



# **Сравнительный анализ физико-механических, реологических и химических характеристик отечественных и зарубежных нефтяных битумов**

**Майданова Наталья Васильевна, к.т.н.**

**Заместитель начальника лаборатории**

**ОАО « АБЗ-1» 2016 г.**

# ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ



**ЦЕЛЬ** – проведение совместной межгосударственной работы по исследованию нефтяных битумов различных производителей, организуемой ЕАРА для членов ассоциации.

## **ЗАДАЧИ:**

- Определение физико-механических испытаний по методикам ГОСТ и EN;
- Определение содержания твердых парафинов и определение взаимосвязи с реологическими характеристиками;
- Определение реологических характеристик по методологии Суперпейв;
- Определение содержания металлов;
- Определение структурных параметров битумов и их компонентов методом ИК– спектроскопии;
- Анализ результатов, выявление зависимостей

## **УЧАСТНИКИ:**

Инженерный факультет университета Dokuz Eylul (Турция).

ОАО « АБЗ-1» ( СПб)

Химический факультет СПбГЭУ ( СПб)

# ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ



Отечественные образцы предоставлены ОАО «Асфальтобетонный завод № 1» (Санкт-Петербург)

Зарубежные образцы предоставлены инженерным факультетом университета Dokuz Eylul (Турция).

- **IZMIR** (Турция, НК « Turgras», нефти из Ирака, Азербайджан, Сирия)
- **BUTMAN** (Турция, НК « Turgras», собственное месторождение )
- **TURKMENISTAN** (Туркменистан)
- **KWASHY** (Ирак)
- **BEAJY** (Ирак)
- **R3- БНД 60/90 Кинеф** (ООО «ПО Киришинефтеоргсинтез», ГОСТ 22245)
- **R 5 - БНД 60 /90 МНПЗ** (ЗАО «Газпромнефть БП – МНПЗ», ГОСТ 22245)
- **R 4 - БНД 70 /100 МНПЗ** (ЗАО «Газпромнефть БП – МНПЗ», ПНСТ 1-2012)
- **R 6 - БДУ 70/100 Ухта** (ЗАО «Лукойл-Ухтенефтепереработка, СТО 00044434-014-2009)

# РЕЗУЛЬТАТЫ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ



Наименование показателя	Название битума, производитель								
	IZMIR	BUTMAN	TURKMENISTAN	KWASHY	BEAУУ	БНД 60/90 (КИНЕФ)	БНД60/90 (МНПЗ)	БНД 70/100 (МНПЗ)	БДУ 70/100 (Ухта)
<b>ИСХОДНЫЙ БИТУМ</b>									
Глубина проникания иглы, 0,1 мм, при 25°C	48	50	50	93	75	63	68	76	72
Растяжимость, см, при 25°C	≥150	64	35	75 (провисание нити)	48	76	70	109	≥150
Температура размягчения по кольцу и шару, °С,	49,7	54,0	52,6	47,4	48,4	52,1	53,2	48,4	51,6
Температура хрупкости по Фраасу, °С	-12	-12	-11	-14	-13	-16	-17	-18	-18
Динамическая вязкость при 60°C, Па.с, при скорости 0,3 RPM	258,3	576,6	236,7	336,6	285,0	180,8	205,6	189,0	348,0
Усилие при растяжении при 25°C, Н	2,710	2,883	7,556	2,988	1,081	2,347	2,640	0,768	
Количественная оценка сцепления битума в % по методике МИ 8-85	38	36	30	69	38	27	23	26	35
Визуальная оценка сцепления битума По ГОСТ 11508	Хуже образца №3	Хуже образца №3	Хуже образца №3	Образец №2-3	Образец №3	Хуже образца №3	Хуже образца №3	Хуже образца №3	Хуже образца №3
<b>ПОСЛЕ ПРОГРЕВА ПО RTFOT ПО EN 12607-2</b>									
Изменение температуры размягчения, °С,	4,7	8,8	2,8	20,2	17,4	4,9	7,4	5,0	4,2
Растяжимость при 25°C, см	≥120	14	8	8	14	33	35	58	121
Глубина проникания иглы при 25°C после прогрева, % от первоначальной величины	58	62	82	63	59	68	65	55	69
Динамическая вязкость при 60°C, Па.с, при скорости 0,3 RPM	575,3	1291,7	555,8	1284,6	1193,3	630,0	478,8	636	895,8
Усилие при растяжении при 25°C, Н,	6,754	10,696	16,832	11,111	10,269	6,959	6,748	4,803	4,121
Фактор твердения (отношение динамической вязкости после старения к динамической вязкости до старения)	2,2	2,2	2,3	3,8	4,2	3,5	2,3	3,4	2,6
Количественная оценка сцепления битума в % по методике МИ 8-85(после RTFOT)	53	73	25	70	78	23	22	25	48
Визуальная оценка сцепления битума По ГОСТ 11508( после RTFOT)	Образец № 2-3	Образец № 1-2	Хуже образца №3	Образец № 2	Образец №2	Хуже образца №3	Хуже образца №3	Хуже образца №3	Образец №3

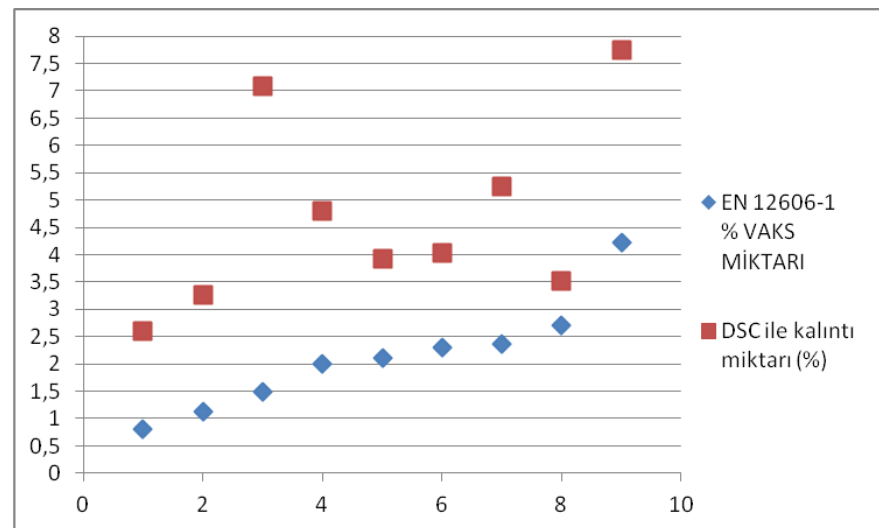
# Содержание парафинов



Два метода

1. Метод дистилляции ( EN 12606-1, ГОСТ 33139 Б)
2. Метод DSC (дифференциальной сканирующей колориметрии ASTM 4419-90)

