тұруына байланысты есептеу уақытының көптігімен шектеледі. Сондықтан кванттық-химия әдістерімен, әдетте, көлемі жағынан шағын жүйелерді – 1-2 асфальтен молекуласынан тұратын жүйелерді ғана зерттеуге мән беріледі.

Асфальтендерді зерттеуде белгілі бір тәжірибе болғанымен, олардың құрамы мен құрылымы толық зерттелмеген. Асфальтендердің құрылымы битумдардың түзіліміне және олардың малакометриялық сипаттамаларына айтарлықтай әсер етеді. Битумдарға термиялық әсер ету және термооксидациялық қартаю процесінде асфальтендердің одан әрі тығыздалу өнімдері карбендер мен карбоидтар болып табылады. Бұл – өзара байланысқан үшөлшемді кристалдық құрылымдарға ие жоғары молекулалық қосылыстар.

Карбендер мен карбоидтар битумдардың қасиеттеріне кері әсер етеді, атап айтқанда, олардың пластикалылығын төмендетеді.

#### **1.4 Қазақстандағы битум өндірісінің мемлекеттік және шикізаттық әлеуеті**

Қазақстан Республикасының мұнай-газ саласы – өнеркәсіптік өндірістің жетекші салаларының бірі ретінде ел экономикасының дамуының негізі болып табылады және елдің экономикалық тәуелсіздігін айқындайтын маңызды факторлардың бірі саналады. Елдің мұнай-газ кешенін дамытуда үш ірі кен орны – Теңіз, Қарашығанақ және Қашаған елеулі рөл атқарады. 2022 жылдың қорытындысы бойынша мұнай өнімдерінің өндірісі 13,68 млн тоннаны құрап, 2021 жылмен салыстырғанда 7,1%-ға артты. Қазақстан мұнай өндіру көлемі бойынша әлем елдерінің ішінде 17-орында тұр[101].

Батыс Қазақстанда 120 метрге дейінгі тереңдікте бір миллиард тоннадан астам табиғи битум, немесе 15-20 млрд тоннадан астам мұнайбитумды жыныстар бар. Алайда олар жол құрылысы саласында бірқатар себептерге байланысты әлі де жеткілікті деңгейде пайдаланылмай отыр. Қазақстан экономикасында оларды қолдану перспективасын бағалау мақсатында жүргізілген кешенді зерттеулер Прикаспий ойпатының қазақстандық бөлігінде және Солтүстік Кавказ-Маңғыстау мұнай-газды бассейндерінде 100-ден астам табиғи битум кен орындары мен көріністері анықталып,

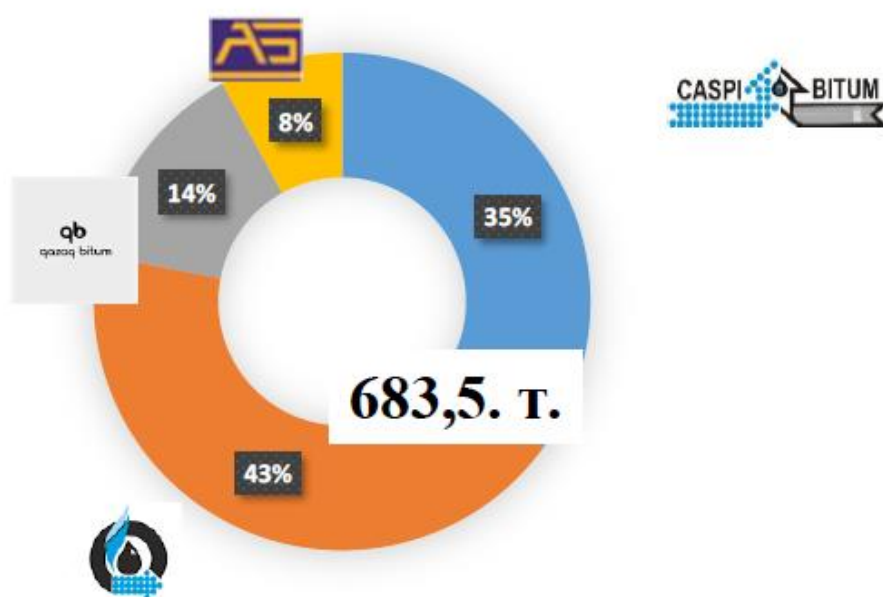
сипатталғанын көрсетті. Алайда олардың тек сегізі ғана алдын ала барлау сатысына жеткізілген. Бұл кен орындары Прикаспий ойпатының солтүстік-шығыс бөлігінде орналасқан, атап айтқанда Маңғыстау және Түбқараған аудандарында.

Әлемдік мұнай өңдеу саласындағы тауарлық өнім көлемінде мұнай битумдарының үлесі 3–4%-ды құрайды. Бүгінде битумға жалпы сұраныс жылына шамамен 102 млн тоннаны құрайды, оның 85%-ы жол шаруашылығына тиесілі. 2010 жылы мұнайбитумын тұтыну құрылымындағы алғашқы үштікке АҚШ (29,22%), Қытай (9,38%) және Жапония (6,59%) кірген.

Қазіргі таңда Қазақстанда жол битумын өндіретін төрт зауыт жұмыс істейді:

- Ақтау қаласындағы «КаспийБитум» бірлескен кәсіпорны ЖШС,
- Павлодар қаласындағы «Павлодар мұнайхимия зауыты» ЖШС,
- Астана қаласындағы «Газпромнефть-Битум Қазақстан» ЖШС,
- Алматы қаласындағы «Асфальтбетон 1» ЖШС.

Аталған зауыттардың жылдық жиынтық өндірістік қуаты 1,0 млн тоннаны құрайды. Қазақстан Республикасында 2023 жылғы битум өндірісі бойынша компаниялардың үлесі 6-суретте көрсетілген [101].



6-сурет – Қазақстан Республикасындағы битум өндірісіндегі компаниялардың үлесі.

2022 жылы Қазақстанда битум өндірісінің көлемі 950 мың тоннаны құрады, бұл 2022 жылға жоспардың 85,6%-ын ғана қамтыды. Жоспарланған көрсеткішке қол жеткізілмеуінің негізгі себебі – «Qazaq Bitum» ЖШС-індегі битум бағасының жоғары болуы. Бұл өз кезегінде Ресейден жеткізілетін импорттық шикізат – гудронның қымбат болуымен байланысты[101].

«Газпромнефть – Битум Қазақстан» зауыты жылына шамамен 280 мың тонна битум өндіреді. Өнім өндіруге қажетті шикізат Ресейден әкелінеді. Қазіргі уақытта қазақстандық нарықта құрылыс битумын өндірумен Павлодар мұнай өңдеу зауыты да айналысады, ол да ресейлік шикізатты пайдаланады.

Жалпыға мәлім, Қазақстан жоғары сапалы битум өнімдерін өндіруге жарамды елеулі мұнай қорларына ие. Сондықтан зерттеушілердің алдында тұрған міндет – битум өндіруге ең қолайлы мұнайларды анықтау, олардың қасиеттерін зерттеу және осы мұнайларды жоғары сапалы жол битумына айналдырудың тиімді технологияларын әзірлеу[102].

Қазіргі таңда Қазақстан Республикасында заманауи ірі тоннажды битум өндірісін құру және қазақстандық мұнайдан өзінің битумын өндіру мәселесі өткір тұр. Мұндай битум республиканың климаттық жағдайларына тән жоғары және төмен температураларға, сондай-ақ пайдалану барысындағы картаюға төзімділік сипаттамалары жақсартылған болуы тиіс.

Бұл өндіріс орындары тұтынушылармен тікелей байланысты болуы керек, олардың тек өнім көлеміне ғана емес, сонымен қатар сапалы және реттелетін сипаттамаларға қойылатын үнемі өсіп отырған талаптарын қанағаттандыруы қажет.

Асфальтобетон жабындары Қазақстанда, Ресейде және басқа да көптеген елдерде кеңінен қолданылады. Бұл жабындардың сапасы автожолдардың пайдалану ыңғайлылығы мен жайлылығын ғана емес, бүкіл жол төсемінің ұзақмерзімділігін де анықтайды. Асфальтобетон құрамындағы ең маңызды компоненттердің бірі – байланыстырушы материал болып табылатын битум[103].

Битумның қасиеттеріне оның ауа райына төзімділігі, беріктігі, ұзақ қызмет ету мерзімі және басқа да көрсеткіштер тікелей байланысты. Битум қасиеттерін мақсатты түрде реттеу арқылы жабынның қызмет ету мерзімін айтарлықтай арттыруға болады.

Қазақстанда әртүрлі жобалық талаптар мен жағдайларға байланысты битумның әртүрлі маркалары қолданылады. Елде қолданылатын кең таралған битум маркаларына БНД 50/70, БНД 70/100, БНД 90/130, БНД 40/60 және т.б. жатады. Битум маркасын нақты таңдау жол құрылысының сапасына немесе өзге инфрақұрылымдық жобалардың талаптарына байланысты анықталады[104].

Башқорт ғылыми-зерттеу мұнай институтының (БашНИИ НП) жіктемесі бойынша битум өндіруге ең қолайлы мұнайлар қатарына жоғары шайырлы, аз парафинді; жоғары шайырлы, парафинді және шайырлы, аз парафинді мұнайлар жатады. Мұндай мұнайлардың жарамдылық көрсеткіші 8-ден жоғары болуы тиіс. Батыс Қазақстан аймағындағы Қаратұрын және Қарсақ кен орындарының мұнайлары жоғары шайырлы, аз парафинді топқа, ал Қараарна мұнайы – жоғары шайырлы, парафинді топқа жатады. Бұл мұнайлардың жарамдылық көрсеткіштері тиісінше 18,35; 21,5 және 14,95. Қаражанбас мұнайы да битум өндіруге жарамдылық тұрғысынан ең үздік мұнайлар

катарына жатады. Демек, бұл мұнайларды битум өндіруге арналған шикізат көзі ретінде пайдалануға болады[105-106].

[107] еңбекте Қараарна, Қарсақ және Қаражанбас кен орындарының мұнайлары, осы мұнайлардың атмосфералық айдау қалдықтары және осы қалдықтарды тотықтыру арқылы алынған жол битумдары бойынша зерттеу нәтижелері келтірілген.

Батыс Қазақстан мұнайларының жалпы сипаттамалары зерттелді. Зерттеу нәтижелері бойынша Қарсақ және Қараарна кен орындарының мұнай қалдықтары жол битумдарын өндіруге толықтай жарамды екені анықталды. Аталған мақсатқа ең қолайлы болып саналатын қалдықтар – Қаламқас мұнайын айдау нәтижесінде 350°C–400°C аралығында қайнайтын фракциялар.

Қалдықты да, тотығу арқылы алынған битум сапасы да бастапқы мұнайдың табиғатына, оның құрамындағы көмірсутектердің химиялық құрамы мен құрылымына, сондай-ақ дистиллятты фракцияларды бөліп алу тереңдігі мен дәлдігіне байланысты. Битум өндіруге ең жарамды мұнайлар – шайырлылығы жоғары ауыр мұнайлар болып табылады. Мұндай мұнайлардың едәуір қоры Батыс Қазақстандағы Ембі мұнайлы ауданында орналасқан.

Соңғы жылдары Қазақстандағы мұнай өндіру мен өндеуде ауыр мұнайлар үлесінің артуына байланысты, Батыс Қазақстан ауыр мұнайларына деген қызығушылық қайта жанданды.

1970–1980 жылдары Қараарна кен орнының ауыр мұнайларын өндейтін мұнай-тотығу қондырғыларында жолға арналған байлағыш материалдар ауыр мұнайларды немесе олардың бензинсіздендірілген қалдықтарын тікелей тотықтыру арқылы алынған. Алайда мұндай байлағыштар жоғары қартаюға бейімділікке, төмен созылғыштыққа және төмен жану температурасына ие болды, сондай-ақ эталонды минералдық материалдармен нашар байланыс көрсеткен.

Қазақстан кен орындарындағы ауыр және жоғары тұтқыр мұнайлар мен газконденсаттардың физика-химиялық қасиеттері академик Н.К. Надировпен жүйеленіп, жинақталған [108].

Бозашы түбегінің ауыр мұнайлары (Қаражанбас, Қаламқас) жоғары шайырлылығымен ерекшеленеді, күкіртті мол және аса күкіртті мұнайларға жатады, сондай-ақ жеңіл фракцияларының шығымы төмен. Соған қарамастан, бұл мұнайлар төмен қату температурасына ие, бұл олардың құрамында қатты парафиндердің аз болуымен және шайыр-асфальтенді заттардың аса көп мөлшерде болуымен түсіндіріледі.

[107] еңбекте Қаражанбас мұнайын Бозашы түбегінің ауыр күкіртті мұнайларымен және жақын маңдағы қор көлемі аз кен орындарының жеңіл мұнайларымен араластыра отырып өндеу ұсынылады. Сонымен қатар, Қаражанбас мұнайының қалдықтары әртүрлі маркалы, соның ішінде тотығумен алынатын битумдар өндіруге жақсы шикізат болып табылады[109].

К.И. Дюсенғалиев, Н.К. Ишмұхамедова және т.б. [110] Каспий маңы өңірінің жоғары тұтқыр мұнайларымен құрамдастырылған мұнай қалдықтары

– гудрондардан гидроокшаулағыш, шатырлық және жол битумдарын алу технологиясын әзірледі. Мартыши және Маңғыстау мұнайларының қоспасынан алынған гудронды 220–280°C температурада, 10–70 сағат бойы, 1 кг шикізатқа 1–7 л/мин ауа жұмсай отырып тікелей тотықтыру арқылы гидроокшаулағыш және шатыр битумдары алынды.

[111] зерттеуінде Қаражанбас кен орны мұнайы мен Қазақстандағы мұнай өңдеу зауыттарының мазуттарын төмен температурада (190–230°C) қысқа уақыт ішінде (3–4 сағат) темір хлориді (III) (1%) қатысында тотықтыру процесін жүргізу мүмкіндігі дәлелденген.  $\text{FeCl}_3$  белсенділігі оның тотығу процесінің радикалдық-тізбекті механизмін бастайтын қасиетіне байланысты, бұл тотығу өнімдеріндегі ароматты майлар мен оттекті қосылыстардың мөлшерін арттырады. Ауыр мұнай мен мазуттарды  $\text{FeCl}_3$  қоспасымен тотықтыру нәтижесінде алынған өнімдердің жұмсару температурасы жоғарылап, морт сыну температурасы төмендейді, сондай-ақ олардың пластикалылық диапазоны кеңейеді. Бұл көрсеткіштер техникалық жағынан БНД 60/90 және БНД 40/60 маркалы битумдарға сәйкес келеді.

### **1.5 Шикізаттың топтық химиялық құрамының битум сапасына әсері**

Қазақстан Республикасында өндірілетін мұнай битумдарының қазіргі сапалық жағдайы мен өндіріс көлемі битумдық материалдар нарығының талаптарына толық сәйкес келмейді. Осыған байланысты мұнай өңдеушілер алдында қазіргі заманғы битум материалдарын өндіру технологиясын түбегейлі жетілдіру міндеті тұр[109].

Бұл мәселені шешу үшін бірқатар аспектілерді қамтитын кешенді көзқарас қажет. Олардың ең негізгісі және шешушісі – бұл шикізатты таңдау (немесе оны алу технологиясы). Қазіргі таңда Қазақстанда тек «CaspіBitum» АҚ ғана отандық шикізатпен жұмыс істейді. Қалған битум өндіруші кәсіпорындар (Павлодар мұнай-химия зауыты, «Газпромнефть-Битум» ЖШС, «Асфальтобетон» АҚ) сырттан әкелінген шикізатты пайдаланады. Алайда Қазақстанда сапалы битум материалын алуға жарамды мұнай кен орындары бар.

Мұнай битумдарының қасиеттері ең алдымен оның топтық-химиялық құрамына байланысты, ал бұл өз кезегінде бастапқы мұнайдың табиғаты мен өндіріс технологиясына тәуелді. Белгілі болғандай, физика-химиялық сипаттамалары (жұмсару температурасы, созылғыштығы және т.б.) бірдей тауар битумдары эксплуатациялық қасиеттері бойынша бір-бірінен айтарлықтай ерекшеленуі мүмкін[110].

Осы тұрғыда арнайы шикізат түрлерін битум өндірісіне тарту мәселесі өзекті. Битум өндірісіне ең қолайлысы – ароматты және нафтенно-ароматты негіздегі жоғары шайырлы, жоғары ароматизацияланған мұнайлар болып табылады. Әлемдік тәжірибе сапалы битумдарды Венесуэла, Араб елдері мен Мексика сияқты елдердің ауыр мұнайларынан өндірудің тиімділігін көрсетті.



Қазақстанның батыс өңіріндегі ауыр, шайырлы мұнайлар да битум өндіруге қолайлы шикізат саналады.

Башқұртстан Республикасының Мұнайхимиялық өңдеу институты мұнайларды битум өндіруге жарамдылығына қарай жіктеуді ұсынды. Бұл жіктеу бойынша мұнайлар үш топқа бөлінеді: ең жақсы, жарамды және жарамсыз мұнайлар – қатты парафиндер, шайырлар мен асфальтендердің арақатынасына қарай. Осы жіктеу негізінде жетілдірілген жол битумдарын өндіруге арналған мұнай шикізатын таңдауға болады. Алайда, бұл жіктеудің елеулі кемшілігі – тотығуға жіберілетін бастапқы гудрон сапасына қойылатын талаптардың болмауы[103].

Қазақстан аумағында битум өндірісіне қажетті талаптарға сай келмейтін мұнай кен орындары да аз емес. Бұларға, ең алдымен, парафинді және жоғары парафинді мұнайлар жататын – Өзен, Жетібай, Құмкөл және т.б.[108].

Сапасы төмен парафинді мұнайларды және мұнайды қайта өңдеудің екінші сатылы процестерінен алынатын әртүрлі қалдықтарды битум өндірісіне тарту кезінде шикізатты ароматты көмірсутектермен байыту әдістерін қолдану қажет:

- әртүрлі мұнай гудрондарын белгілі бір қатынаста компаундтау;
- гудронды ауырлату – парафинділігін азайту және ароматтылығын арттыру;
- мазутты ароматты көмірсутек концентраттарын (мысалы, фенолмен майларды селективті тазалаудың экстракты) енгізу арқылы активтендіру;
- гудронды ароматталған концентраттармен және қоспалармен компаундтау арқылы активтендіру (мысалы, фенол экстракты, пиролиз шайыры, крекинг-қалдық және т.б.), бұл гудронның фракциялық құрамын және дисперстік құрылымын бір мезгілде реттеуге мүмкіндік береді.

Мұнай битумдарының қасиеттері негізінен оның топтық-химиялық құрамына байланысты, ал бұл өз кезегінде мұнай шикізатының табиғатына және битум өндіру технологиясына тәуелді.

Битумды мұнай шикізатын тотықтыру арқылы өндіру кезінде шикізаттың топтық көмірсутек құрамы алынатын битумның сапасын да, оның тотығу қарқындылығын да анықтайды.

