

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Южно-Уральский государственный университет»
(Национальный исследовательский университет)
Факультет «Химический»
Кафедра «Химическая технология»

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Заведующий кафедрой, с.н.с., д.т.н.
Ф.Ш. Дыскина Б.Ш. Дыскина
24.06 2016 г.

ЭКСТРАКТЫ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ,
КАК ПЛАСТИФИКАТОРЫ ДОРОЖНЫХ БИТУМНЫХ ПОКРЫТИЙ.

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ
ЮУрГУ–240100.62.2016.364.15.00 ПЗ ВКР

Руководитель работы, доцент
кафедры, к.х.н.
К.Р. Смолякова К.Р. Смолякова
24.06 2016 г.

Автор работы,
студент группы Хим-443
Р. Х. Ходжаева Р. Х. Ходжаева
24.06 2016 г.

Нормоконтролер, доцент кафедры,
к.т.н.
Н.П. Нонишнева Н.П. Нонишнева
24.06 2016 г.

Челябинск 2016

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Южно-Уральский государственный университет»
(Национальный исследовательский университет)
Факультет «Химический»
Кафедра «Химическая технология»
Направление «Химическая технология»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой, с.н.с., д.т.н.

Фучи Б.Ш. Дыскина
23 апреля 2016 г.

ЗАДАНИЕ

на выпускную квалификационную работу студента

Ходжаева Расима Хайдаровна

Группа Хим-443

1 Тема работы

ЭКСТРАКТЫ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ, КАК
ПЛАСТИФИКАТОРЫ ДОРОЖНЫХ БИТУМНЫХ ПОКРЫТИЙ, от «15» апреля
2016 г.

2 Срок сдачи студентом законченной работы 17 июня 2016г.

3 Исходные данные к работе

Для производства битумных смесей используется ряд технологий основанных на
улучшении качества смесей. Окисление остатков нефтепереработки воздухом
является основным процессом производства битумов в отечественной
нефтеперерабатывающей промышленности, является достаточно простым и
надежным методом. В то же время этот процесс в других отраслях
нефтепереработки почти не применяется.

4 Содержание пояснительной записки (перечень подлежащих разработке вопросов)

4.1 Литературный обзор - анализ известных отечественных и зарубежных технологий получения и переработки битума нефтяного дорожного;

4.2 Разработка технологии модифицирования нефтяных битумов перспективными добавками;

4.3 Разработка рецептуры полимерных битумных вяжущих веществ.

5 Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей, плакатов, слайдов презентации)

- Цели и задачи работы;

- Объекты исследования;

- Методы исследования;

- Методика синтеза ПБВ;

- Компонентный состав П;БВ

- Результаты эксплуатационных показателей битума нефтяного дорожного;

- Результаты эксплуатационных показателей битумных смесей;

- Результаты сравнения эксплуатационных показателей чистого и модифицированных битумных смесей;

- Определение содержания н-алканов в пластификаторах карбамидом;



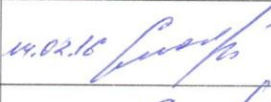
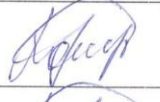
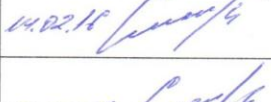
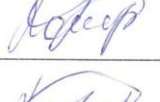


- Расчетное содержание н-алканов в битумных смесях;

- Выводы;

- Выводы (окончание).

Всего 13 листов(слайдов)

6 Консультанты по работе, с указанием относящихся к ним разделов работы

Раздел	Консультант	Дата, подпись	
		Задание выдал (консультант)	Задание принял (студент)
Обзор литературных данных	К.Р. Смолякова	14.02.16 	
Экспериментальная часть	К.Р. Смолякова	14.02.16 	
Результаты и их обсуждения	К.Р. Смолякова	14.02.16 	
Безопасность жизнедеятельности	К.Р. Смолякова	14.02.16 	

7 Дата выдачи задания 17 июня 2016г.