Битум	Содержание парафинов, %	
	EN 12606-1	Метод DSC
BUTMAN 50/70	0,8	2,61
BEAJY 85/100	1,12	3,27
KWASHY 85/100	1,5	7,09
БНД 60 /90 МНПЗ	2,0	4,81
БНД 60/90 Кинеф	2,1	3,93
БНД 70 /100 МНПЗ	2,3	4,04
БДУ 70/100 ( Ухта)	2,37	5,24
IZMIR 50/70	2,7	3,52
TURKMENISTAN 50/70	4,22	7,74



Метод DSC выявляет твердые парафины по наличию кристаллической фазы в битумах . Присутствие кристаллической фазы в битумах оказывает значительное влияние на их реологические характеристики

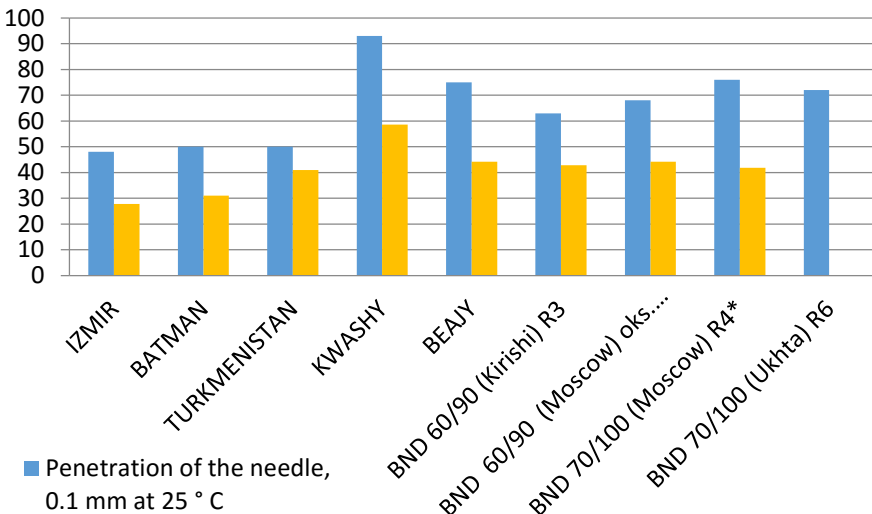
Считается, что высокие температуры дистилляции могут разрушить молекулярную структуру парафинов (термический крекинг), что приведет к неполной кристаллизации , либо часть парафинов может остаться В результате более мелкие молекулы парафина могут быть растворимы в эфир/этанол и не кристаллизуются, что что приводит к снижению кажущейся содержанием воска. Либо не выдерживаются условия перегонки и часть парафина не перегоняется.

Данные обоих метода коррелируют между собой . Методы условны.

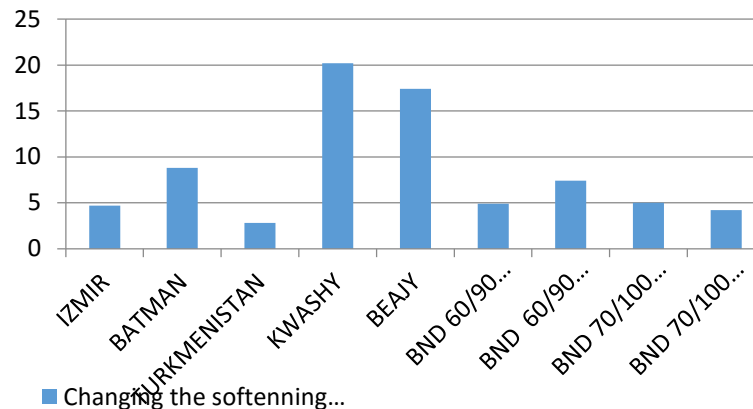
# Испытания по ГОСТ



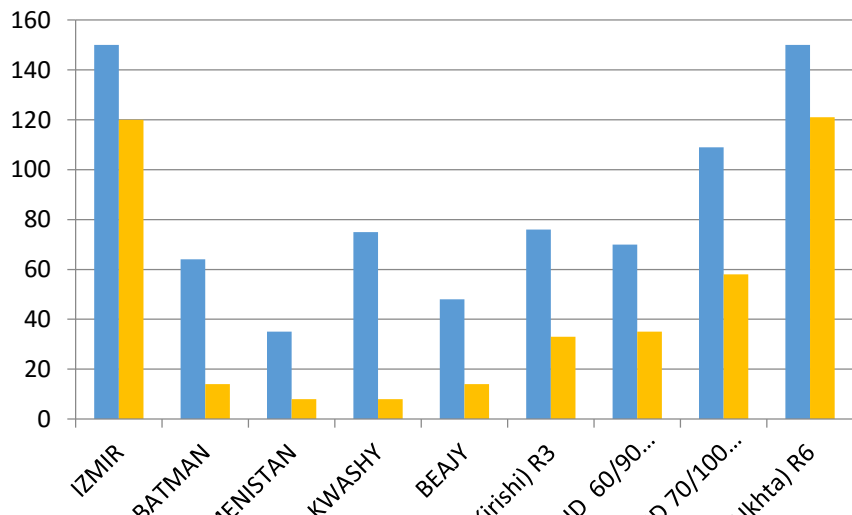
## Пенетрация до и после RTFOT, при 25 °С, дмм



## Изменение температуры размягчения °С



## Растяжимость до и после RTFOT, см



## Температура хрупкости °С

Для остаточных битумов ( с незаконченным процессом отгона масляных фракций) характерно резкое изменение Т разм., растяжимости.