Асфальтендер, шайырлар және майлар, сондай-ақ олардың әртүрлі қатынастарының битум сапасына әсері зерттелген. Шайырлар мен асфальтендер үшін олардың табиғаты мен құрылымының ұқсастығына байланысты "ұжымдық" қасиеттердің көрініс табуы тән екендігі болжануда. Асфальтендер мен шайырлар арасындағы шекара өте шартты болғандықтан, олардың битум сипаттамаларына бірлескен әсерін қарастыру орынды болып табылады[60].

Битумды мұнай шикізатын тотықтыру арқылы өндіру кезінде шикізаттың топтық көмірсутек құрамы алынатын битумның сапасын және тотығу қарқындылығын анықтайды.

Оксидтелген битумдардың физика-химиялық қасиеттерін реттеу гудрондардың топтық көмірсутек құрамын анықтау және бастапқы шикізаттағы көмірсутек топтарының оңтайлы арақатынасын таңдау арқылы жүзеге асырылатыны көрсетілген. Оптималды құрамдағы шикізатты тұрақтандыру және осы шикізаттағы көмірсутек топтарының арақатынасын теңгеру заманауи стандарттардың нормативтік талаптарына сай жол битумдарының сапасын өзгертуге мүмкіндік береді.

Ароматты негіздегі жоғары шайырлы мұнайлардың қалдықтары – оксидтелген битумдар алу үшін ең жақсы шикізат түрі болып табылады. Бұл ретте шайырлы күкіртті мұнайлардың ауыр айдау қалдықтарының құрамына кіретін күкірт жоғары сапалы битум алуына ықпал етеді [102].

Асфальтендер, шайырлар және майлар, сондай-ақ олардың әртүрлі қатынастарының битум сапасына әсері зерттелген. Шайырлар мен асфальтендер үшін олардың табиғаты мен құрылымының ұқсастығына байланысты "ұжымдық" қасиеттердің көрініс табуы тән екендігі болжануда. Асфальтендер мен шайырлар арасындағы шекара өте шартты болғандықтан, олардың битум сипаттамаларына бірлескен әсерін қарастыру орынды болып табылады.

Битумды мұнай шикізатын тотықтыру арқылы өндіру кезінде шикізаттың топтық көмірсутек құрамы алынатын битумның сапасын және оның тотығу қарқындылығын анықтайтыны белгілі [111].

Тотыққан битумдардың физика-химиялық қасиеттерін реттеу гудрондардың топтық көмірсутек құрамын анықтау және бастапқы шикізаттағы көмірсутек топтарының оңтайлы арақатынасын таңдау арқылы мүмкін екені көрсетілген. Оптималды құрамдағы шикізатты тұрақтандыру және осы шикізаттағы көмірсутек топтарының арақатынасын теңгеру заманауи стандарттардың нормативтік талаптарына сай жол битумдарының сапасын өзгертуге мүмкіндік береді.

Осылайша, жоғары пластикалығын және термоокислительді қартаюға төзімділігін сақтайтын, арнайы таңдалған шикізаттан, атап айтқанда, ауыр шайырлы мұнайлардан сапалы жол битумдарын өндірудің рационалды технологиясын әзірлеу мұнай өңдеу саласының өзекті міндеті болып табылады.

## **1.6 Битумды полимерлі материалдармен модификациялау**

Қазіргі таңда отандық мұнай өңдеу өнеркәсібінің алдында тұрған маңызды мәселелердің бірі – мұнайды өңдеудің тиімділігін арттыру және шығарылатын мұнай өнімдерінің сапасын жақсарту. Қазіргі заманғы мұнай өңдеу зауыттарының технологиялық схемасында жетекші үдерістердің бірі – компаундтау және функционалдық, модификациялық қоспалар мен ингредиенттерді енгізу кезеңдері. Осы технологиялық әдістер сапалы, яғни стандарт талаптарына сай және сандық көрсеткіштері жоғары мұнай өңдеу өнімдерін, соның ішінде мұнай битумдарын өндіруге мүмкіндік береді.

Битумдардың сапасын жақсарту мәселелеріне көптеген ғалымдар қатысты: Erdman J.G., Jen T.F., Schmitt V., Poulin P., Гун Р.Б., Сергеенко С.Р., Колбановская А.С., Грудников И.Б., Котов С.В., Кутьин Ю.А., Кемалов А.Ф., Гуреев А.А. және басқалар.

Мұнай битумдары бағалы пайдалану қасиеттерінің арқасында және өндіріс көлемінің артуымен мұнай өңдеу өнімдерінің ең кең таралған түрлерінің бірі болып табылады, әсіресе жол құрылысы саласында. Олар жол және әуежай жабындарын салу мен жөндеуде, өнеркәсіптік ғимараттардың еден негіздерінде, топырақты тұрақтандыруда, металл мен бетонды коррозиядан қорғауда, шатыр, гидро-, жылу және бу оқшаулау жабындарын жасау мен материалдарды өндіруде, радиоактивті сәулелерден қорғауда, лак-бояу өнімдерін шығаруда және т.б. қолданылады [112].

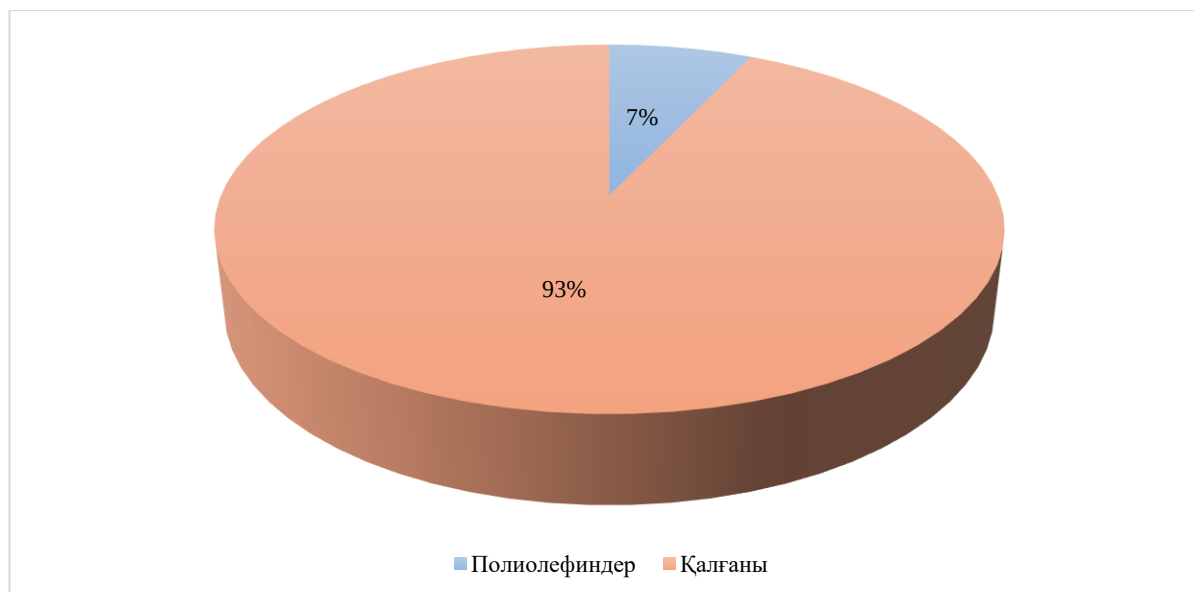
Мұнай битумдары мұнай өңдеу өнімдерінің ішінде құрылыс индустриясында, әсіресе жол құрылысы саласында ең кең қолданылатын материалдардың бірі болып табылады. Қазіргі уақытта битумдар әлемнің 70-тен астам елінде өндіріліп, олардың жалпы өндірістік қуаты жылына шамамен 110 миллион тоннаға жетеді. Жол салу барысында көп мөлшерде органикалық байланыстырғыш материалдар жұмсалады (асфальтобетон жабындысы бар 1 км жолға 50-ден 200 тоннаға дейін битум қажет). Жол жабындарының құрылымдық күрделілігінің артуы есебінен органикалық байланыстырғыштардың шығыны 150-ден 500 тоннаға дейін артуы мүмкін.

1992 жылдан 2009 жылға дейін битум өндірісі әлемде 30%-ға өскен. Битум өндірісінің негізгі қуаттары АҚШ-та орналасқан, бұл ел мұнай битумын өндіру көлемі бойынша бірінші орында тұр. Дегенмен, битум өндірісі Орта Азия, Оңтүстік және Шығыс Азия елдерінде де дамып келеді. Қазақстан мен басқа ТМД елдерінің битум өндірісіндегі үлесі әлемдік жалпы өндірістік потенциалдың 11,9%-ын құрайды.

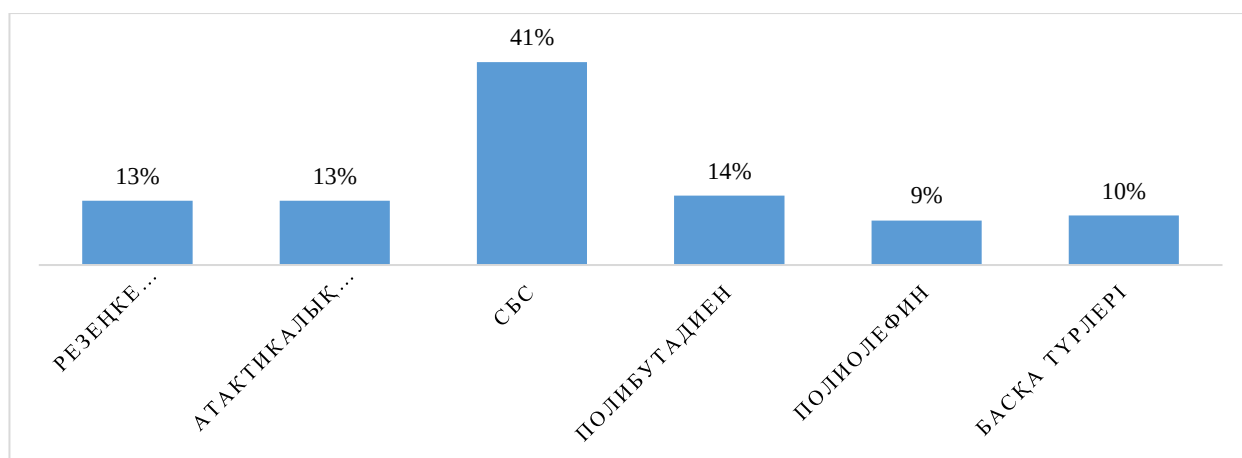
Жол жабындарының сенімділігін арттыру үшін жол битумының сапасын өзгерту жеткілікті. Соңғы жылдары жаңа, дәстүрлі емес битум технологиялары жасалып, енгізілді, олар окисландыру кезеңінсіз жоғары сапалы жол битумдарын өндіруге мүмкіндік береді (мысалы, БНН маркалы мұнай қалдықты битумдары). Бұл технология пропан-бутан немесе бутан деасфальтизациясынан алынған асфальт негізіндегі компаундталған битумдар, сондай-ақ жоғары күкіртті және жоғары шайырлы мұнайлардың вакуумдық қалдықтары арқылы жол битумдарының өндірілуіне негізделген. Әлемдік жол құрылысы тәжірибесінде негізінен қалдық мұнай жол битумдары қолданылады, олардың көмегімен Батыста автомобиль жолдарының 80%-дан астамы салынады. Сонымен қатар, битум негізіндегі су-битум эмульсияларын қолдану және тиісті техниканың болуы жол жөндеу мен салуды тіпті теріс температурада да жүргізуге мүмкіндік береді, бұл олардың өндірісін, тасымалын және қолданылуын жыл бойы жасауға жағдай жасайды.

Модификацияланған және полимерлік-битумды байланыстырғыштардың (ПББ) пайда болуымен мұнай битумдарын өндіру саласында жаңа дәуір басталды. Мамандардың бағалауы бойынша, битумды

шатыр материалдарының жалпы шығарылымының 80%-ын ПБВ құрайды. 2021 жылы Еуропа елдерінде жол құрылысында қолданылған модификацияланған битумдардың орташа көлемі 7%-ды құрады (7-сурет, а).



а – Еуропа елдерінде модификацияланбаған және модификацияланған битумдардың тұтыну үлесі



б – Еуропа елдерінде әр түрлі модификаторлардың тұтыну үлесі

7-сурет – Жол құрылысына пайдаланылған модификацияланған битумдардың үлесі және модификацияланған битумдардың түрлері бойынша тұтыну көлемінің бөлінісі.

Модификатор түрлері бойынша модификацияланған битумдардың тұтыну көлемінің бөлінуі (7-сурет, б) полимерлердің, атап айтқанда полиолефиндер, полибутадиен және SBS түріндегі термоэластопласттардың ең көп қолданылатынын көрсетеді. SBS типті полимерлермен

модификацияланған битумдардың өндірісі Еуропа елдерінде орта есеппен 50%-ға дейін өсті және мысалы Францияда – 80%, Германияда – 95%, Испанияда – 65%, Бельгияда – 80%, Италияда – 100% жетті.

Соңғы он жыл ішінде битум өндірушілерді нормативтік битумдық шикізатпен қамтамасыз ету жағдайы айтарлықтай өзгерді. Мұнай өңдеу зауыттары (МӨЗ) мұнайды терең өңдеуді арттыру міндетін қойып отыр, бұл нормативтік битумдық шикізат маркалары СБ 20/40 және СБ 40/60 өндірісінің қысқаруына әкеледі. Мысалы, 2010 жылы Ресей МӨЗ-дерінің гудрон ресурстары 63,7 млн тонна болды. Ал 2020 жылға болжам бойынша гудрон ресурстары 68,5 млн тоннаға дейін өседі (7,5% өсу), оның ішінде мұнай битумын өндіруге 11% бөлінеді.

Қазіргі уақытта МӨЗ-дердің техникалық қайта жарақтандырылуы негізгі өнім (моторлы және қазандық отындары) шығарылымының ұлғаюымен, каталиттік крекинг, коксинг және висбрекинг қондырғыларының іске қосылуымен байланысты. Бұл битум өндіруге қажетті шикізат құрамдастарының (гудрон, слоп, асфальт) азаюына және ауырлануына әкеледі. Соның салдарынан нормативтік тұтқырлықтағы гудрон өндірісі көлемі тұрақты түрде төмендейді, бұл, сөзсіз, алынатын битумның сапасына және өндіріс көлеміне әсер етеді.

Мұнай битумы — мұнай өңдеудің маңызды өнімдерінің бірі, ол шетелде де, елімізде де негізінен тұрақты әрекет ететін қондырғыларда ауыр мұнай қалдықтарын ауаның оттегімен 180-300°C температурада тотығу арқылы өндіріледі. Мұнай битумдарын өндіру үшін тотығу процесінен басқа вакуумдық қалдықтарды дестилляциялау және деасфальтизация процестері қолданылады. Вакуумдық дестилляцияға негізінен мазут пайдаланылады, ал тотығу мен деасфальтизация үшін гудрон қолданылады [113].

Тотығатын битумдарды алу процесі гетерогенді тотығу реакцияларына негізделген. Ауамен тотығу битум құрамындағы шайырлы-асфальтенді заттардың мөлшерін едәуір арттыруға мүмкіндік береді, бұл битумның жұмсару температурасын көтеріп, оның адгезиялық және серпімді қасиеттерін жақсартады.

Әлемдік битум өндірісі тәжірибесінде шикізат құрамдастарының табиғаты мен құрамы алынатын битумдардың жоғары сапалық көрсеткіштерін қамтамасыз ететін негізгі факторлар болып табылады. Осы себепті битум өнімін шығаратын жетекші шетелдік кәсіпорындар шикізатты дұрыс тандау мәселесіне ерекше мән береді. Битум өндірісіне арналған мұнайлар отын өндіруге арналған мұнайлармен араластырылмайды.

Қазіргі кезде жол және өнеркәсіптік-қалалық құрылыс, тұрғын үй-коммуналдық шаруашылықта қолданылатын материалдарға жаңа, күшейтілген талаптар қойылуда. Осыған байланысты битум өндірісі үшін сенімді шикізат көздерін іздестіруге, битум өндіру технологияларын жетілдіруге, сондай-ақ олар негізінде сапасы жақсартылған материалдарды өндіруге бағытталған зерттеулер өте өзекті болып табылады. Сонымен қатар,

бұл зерттеулер техногендік қалдықтарды экологиялық және экономикалық тұрғыдан тиімді жою мәселелерін де шешуге арналған [114].

Тіпті бастапқы шикізатты дұрыс таңдаған жағдайда да, қазіргі қол жетімді технологиялар бойынша алынған битумдардың сапасы әрқашан заманауи жол битумдарына қойылатын талаптарға сай бола бермейді. Модификацияланбаған битумдардың бірқатар кемшіліктері бар, олар асфальтобетон материалдарының және сәйкесінше жол жабындарының сапасына теріс әсер етеді:

- жоғары термиялық сезімталдық (жазғы температурада жоғары пластикалық деформация және қысқы уақытта сынғыштық);
- нашар механикалық қасиеттер және төмен икемділік;
- қартаюға бейімділік.

Осыған байланысты және жол саласында экономикалық факторларды ескере отырып, химиялық және мұнайхимия өнеркәсібінің өнімдері мен қалдықтарымен модификацияланған битумды байытқыштар кеңінен қолданысқа енуде: күміс, органо-марганец компаундтары, резина қиыршықтары, талшықты толтырғыштар, мұнайполимерлер, инден-кумарон және басқа шайырлар, дивинилакрилонитрилді, дивинилкарбоксилатты және басқадай сұйық каучуктар, түрлі жоғары молекулалы полимерлер, фазалық ауысымға ие микроинкапсулаланған материалдар (ММАФ), эмульсиялық полимеризация әдісі арқылы синтезделген қабықшалар [115].

Қазіргі кезде мұнай битумдарын полимерлермен модификациялау — бұл негізгі органикалық байланыстырғыш негізіндегі жоғары тиімді жол-құрылыс материалдарын алу үшін қажетті технологиялық әдіс ретінде мойындалып отыр.

Модификаторлардың алыну ерекшеліктері мен қасиеттері, олардың битум және битум негізіндегі материалдардың қасиеттеріне әсері А. С. Колбановская, В. В. Михайлов, А. Дж. Хойберг, М. И. Кучма, И. В. Королев, А. П. Платонов, Л. М. Гохман және басқа ғалымдардың жұмыстарында қарастырылған.

Бүгінде барлық түрдегі полимерлер — сызықтық термопласттар, эластомерлер, термоэластопласттар (ТЭП) және бірқатар олигомерлер (эпоксидті, фуранды және т.б. шайырлар) мұнай битумдарын модификациялауда сынақтан өтіп, жиі сәтті қолданылады. Ең көп қызығушылық тудыратындары — эластомерлер мен синтетикалық термоэластопласттар, өйткені олар төмен температураларда жоғары деформациялық қасиеттерге ие болып, бұл қасиеттерді битумға береді [113].