Руководитель _____ / К.Р. Смолякова /
(подпись руководителя) (И.О. Ф.)

Задание принял к исполнению _____ / Р.Х. Ходжаева /
(подпись студента) (И.О. Ф.)

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

Наименование этапов выпускной квалификационной работы	Срок выполнения этапов работы	Отметка о выполнении (отметка руководителя)
Обзор литературных данных	9 июня 2016	<u>24.06.16</u> <u>Смолякова</u>
Экспериментальная часть	14 июня 2016	<u>24.06.16</u> <u>Смолякова</u>
Результаты и их обсуждения	17 июня 2016	<u>26.06.16</u> <u>Смолякова</u>
Безопасность жизнедеятельности	21 июня 2016	<u>26.06.16</u> <u>Смолякова</u>

Заведующий кафедрой _____ / Фаскина Б.Ш. /
(И.О. Ф.)

Руководитель работы _____ / Смолякова К.Р. /
(И.О. Ф.)

Студент _____ / Ходжаева Р.Х. /
(И.О. Ф.)

АННОТАЦИЯ

Р.Х. Ходжаева. Модифицирование нефтяных битумов с целью увеличения срока службы дорожных покрытий на их основе. – Челябинск: ЮУрГУ, Хим – 443, 2016. 136 с., 10 ил., 27 табл., библиогр. список – 49 наим.

Ключевые слова: Битум нефтяной дорожный, пластификаторы и полимеры.

Объекты исследования – смеси, содержащие битум марки 90/130, адгезионную присадку «Адгезол № 4», пластификаторы: масло ПН-6, экстракт фракции селективной очистки нефти, отобранной при температуре кипения 420...500 °С и при температуре кипения 450...550 °С, эластомер: дивинил стирольный термоэластопласт «ДСТ Л-30-01».

Основная цель выпускной квалификационной работы заключалась в выявлении возможности повышения эксплуатационных свойств дорожных битумов с помощью добавления полимерного модификатора и различных материалов нефтепереработки в качестве пластификаторов.

В рамках поставленной цели решены следующие задачи:

- 1) Разработка технологии модифицирования нефтяных битумов перспективными добавками с целью улучшения товарных характеристик;
- 2) Разработка рецептуры полимерных битумных вяжущих веществ (ПБВ) в соответствии с нормативными требованиями ГОСТ Р 52056-03;
- 3) Изучение эксплуатационных свойств полученных образцов;
- 4) Сравнение свойств битума нефтяного дорожного (БНД) и синтезированных ПБВ;
- 5) Определение содержания н-алканов в битумах и в пластификаторах методом комплексообразования с карбамидом (мочевинной).

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	9
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ	10
1.1 Битум. Общие представления	10
1.1.1. Групповой и химический состав битумов.....	12
1.1.2. Свойства битумов	14
1.1.3. Дисперсные структуры.....	24
1.2 Модификация нефтяных битумов. Виды модификаторов.....	26
1.2.1. Получение и свойства модифицированных битумов.....	27
1.2.2 Обзор современных установок по производству модифицированных полимерами битумных вяжущих	33
1.3 Методы исследования состава битумов (встречается повтор о методах исследований)	40
1.3.1. Новые методы анализа	40
1.4 Процессы производства нефтяных битумов.....	48
1.4.1. Вакуумная перегонка.....	48
1.4.2. Деасфальтизация парафинами	50
1.4.3. Окисление воздухом.....	52
1.5 Возможность пластификации нефтяных битумов отработанными синтетическими и минеральными маслами (хорошо в доклад)	55
1.6 Сравнение отечественных и передовых зарубежных технологий и их решений производства нефтяных битумов.....	58
1.6.1 Сравнение технологий получения российского и зарубежного битума..	59
1.6.2 Сравнение качества российского и зарубежного битума.....	62
1.6.3 Состояние и перспективы производства битумов в России.....	64
1.6.4 Проблемы и решения, связанные с производством битумов.....	69
1.6.5 Пути совершенствования технологии применения битума на асфальтобетонных заводах	71
1.7 Проектирование состава асфальтобетонной смеси и асфальтобетона	72
1.8 Постановка цели и задач исследования	73