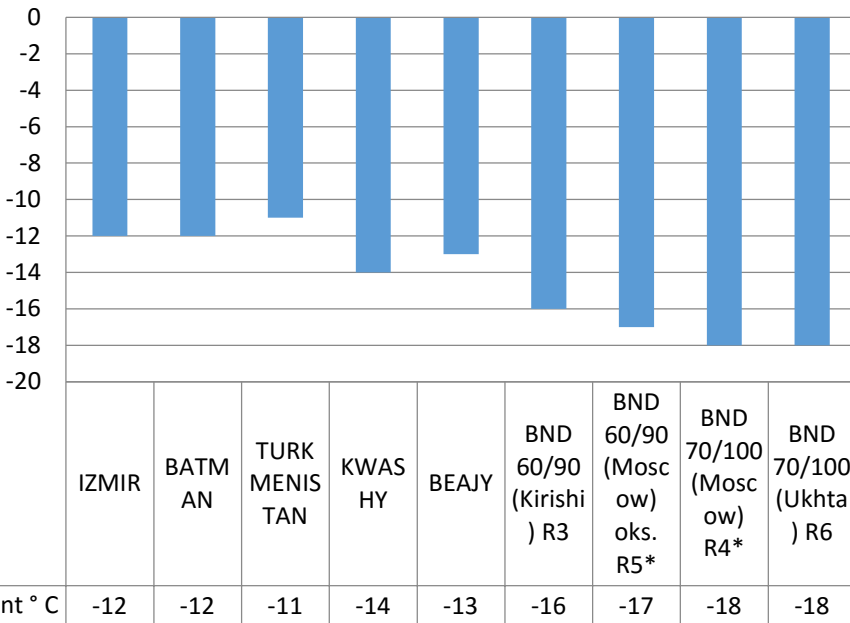
Содержание парафинов значительно сказывается при низкотемпературных тестах ( Т хрупк).

При умеренных температурах тестов , парафины инертны, почувствовать их наличие можно в а/б смеси при уст... ..