Бүгінгі таңда битумдарды модификациялаудың екі негізгі тәсілі бар. Бұрынғы уақытта ең жақсы модификаторлар ретінде каучук пен термоэластопласттар есептелді, олар битуммен химиялық әрекеттеспей, оны ерітіп, полимерлік қасиеттер береді. Дегенмен, мұндай битум-полимер композицияларының кейбір кемшіліктері бар. Мысалы, ең танымал модификаторлар — СБС блоксополимерлері, битумға енгізілгенде, негізгі тізбектегі көп қос байланыстардың болуына байланысты оның атмосфералық

картаюына төзімділік мәселесін шеше алмайды. Осындай композициялардың жалпы кемшілігі — битум мен полимер тығыздықтарының айырмашылығы әсерінен қабаттасудың пайда болуы. Бірақ шикізатты дұрыс таңдағанның өзінде сапа көрсеткіштері бойынша қазіргі кезде қолда бар кез келген технологияларды пайдалана отырып алынған битум заманауи жол битумдарына қойылатын талаптарға сәйкес келе бермейді. Модификацияланбаған битумдардың асфальтбетон материалдарының және сәйкесінше жол төсемдерінің сапасына теріс әсер ететін бірқатар кемшіліктері бар: жоғары термиялық сезімталдық (жазғы температурада пластикалық деформацияның жоғарылауы және қысқы температурада сынғыштық), нашар механикалық сипаттамалары және төмен серпімділік, картаюға бейімділік[114].

Осыны ескере отырып және жол шаруашылығында экономикалық факторларды ескере отырып, химия және мұнай-химия өнеркәсібінің өнімдері мен қалдықтарымен модификацияланған битум байланыстырғыштары көбірек қолданылады - күкірт, органо-марганец қосылыстары, резеңке үгінділері, талшықты толтырғыштар, мұнай полимерлері, инден және басқа шайырлар, сұйық каучуктар дивинилакрилонитрил, дивинилкарбоксилат және басқалары, әртүрлі жоғары молекулалық полимерлер, эмульсиялы полимерлеу әдісімен әртүрлі қабықшалы материалдармен синтезделген микрокапсулирленген фазалық ауыспалы материалдар. Қазіргі уақытта мұнай битумын полимерлермен модификациялау осы негізгі органикалық байланыстырғыш негізінде жоғары тиімді жол-құрылыс материалдарын алудың қажетті технологиялық әдісі ретінде танылды.

Модификациялаушы қоспаларды өндіру ерекшеліктері мен қасиеттері, олардың битум мен оның негізіндегі материалдардың қасиеттеріне әсері А.С.Колбановская, В.В.Михайлов, А.Й.Хойберг, М.И.Кучма, И.В.Королев, А.П.Платонов, Л.М.Гохман және т.б. еңбектерінде көрсетілген. .

Екінші перспективалық тәсіл – реакцияға қабілетті қоспалармен битумдарды модификациялау. Мұндай модификаторларды аз мөлшерде енгізуге болады, ал алынатын композициялар қабатталмайды.

Термоэластопласттар мен каучуктардың салыстырмалы жоғары құны олардың битумдардың қасиеттерін жақсартуда кеңінен қолданылуына кедергі келтіреді. Осыған байланысты үлкен практикалық қызығушылық резина-техникалық өнімдердің қалдықтарына, олардың басым бөлігі – тозған автожөндеу шиналарына бағытталған. Шиналар пайдалану барысында механикалық тозуы, протектордың қабатталуы және бөлшектердің үзілуі нәтижесінде істен шығады. Бұл кезде резина конструкциялық материал ретінде өнімдер пайдалану мерзімінің соңында тек топологиялық құрылым мен химиялық құрамында аздап өзгерістерге ұшырайды, себебі резинада тотығу процесінің дамуын тежейтін ингибитор бар, ол резинаның картаюының негізі болып табылады [114].

Қазіргі уақытта битумдардың қасиеттерін модификациялайтын көптеген модификаторлар синтезделген, бірақ көбінесе бұл қоспалар қымбат және



тапшылығы бар заттарға негізделген немесе күрделі технологиялық операцияларды талап етеді. Сондықтан мұнайхимия және мұнай өңдеу өндірістерінің қалдықтары немесе қосалқы өнімдері негізінде төмен бағамен және қарапайым технологиялық тәсілмен жаңа тиімді модификациялық қоспалар алу өзекті бағыт болып табылады.

### **1.7 Битум өндірісінің өндіріс технологияларының тиімділігі бойынша шикізаттың қасиеттерін реттеудің маңызы.**

Битум өндірісін жеделдетудің жаңа әдістерін іздеу, битумдардың сапасын жақсарту, жаңа тиімді қоспаларды іздеу және сынау мақсатында мұнайдың дисперсті жүйелері теориясының негізгі қағидаларын пайдалану тиімді. Атап айтқанда, битумдық шикізат пен битумдық материалдардың қасиеттерін реттеу, типтік мұнай дисперсті жүйелері (МДЖ) ретінде, дисперсті фазаның бөлшектерінің мөлшерін сыртқы әсерлер арқылы өзгерту және сол арқылы қажетті сападағы кеңістіктік құрылымды қалыптастыру арқылы жүзеге асырылуы мүмкін.

Атмосфералық және жер асты жағдайларында қолданылатын битумдық материалдардың сапасын және ұзақ мерзімділігін арттыру мәселесі қазіргі энергетикалық, материалдық және еңбек шығындарының өсуімен, әсіресе ғимараттар, құрылыстар, көпірлер мен құбырларды салу және пайдалану кезінде маңызды мәселеге айналды.

Битумдардың сапасы мен өндіріс технологияларының тиімділігіне қойылатын жаңа талаптар шикізат құрамына қарамастан әртүрлі сапалы байланыстырғыштарды алу үшін физика-химиялық процестерді реттеу жүйесін құру қажеттігін анықтайды, өндіріс тиімділігін міндетті түрде қамтамасыз ете отырып.

Мұнай өңдеудің, оның ішінде битум өндірісінің белгілі бір процессін тиімді реттеуге заманауи тәсіл өндірістік-технологиялық кешендердің ұйымдастырылуына негізделген. Бұл кешендер шикізаттың фракциялық, топтық және элементтік құрамын реттеу мәселелерін шешуге және тауарлық өнімнің тұрақты өндірісін қамтамасыз етуге арналған. Жол битумдық байланыстырғыш материалдарын өндіруді технологиялық реттеу жүйесін ұйымдастыру мұнай шикізатының әртүрлі табиғатын пайдалану кезінде олардың сапасын болжау және басқару бойынша ғылыми тәсілдерді әзірлеуді талап етеді[115].

Битум өндірісінің шикізатын дайындау сатысының негізгі мақсаты — гудрондардың химиялық, фракциялық және/немесе элементтік құрамдарын физика-химиялық оксидтеу процесін жүргізу үшін қажетті деңгейде қамтамасыз ету. Ал тауарлық битум өнімдерін өндіру сатысының мақсаты — қолданыстағы нормативтік құжаттардың талаптарына сай сапалы битумдарды алу. Сондықтан қазіргі өндірістік-технологиялық кешен құрамына негізгі физика-химиялық термоокислеттік процесс қатар шикізатты дайындау және

тауарлық өнімді шығару сатысында компаундтау және қоспаларды енгізу технологияларын қолдану тиімді болып табылады[102].

Соңғы онжылдықта байқалған тенденция – битум өндірісінің шикізатын әртүрлі қоспаларды енгізу арқылы модификациялау, битумдық материалдарға қажетті қасиеттерді қамтамасыз ету. Қоспалармен компаундтау әдісі, әсіресе тауарлық өнімді алу кезінде оның құрылымдық-механикалық қасиеттерін қамтамасыз ету қажет болғанда, өте тиімді. Сонымен қатар, мұнайлық оксидтелген битумдарды қоспалармен модификациялау арқылы төмен температуралық, адгезиялық және басқа да қасиеттері жақсартылған байланыстырғыш материалдарды алуға болады.

Модификаторлық қоспалар мен мұнайды крекинг кезінде алынған құрамдас бөліктер модификацияланған шикізатты оксидтегенде оның кеңістіктік МДЖ құрылымын өзгертеді. Бұл өзгерістер, өз кезегінде, оксидтелген битумның құрылымының және оның пластификациясының өзгеруіне әкеледі.

Битумға енгізілетін қоспа (әсіресе полимер материал) оның дисперсті ортасында ериді және бір мезгілде надмолекулалық асфальтенді құрылымдармен әрекеттеседі. Бұл өзара әрекеттесуді полимердің макромолекулаларының битум дисперсті фазасының бөлшектерінің бетінде адсорбциялық қабат қалыптастыруы ретінде қарастыруға болады, ол дисперсті бөлшектердің мөлшерін ұлғайтады [115].

Дисперсті орта деп көлемінде газ көпіршіктері, қатты бөлшектер немесе сұйық тамшылары таралған үздіксіз фазаны айтады. Сондықтан дисперсті орта қатты, сұйық немесе газ тәрізді болуы мүмкін. НДС дисперсті ортасы мұнайдың әртүрлі құрамдас бөліктерінен тұрады. Гудрондар мен битумдар сияқты ауыр фракциялардың дисперсті құрылымы 100 жылдан астам уақыт бұрын Ф.Л. Нелленштейнмен анықталған. Дистилляттық жанармай фракцияларының коллоидтық құрылымы тек жақында, жоғары ажыратымдылығы бар электронды микроскопия әдістері мен криотехника қолдану арқасында анықталды. Битум құрылымын сипаттамас бұрын олардың топтық химиялық құрамына тоқталу қажет. Битумдардың химиялық құрамы өте күрделі, онда 300-ден астам қосылыс тіркелген.

Қазіргі битум өндірісінің өндірістік-технологиялық кешенінің тиімді жұмыс істеуін қамтамасыз ету үшін төмендегідей зерттеулер қажет: шикізат пен оксидтелген өнімге сыртқы әсерлердің табиғаты мен оңтайлы мөлшерін негіздеу, сыртқы әсерлердің термоокислеттік процесс тиімділігіне (мысалы, битумның шығымы мен сапасына) әсерін зерттеу, битум шикізаты мен өнімге сыртқы әсер ететін қажетті блоктарды қосу арқылы қолданыстағы технологиялық схемаларды жаңғырту, сондай-ақ әзірленген технологиялардың техникалық-экономикалық бағасын жүргізу [116].

## 2 Тәжірибелік бөлім

### 2.1 Зерттеу нысандары

Келесі зерттеу нысандары таңдалды:

- Қаламқас кен орнының БНД 90/130, БНД 70/100 және БНД 50/70 маркалы жол битумдары;
- изотактикалық полипропилен;
- «ЭБГ» бутилакрилат және глицидилметакрилат бар этиленнің сополимері битум модификаторы;
- 0,6–1,0 мм өлшемдері бар үгінді резеңке;
- көміртекті қара (ескі шиналарды пиролиз арқылы қайта өңдеу арқылы алынған) «ЭКО-Шина» ЖШС, Шымкент қ.

### 2.2 Зерттеу әдістері

Мұнай битумының құрамы Jatrosan МК-5 құрылғысында адсорбциялық-сұйықтық хроматография әдісімен анықталды. Компонент құрамы стандартты әдістер арқылы анықталды.

Түпнұсқа битум мен модификацияланған битумның ИҚ-спектральдық талдау Shimadzu IR Prestige-21 инфрақызыл Фурье спектрометрі және PikeTechnologie фирмасының Miracle толық ішкі шағылысудың бұзылған (НПВО) құрылғысының көмегімен жүргізілді.

Инфрақызыл спектроскопия әдісінің негізі — инфрақызыл сәуле шығару. Барлық қыздырылған денелер инфрақызыл спектрінде энергия шығарады, толқын ұзындығы қыздырылу температурасына байланысты — қысқа толқын ұзындығы жоғары температура мен сәуле шығару қарқындылығына сәйкес келеді.

Сіңіру белдеулері зерттелетін жүйенің негізгі электрондық күйіндегі тербеліс деңгейлері арасындағы өтулердің нәтижесінде пайда болады. Белдеулердің максимумдары, олардың жартылай ені, әрбір молекуланың қарқындылығы құрамындағы атомдардың массасына, құрылымына, атомаралық күштердің ерекшеліктеріне және т.б. тәуелді болады. Сондықтан инфрақызыл спектрлер үлкен даралыққа ие болып, бұл органикалық және бейорганикалық қосылыстардың құрылымын анықтауда және зерттеуде өте құнды болып табылады.

Үлгідегі атомдық топтар инфрақызыл диапазонда электромагниттік сәулелерді сіңіргенде, молекулалардың тербеліс жиіліктеріне сәйкес кванттар сіңіріледі. Осы себепті инфрақызыл спектроскопияның ең кең таралған қолданылуы — қоспаларды талдау және таза заттарды идентификациялау болып табылады. Заттарды идентификациялау алынған спектрді электрондық спектр базаларымен салыстыру арқылы жүзеге асады. Қазіргі таңда көптеген класс пен топтағы қосылыстарға арналған база жасалып, олардың саны ондаған және жүздеген мың спектрлерді құрайды [117].

Жұмсару температурасы ( $T_p$ ) – «Сақина және шар» (КиШ) аппаратымен анықталады (ГОСТ 11506). Әдістің мәні – белгілі өлшемдегі сақинадағы битумның жұмсарып, болат доптың әсерінен төменгі табаққа жететін температурасын анықтауда.

Қаттылық температурасы ГОСТ 11507-78 бойынша анықталады. Бұл – материалдың қысқа мерзімді жүктеме әсерінен сынатын температурасы. Қаттылық температурасы битумның төменгі температурадағы қасиетін сипаттайды (температура төмен болған сайын битумның сапасы жоғары болады). Әдістің мәні – битум үлгісін салқындатып, периодты түрде бүгіп, жарықтардың пайда болған немесе битумның сынған температурасын анықтауда.

Пенетрация (П) – ГОСТ 11501 бойынша анықталады, битумның қаттылығын сипаттайды және белгілі жүктеме әсерінен 1 мм диаметрлі арнайы иненің битумға ену тереңдігі ретінде өлшенеді. Өлшем бірлігі – ондық миллиметр.

Дуктильділік (Д) – битумның созылу қабілеті. 25°C (Д25), 0°C (Д0) температураларында және белгілі жүктемелерде үзілгенге дейінгі жіп ұзындығы бойынша анықталады (ГОСТ 11505). Үлгі – қос пышақша, мойын қалыңдығы – 1 см, ұзындығы – 3 см.

Эластикалық қасиеті (Э) – битумның қайтарылатын деформацияға қабілеті, сырғымалылық анықталғаннан кейін алдын ала созылған үлгінің ұзындығының қысқаруы бойынша есептеледі.

Асфальтендерді бөліп алу 40 есе артық мөлшердегі (35-75°C) петролей эфирінде жүргізілді. Деасфальтизатты майлар мен шайырларға бөлу колонкалы хроматография әдісімен және мынадай еріткіштер қолданыла отырып жүргізілді: петролей эфирі + төртхлористый көміртек, бензол және спирто-бензол.

Композиция құрамында БНД 90/130 маркалы битум (100 масс. бөлік) және резеңке үгіндісі (4-20 масс. бөлік) болды. Регенераттар 175°C дейін қыздырылған битумға енгізілді. Құрамдастарды араластыру арнайы лопастьқ араластырғышпен 100 айн/мин жылдамдықпен 2 сағат бойы жүргізілді.

Полимерлі қалдықтар механикалық қайта өңдеу әдісімен алынды. Бұл әдістің мәні – пластикалық қалдықтарды механикалық ұсақтап, одан кейін термиялық өңдеу арқылы сапалы шикізат алу.

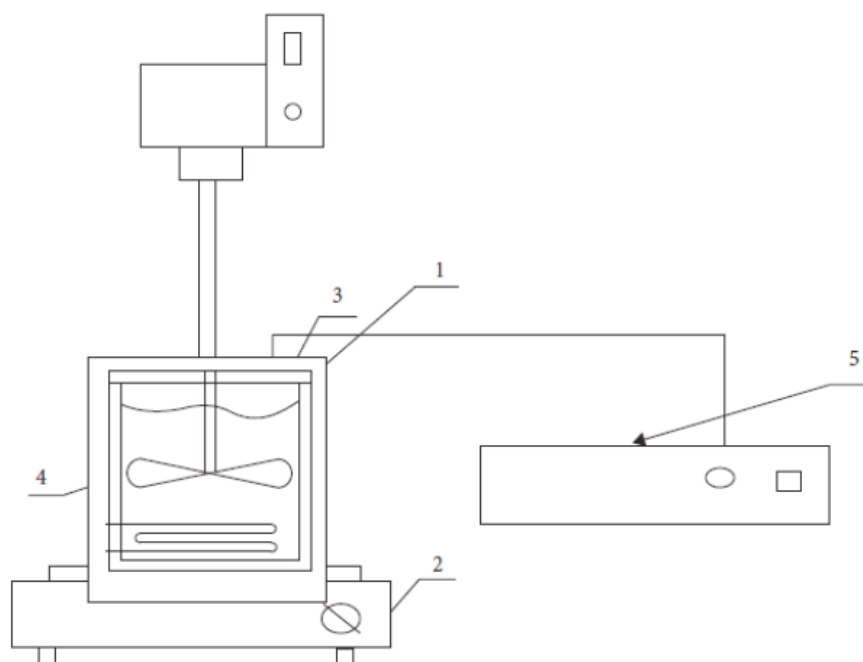
Фраас бойынша қаттылық температурасы битумның қаттылық температурасын анықтайтын АТХ-04 аппаратымен анықталды.

### 2.3 Битумды модификациялау

Битумды модификациялау келесідей жүргізілді. Битумның белгілі бір көлемі металл шыныға (1) жүктеліп, 140–160°C температураға дейін қыздырылды. Битумды еріген кезде оған модификаторлардың қажетті көлемі қосылып, араластырғышпен (4) 2-3 сағат бойы араластырылды.

Композициялардағы түрлендіретін қоспаның (ТҚК) мөлшері салмақ бойынша 1,0-5,0% құрады (8-сурет).

Битумды модификациялауды дайындау үшін схемасы 8 суретте көрсетілген қондырғы бойынша құрастырылды.



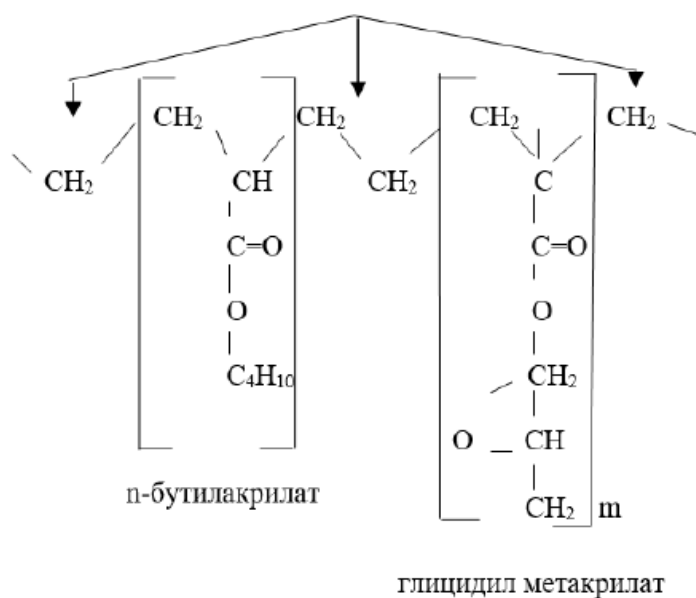
1-металл шыны; 2-электрлік жылытқыш; 3-термометр; 4-араластырғыш; 5-температура реттегіші

8-сурет - Битумды қоспа дайындау үшін арналған қондырғы

Полимер битумын изотактикалық полипропилен полимерімен дайындау. ИПП модификаторы БНД 90/130 маркалы битумға, баяу енгізілді, 160 °С температураға дейін қыздырылды, мөлшерде 1%-3% массалық битум, содан кейін температураны 170 - 175 ° С дейін жеткізіп, араластыра отырып, берілген температурада 5 сағат бойы ұсталды.