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	76
2.1. Объекты исследования.....	76
2.2 Методы исследования	81
2.2.1 Метод определения глубины проникания иглы	81
2.2.2 Метод определения температуры размягчения битума по КиШ.....	86
2.2.3 Метод определения температуры хрупкости по Фраасу	89
2.2.4 Метод определения растяжимости	94
2.2.5 Метод определения эластичности.....	97
2.2.6 Метод определения сцепления битума с мрамором, песком и гранитом.	98
2.2.7 Определение н-алканов в пластификаторах методом комплексообразования с карбамидом (мочевинной)	101
2.3 Методика приготовления образцов ПБВ	104
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	106
3.1 Определение глубины проникания иглы	106
3.2 Определение температуры размягчения	107
3.3 Определение температуры хрупкости.....	110
3.4 Определение растяжимости (дуктильности)	111
3.5. Определение содержания парафино-нафтеновых углеводородов в битумах и пластификаторах.....	114
4 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ	116
4.1 Общая характеристика научно-исследовательской лаборатории	116
4.2 Анализ технологических опасностей	117
4.2.1 Микроклимат производственных помещений	118
4.2.2 Вредные вещества	119
4.2.3 Производственное освещение	122
4.2.4 Шум и вибрация	124
4.2.5 Электробезопасность	125
4.2.6 Пожарная безопасность.....	126
4.3 Охрана окружающей среды	128
4.3.1 Газообразные отходы.....	128

4.3.2 Загрязнения сточных вод.....	130
4.3.3 Твердые отходы.....	132
4.4 Гражданская оборона	133
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	134
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	135

ВВЕДЕНИЕ

Одной из распространенных проблем России – это строительство дорог. Статистика показывает, что около 50 % дорог не соответствует установленным нормативам транспортной отрасли и стандартам качества в соответствии с требованиями ГОСТ 22245-90 – это неудовлетворительная, недостаточная для условий России трещиностойкость, эластичность – являются одной из главных причин преждевременного разрушения дорожных, мостовых и аэродромных асфальтобетонных покрытий.

Строительство дорог напрямую связано с развитием России и регионов для экономических целей страны, для наиболее эффективной жизнедеятельности внутри отдельных регионов. По качеству строительства дорог можно судить о том, насколько развит город или населенный пункт, что имеет огромное значение, как для строительства дорог, так и для жителей этих населенных пунктов.

Решение этой проблемы – это очень важный и ответственный шаг, который требует вдумчивого и рационального подхода.

Существует много различных способов улучшения качества дорожных нефтяных битумов: вспенивание при добавке ПАВ, электромагнитная обработка, химические методы улучшения битумов: улучшение полимерными добавками, добавки ПАВ

Наиболее эффективным методом улучшения характеристик дорожных нефтяных битумов – применение модифицированных полимерных добавок. Полимеры повышают температуру размягчения и придают ему эластичность без снижения пластичности и ухудшения низкотемпературных свойств. Поэтому, интервал работоспособности модифицированного битума значительно увеличивается.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ

1.1 Битум. Общие представления

Битумы (от лат. Bitumen – горная смола) – твердые или смолообразные, водонерастворимые (преимущественно черного цвета) вещества, состоящие из смеси высокомолекулярных углеводородов метанового C_nH_{2n+2} , нафтенового C_nH_{2n} и ароматического рядов и их кислородных, сернистых и азотистых производных.

Различают природные и искусственные нефтяные битумы. Применение находят как одни, так и другие, однако наибольшее распространение приобрели нефтяные окисленные битумы.