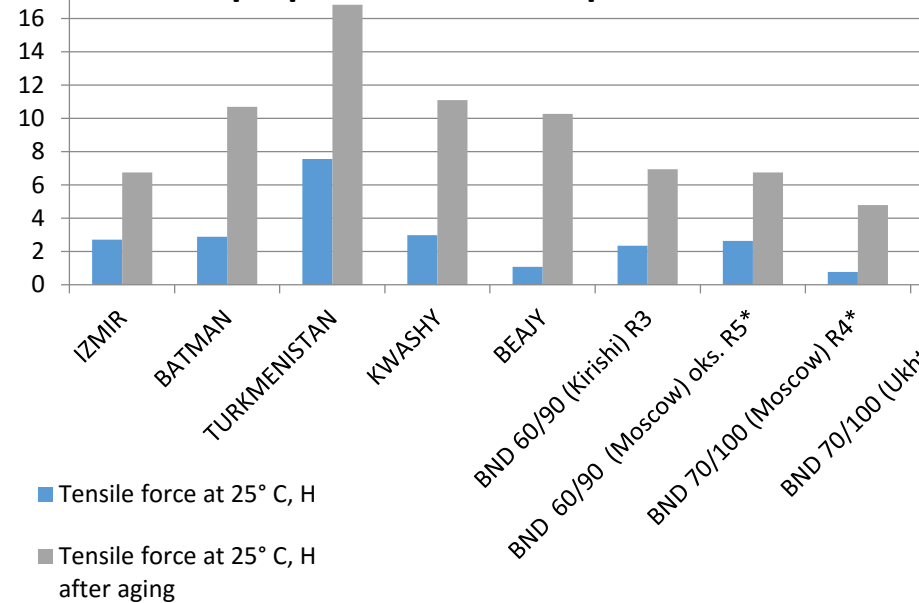
# Испытания по ГОСТ



## Температура хрупкости °C

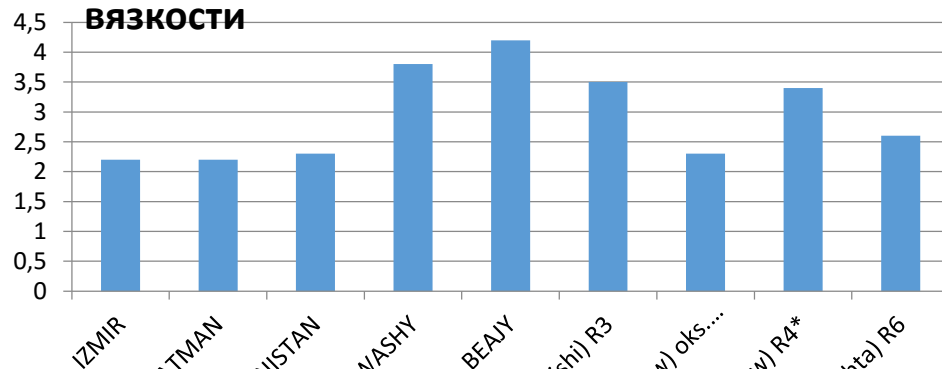


## Усилие при растяжимости при 25 °, Н

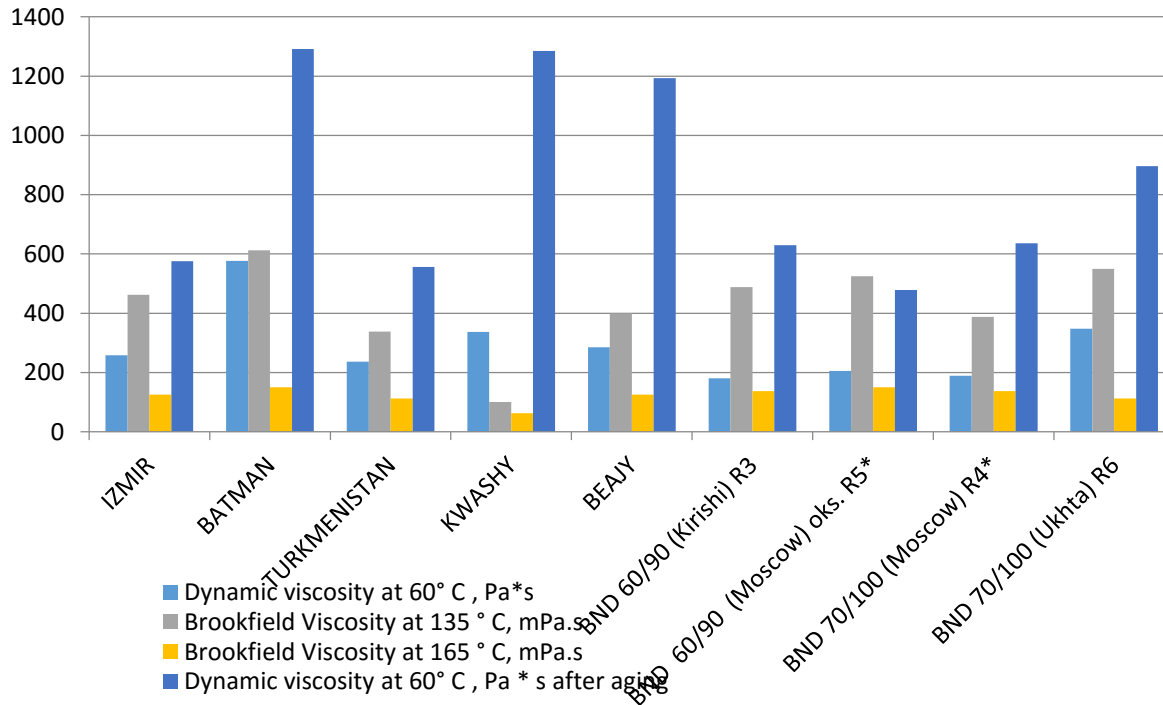


## Коэффициент изменения динамической

### ВЯЗКОСТИ



# Динамические вязкости при разных условиях



Не наблюдается связь между пенетрацией и динамической вязкостью ( Туркменистан)

Наблюдается связь вязкостей при высоких температурах содержания парафинов, что необходимо учитывать на АБЗ при выборе диапазонов смешения и укладки

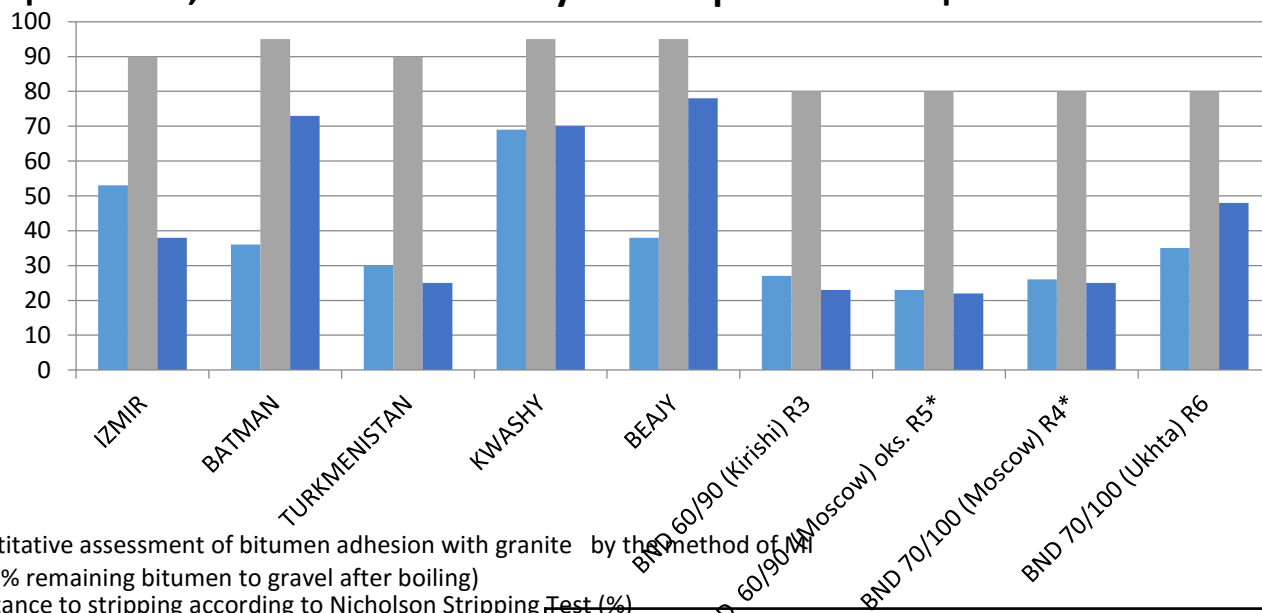
Однако при вязкости при влияние содержания парафинов так значительно



# Адгезионная способность



## Сцепление, % оставшегося битума на гранитном щебне



Содержание металлов определяли на Спектроскан «МАКС»

Содержание металлов определяется природой исходного сырья, оказывает влияние на процесс окисления, на свойства битума

- Quantitative assessment of bitumen adhesion with granite by the method of MI 8-85 (% remaining bitumen to gravel after boiling)
- Resistance to stripping according to Nicholson Stripping Test (%)

- Quantitative assessment of bitumen adhesion with granite by the method of MI 8-85 after aging (% remaining bitumen to gravel after boiling)