Резеңке үгіндісімен полимер битумын дайындау. Резеңке үгіндісі БНД 90/130 маркалы битумға баяу енгізілді, 160 ° С температураға дейін қыздырылды битум салмағы бойынша 1,4%, содан кейін температураны 170 ° С дейін жеткізіп, 3 сағат бойы араластырды. Осыдан кейін битум берілген температурада 12 сағат бойы 170 ° С температурада қыздыру шкафына орналастырылды.

Полимер битумын ЭБГ (этиленнің бутилакрилатпен және глицидилметакрилатпен сополимері) полимерімен дайындау БНД 90/130 маркалы битумда ЭБГ модификаторы битум массасының 2% мөлшеріне баяу қосылды. 170 - 175 °С дейін және 3 сағат ұсталынды.



9-сурет – Бутилакрилат және глицидилметакрилат (ЭБГ) бар этилен сополимерінің құрылымдық формуласы

Бұл жұмыста битумның ЭБГ-мен модификациясы кезінде болатын өзгерістерді салыстырмалы талдау үшін ИҚ-спектроскопия әдісі қолданылды[117].

### 3 Нәтижелер және оларды талқылау

#### 3.1 Жол битумының сапалық тәжірибелік сипаттамаларын зерттеу

Битум шикізатының сапасы мен құрылымын кешенді түрде бағалау үшін оның топтық химиялық құрамы зерттелді. Бұл көрсеткіштер битумның физика-химиялық қасиеттеріне, модификаторлармен әрекеттесуіне және жалпы технологиялық бейімділігіне тікелей әсер етеді.

Зерттеу үшін Қаламқас кен орнының ауыр мұнай қалдықтарынан алынған БНД 90/130 маркалы битум қолданылды.

Топтық құрам адсорбциялық жіңішке қабатты хроматография әдісімен анықталды. Бұл әдіс битум құрамындағы негізгі фракцияларды: асфальтендер, шайырлар, ароматты және қаныққан көмірсутектерді сандық түрде бөлшектеп талдауға мүмкіндік береді.

Битумның құрамы мен негізгі техникалық сипаттамалары 1-2 кестелерде келтірілген.

Кесте 1 – Битумның топтық құрамы

| Битум маркасы | Асфальтендер, % | Шайырлар, % | Майлар, % | Қаныққан ароматты қосылыстар, % |
|---------------|-----------------|-------------|-----------|---------------------------------|
| БНД-90/130    | 21,9            | 30,5        | 7,18      | 40,42                           |

Талдау нәтижелері бойынша асфальтендер мен шайырлардың жоғары үлесі (49.5%) зерттелген битумның құрылымдық тұрақтылығын және жоғары адгезиялық қасиеттерін көрсетеді. Мұндай қатынас модификациялау кезінде битумның жақсы байланысу қабілетін қамтамасыз етеді.

Ароматты және қаныққан көмірсутектердің қатынасы битумның икемділігі мен термотұрақтылығына әсер етеді. Қаныққан фракциялар битумның қату температурасын төмендетіп, ауа райына бейімділігін жақсартады, ал ароматты фракциялар — серпімділік пен пластикалық қасиеттерді күшейтеді.

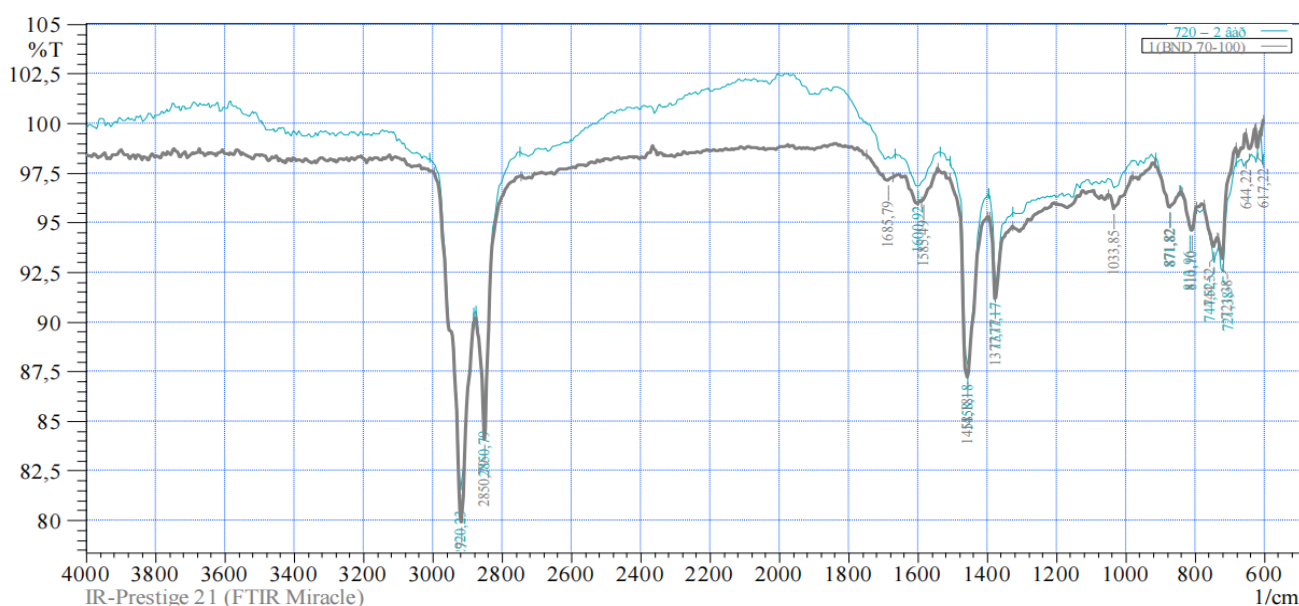
Кесте 2 - БНД 90/130 маркалы мұнай жол битумының сипаттамалары

| Көрсеткіштің атауы                            | БНД 90/130 маркасының стандартты көрсеткіштері | Тәжірибелік мәліметтер | ҚР СТ      |
|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------|------------|
| Иненің ену тереңдігі, 25 °C температурада, мм | 101-130                                        | 113                    | ҚР СТ 1226 |
| СЖШ бойынша жұмсарту температурасы, °C        | 43                                             | 44                     | ҚР СТ 1227 |

| Көрсеткіштің атауы                                     | БНД 90/130 маркасының стандартты көрсеткіштері | Тәжірибелік мәліметтер | ҚР СТ      |
|--------------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------|------------|
| Созылу беріктігі, кем емес:<br>25 °С температурада, см | >90                                            | 98-130                 | ҚР СТ 1374 |
| Динамикалық тұтқырлық 135 °С,<br>мм <sup>2</sup> /с    | 180                                            | 194                    | ҚР СТ 1210 |
| Фраас бойынша тұтану температурасы, °С                 | 230                                            | 232                    | ҚР СТ 1804 |
| Сынғыштық температурасы, °С                            | -22                                            | -24                    |            |
| Пенетрация индексі                                     | -0,1-ден +1,0                                  | 0,7                    |            |
| Ерігіштігі, %                                          | 99,0                                           | 99.9                   |            |

Сынақ нәтижелері көрсеткендей, БНД 90/130 битумының нақты көрсеткіштері мынадай: сақина және шар бойынша жұмсару температурасы – 44°С, 25°С-та созылғыштығы – 98-130 см, 135°С-та динамикалық тұтқырлығы – 194 мм<sup>2</sup>/с, тұтану температурасы – 232°С, Фраас бойынша тұтану температурасы – 24°С және бұл көрсеткіштер ҚР СТ 1373-2013 талаптарына сәйкес келеді.

Түпнұсқа және модификацияланған 1,6% ЭБГ полимерімен модификацияланған битумның ИҚ-спектроскопиясының нәтижелері 10-суретте және 3-кестеде көрсетілген. ИҚ-спектроскопияны пайдалана отырып, қосылыстардың құрамына салыстырмалы талдау жүргізу әдістемесіне сәйкес алынған спектрлер мазмұны тәжірибелік жағдайларға байланысты қабаттасты.



1-битум (сұр); 2 – модификацияланған битум (көк)

10-сурет - 1,6% ЭБГ модификацияланған бастапқы битум мен битумның ИҚ спектрлері



Кесте 3 - 500-4000  $\text{см}^{-1}$  аймағындағы ИҚ спектрлеріндегі кейбір жолақтардың тәжірибелік жиіліктері  $\nu$  ( $\text{см}^{-1}$ ) және оптикалық тығыздықтары.

| БНД 90/130                             |                    |              |
|----------------------------------------|--------------------|--------------|
| Жиіліктер $\nu$ , ( $\text{см}^{-1}$ ) | Оптикалық тығыздық | Атрибуция    |
| 1688                                   | 20                 | $\nu$ (C=O)  |
| 1602                                   | 57                 | $\nu$ (CCar) |
| БНД 90/130 + 2% ЭБГ                    |                    |              |
| 1695                                   | 30                 | $\nu$ (C=O)  |
| 1602                                   | 52                 | $\nu$ (CCar) |

3000-2800  $\text{см}^{-1}$  диапазонында  $\nu(\text{CH})$  және  $\text{CH}_2$  топтарының валенттік тербелістері, 1460  $\text{см}^{-1}$ -де  $\text{CH}_2$  топтарының деформациялық тербелістері ( $\delta(\text{CH}_2)$ ) және 1377  $\text{см}^{-1}$ -де  $\text{CH}_3$  топтарының деформациялық тербелістері ( $\delta(\text{CH}_3)$ ) анықталды. Бұл жолақтар шекті көмірсутектердің, парафиндердің және майлардың спектрлерінде үнемі кездеседі.

Компоненттер спектрінде 720  $\text{см}^{-1}$ -де проекциялық жолақ көрінеді, ол еркін парафиндік тізбектердегі  $\text{CH}_2$  топтарының деформациялық тербелісіне сәйкес келеді. 747, 812 және 870  $\text{см}^{-1}$ -дің триплеті анық байқалады, бұл ароматикалық құрылымдардың болуын білдіреді.

1600-1700  $\text{см}^{-1}$  диапазонында пропускание жолақтары ерекше қарқынды, бұл оттегін қамтитын қосылыстардың бар екендігін көрсетеді. 1602  $\text{см}^{-1}$ -ге жуық жолақ - негізінен циклоқұрылымды (әсіресе бензолдық сақиналарды) көрсететін көмірсутектердің қос байланыстарының валенттік тербелістеріне тән. Бұл жолақтың ені мен күрделі құрылымы битумдағы асфальтендердің құрамындағы ароматикалық қосылыстардың кең таралғанын көрсетеді. 1688  $\text{см}^{-1}$ -де карбонилді және карбоксильді C=O топтарының жолақтары орналасқан, олар органикалық қосылыстардың тотығуы кезінде пайда болады.

Салыстырмалы талдау үшін ең маңызды 3344  $\text{см}^{-1}$  жоғары жиілікті шың (бастапқы битумда). Бұл шың гидроксилдік топтардың (ОН) валенттік тербелістеріне жатады және суда сутек байланысы жоқ топтарға тән. ЭБГ-мен модификацияланған битумда осы  $\nu(\text{ОН})$  тербелісінің қарқындылығы артып, максимум 3344  $\text{см}^{-1}$ -ден 3440  $\text{см}^{-1}$ -ге ауысады. Бұл өзгеріс ЭБГ енгізілген кезде битумдағы сутек байланыстары құрылымының қайта құруына байланысты.

Карбонилдік топтың сіңіру жолақтары модификацияланған битум спектрінде бастапқыға қарағанда жоғары қарқынды және 1689  $\text{см}^{-1}$ -ден 1695  $\text{см}^{-1}$ -ге ауысады.

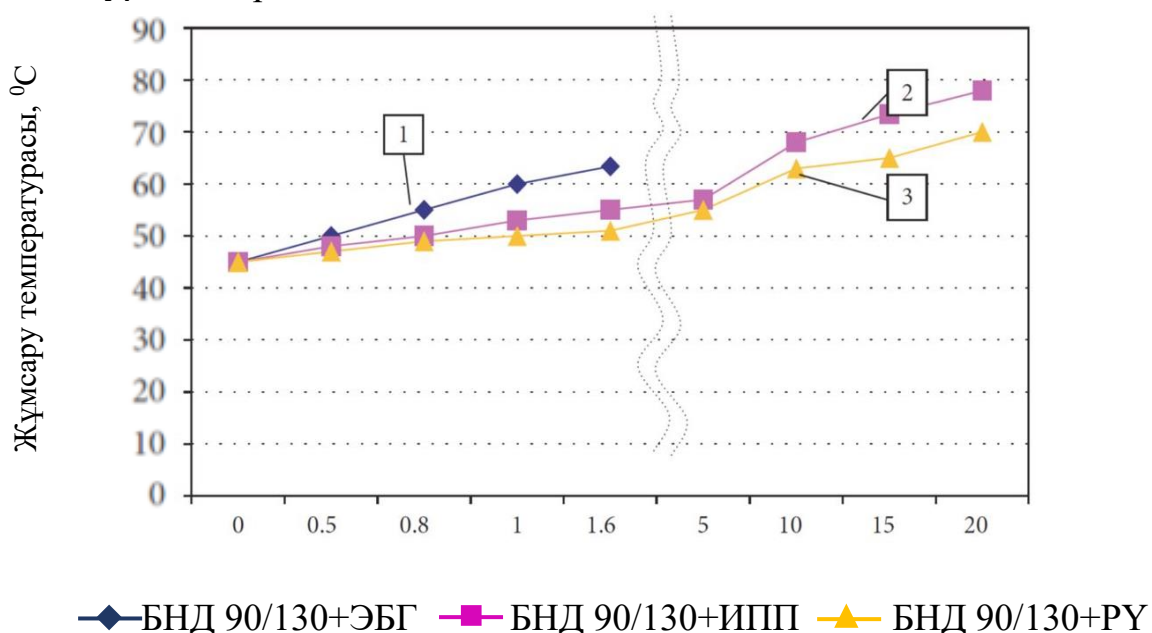
Бұл спектрлердің талдауы модификацияланған битумда жоғары молекулалық массалы асфальтендердің және құрылымдаушы смолалардың көбейгенін көрсетеді, өйткені 1689  $\text{см}^{-1}$ -дегі карбонилдік топтардың сіңіруі күшейіп (модификацияланған битумда 1695  $\text{см}^{-1}$ -ге ауысады) және 1602  $\text{см}^{-1}$ -дегі ароматикалық сақиналар айқындалады.

Сонымен қатар, модификатормен әрекеттесу нәтижесінде битумдағы майлы фракция, атап айтқанда парафино-нафтенді көмірсутектердің концентрациясы төмендейді, бұл спектрде  $720\text{ см}^{-1}$  жолақпен сипатталады.

Парафино-нафтенді көмірсутектердің концентрациясының азаюы асфальтендердің лиофильділігін арттырады, олар ароматикалық көмірсутектерде сольватталып ісінеді және парафино-нафтенді көмірсутектерде ерімейді.

Мұндай битум асфальтендердің полярлы (лиофобты) беткі қабаттарымен өзара әрекеттесіп, коагуляциялық құрылымның агрегаттары мен эмбриондарын құра алатындығымен ерекшеленеді, ал шайырлар асфальттардың лиофильді сыртқы жағында бағдарланған адсорбцияланады. БНД 90/130 битумының физика-механикалық қасиеттерінің олардағы "ЭБГ" модификаторының концентрациясына байланысты өзгерістері зерттелді: 0,5%; 0,8%; 1% және 1,6%. Компоненттерді араластыру  $175^\circ\text{C}$  температурада екі сағат бойы жүргізілді, содан кейін қоспасы битумның полимермен әрекеттесуінің толық өтуі үшін тағы төрт сағат бойы бірдей температурада ұсталды, содан кейін біртекті масса алынды.

Жол битумының жұмсару температурасының ( $T_p$ ) оның құрамындағы ЭБГ модификаторының концентрациясына (1), сондай-ақ изотактикалық полипропилен (2) мен резеңке үгіндісінің (3) концентрациясына байланысты өзгерісі 11-суретте көрсетілген.

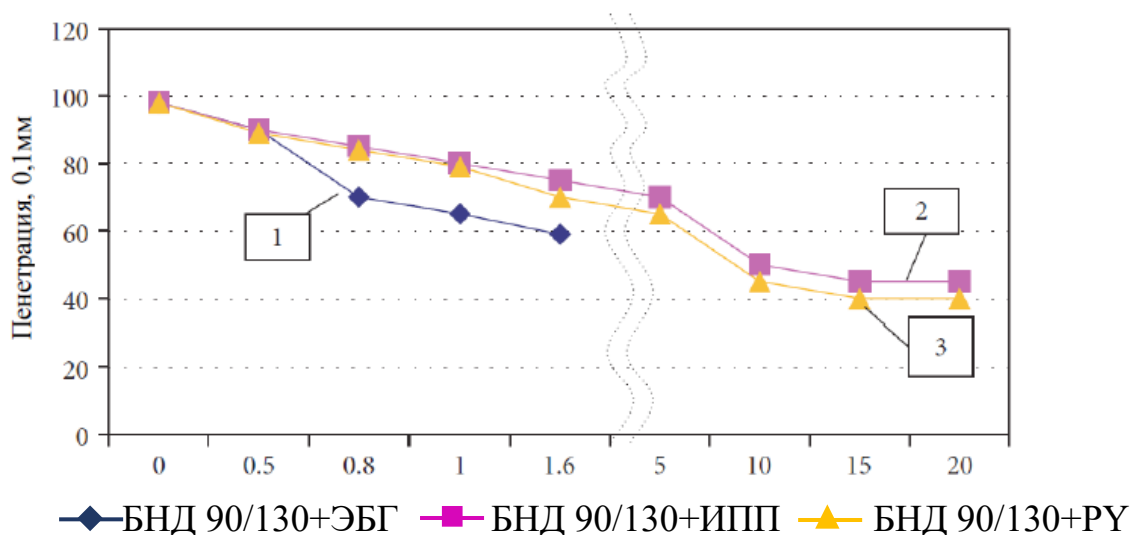


11-сурет - Битум-полимерлі композициялардың жұмсарту температурасының модификаторлардың концентрациясына тәуелділігі

1-ші қисық эквидистантты түрде өсіп, ЭБГ қоспасының битумға біркелкі әсер ететінін көрсетеді. Бұл жағдайда жұмсару температурасы  $20^\circ\text{C}$ -қа артады. ЭБГ концентрациясы өндіруші ұсынған 1,6%-дан аспайды, себебі бұл тұтқырлықтың артуы мен қоспа құнына байланысты.