Природные битумы – это вязкие жидкости или твердообразные вещества, получившиеся в результате естественного процесса окисленной полимеризации нефти.

Природные битумы в чистом виде встречаются редко. Чаще встречаются пропитанные битумом горные породы (известняки, доломиты, песчаники, грунты). Залежи природных битумов разрабатывают открытыми (карьерными) и подземными (шахтными, скважинными) методами. Извлечение битума из пород выполняется тремя способами:

- водой с добавлением поверхностно-активных веществ;
- экстракцией органическими растворителями;
- тепловым воздействием.

Скваженные методы добычи осуществляются с применением паротеплового воздействия, внутрислоевого горения или других источников воздействия на пласт: вибрационных, акустических, электромагнитных.

Природные битумы и битуминозные породы относятся к категории комплексного сырья. Наличие в природных битумах реакционноспособных

кислородсодержащих групп предопределяет их более высокую силу сцепления с породой (адгезионные свойства) по сравнению с искусственными композициями на основе продуктов нефтепереработки.

Ученые рассматривают два варианта использования природных битумов:

1 Комплексное сырье для строительства дорог получают без отделения углеводородной составляющей от породы.

2 Разделение органической (продукция химической промышленности) и минеральной (строительные материалы) составляющих битуминозных пород.

Нефтяные (искусственные) битумы получают путем переработки нефти. По консистенции (при температуре 18 °С) битумы могут быть: твердыми – обладают упругими, а иногда хрупкими свойствами; вязкими – обладают вязкопластичными свойствами; жидкими – обладают легкотекучими свойствами.

Для современного производства нефтяных битумов наиболее характерными являются следующие способы получения битумов:

1 Концентрирование нефтяных остатков путем различных нефтяных остатков (мазутов, гудронов, полугудронов, асфальтов деасфальтации гудрона, экстрактов селективной очистки масел, крекинг-остатков или их смесей).

2 Компаундирование различных нефтяных остатков с дистиллятами, с окисленными или остаточными битумами.

В зависимости от способа производства получаемые битумы подразделяют на три основные группы:

1 Остаточные битумы.

2 Окисленные битумы.

3 Компаундированные битумы [1].

Получение остаточных битумов состоит в следующем: сырье нагревается в трубчатых печах и поддается в ректификационную колонну, туда же поддается перегретый пар и в колонне создается небольшой вакуум. Водяной пар извлекает из сырья легколетучие компоненты и удаляется, а в кубе колонны удаляются тяжелые смолистые остатки, которые удовлетворяют требованиям ГОСТов на нефтяные битумы.

Получение окисленных битумов состоит в том, что исходное сырье нагревают в трубчатых печах и поддают в колонну, в которую одновременно подводят воздух или чистый кислород. Кислород окисляет легколетучие компоненты (т.е. соединения с низкой молекулярной массой) и в результате получается продукт удовлетворяющий требованиям ГОСТов.

Компаундированные битумы получают путем смешивания твердых окисленных или остаточных битумов с органическими растворителями, в результате чего получают жидкие компаундированные битумы [3].

1.1.1 Групповой и химический состав битумов

Битумы – твердые, полутвердые или жидкие водонерастворимые материалы, представляющие собой чрезвычайно сложную смесь углеводородов нефти и их гетеропроизводных, содержащих кислород, азот, серу и металлы (ванадий, железо, никель, натрий и др.) Средняя молекулярная масса битумов равна 600...1000 а.е.м., что соответствует углеводородам, содержащим от 40 до 70 атомов углерода.

Битумы содержат:

- углерод 80...85 %;
- водород 8,0...11,5 %;
- кислород 0,2...4 %;
- сера 0,5...7,0 %;
- азот 0,2...0,5 %.