## Битумы

Metals, ppm	IZMIR	BATMAN	TURKMENISTAN	KWASHY	BEAJY	BND60/90 (Kirishi)	BND60/90 (Moscow)	BND70/100 (Moscow)
Pb	1,7067	2,6357	7,4164	-	-	2,6792	1,0312	-
Fe	7,7066	8,7239	32,582	15,262	18,255	16,856	14,133	12,765
Mn	2,1485	2,2430	3,1838	2,6526	3,3440	2,6299	2,7973	2,3333
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	29,658	46,344	31,000	18,587	18,618	35,331	34,395	32,697
V	70,020	78,667	4,8744	58,962	52,542	77,358	108,14	93,237
Ca (%)	0,61562	0,92866	0,16110	0,70972	0,60755	0,52769	0,30941	0,37654

Содержание Ca и S связано с адгезионной способностью битумов к поверхности каменного материала

# PG по положительной температуре



Битумы	Температура (°C)	DSR, G*/sinδ (Pa)		PG GRADE
		Исходный	После RTFOT	
İZMİR	52	8047		64
	58	3493		
	64	1592	3356	
	70	779	1493	
BAĞMAN	52	1,25E+04		70
	58	5918		
	64	2820	1,16E+04	
	70	1384	5816	
	76	702	2868	
БНД 60/90 Кинеш	52	6785		64
	58	3241		
	64	1551	3650	
	70	769,7	1775	
БНД 70/100 МНПЗ	52	5165		64
	58	2431		
	64	1147	3346	
	70	556,7	1648	
БНД 60/90 МНПЗ	52	7006		64
	58	3392		
	64	1628	4009	
	70	797,5	1903	
БДУ 70/100 Ухта	52	9433		64
	58	4354		
	64	2073	3934	
	70	1002	1868	
	76	503		
KWAŞNY	52	4786		58
	58	2086		
	64	937,5	7591	
	70		3656	
	76		1723	
BEAJY	52	5160		64
	58	2253		
	64	1012	1,17E+04	
	70	460,9	5837	
	76		2791	

DSR - Anton Paar, Bohlin Gemini II., определение параметра DSR, G\*/sinδ (Pa)

# PG по отрицательной температуре



Битум	Тестовая температура	Модуль ползучести), S(t) (МПа)	Угол наклона кривой ползучести m-	PG GRADE
<b>Izmir</b>	<b>-10</b>	<b>258</b>	<b>0.311</b>	<b>-20</b>
	-16	519	0.219	
<b>Batman</b>	<b>-10</b>	<b>88</b>	<b>0.337</b>	<b>-20</b>
	-16	164	0.268	
<b>BND 60/90 (Kirishi)</b>	<b>-10</b>	<b>71</b>	<b>0.307</b>	<b>-20</b>
	-16	146	0.271	
<b>BND 60/90 (Moscow)</b>	<b>-10</b>	<b>60</b>	<b>0.330</b>	<b>-20</b>
	-16	117	0.273	
<b>BND 70/100 (Moscow)</b>	<b>-10</b>	<b>74</b>	<b>0.370</b>	<b>-20</b>
	-16	136	0.288	
<b>BDU 70/100 (Uchta)</b>	<b>-10</b>	<b>41</b>	<b>0.371</b>	<b>-20</b>
	-16	128	0.264	
<b>TURKMENISTAN</b>	<b>-6</b>	<b>43</b>	<b>0.317</b>	<b>-16</b>
	-10	101	0.297	
	-16	175	0.236	
<b>KWASHY</b>	0	27	0.277	
	-6	48	0.253	
<b>BEAJY</b>	0	18	0.297	
	-6	32	0.280	
	-10	61	0.258	
	-16	95	0.261	

Реометр изгиба балочки

BBR , ATS, США

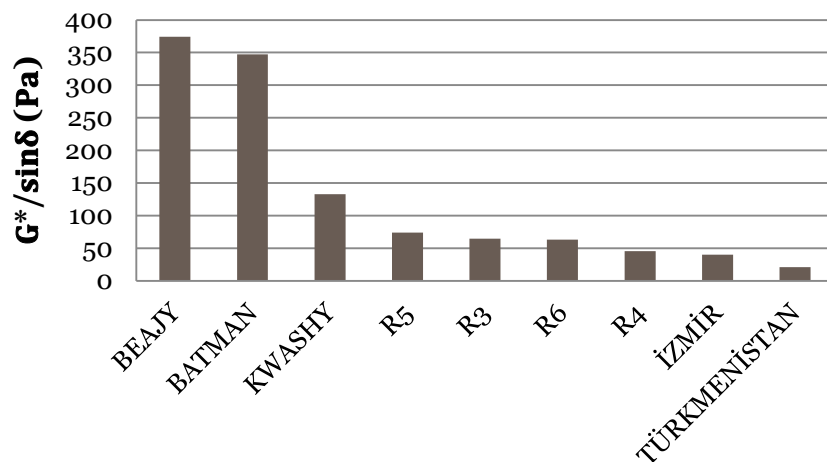
Камера для долгосрочного старения PAV, ATS, США

Недостаточное количество материала, и как следствие некорректное выполнение теста и небыли проведены параллельные испытания

# Rutting тест



**60 °C; после RTFOT;  
0,01Hz**



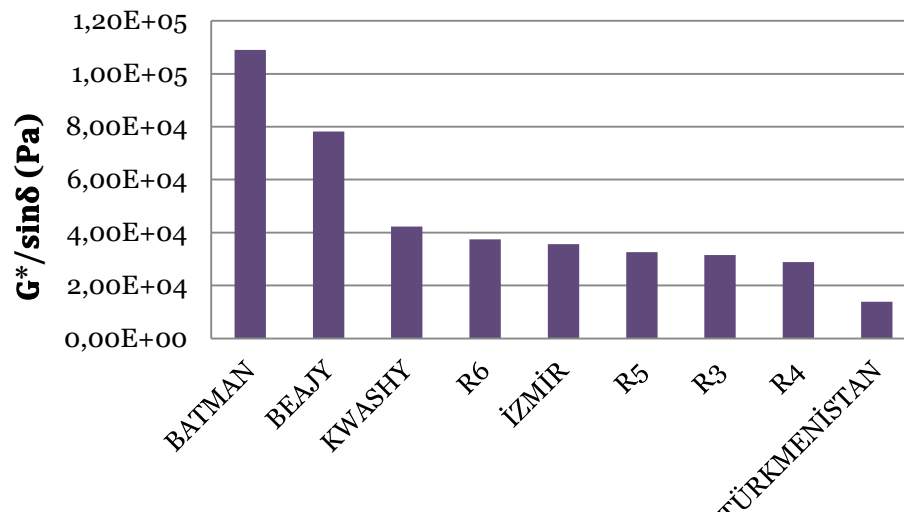
Определение параметров при различных температурах и разных частотах