1,6% концентрацияда ЭБГ тиімдірек болса да, резеңке ұнтағы (20%) бар композиция жұмсару температурасын 12 °С-қа жоғарылатады. Қоспа құнының төмендігін ескерсек, бұл нұсқа экономикалық жағынан тиімдірек.

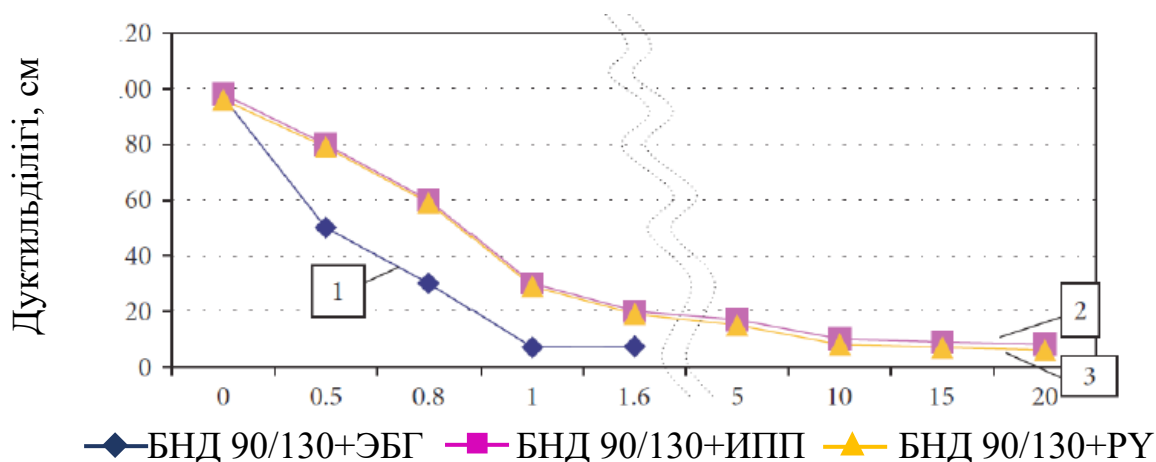
Битум-полимерлі композициялардың 25°С температурада енуінің модификаторлар концентрациясына тәуелділігі 12-суретте көрсетілген.



12-сурет - Битум-полимерлі композициялардың 25°С температурада енуінің модификаторлар концентрациясына тәуелділігі.

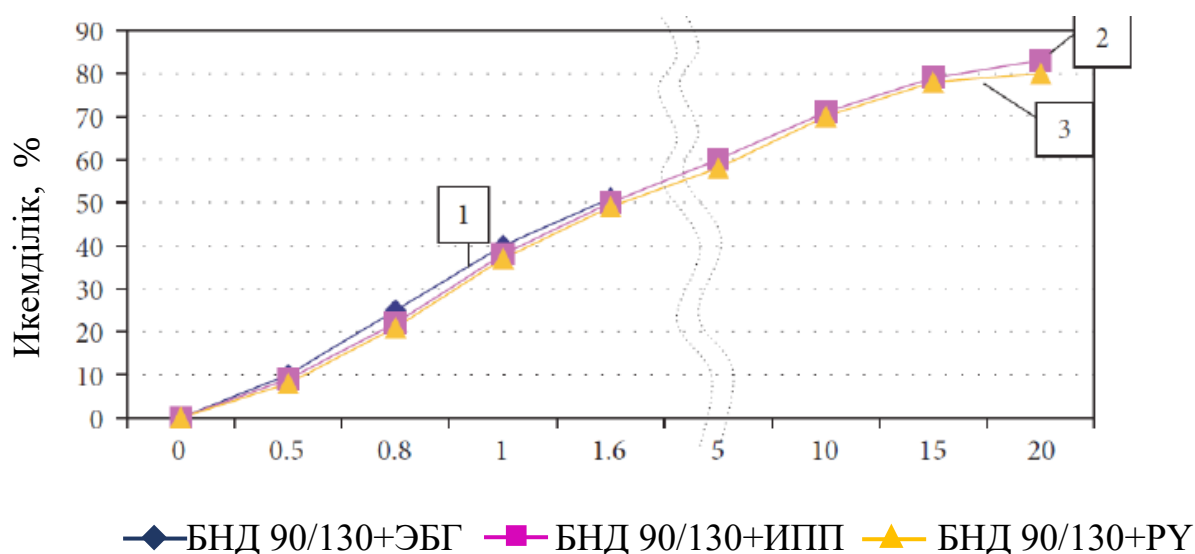
25 °С температурадағы ену көрсеткіші модификацияланған композицияларда барлық жағдайда төмендеген, бұл олардың қаттылығының артқанын білдіреді. Мұндағы жол битумының (1) қисығы 98-ден 59-ға дейін төмендейді.

Полимерлерді енгізу кезінде (1, 2, 3 қисықтар) жол битумдарының дуктильдігінің (Д25) төмендеуі - төмен тұтқырлықты битумдарға тән белгілі заңдылық болып табылады, мәліметтер 13-суретте келтірілген.



13-сурет - 25°С температурада битум-полимерлі композициялардың дуктильділігінің модификаторлардың концентрациясына тәуелділігі

25°С-та битумдардың икемділігі модификаторлардың концентрациясы артқан сайын барлық жағдайларда ұлғаюы 14-суретте бейнеленген.



14-сурет - 25 °С температурада битум-полимерлі композициялардың икемділігінің модификаторлардың концентрациясына тәуелділігі

Жол битумы (1) үшін ЭБГ концентрациясы 1,6% болғанда 51%-ға дейін артады. Оптималды битум-регенерат композициясының (2) эластичалығы айтарлықтай жоғары болып, құрамында 20% регенерат болғанда 83%-ға жетеді, ал оптималды битум-резина композициясында (3) бұл көрсеткіш 80%-ды құрайды. Зерттеулердің нәтижелері 4-кестеде нақтыланған.

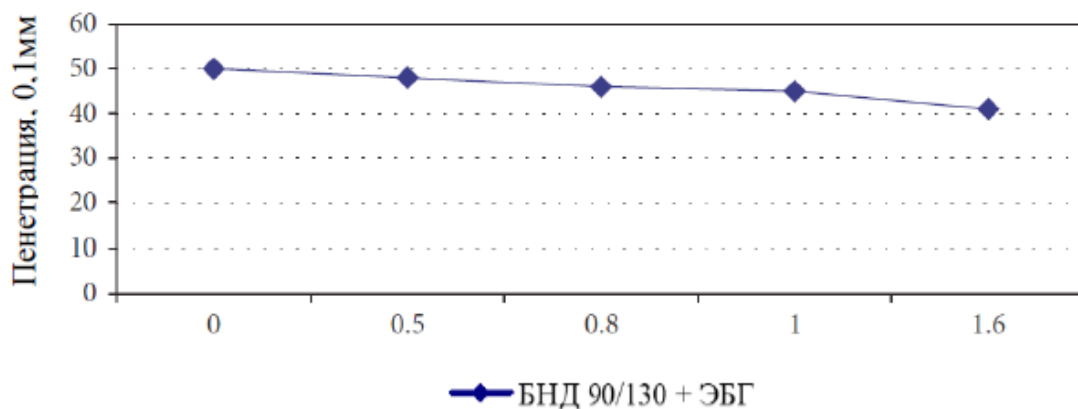
Кесте 4 - БНД 90/130 маркалы мұнай жол битумының модификаторлармен қоспаларының сипаттамалары

| Құрамы                   | 0°С температурада<br>ену, 0,1 мм | 0°С температурада<br>дуктильділік, | 0°С температурада<br>серпімділік, % |
|--------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| БНД 90/130               | 50                               | 0                                  | 0                                   |
| БНД 90/130 + 1,6%<br>ЭБГ | 42                               | 5,9                                | 45                                  |
| БНД 90/130 + 3%<br>ИПП   | 36                               | 5                                  | 75                                  |
| БНД 90/130 + 20%<br>РУ   | 35                               | 4                                  | 74                                  |

Көрсетілген мәліметтер жол битумын этиленнің бутилакрилат және глицидилметакрилат сополимерімен модификациялау тиімді екенін көрсетеді. Модификатордың концентрациясы аз болғанда оның битуммен әрекеттесуіне байланысты әсері жоғары. Алайда, битум изотактикалық полипропиленмен (температурасы жұмсару, қаттылық, эластичалылық бойынша) ЭБГ-мен модификацияланған битумдардан айтарлықтай жоғары қасиеттерге ие.

Сонымен қатар, резеңке үгінділерімен битумды модификациялау технологиясы қысқа уақыт алады, экономикалық тұрғыдан тиімді әрі экологиялық жағынан тиімді, себебі бұл қолданылған автожол шиналарының көп тоннажды қалдықтарын қайта өңдеуге мүмкіндік береді.

Төмен температурадағы пенетрация (П) БНД 90-130 үшін 43-тен 38-ге және 50-ден 42-ге дейін төмендеуі (1, 2 қисықтары) 15-суретте сипатталған.



15-сурет – Битум-полимерлі композициялардың 0°C температурада ену тереңдігінің (пенетрация) модификатор концентрациясына тәуелділігі

Соған қарамастан, ЭБГ-ның битумдағы асфальтендермен әрекеттесу мүмкіндігі бұл полимермен жоғары тұтқырлы, асфальтендері көп құрылыс битумдарын тиімді түрде модификациялауға мүмкіндік береді, мұндай жағдайда эластомерлер тиімсіз және іс жүзінде қолданылмайды. ЭБГ-мен битумдарды модификациялаудың дәстүрлі әсерлерінен бөлек: жұмсару температурасының, қаттылықтың, битумның серпімділігінің артуымен қатар, ерекше әсерлер де анықталды: 25°C температурада созылғыштықтың және 0°C температурада пенетрацияның артуы. Төмен температурадағы пенетрация (П) БНД 90/130 үшін тиісінше 43-тен 38-ге және 50-ден 42-ге дейін төмендейді.

Модификацияланған битум құрамдарының қаттылығының жоғарылауы және төмен температуралық және серпімділік қасиеттерінің айтарлықтай жақсаруы тұтқырлығы төмен битумдар үшін өте жағымды факторлар болып табылады. Жоғары техникалық көрсеткіштерге ( $T_p$ ,  $P_0$ ,  $P_{25}$ ,  $D_{25}$ ,  $D_0$ ,  $I_{25}$ ,  $I_0$ ) 0,8 - 1,6% ЭБГ концентрациясында қол жеткізілетіні анықталды, яғни төмен концентрацияларда, бұл белгілі бір дәрежеде ЭБГ жоғары бағасын ақтайды. Осылайша, битумды этиленнің сополимерімен бутилакрилатпен және глицидилметакрилатпен модификациялау жол битумының қасиеттерінің жақсаруына әкеледі: жұмсарту температурасы, қаттылығы, төмен температурада деформацияланғыштығы, металға және минералды толтырғышқа серпімділік пен адгезиясы жоғарылайды.

Дегенмен, резеңке үгінділері бар оңтайлы композиция (1,4%) жұмсарту температурасы 12 ° С төмен құнын ескере отырып, экономикалық тұрғыдан тиімдірек.

### 3.2 Мұнай битумының модификаторы ретінде қара көміртекті пайдалану

Пиролиз тұтас шиналарды өңдеу мүмкіндігіне байланысты перспективалы болып табылады. Реакторда шикізат шамамен 450<sup>0</sup>С температурада ыдырауға ұшырайды, оның барысында көміртегі қара өнімі алынады. Соңғы уақытта шиналардың пиролизі мәселелеріне және пиролиз өнімдерін зерттеуге көптеген жұмыстар арналды. Әрі қарай пайдалану үшін жарамды пиролиз өнімдерінің ішінде көміртегі қарасы үлкен қызығушылық тудырады. Көміртекті қараны пайдалану әртүрлі салаларда перспективалы болып табылады. Біздің зерттеулеріміз мұнай битумына модификациялаушы қоспа ретінде шиналардың пиролизінің ұнтақты қалдықтары болып табылатын қара көміртекті өңдеу мүмкіндігін анықтады. Бұл жұмыстың мақсаты тозған шиналар мен мұнай жол битумынан көміртектің қара құрамдас бөліктері арасында болатын өзара әрекеттесу сипатын анықтау болды. Модификациялық қоспа ретінде қара көміртекті енгізу битум байланыстырғыштарының (ББ) физикалық және механикалық қасиеттерінің айтарлықтай өзгеруіне әкеледі. Модификацияның әсерін әрі қарай зерттеу үшін модификацияланған битум алдық.

Мұнда БНД 70/100 және 50/70 мұнай битумын тозған шиналардағы қара көміртегімен өзгерткен үлгілер берілген (16-17-сурет): 1% ТШТК; 2% ТШТК; 3% ТШТК; 4% ТШТК; 5% ТШТК, сондай-ақ тозған шиналардан көміртекті қара түсті модификацияланған БНД 50/70 мұнай битумының үлгісі: 1% ТШТК; 2% ТШТК; 3% ТШТК; 4% ТШТК; 5% ТШТК. Пенетрация сынағы 25 және 0<sup>0</sup>С температурада жүргізілді.



16-сурет – Тозған шиналардан алынған пиролиздік қара көміртегі





17-сурет – Тозған шиалардағы қара көміртекті модификацияланған битум

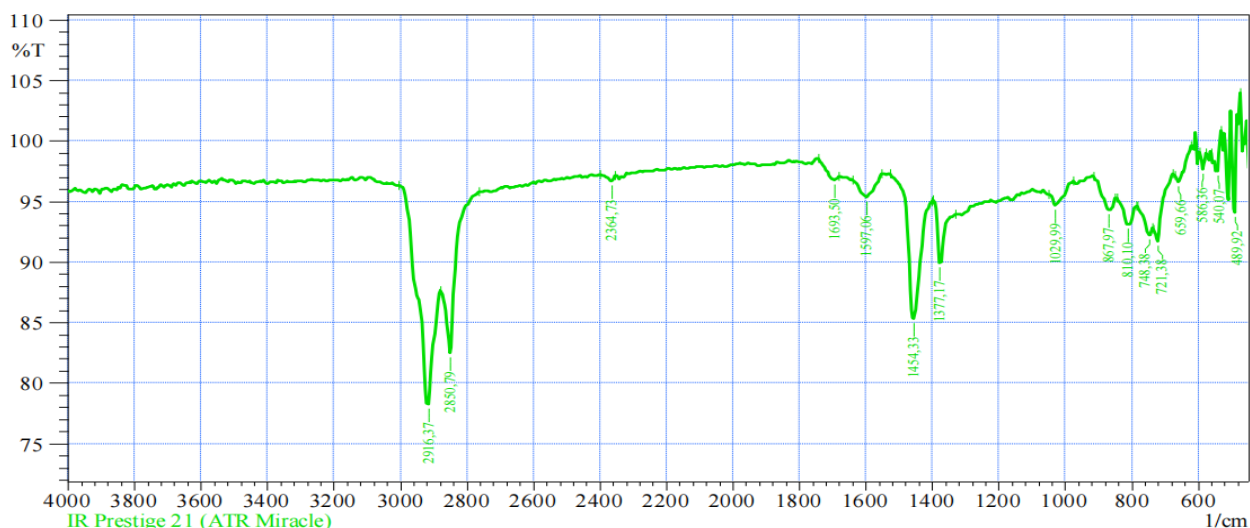
Зерттеу барысында әр түрлі маркалы битумдарды (БНД 70/100 және БНД 50/70) қатынаста көміртегі қарасымен модификацияланды (5-кесте):

- 99%(БНД70/100, БНД 50/70)+1%ТШТК;
- 98%(БНД70/100, БНД 50/70)+2%ТШТК;
- 97%(БНД70/100, БНД 50/70)+3%ТШТК;
- 96%(БНД70/100, БНД 50/70)+4%ТШТК;
- 95%(БНД70/100, БНД 50/70)+5%ТШТК;

Кесте 5 - Тозған шиалардан шыққан қара көміртегі бар модификацияланған битумның (БНД70/100, БНД50/70) құрамы

| № | Битумның құрамы, массасы % |           | Тозған шиалардағы қара көміртектің құрамы, массасы % |
|---|----------------------------|-----------|------------------------------------------------------|
|   | БНД50/70                   | БНД70/100 |                                                      |
| 1 | 100                        | 100       | -                                                    |
| 2 | 99                         | 99        | 1                                                    |
| 3 | 98                         | 98        | 2                                                    |
| 4 | 97                         | 97        | 3                                                    |
| 5 | 96                         | 96        | 4                                                    |
| 6 | 95                         | 95        | 5                                                    |

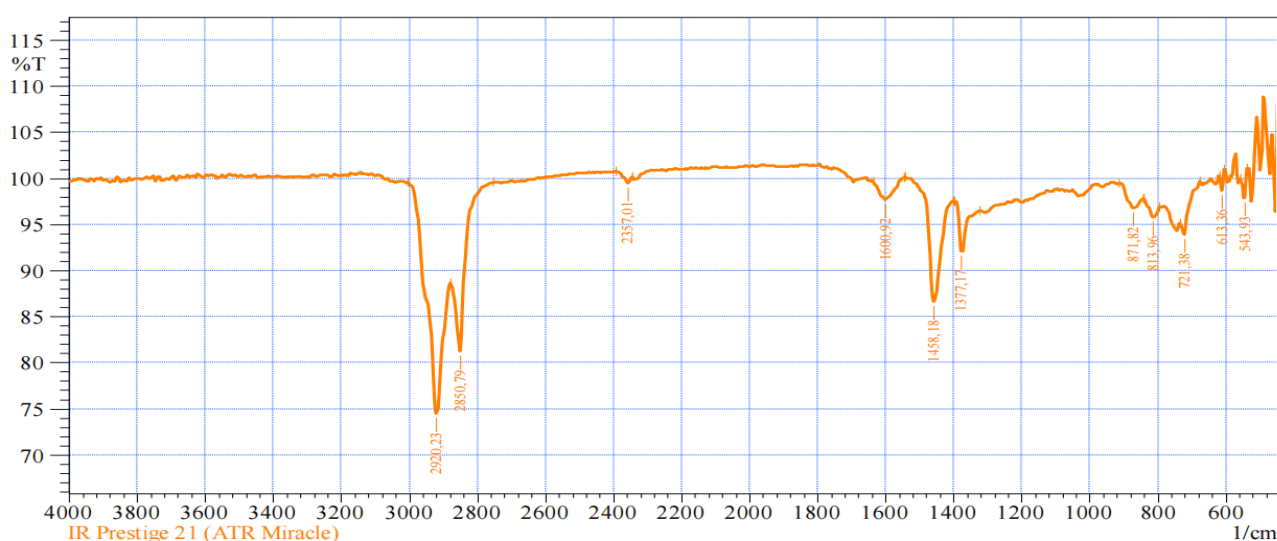
Битумды ТШТК-мен модификациялау кезінде топта және химиялық құрамында болатын өзгерістерді салыстырмалы талдау үшін бұл жұмыста ИҚ-спектроскопия әдісі қолданылды. Түпнұсқаның (БНД 70/100; БНД 50/70) және модификацияланған 1-5% ТШТК битумдарының ИҚ-спектроскопиясының нәтижелері 18-19 суреттерде келтірілген.



18-сурет - БНД 70/100 бастапқы битумының ИҚ спектрлері

ИК-спектроскопияны қолдану арқылы қосылыстардың химиялық құрамына салыстырмалы талдау жүргізу әдістемесіне сәйкес алынған спектрлер мазмұны эксперименттік жағдайларға байланысты емес  $\text{CH}_2$  топтары бойынша масштабтау арқылы қабаттасты. Битум көптеген қаныққан алифатты және ароматты көмірсутектерден тұратын күрделі органикалық минералды жүйе екені белгілі. 18-суретте бастапқы БНД 70/100 битумының модификациясыз қоспаларсыз ИҚ спектрі көрсетілген. Ароматты құрылымдар  $1454 \text{ см}^{-1}$  жолаққа және 867, 810 және  $721 \text{ см}^{-1}$  төмен жиілікті аймақтағы шыңдарға сәйкес келеді.

19-суретте бастапқы БНД 50/70 битумының модификациясыз қоспаларсыз ИҚ спектрі көрсетілген.

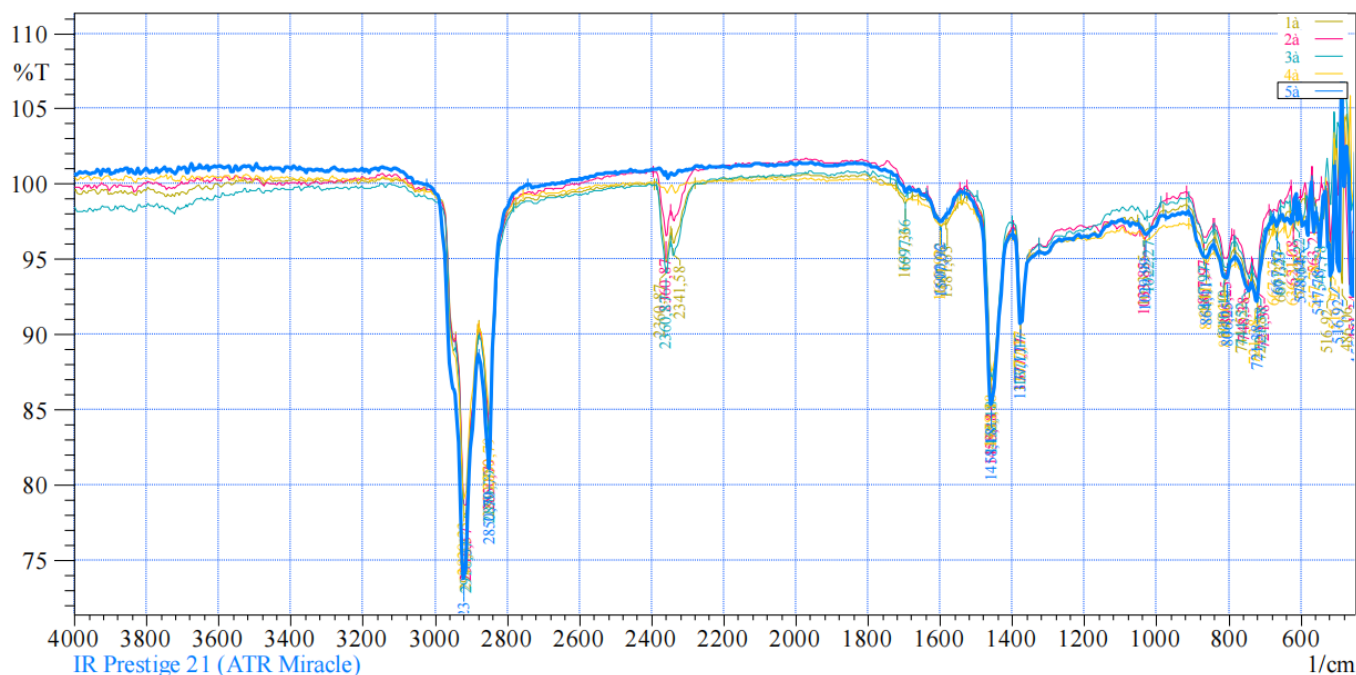


19-сурет – БНД 50/70 бастапқы битумының ИҚ спектрлері



Спектр  $\text{CH}_2$  және  $\text{CH}_3$  топтарының созылу ( $2920, 2850 \text{ см}^{-1}$ ) және иілу ( $1458, 1377$  және  $721 \text{ см}^{-1}$ ) тербелістеріне сәйкес келетін жолақтардың болуымен сипатталады. Ароматты құрылымдар  $1600, 1458 \text{ см}^{-1}$  жолаққа және  $871, 813$  және  $721 \text{ см}^{-1}$  төмен жиілікті аймақтағы шыңдарға сәйкес келеді.

20-суретте бастапқы БНД және модификацияланған битумының ИҚ спектрлері сипатталған.



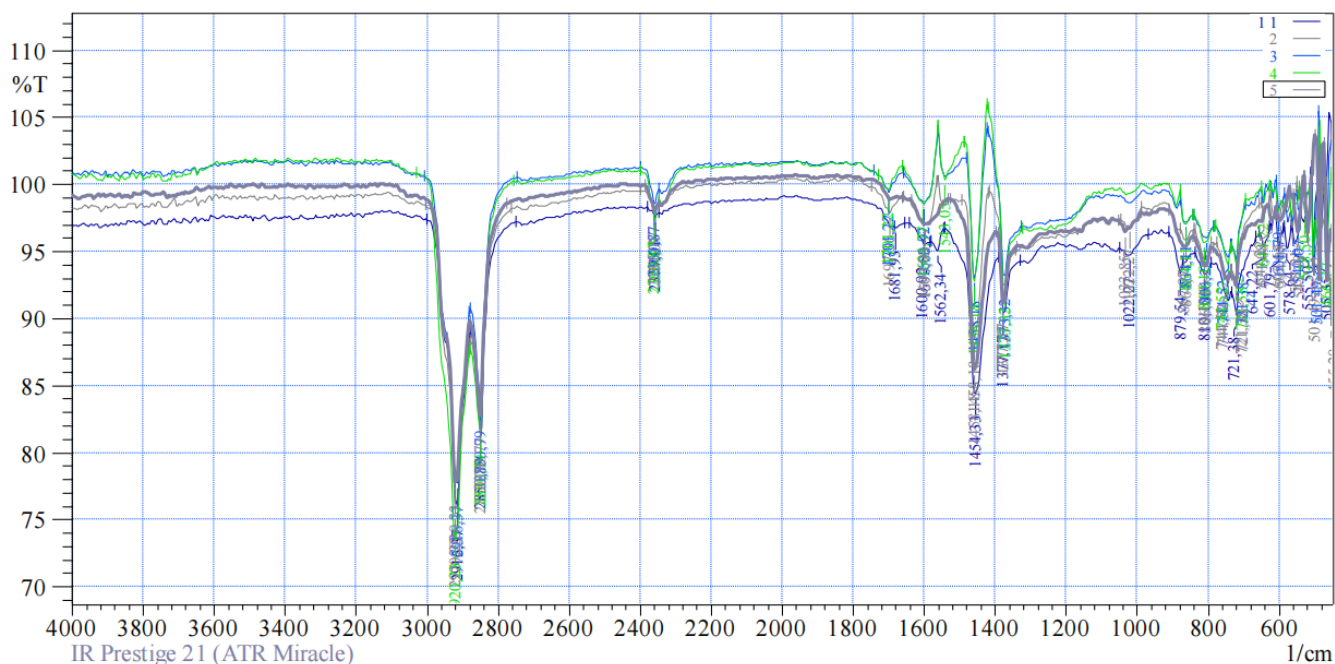
БНД 70/100 (қисық 1) және 99% (БНД70/100)+1% ТШТК (қисық 2); 98 (БНД70/100)+2%ТШТК (қисық 3); 97%(БНД70/100)+3%ТШТК (қисық 4); 96%(БНД70/100)+4%ТШТК (5-қисық) 95 % (БНД70/100)+5%ТШТК.

20-сурет – БНД 70/100 битумы және модификацияланған битумның ИҚ спектрлері

Модификацияланған байланыстырғыштардың битум құрамдас бөлігінде, әртүрлі мазмұндағы БНД 70/100-ТШТК және БНД 50/70+ТШТК жағдайында да,  $\text{S=O}$  тобы бар қосылыстарға сәйкес келетін  $1029 \text{ см}^{-1}$  жолағы ерекшеленеді ( $\text{R-SO}_3^-$  типті қосылыстар).  $2850, 2920 \text{ см}^{-1}$  –  $\text{CH}$  тобының созылу тербелістерінің облысы. Созылу тербелістерінің ең жоғары жиілігі  $\nu\text{C-H } 3300 \text{ см}^{-1}$  - $\text{C}\equiv\text{C-H}$ -ге жатады. Алифатты көмірсутектер  $2800\text{-}3000 \text{ см}^{-1}$ , ароматты және қанықпағандар  $3100 \text{ см}^{-1}$  шамасында сіңіріледі.  $1458, 1597 \text{ см}^{-1}$  – қос байланыс тербелістерінің аймағы.

Ең көп таралған және тән - карбонил тобының тербелісі.  $900 \text{ см}^{-1}$  төмен - бұл аймақ ароматты қосылыстарды анықтау үшін әсіресе пайдалы, ол алкендер мен бензол туындыларындағы  $\text{C-H}$  иілу тербелістерінің жолақтарын, сондай-ақ  $\text{C-Cl}$  созылу тербелістерін қамтиды.

21-суретте түпнұсқа және модификацияланған битумының ИҚ спектрлері көрсетілген.



БНД 50/100 (қисық 1) және 99% (БНД50/100)+1% ТШТК (қисық 2); 98 (БНД50/100)+2%ТШТК (қисық 3); 97%(БНД50/100)+3%ТШТК (қисық 4); 96%(БНД50/100)+4%ТШТК (5-қисық) 95 % (БНД50/100)+5%ТШТК.

21-сурет – Түпнұсқа және модификацияланған ТШТК битумының ИҚ спектрлері

20 және 21-суреттерде көрсетілген спектрлердің сапалы талдауы байланыстырғыш заттардың түзілуі кезінде битум құрамдас бөлігінің құрылымы өзгеретінін көрсетеді. Битумдағы ароматты қосылыстардың топтық құрамының айтарлықтай өзгеруін атап өтуге болады. БНД 70/100 битум маркасын ТШТК (20-сурет) көмегімен өзгерткеннен кейін ароматты қосылысқа (864, 806, 721, 667) сәйкес келетін төменгі жиілікті аймақта шыңдар пайда болады. RBV спектрінен ТШТК спектрін алып тастау арқылы алынған битум компонентінің спектрінде парафиндік-нафтендік фракцияға қатысты сіңіру жолақтары байқалмайды (мысалы,  $1029\text{ см}^{-1}$  қарқындылықта).

ТШТК бар БНД 50/70 маркалы битум құрылымын өзгерту сипаты (21-сурет) ТШТК енгізуден туындаған өзгерістерге ұқсас. Парафинді-нафтенді көмірсутектердің топтық құрамы  $1030\text{ см}^{-1}$  аймағында өзгереді, бұл бастапқы битум спектрінде болатын бұл сіңіру жолағы модификациядан кейін битум компонентінің спектрінде деградацияға ұшырайды.

ТШТК пайдалану кезінде ароматты қосылыстарға жататын  $900 - 600\text{ см}^{-1}$  аймағында өзгерістер байқалады. Жеке ароматты қосылыстардың жолақтарының ( $721, 744, 810\text{ см}^{-1}$ ), сондай-ақ ароматты қосылыстардың бес

және алты мүшелі сақиналарын сипаттайтын 1604 және 1701 см<sup>-1</sup> қарқындылықтағы жолақтардың деградациясы байқалады. ТШТК модификациясы 1373 см<sup>-1</sup> (ацетаттар, фенолдар) аймағында сіңіру жолағының пайда болуына әкеледі.

Тозған шиналардағы көміртекті қарамен модификацияланған мұнай битумының үлгілерінің негізгі қасиеттері 6 және 7 кестелерде келтірілген.

Кесте 6 - Тозған шиналардан қара көміртекті қосу арқылы БНД 70/100 битумынан алынған битум байланыстырғыш үлгілерінің негізгі қасиеттері

| Қасиеттері                             | БНД<br>70/100 | Модификацияланған битумдар үшін ұсынылатын норма | Үлгі № |     |       |       |       |
|----------------------------------------|---------------|--------------------------------------------------|--------|-----|-------|-------|-------|
|                                        |               |                                                  | 1      | 2   | 3     | 4     | 5     |
| СжШ бойынша жұмсарту температурасы, °С | ≥46           | ≥50                                              | 49     | 50  | 51    | 50    | 59    |
| Сынғыштық температурасы, °С            | ≤-20          | ≤-25                                             | -21.3  | -22 | -23.1 | -23.2 | -24.1 |
| 25 °С температурада пенетрация         | 70-100        | 60-90                                            | 65     | 63  | 59    | 55    | 53    |
| 0 °С температурада пенетрация          | ≥20           | ≥20                                              | 21     | 20  | 20,1  | 20,2  | 20,3  |
| Дуктильділік 25 °С,                    | ≥75           | ≥50                                              | 68     | 67  | 65    | 58    | 53    |
| Дуктильділік 0 °С, см                  | ≥3,5          | ≥3,5                                             | 3,4    | 3,4 | 3,5   | 3,6   | 3,8   |
| Тұтану температурасы, °С               | ≥230          | ≥240                                             | 250    | 251 | 251   | 255   | 256   |

Кесте 7 - Тозған шиналардан қара көміртекті қосу арқылы БНД 50/100 битумынан алынған битум байланыстырғыш үлгілерінің негізгі қасиеттері

| Қасиеттері                             | БНД<br>50/100 | Модификацияланған битумдар үшін ұсынылатын норма | Үлгі № |       |       |       |       |
|----------------------------------------|---------------|--------------------------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|
|                                        |               |                                                  | 1      | 2     | 3     | 4     | 5     |
| СжШ бойынша жұмсарту температурасы, °С | ≥50           | ≥52                                              | 48     | 48    | 50    | 53    | 51    |
| Сынғыштық температурасы, °С            | ≤-18          | ≤-25                                             | -19,3  | -20,7 | -21,1 | -22,4 | -21,6 |
| 25 °С температурада пенетрация         | 50-70         | 40-60                                            | 66     | 65,8  | 63    | 60,1  | 62    |

7-кестенің жалғасы

| Қасиеттері                          | БНД<br>50/100 | Модификацияланған<br>битумдар үшін<br>ұсынылатын норма | Үлгі № |     |     |      |      |
|-------------------------------------|---------------|--------------------------------------------------------|--------|-----|-----|------|------|
|                                     |               |                                                        | 1      | 2   | 3   | 4    | 5    |
| 0 °С<br>температурада<br>пенетрация | ≥18           | ≥20                                                    | 21     | 21  | 22  | 22,1 | 21,3 |
| Дуктильділік 25<br>°С,              | ≥65           | ≥50                                                    | 53     | 54  | 60  | 66   | 65   |
| Дуктильділік 0 °С,<br>см            | ≥3,5          | ≥3,5                                                   | 3,2    | 3,4 | 3,6 | 4,0  | 3,9  |
| Тұтану<br>температурасы,<br>°С,     | ≥230          | ≥240                                                   | 238    | 242 | 243 | 244  | 243  |

Берілген мәліметтерге сәйкес 6 және 7-кестелерден барлық битум композициялары үлгілерінің СЖШ бойынша жұмсару температурасы бастапқы битумдарға қарағанда жоғары. Тек БНД 50/70 №1 және №2 үлгілерінде ТШТК 1% және 2% мөлшерінде қосылғанда СЖШ бойынша жұмсару температурасы төмендегені байқалады.

Битумның төмен температуралық қасиеттерінің маңызды көрсеткіштерінің бірі – сыну температурасы. Барлық БНД 70/100 №1–№5 үлгілерінде бұл көрсеткіш -20°С-тан аспайды, ал БНД 50/70 №1–№5 үлгілерінде -18°С-тан аспайды. Бастапқы битуммен салыстырғанда морт сыну температурасының жоғарылағаны байқалады.

Битум сапасының тағы бір маңызды көрсеткіші – пенетрация деңгейі. 25°С және 0°С температураларында №1–№5 үлгілерінде пенетрация көрсеткіші төмендеген.

Осындай динамика дуктильдік көрсеткішіне де тән. Барлық битумдық байланыстырушы үлгілерінде бастапқы битуммен салыстырғанда 25°С және 0°С температураларында серпімділік көрсеткішінің төмендегені байқалады. Алайда, ТШТК 1% модификациялық қоспасы қосылған БНД 70/100 №1 үлгісі бастапқы битуммен салыстырғанда тұрақты күйде қалған.

Осылайша, 6 және 7-кестелер деректерін талдау нәтижесінде тозған автокөлік шиналарынан алынған техникалық көміртекті битум құрамына енгізу кезінде пенетрация көрсеткішінің төмендеуі БНД 70/100 битумы үшін көбірек байқалады. Жұмсару температурасы БНД 70/100 және БНД 50/70 битумдарының №3–5 үлгілері үшін артады.

Битумдарды зерттеу көрсеткендей, созылғыштығы (дуктильдігі) жоғары битумдар пайдалану барысында бұл қасиетін сақтай алмауы мүмкін. Ал керісінше, ГОСТ талабынан төмен созылғыштыққа ие битумдар асфальтобетон жабындысының қызмет ету мерзімі бойы бұл қасиетті сақтай алды. Сондай-ақ бұл тозған автокөлік шиналарынан алынған техникалық көміртекті БНД 50/70 битумына ең көбі 4% массалық мөлшерде қосуға

болатынын, ал БНД 70/100 битумына оны 5% массаға дейін енгізуге болатынын түсіндіреді.

Алынған мәліметтер негізінде келесі қорытындыларды жасауға болады: спектрлерді алу әдісін қолдану битум мен оның модификаторларында модификацияланған битумдық байланыстырғыштарды алу процесінде жүретін құрылымдық өзгерістерді бағалауға мүмкіндік берді. Мұндай модификация кезінде битум құрамындағы ароматтық көмірсутектер модификатор бөлшектеріне өзгерістерге ұшырайтыны анықталды. Модификация процесінде битум құрамында алты мүшелі циклдік ароматты қосылыстар түзіледі, парафин-нафтендік көмірсутектердің құрамы өзгереді, күкіртті қосылыстар түзіледі, бұл күкірт модификатор бөлшектерінен битумға «өтеді». Осылайша, бұл зерттеуде ИҚ-спектроскопия әдісі арқылы битум мен ТШТК модификаторы арасындағы өзара өзгеру құбылысы дәлелденді.