При 0,01 Hz - нагрузка от автомобилей при интенсивном скоростном движении

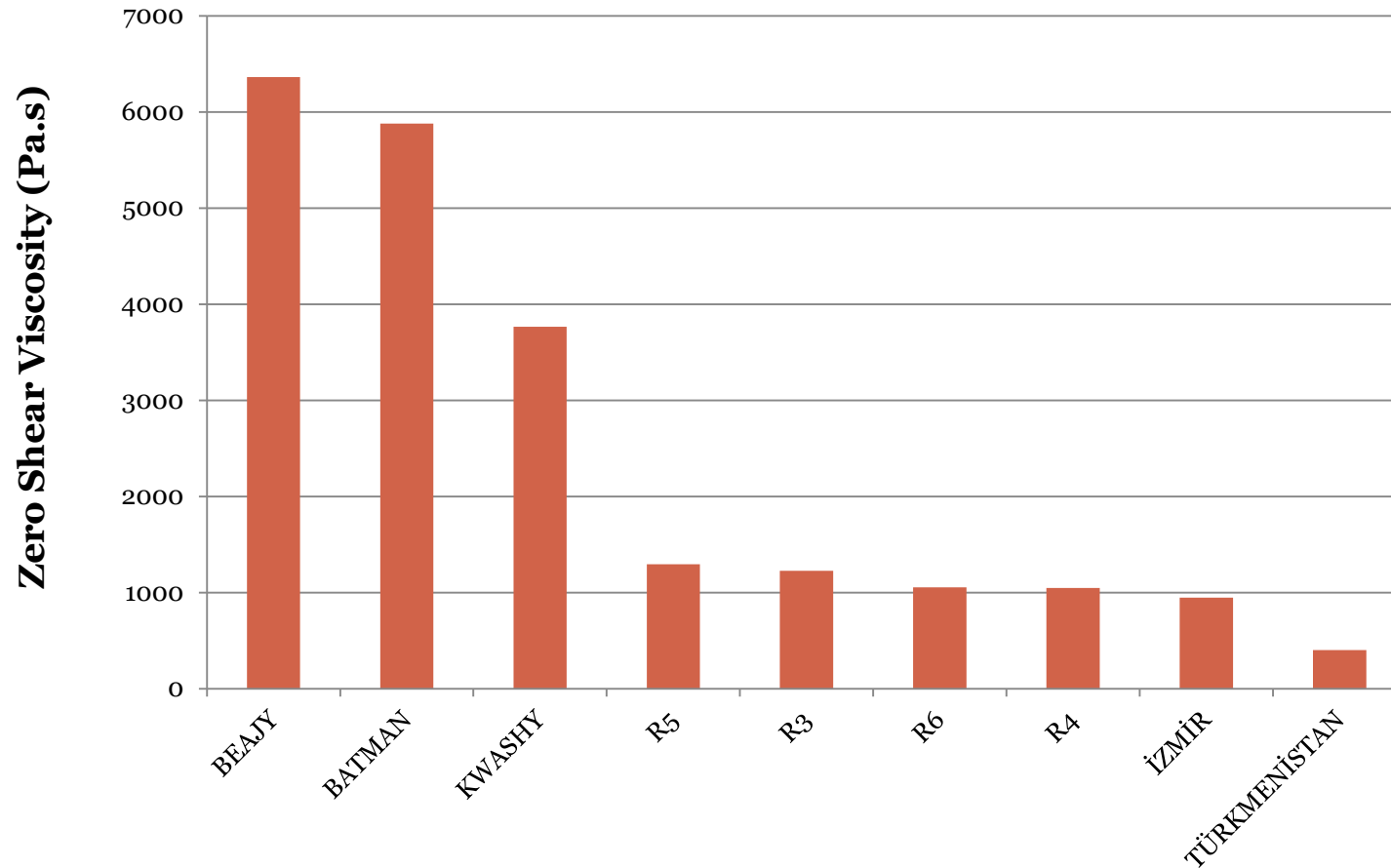
При 10 Hz – нагрузка при обычном скоростном режиме

Чем выше величина этого параметра, тем лучше ( норматива нет)

**60 °C; после RTFOT, 10Hz**



# ZSV – тест нулевой вязкости

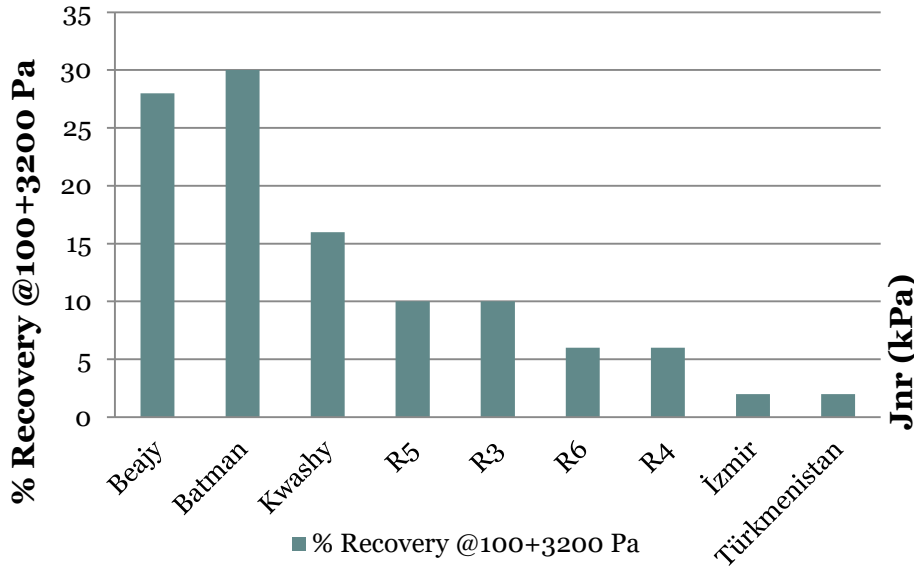


Параметр коррелирует с устойчивостью к постоянным деформациям, чем больше параметр, тем выше устойчивость.