Тозған шиналардан алынған техникалық көміртекті мұнай битумының модификаторы ретінде қолдану жұмсару температурасын төмендетеді, битумдық байланыстырғыштың серпімділігін жақсартады, БНД 70/100 битумы негізінде пенетрацияны төмендетеді, ал БНД 50/70 негізінде оны арттырады. Бұл бастапқы битум маркасының өзгеруіне және төмен температуралық қасиеттердің маңызды көрсеткіші – морт сыну температурасының жақсаруына әкеледі.

Тозған автокөлік шиналарынан алынған техникалық көміртек әртүрлі битумдарға әртүрлі әсер етеді.

Қосымшаның оңтайлы мөлшері БНД 50/70 үшін тозған автокөлік шиналарынан алынған техникалық көміртектің 4% деп есептелуі керек, ал БНД 70/100 үшін ТШТК мөлшері 5% дейін болуы мүмкін.

Осылайша, тозған автокөлік шиналарынан алынған техникалық көміртекті мұнай битумының модификаторы ретінде қолдануға болатынын және оны жол жамылғыларына арналған асфальтобетон алу үшін ең жақсы пайдалану-техникалық қасиеттерімен тиімді қолдануға болатынын айтуға болады.

#### 4 Экономикалық бөлім

##### **«ЭкоШина» ЖШС тозған шиналарынан көміртекті қара модификацияланған битум алудың экономикалық тиімділігін бағалау**

Битум өндірісі құрылыс саласын жоғары сапалы қажетті материалдармен қамтамасыз етуде маңызды рөл атқарады. Жолдарды салу мен жөндеудің үнемі артуына, сондай-ақ басқа да өнеркәсіп салаларының дамуына байланысты битумге деген сұраныс тұрақты болып қалып отыр, бұл осы саланы инвестициялау мен дамытудың болашағы бар бағыты етеді.

Диссертацияның экономикалық бөлімінің негізгі мақсаты – ТОО «ЭКО-Шина» кәсіпорнында тозған автодөңгелектерді пиролиздеу арқылы алынған техкөміртеппен модификацияланған полимерлі битумды байластырғышты жобалау және өндірудің экономикалық тиімділігі мен техникалық мүмкіндігін есептеу болып табылады.

Техкөміртеппен модификацияланған битум өндірісінің экономикалық тиімділігін есептеу үшін негізгі шығын баптарының стандартты номенклатурасы қолданылды:

- шикізат;
- технологиялық мақсаттарға арналған отын мен энергия;
- өндірістік жұмысшылардың еңбекақысы;
- осы өндірістегі қызметкерлердің еңбекақысын есептеу;
- үстеме шығындар;
- жалпы ағымдағы шығындар;
- өзге де өндірістік шығындар және сату шығындары.

Есептеу барысында шығын деңгейіне бірқатар факторлар әсер ететінін ескеру қажет, олардың қатарына материалдар шығыны нормалары мен бағаларының өзгеруі, еңбек өнімділігінің артуы, өндіріс көлемінің өзгеруі және т.б. жатады. Осыны ескере отырып, әрбір аталған фактор бойынша жиынтық экономикалық әсерді анықтау қажет.

Цехтық, жалпы зауыттық және өндірістік емес шығындарға персоналға, өнім мен шикізатты жеткізуге байланысты шығындар да кіреді.

Өндірілген модификацияланған битум өнімінің экономикалық тиімділігі туралы мәліметтер 8 және 9-кестелерде келтірілген.

Кесте 8 – Өнімнің 1 тоннасына арналған шикізат пен қаражат шығындары

| Шикізат түрі        | Өлшем бірлігі, кг | 1 кг бағасы, теңге | Жалпы сома, теңге |
|---------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| Битум 50/70         | 800               | 100                | 80000             |
| Техникалық көміртек | 200               | 35                 | 7000              |
| Барлығы             | 1000              | 135                | 87000             |

Бәсекелестердің нарықтағы бағаларын ескере отырып, дайын өнімнің 1 тоннасына жоспарланған баға **165 000 теңге** мөлшерінде белгіленді.

8-кестеден байқағанымыздай, шикізатты сатып алуға кететін шығындар дайын өнімнің 1 тоннасына **87000 теңге** құрайды. Зауыттың дайын өнім өндіру бойынша **жылдық өндірістік қуаты – 1200 тонна**.

Дайын өнімнің сату бағасы – **1 тоннасына 165 000 теңге**. Зауыт жылына **240 күн** жұмыс істейтінін ескере отырып, жалпы сатудан түсетін түсім – **198 000 000 теңге**.

Бұл есептеулерде **ғимаратты жалға алу шығындары** ескерілмеген (9-кесте).

Кесте 9 - Модификацияланған битумның жылдық өндірісінің экономикалық тиімділігі

| Атауы                                                     | Өлшем бірлігі | Өнім көлемі | Бағасы, теңге | Құны, теңге |
|-----------------------------------------------------------|---------------|-------------|---------------|-------------|
| Жылдық сату көлемі                                        | тонна         | 1200        | 165000        | 198 000 000 |
| Сатылған өнімнен түскен пайда                             | теңге         | -           | -             | 45 915 256  |
| <b>Жылдық өнімнің өзіндік құны:</b>                       |               |             |               |             |
| - шикізат пен материалдар                                 | теңге         | -           | -             | 104 400 000 |
| - 10 қызметкердің әлеуметтік аударымдармен бірге жалақысы | теңге         | -           | -             | 32 600 000  |
| Атауы                                                     | Өлшем бірлігі | Өнім көлемі | Бағасы, теңге | Құны, теңге |
| - электр энергиясы құны                                   | кВт.сағ       | 96 000      | 29,78         | 2 858 880   |
| - су                                                      | м³            | 720         | 313,7         | 225 864     |
| - жабдықтың жылдық амортизациясы                          | жылына/теңге  | -           | -             | 4 000 000   |
| - шикізат пен материалдарды тасымалдау құны               | жылына/теңге  | -           | -             | 8 000 000   |
| Жалпы шығын                                               | теңге         |             | -             | 152 084 744 |

Өзіндік құн, пайда және рентабельділікті есептеу

Өнімнің өзіндік құны 1-тармақта келтірілген мәліметтер негізінде есептеледі.

Бір тонна өнімді өткізуден түсетін пайда (Π) келесі формула бойынша анықталады (1):

$$\Pi = C_6 - \Theta_k \quad (1)$$

мұндағы  $C_6$  – сату бағасы (198 000 000 теңге);

$\Theta_k$  – өзіндік құны (152 084 744 теңге);

$\Pi$  – пайда (45 915 256 теңге).

Рентабельділік (R) мына формуламен есептеледі (2):

$$R = (\Pi / \Theta_k) \times 100 \quad (2)$$
$$R = (45\,915\,256 / 152\,084\,744) \times 100 = 0,30 \times 100 \approx 30\%$$



## ҚОРЫТЫНДЫ

Алынған эксперименттік мәліметтер негізінде келесі қорытындылар жасалды:

- зерттеулер нәтижесінде битум құрамындағы компоненттер мен қосылған полимерлер арасында әрекеттесу жүретіні және осы үдерістің битум мен полимер қоспасының физика-химиялық қасиеттерін айтарлықтай өзгертуге ықпал ететіні дәлелденді;

- құрамдас полимерлі қоспаларды алудың технологиялық шешімдері, олардың қажетті сапасын қамтамасыз ету мақсатында бнд 90/130 битумның қасиеттерін өзгерту үшін олардың оңтайлы концентрациялары бекітілді;

- битумға полимерлерді қосу оның жұмсару температурасын айтарлықтай жоғарылататыны белгілі болды. бұл өзгеріс материалдың жоғары температурада деформацияға төзімділігін арттырып қана қоймай, сонымен қатар оның температуралық әсерлерге сезімталдығын күшейтеді, бұл жол жабындары үшін өте маңызды;

- битум қасиеттерін жақсартуға арналған полимер қоспаларының концентрациясы бойынша эксперименттік зерттеулер жүргізіліп, олардың оңтайлы мөлшері дәл анықталды. бұл мөлшер қоспаның тиімділігін қамтамасыз етеді, артық шығындарды болдырмайды және өнім сапасын арттырады;

- ЭБГ (1,6%) полимерімен модификацияланған битум қасиеттерінің кешені бойынша изотактикалық полипропилені бар битумнан жоғары екендігі анықталды;

- мұнай битумының модификаторы ретінде тозған шиналардағы қара көміртекті пайдалану мүмкіндігі белгіленді. қоспаның оптималды мөлшері БНД 50/70 үшін тозған шиналардағы 4% көміртекті қара, БНД 70/100 үшін 5% ТШТК қарастырылды;

- «Нефтехимстрой-Юг» ЖШС-де «ЭКО-Шина» ЖШС техникалық көміртекпен модификацияланған БНД 70/100 және БНД 50/70 маркалы битумдарды тәжірибелік сынақтан өткізіліп, эксплуатациялық қасиеттерін анықталды;

- ТОО «ЭКО-Шина» кәсіпорнында тозған автодөңгелектерді пиролиздеу арқылы алынған техкөміртекпен модификацияланған полимерлі битумды байластырғыштарды жобалау және өндірудің экономикалық тиімділігі мен техникалық мүмкіндігі есептелді.

## **НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР**

Бұл диссертация келесі стандарттарға сілтемелерді пайдаланады:  
ГОСТ 22245-90 Тұтқыр мұнай жол битумдары. Техникалық шарттар.  
ГОСТ 6617-76 Құрылыс битумы.  
ГОСТ 9812-74. Мұнай оқшаулағыш битумдар.  
ГОСТ 9548-74 Мұнай жабын битумдары.

## ТЕРМИНДЕР МЕН АНЫҚТАМАЛАР

Бұл диссертацияда сәйкес анықтамалары бар келесі терминдер пайдаланылады:

**Мұнай жол битумы** – құнды техникалық қасиеттерінің жиынтығына ие және жол құрылысында кеңінен қолданылатын ірі қуатты мұнай өңдеу өнімі.

**Изотактикалық полипропилен** — бұл полипропиленнің бір түрі, оның молекулалық құрылымында барлық метил топтары ( $-CH_3$ ) полимер тізбегінде бір бағытта орналасқан. Мұндай құрылым материалдың жоғары кристаллдық деңгейін қамтамасыз етеді, бұл өз кезегінде оның физикалық және механикалық қасиеттерін жақсартады. Изотактикалық полипропилен жоғары беріктігімен, қаттылығымен, температураға төзімділігімен және химиялық тұрақтылығымен ерекшеленеді. Ол көптеген химиялық заттарға, соның ішінде қышқылдар мен негіздерге төзімді, ал оның кристаллдық құрылымы материалдың мөлдірлігін төмендеткенімен, беріктігін арттырады.

**Бутилакрилат және глицидилметакрилат қосылған этилен сополимері** — бұл этиленнің негізгі құрылымына негізделген күрделі сополимер, оның құрамында бутилакрилат пен глицидилметакрилат мономерлері бар. Этилен материалдың беріктігі мен термотөзімділігін қамтамасыз етеді, ал бутилакрилат жұмсақтық пен икемділік қосып, төмен температураларда материалдың серпімділігін арттырады. Глицидилметакрилаттың құрамындағы эпоксидті топтар химиялық реактивтілікті қамтамасыз етіп, басқа материалдармен айқас байланыстыруға мүмкіндік береді.

**Резеңке үгінділер** - бұл қалдық автомобиль шиналарынан жасалған резеңке. Көміртекті қара – Шымкент қаласы, «ЭКО-Шина» ЖШС пиролиз әдісімен ескі шиналарды қайта өңдеуден алынған өнім.

## ҚЫСҚАРТУЛАР МЕН ЕСКЕРТПЕЛЕР ТІЗІМІ

Бұл диссертацияда келесі аббревиатуралар мен белгілер қолданылады:

АБК - асфальтбетон қоспасы, әртүрлі минералдарды: әртүрлі тау жыныстарының қиыршық тастарын араластыру арқылы алынған жасанды түрде жасалған және ұтымды таңдалған композиция.

БАК – бициклді ароматты көмірсутектер

БАЗ – беттік белсенді заттар

БМӨҒЗУ – Бүкілодақтық (қазіргі Бүкілресейлік) Мұнай өңдеу ғылыми-зерттеу институты

БН – мұнай битумы

БНД – мұнай жол битумы

ДМЖ – дисперсті мұнай жүйелері

ИПП – изотактикалық полипропилен

ККБ – күрделі құрылымдық бөлімше болып табылады

МАК – моноциклді ароматты көмірсутектер

ММФП – фазалық өзгерісі бар микрокапсулирленген материалдар

МСТ – молекулалық салмақтың таралуы

МӨЗ – мұнай өңдеу зауыты

ПАК – полициклді ароматты көмірсутектер

ПББ – полимер-битум байланыстырғыштар

ПЭТ – полиэтилентерефталат

СБС – стирол-бутадиен-стирол

СжШ – сақина және шар

ТШТК – тозған шиналардағы техникалық көміртекті

ТХҚ – топтық химиялық құрамы

Тр – жұмсарту температурасы

ЭБГ – этиленнің бутилакрилат пен глицидилметакрилатпен сополимері

## ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Послание Главы государства К.К. Токаева народу Казахстана «Справедливое государство. Единая нация. Благополучное общество» от 1 сентября 2022 года. URL: <https://www.akorda.kz/ru/poslanie-glavy-gosudarstva-kasym-zhomarta-tokaeva-narodu-kazahstana-181130> (дата обращения: 2023-08-25).
2. Porto M., Angelico R., Caputo P., Abe A.A., Teltayev B., Rossi C.O. The Structure of Bitumen: Conceptual Models and Experimental Evidences // *Materials*. – 2022. – Vol. 15. – P. 905. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15030905>.
3. Евдокимова Н.Г. Разработка научно-технологических основ производства современных битумных материалов как нефтяных дисперсных систем: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.07. – М., 2015. – 417 с.
4. Rosinger A. Beiträge zur Kolloidchemie des Asphalts // *Kolloid Z.* – 1914. – Т. 15. – С. 177–179.
5. Nellensteyn F. J. Bereiding en Constitutie van Asphalt: Ph.D. Thesis. – Delft: Delft University, 1923.
6. Nellensteyn F. J. The constitution of asphalt // *J. Inst. Petrol. Techn.* – 1924. – Vol. 10. – P. 311–325.
7. Битумные материалы (асфальты, смолы, пеки) / под ред. А.Дж. Хойберга. – М.: Химия, 1974. – 247 с.
8. Руденская И.М. Нефтяные битумы. – М.: Высшая школа, МАДИ, 1964. – 40 с.
9. Speight J.G. Petroleum Asphaltenes. Part 1. Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum // *Oil and Gas Science and Technology*. – 2004. – Т. 59, № 5. – С. 467–477.
10. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы. – М.: Химия, 1990. – 226 с.
11. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти. – М.: Химия, 1998. – 448 с.
12. Колбановская А.С., Головкина О.К. Химический состав и свойства дорожных битумов // *Химическая и технология топлив и масел*. – 1962. – № 2. – С. 31–36.
13. Производство нефтяных битумов / А.А. Гуреев, Е.А. Чернышева, А.А. Коновалова и др. – М.: Нефть и газ, 2007. – 102 с.
14. Ядыкина В.В. Управление процессами формирования и качеством строительных композитов с учетом состояния поверхности дисперсного сырья. – М.: Изд-во АСВ, 2009. – 374 с.
15. Сюняев З.И. Концентрация сложных структурных единиц в нефтяных дисперсных системах и методы ее регулирования // *Химия и технология топлив и масел*. – 1980. – № 7. – С. 53–57.
16. Унгер Ф.Г. Проблемы химии нефти / Ф.Г. Унгер. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд. РАН, 1992. – С. 114–121.

17. Сюняев З.И. Нефтяные дисперсные системы / З.И. Сюняев. – М.: МИНХ и ГП им. И.М. Губкина, 1981. – 84 с.
18. Тюкилина П.М. Комплексное технологическое регулирование производства современных дорожных битумных вяжущих: дис. ... д-ра техн. наук: 2.6.12 / П.М. Тюкилина. – М.: РГУ им. И.М. Губкина, 2021. – 527 с.
19. Посадов И.А. Коллоидная структура битумов // Коллоидный журнал. – 1985. – № 2. – С. 31.
20. Пивоварова Н.А., Татжиков А.Д. Состав и строение нефтяных дисперсных систем // Нефтегазовые технологии и экологическая безопасность. – 2023. – № 4. – С. 14–27.
21. Капустин В.М. Технология переработки нефти. Физико-химические процессы / В.М. Капустин, А.А. Гуреев. – М.: Химия, 2015. – 400 с.
22. Колбановская А.С. Дорожные битумы / А.С. Колбановская. – М.: Транспорт, 1973. – 264 с.
23. Гохман Л.М. Комплексные органические вяжущие материалы на основе блоксополимеров типа СБС: учебное пособие / Л.М. Гохман. – М.: Экон-Информ, 2004. – 585 с.
24. Грудников И.Б. Теория и практика битумного дела. – Уфа: Нефтегазовое дело, 2013. – 420 с.
25. Гохман Л.М. Битумы, полимерно-битумные вяжущие, асфальтобетон, полимерасфальтобетон / Л.М. Гохман. – М.: ЗАО «Экон-Информ», 2008. – 117 с.
26. Печеный Б.Г. Битумы и битумные композиции / Б.Г. Печеный. – М.: Химия, 1990. – 256 с.
27. Галиуллин Э.А. Разработка технологии производства дорожных битумов из сверхвязкой нефти: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 02.00.13 / Э.А. Галиуллин. – Казань: КНИТУ, 2020. – 134 с.
28. Фрязинов В.В., Грудников И.Б. Зависимость некоторых структурно-механических и товарных свойств битумов от компонентного состава и качества масляного компонента // Труды Гос. Всесоюз. дор. науч.-исслед. ин-та. – Вып. 46. – Балашиха, 1970. – С. 40–47. Гурарий Е.М. Влияние природы асфальтенов на упруго-вязкие характеристики моделей нефтяных битумов // Труды Гос. Всесоюз. дор. НИИ. – Вып. 49. – М., 1971. – С. 75–81.
29. Гун Р.Б. Нефтяные битумы. – М.: Химия, 1973. – 548 с.
30. Розенталь Д.А., Левченко Е.С. Формирование дисперсной структуры битума / Д.А. Розенталь, Е.С. Левченко. – М.: ЦНИИТ Энефтехим, 2005. – № 62-НХ-05. – 2 с.
31. Туманян Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем / Б.П. Туманян. – М.: Техника, 2000. – 336 с.
32. Thompson C.J., Dooley, J.E., Vogh, J.W., Hirsch, D.E. Analyzing heavy ends of crude [370 to 535/sup 0/C distillate] // Hydrocarbon Processing Catalog. – 1974. – Vol. 53, № 8. – P. 93–98.
33. Hunter R.N., Self A., Read J. The Shell Bitumen Handbook / R.N. Hunter, A. Self, J. Read. – London: ICE Publishing, 2014. – 808 p.

34. Edwards Y. Rheological Effects of Waxes in Bitumen / Y. Edwards, P. Redelius // *Energy & Fuels*. – 2003. – Т. 17, № 3. – С. 511–520.
35. Edwards Y. Effects of commercial waxes on asphalt concrete mixtures performance at low and medium temperatures / Y. Edwards, Y. Tasdemir, U. Isacsson // *Cold Regions Science and Technology*. – 2006. – Т. 45. – С. 31–41.
36. Lu X. Effect of bitumen wax on asphalt mixture performance / X. Lu, P. Redelius // *Construction and Building Materials*. – 2007. – Т. 21. – С. 1961–1970.
37. Покровский А.В. Применение дефлегматоров / А.В. Покровский, Н.В. Майданова // *Автомобильные дороги*. – 2014. – № 2. – С. 120–122.
38. Руденская И.М. Органические вяжущие для дорожного строительства / И.М. Руденская, А.В. Руденский. – М.: Транспорт, 1984. – 228 с. 110
39. Corbett L.W. Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphalting, elution-adsorption chromatography and densimetric characterization // *Analytical Chemistry*. – 1969. – Т. 41. – С. 576–579.
40. Шарифуллин А.В., Камара М., Байбекова Л.Р. Современные представления о структуре нефтяных смол и асфальтенов // *Наука России: Цели и задачи*. – 2020 год. – Часть 2. – С.5-11.
41. Шехтер Ю.Н. Маслорастворимые поверхностно-активные вещества / Ю.Н. Шехтер, С.Э. Крейн, М.Н. Тетерина. – М.: Химия, 1978. – 302 с.
42. Абразон А.А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение / А.А. Абразон. – Л.: Химия, 1973. – 248 с.
43. Казакова Л.П. Твердые углеводороды нефти / Л.П. Казакова. – М.: Химия, 1986. – 176 с.
44. Комарова Е.В. Регулирование свойств сырья атмосферно-вакуумной перегонки с целью увеличения выхода светлых нефтепродуктов / Е.В. Комарова, Н.Г. Евдокимова, М.Р. Марданова // *Нефтегазовое дело*. – 2013. – Т. 11, № 4. – С. 141–144.
45. Koots J.A., Speight J.G. Relation of petroleum resins to asphaltenes // *Fuel*. – 1975. – Т. 54. – С. 179–184.
46. Czechowski F. Colloidal Stability of Bitumens Related to their Generic Composition // *Petroleum and Petrochemical Engineering Journal*. – 2022. – Т. 6, № 4. – С. 322.
47. Lian H., Lin J.-R., Yen T.F. Peptization studies of asphaltene and solubility parameter spectra // *Fuel*. – 1994. – Т. 73. – С. 423–428.
48. Adhesion in bitumen–aggregate systems and quantification of the effects of water on the adhesive bond: Research Report ICAR / International Center for Aggregates Research. – Report 505-1. – College Station: ICAR, 2005.
49. Майданова Н.В. Модификация нефтяных битумов природными асфальтитами: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Н.В. Майданова. – СПб., 2010. – 200 с.
50. Petersen J.C., Plancher H., Ensley E.K. Chemistry of asphalt-aggregate interaction: Relationship with pavement moisture-damage prediction test // *Transportation Research Record*. – 1982. – № 843. – С. 95–104.

51. Высокомолекулярные углеводородные и не углеводородные компоненты нефти. URL: <https://moodle.kstu.ru/mod/book/view.php?id=18170> (дата обращения: 2024-03-13).
52. Speight J.G. Petroleum asphaltenes. Part 1. Asphaltenes, resins and the structure of petroleum // *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP.* – 2004. – Т. 59, № 5. – С. 479.
53. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов / Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева. – Новосибирск: Наука, Сибирская издательская фирма РАН, 1995. – 192 с.
54. Галимова Г.А., Юсупова Т.Н., Ибрагимова Д.А., Якупов И.Р. Состав, свойства, структура и фракции асфальтенов нефтяных дисперсных систем // *Вестник технологического университета.* – 2015. – Т. 18, № 20. – С. 60–64. 111
55. Ilyin S.O., Arinina M.P., Polyakova M.Y., Kulichikhin V.G., Malkin A.Y. // *Fuel.* – 2016. – V. 186. – P. 157.
56. Чернышева Е.А., Пискунов И.В., Капустин В.М. Повышение эффективности процесса перегонки нефти на НПЗ путем предварительного оптимального смешения сырья (обзор) // *Нефтехимия.* – 2020. – Т. 60, № 1. – С. 3–19.
57. Branthaver J.F., Petersen J.C., Robertson R.E. Binder Characterization and Evaluation – Vol. 2 Chemistry, SHRP Report A-368, National Research Council, Washington D.C., 1994.
58. Надиров Н.К., Тервартанов М.А., Елькин В.Н. Нефтебитуминозные породы: Тяжелые нефти и природные органические вяжущие / Н.К. Надиров, М.А. Тервартанов, В.Н. Елькин и др. – Алма-Ата: Наука, 1983. – 240 с.
59. Долوماتов М.Ю., Шуткова С.А., Бахтизин З., Долomatова М.М., Латыпов К.Ф., Гильманшина К.А., Бадретдинов Б.Р. Структура молекул асфальтенов и нанокластеров на их основе // *Нефтехимия.* – 2020. – Т. 60, № 1. – С. 20–25.
60. Jarrell T.M., Jin C., Riedeman J.S., Owen B.C. Elucidation of structural information achievable for asphaltenes via collision-activated dissociation of their molecular ions in MSn experiments: a model compound study // *Fuel.* – 2014. – V. 133. – P. 106–114.
61. Tang W., Hurt M.R. Sheng, H., Riedeman J.S. Structural comparison of asphaltenes of different origins using multistage tandem mass spectrometry // *Energy Fuels.* – 2015. – V. 29, № 3. – P. 1309–1314.
62. Riedeman J.S., Kadasala N.R., Wei A., Kenttamaa H.I. Characterization of asphaltene deposits by using mass spectrometry and Raman spectroscopy // *Energy Fuels.* – 2016. – V. 30, № 2. – P. 805–809.
63. Krajewski L.C., Rodgers R.P., Marshall A.G. // *Analytical Chemistry.* – 2017. – V. 89, № 21. – P. 11318.
64. Shuler B., Meyer G., Pena D., Mullins O.C., Gross L. Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy // *Journal of the American Chemical Society.* – 2015. – V. 137, № 31. – P. 9870–9876.



65. Розенталь Д.А. Нефтяные окисленные битумы: учебное пособие / Д.А. Розенталь. – Ленинград: Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, 1973. – 47 с.
66. Камьянов В.Ф., Елисеев В.С., Кряжев Ю.Г. Исследование структуры нефтяных асфальтенов и продуктов их озонолиза // Нефтехимия. – 1978. – Т. 18, № 1. – С. 138–144.
67. Ботнева Т.А., Грайзер Э.М., Шулова Н.С. Особенности состава ароматических углеводородов как критерий генетического сопоставления нефтей // Труды ВНИГРИ. – Ленинград: ВНИГРИ, 1976. – Т. 196. – С. 133–141.
68. Ку克林ский А.Я., Пушкина Р.А., Говорова В.Л. Ароматические углеводороды высококипящих фракций нефтей // Нефтехимия. – 1976. – Т. 16, № 1. – С. 28–37.
69. Redelius P. The structure of asphaltenes in bitumen // Road Materials and Pavement Design. – 2006. – Special issue EATA. – P. 143–162. 112
70. Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N., Gomes de Azevedo, E. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, 3rd Ed. – Englewoods Cliff: Prentice Hall, 2000. - 860 p.
71. Israelachvili J.N. Intermolecular and Surface Forces, 3rd Ed. – UNIVERSITY OF CALIFORNIA SANTA BARBARA, CALIFORNIA, USA: Academic Press, 2011. – 674 p.
72. Mullins O., Sheu E.Y. Eds. Structures and Dynamics of Asphaltenes. – New-York: Plenum Press, 1998. - 438 p.
73. Rogel, E. Studies on asphaltene aggregation via computational chemistry // Colloids and Surfaces A. – 1995. – V. 104. – P. 85–93.
74. Distribution Features of Biomarker Hydrocarbons in Asphaltene Thermolysis Products of Different Fractional Compositions (Using as an Example Oils from Carbonate Deposits of Tatarstan Oil fields) / G.N. Gordadze, M.V. Giruts, V.N. Koshelev, T.N. Yusupova // Petroleum Chemistry. – 2015. – V. 55. – № 1. – P. 22–31.
75. Pan Y.H., Liao Y.H., Sun Y.G. The Characteristics of Bound Biomarkers Released from Asphaltenes in a Sequence of Naturally Biodegraded Oils // Organic Geochemistry. – 2017. – V. 111. – P. 56–66.
76. Nanoaggregates of Diverse Asphaltenes by Mass Spectrometry and Molecular Dynamics / W.G. Wang, C. Taylor, H. Hu, K.L. Humphries, A. Jaini, M. Kitimet, T. Scott, Z. Stewart, K.J. Ulep, S. Houck, A. Luxon, B.Y. Zhang, B. Miller, C.A. Parish, A.E. Pomerantz, O.C. Mullins, R.N. Zare // Energy and Fuels. – 2017. – V. 31. – № 9. – P. 9140–9151.
77. Analysis of Asphaltene Instability Using Diffusive and Thermodynamic Models during Gas Charges into Oil Reservoirs / J.Y. Zuo, S. Pan, K. Wang, O.C. Mullins, H. Dumont, L. Chen, V. Mishra, J. Canas // Energy and Fuels. – 2017. – V. 31. – № 4. – P. 3717–3728.
78. Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy / B. Schuler, G. Meyer, D. Pena, O.C. Mullins, L. Gross // Journal of the American Chemical Society. – 2015. – V. 137. – № 31. – P. 9870–9876.

79. Review on Aggregation of Asphaltene visavis Spectroscopic Studies / A.K. Ghosh, P. Chaudhuri, B. Kumar, S.S. Panja // *Fuel*. – 2016. – V. 185. – P. 541–554.
80. Chen Z.T., Zhang L.H., Zhao S.Q., Shi Q., Xu C.M. Molecular Structure and Association Behavior of Petroleum Asphaltene // *Structure and Bonding*. – 2016. – V. 168. – P. 1–38.
81. Evdokimov I.N., Fesan A.A., Losev A.P. New Answers to the Optical Interrogation of Asphaltenes: Monomers and Primary Aggregates from Steady-State Fluorescence Studies // *Energy and Fuels*. – 2016. – V. 30. – № 6. – P. 4494–4503.
82. Al Humaidan F.S., Hauser A., Rana M.S., Lababidi H.M.S., Behbehani M. Changes in Asphaltene Structure during Thermal Cracking of Residual Oils: XRD Study // *Fuel*. – 2015. – V. 150. – P. 558–564.
83. Chacon Patino M.L., Rowland S.M., Rodgers R.P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 1: Asphaltenes are Composed of Abundant Island and Archipelago Structural Motifs // *Energy and Fuels*. – 2017. – V. 31. – № 12. – P. 13509–13518.
84. Chacon Patino M.L., Vesga Martinez S.J., Blanco Tirado C., Orrego Ruiz J.A., Gomez Escudero A., Combariza M.Y. Exploring Occluded Compounds and their Interactions with Asphaltene Networks Using High Resolution Mass Spectrometry // *Energy and Fuels*. – 2016. – V. 30. – № 6. – P. 4550–4561.
85. Cheng B., Zhao J., Yang C.P., Tian Y.K., Liao Z.W. Geochemical Evolution of Occluded Hydrocarbons inside Geomacromolecules: a Review // *Energy and Fuels*. – 2017. – V. 31. – № 9. – P. 8823–8832.
86. Mamin G.V., Gafurov M.R., Yusupov R.V., Gracheva I.N., Ganeeva Yu.M., Yusupova T.N., Orlinskii S.B. Toward the Asphaltene Structure by Electron Paramagnetic Resonance Relaxation Studies at High Fields (3.4 T) // *Energy and Fuels*. – 2016. – V. 30. – № 9. – P. 6942–6946.
87. Nelyubov D.V., Semikhina L.P., Vazhenin D.A., Merkul'ev I.A. Influence of Resins and Asphaltenes on the Structural and Rheological Properties of Petroleum Disperse Systems // *Petroleum Chemistry*. – 2017. – V. 57. – № 3. – P. 203–208.
88. Sjoblom J., Simon S., Xu Z.H. Model Molecules Mimicking Asphaltenes // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2015. – V. 218. – P. 1–16.
89. Барская Е.Е., Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н. Роль различных типов асфальтенов в формировании структуры высоковязких нефтей // *Материалы IX междунар. конф. «Химия нефти и газа»*. – Томск: Изд-во СО РАН, 2015. – С. 454–460.
90. Чешкова Т.В., Сергун В.П., Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Структура асфальтенов нефтей различной химической природы // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2018. – Т. 329, № 9. – С. 61–71.
91. Xiong R., Guo J., Koyingi W., Feng H. Method for Judging the Stability of Asphaltenes in Crude Oil // *ACS Omega*. – 2020. – № 5. – P. 21420–21427. DOI: 10.1021/acsomega.0c01779.
92. Strausz O.P., Lown E.M. *The Chemistry of Alberta Oil Sands, Bitumens and Heavy Oils*. – Alberta Energy Research Institute, 2003. – 695 p.

93. Groenzin H., Mullins O.C. Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources // *Energy & Fuels*. – 2000. – V. 14, № 3. – P. 677–684.
94. Вабищевич С.А., Васюков А.В., Суховило Н.П. Атомно-силовая микроскопия пленок позитивного диазохинонноволачного фоторезиста, имплантированного ионами бора // *Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С, Фундаментальные науки*. – 2018. – № 12. – С. 37–41.
95. Васюков А.В., Вабищевич С.А. Сканирование поверхностей твердотельных структур и нефтяных дисперсных систем методом атомно-силовой микроскопии // *Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С, Фундаментальные науки*. – 2017. – № 4. – С. 52–56.
96. Васюков А.В., Вабищевич С.А., Суховило Н.П., Вабищевич Н.В. Исследование поверхности асфальтенов с помощью атомно-силовой микроскопии // *Вестник Полоцкого Государственного университета. Серия С*. – 2020. – № 4. – С. 58–63.
97. Ахмадова Х.Х., Хадисова Ж.Т., Мусаева М.А., Идрисова Э.У. Модели строения асфальтеновых молекул // *НефтеГазоХимия*. – 2023. – № 3–4. – С. 66–70.
98. Производство битума в Мангистауской области. Доступно на: <https://daz.asia/ru/proizvodstvo-bituma-v-mangistauskoy/> (дата обращения: 2023-10-27).
99. Компания "ОМТ-Консалт". Доступно на: [www.omt-consult.ru](http://www.omt-consult.ru). (дата обращения: 2024-02-15).
100. Мамышев Ж. «Дочка» «КазМунайГаза» нарастит производство битума в 1,5 раза // *Международное деловое издание «Курсив»*. URL: <https://kz.kursiv.media/2023-10-17/zhnb-bitumplans/> (дата обращения: 2024-01-20).
101. Теляшев Э.Г., Хайрудинов И.Р., Кутьин Ю.А., Оразова Г.А., Буканова С.К. Источники сырья для производства дорожных битумов в Казахстане // *Экспозиция*. – 2008. – Вып. 5/Н (73). – С. 24–26.
102. Буканова С.К., Кутьин Ю.А., Хайрудинов И.Р. Исследование качества нефтяных остатков – сырья для получения дорожных битумов // *Башкирский химический журнал*. – 2013. – Т. 20, № 1. – С. 14–17.
103. Теляшев Э.Г., Хайрудинов И.Р., Кутьин Ю.А., Оразова Г.А., Тазабекова И.М. Подбор сырья для производства дорожных битумов в Казахстане // *Башкирский химический журнал*. – 2008. – Т. 15, № 2. – С. 89–91.
104. Оразова Г.А. Нефти Казахстана как источник сырья для производства битумов // *Химия и технология топлив и масел*. – 2008. – № 3. – С. 34–36.
105. Тазабекова И.М. Изучение особенностей производства дорожных битумов из остатков переработки нефти месторождения Караарна: дис. ... канд. техн. наук. – Атырау, 2008. – 111 с.
106. Галдина В.Д. Дорожные битумы из тяжелой Западно-Казахстанской нефти // *Вестник СибАДИ*. – 2009. – Т. 4, № 14. – С. 22–27.

107. Пушмынцев А.В., Гун Р.Б. Тяжелые нефти – дополнительные сырьевые ресурсы для производства битумов // Переработка нефти: тематический обзор. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982. – 54 с.;
108. Надиров Н.К. Нефть и газ Казахстана. Часть 2. – Алматы: Ғылым, 1995. – 400 с.
109. Шульженко Э.Д., Дорогочинская В.А., Маноян А.К. Нефти новых месторождений полуострова Бузачи // Химия и технология топлив и масел. – 1983. – № 9. – С. 28–30.
110. Дорогочинская В.А., Шульженко Э.Д., Варшавер В.П., Хабибулина Р.К., Кочулева Л.Р. Нефть месторождения Каражанбас // Химия и технология топлив и масел. – 1989. – № 1. – С. 28–29.
111. Ишмухамедова Н.К., Дюсенгалиев К.И. Окисление гудрона в присутствии высокосмолистой нефти // Химия и технология топлив и масел. – 1990. – № 8. – С. 14–15.
112. Айнабеков Н.Б., Сагитова Г.Ф., Нифонтов Ю.А., Дауренбек Н.М. Дорожные битумы из нефтей Казахстана // Сборник докладов Неделя науки Всероссийского фестиваля науки «Наука 0+». Том 1. – Санкт-Петербург, 2021. – С. 10–15.
113. Айнабеков Н.Б., Сагитова Г.Ф., Нифонтов Ю.А., Дауренбек Н.М. Выбор сырья для получения битумных материалов на основе местных ресурсов // Известия НАН РК. – 2023. – Т. 4, № 457. – С. 19–30.
114. Ainabekov N.B., Sagitova G.F., Daurenbek N.M. Influence of group chemical composition of highly viscous oil residues on quality of petroleum road bitumens // Neft i Gaz – Oil and Gas. – 2024. – Т. 2, № 140. – P. 238–246.
115. Turebekova G.Z., Pusurmanova G.Zh., Sarsenbayeva A.U., Ainabekov N.B. Possibilities of regulating structural transformations using sulfur-bypassed oil product // Proceeding VII International Conference «Industrial Technologies and Engineering» ICITE – 2021. Volume I. – P. 164–167.
116. Айнабеков Н.Б., Сагитова Г.Ф., Нифонтов Ю.А., Дауренбек Н.М. Научно-технологические основы модификации свойств битумных материалов // Сборник докладов Неделя науки Всероссийского фестиваля науки «Наука 0+». Том 1. – Санкт-Петербург, 2022. – С. 45–55.
117. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: справочные материалы / Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова. – М., 2012. – 55 с.