# MSCR



Параметр упругого восстановления, E %



Параметр необратимой деформации, Jnr, кПа



Высокое значение параметра E и низкое значение Jnr, соответствует высокой устойчивости к деформациям (любим)

Параметр E коррелирует с содержанием парафинов

Нормы для Jnr:

- Jnr < 0,5 кПа – для высококатегорийных дорог, Jnr < 1 кПа – для малонагруженных дорог

# ИК – Фурье спектрометр «ФСМ-1201»

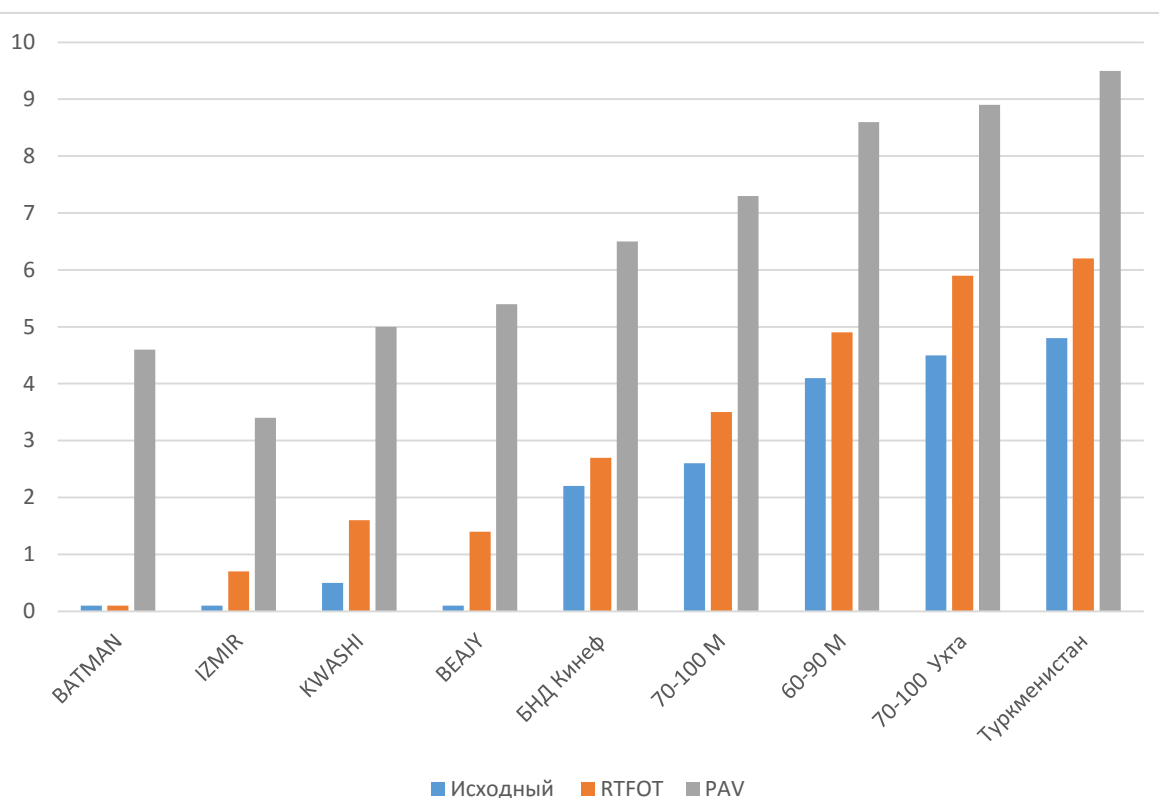


- Условное содержание карбонильных групп –  $C_{C=O}$ , % равна  $D_{C=O}$ , %
- Ароматичность  $C_{Ar}$ , % определяли по формуле;
- $C_{Ar} = [D_{C=C} / (D_{CH_3} + D_{CH_2})] * 100\%$ ;
- Относительная линейность (алифатических структур)  $L$ , % рассчитывали по формуле;
- $L = (D_{CH_2} / D_{CH_3}) * 100\%$

# ИК – Фурье спектрометр «ФСМ-1201»



## Условное содержание карбонильных групп



**Следовательно, методом ИК - спектроскопии можно однозначно отличить остаточные битумы от окисленных, оценить их глубину окисления как в исходном состоянии, так и в условиях старения по RTFOT и PAV**

У битумов BATMAN, IZMIR, BEAJY и KWASHI сигнал карбонильной группы практически отсутствует, что характерно для остаточных битумов.

После испытания битумов методом RTFOT появились сигналы карбонильной группы у образцов BATMAN, IZMIR, BEAJY и KWASHI от 0.1 до 1.5%.

В ряду от БНД КИНЕФ к Туркменскому битуму интенсивность карбонильной группы возрастает с 2.5 до 6.3%.

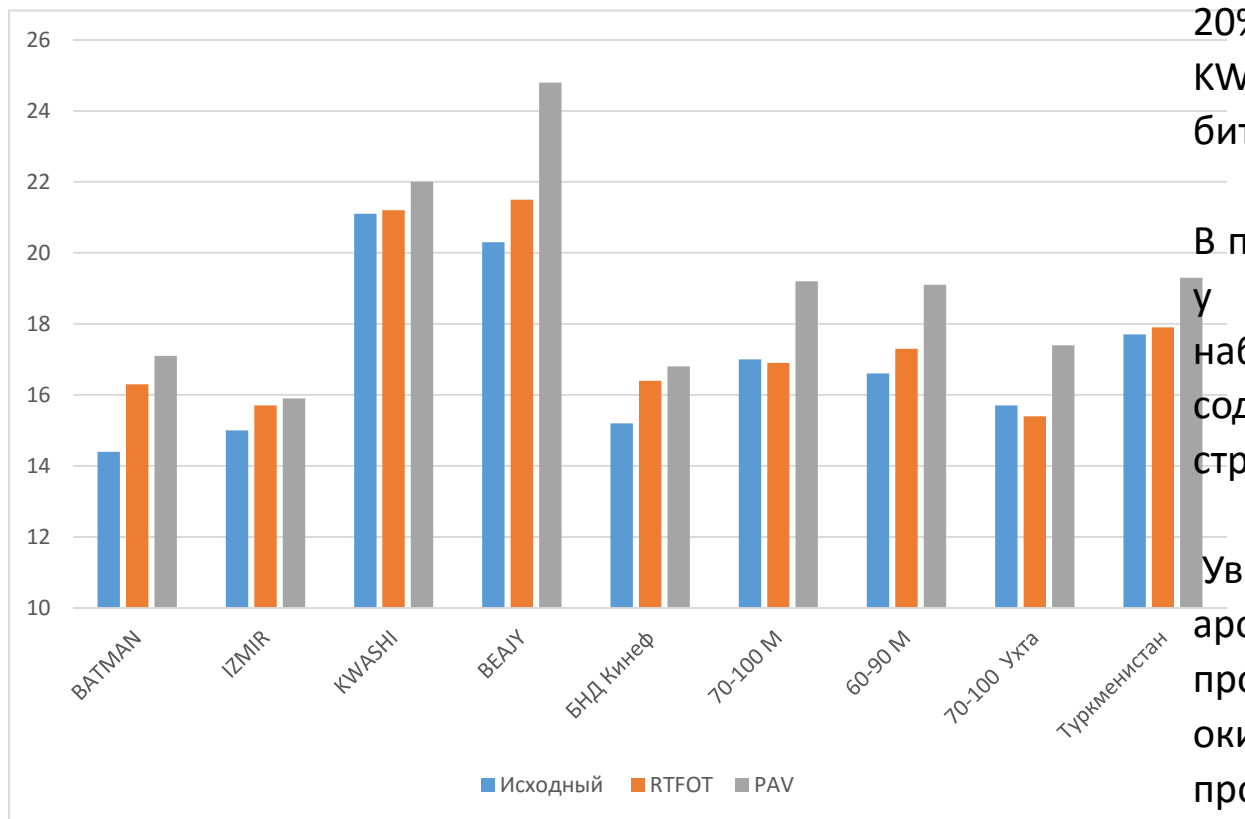
При окислении битумов в долгосрочном режиме по методике PAV в ряду BATMAN, IZMIR, BEAJY и KWASHI интенсивность сигнала карбонильной группы увеличилась с 3.3 до 5.3, а в ряду от БНД КИНЕФ к Туркменскому битуму с 6.5 до 9.5%.



# ИК – Фурье спектрометр «ФСМ-1201»



## Ароматичность Car, %



Наибольшее содержание ароматических структур (более 20%) у образцов битумов BEALI и KWASHI, наименьшее у образца битума IZMIR.

В процессе прогрева практически у всех образцов битумов наблюдается увеличение содержания ароматических структур.

Увеличение содержания ароматических структур в процессе долгосрочного окисления свидетельствует о прохождении реакций дегидроконденсации и окислительного дегидрирования.

Следовательно, методом ИК-спектроскопии можно оперативно оценить химический состав битумов по содержанию карбонильных групп, ароматичности и относительной линейности с относительной

# Коррекция реологии природными битумами



Многолетний опыт применения в дорожном строительстве природных асфальтов и асфальтитов нашел свое отражение в в серии EN 13108 на а/б смеси , где регламентировано применение природных асфальтов: Тринидадского асфальта и Гильсонита (американская марка асфальтита).

Также существуют асфальтиты товарных марок из Ирана, Албании, ОАЭ, разведанные месторождения в РФ

Природные асфальтиты применяют для коррекции реологических свойств дорожного битума. Добавка асфальтита существенно повышает его динамическую вязкость, и увеличивает терм окислительную стабильность, улучшает адгезию и когезию, улучшает эластичное восстановление.

В 2012 году ООО «БалтХим Инжиниринг», совместно с СПбГТУ, разработана уникальная технология производства «Искусственного асфальтита», который, работает при добавлении в битум точно так же, как его природные аналоги.

# Коррекция реологии природными битумами



Наименование показателя	БНД 60/90	БНД 60/90+4% искусственный асфальтит
Глубина проникания иглы, 0,1 мм, при 25°C	70	52
Растяжимость, см, при 25°C	≥100	≥100
Температура размягчения по кольцу и шару, °C,	49,5	52,1
Температура хрупкости по Фраасу, °C	-16	-16
Динамическая вязкость при 60°C, Па/с	<b>166,7</b>	<b>318,8</b>
Усилие при растяжении при 25°C, Н	1,730	2,950
Изменение температуры размягчения, °C,	5,4	2,2
Растяжимость при 25°C, см	41	66
Глубина проникания иглы при 25°C после прогрева, % от первоначальной величины	61	88
Динамическая вязкость при 60°C, Па.с	489,3	766,4
Усилие при растяжении при 25°C, Н,	5,563	5,012
Фактор твердения (отношение динамической вязкости после старения к динамической вязкости до старения)	<b>2,9</b>	<b>2,4</b>

Предложенная технология позволяет, используя массовые дорожные битумы производить на их базе БНДУ путем добавления 3-5 % масс. искусственного асфальтита.



**Благодарю за внимание**

**Группа Компаний "АБЗ-1"**

**[www.abz-1.ru](http://www.abz-1.ru)**

**2016 г.**