Основная масса азота включена в соединения парафинового ряда. Сера входит в состав циклических структур типа тиофена. Максимальное содержание азота и серы наблюдается в асфальтеновой фракции, а кислорода – в смолах. Максимальное содержание гетероатомов в асфальтенах и смолах достигает 10 % и более [1].

По методу Маркуссона битумы разделяют на масла, смолы, асфальтены, асфальтеновые кислоты и их ангидриды. Часто пользуются делением битума на асфальтены и мальтены, представляющие собой сумму масел и смол.

Масла снижают твердость и температуру размягчения битумов, увеличивают их текучесть и испаряемость.

Элементарный состав масел:

- углерод 85...88 %;
- водород 10...14 %;
- сера 4,5 %;
- также незначительное количество кислорода и азота.

Молекулярный вес масел 240...800 кг/моль (обычно 360...500), отношение С : Н (атомное), характеризующее степень ароматичности, обычно равно 0,550,66. Плотность масел меньше 1 г/см³ (10³ кг/м³).

Парафиновые соединения нормального и изостроения с числом углеродных атомов 26 и более имеют плотность 0,79...0,82 г/см³ (790...820 кг/м³), коэффициент рефракции 1,44...1,47, молекулярный вес 240...600, температуру

кипения 350...520 °С, температуру плавления 56...90 °С. Нафтенковые структуры содержат от 20 до 35 углеродных атомов, плотность 0,82...0,87 г/см³ (820...870 кг/м³), коэффициент рефракции 1,47...1,49, молекулярный вес 450...650. У ароматических соединений при переходе от моно- к полициклическим укорачиваются алифатические цепи.

Смолы при обычной температуре – это твердые вещества красновато-бурого цвета. Смолы являются носителями твердости, пластичности и растяжимости битумов. Они относятся к высокомолекулярным органическим соединениям циклической и гетероциклической структуры высокой степени конденсации, соединенным между собой алифатическими цепями. В их состав входят:

- углерод 79...87 %;

- водород 8,5...9,5 %;

- кислород 1...10 %;

- азот до 2 %;

- и много других элементов, включая металлы (Fe, Ni, V, Cr, Mg, Co и др.). Молекулярный вес 300...2500 кг/моль.

Углеродный скелет молекул смол – полициклическая система, состоящая преимущественно из конденсированных ароматических колец с алифатическими боковыми цепями. Переход от смол к асфальтенам сопровождается дальнейшим повышением доли атомов углерода в ароматических структурах с увеличением степени их конденсированности, что подтверждается понижением содержания водорода и возрастания отношения С : Н.

Асфальтогеновые кислоты и их ангидриды – вещества коричнево-серого цвета, густой смолистой консистенции. Асфальтогеновые кислоты легко растворяются в спирте или хлороформе и трудно в бензине; плотность их более 1 г/см³. Асфальтогеновые кислоты и их ангидриды стабилизируют коллоидную структуру битума.

Карбены и карбоиды являются высокоуглеродистыми продуктами высокотемпературной переработки нефти и ее остатков. Карбены нерастворимы в четыреххлористом углероде, карбоиды – в сероуглероде.

Состав битума зависит от природы нефти, состава исходного сырья – нефтяных остатков и от технологии его производства. Он различен для битумов одинаковой температуры размягчения, полученных из разных нефтей.

1.1.2 Свойства битумов

Основными эксплуатационными свойствами, определяющими качество битумов, являются:

Физико-химические свойства

Плотность у битума зависит от химического состава, колеблется в пределах от 0,8 до 1,3 г/см³ при 20 °С, незначительно возрастает с увеличением температуры размягчения и является одной из важных характеристик, так как позволяет судить о происхождении материала. Битумы, получаемые из высокосмолистых и сернистых нефтей, имеют более высокую плотность, чем битумы из парафинистых нефтей при равной температуре размягчения.

Поверхностное натяжение на границе раздела жидкость-газ (воздух) зависит от химического состава жидкой фазы, природа газа влияет незначительно.

Поверхностное натяжение битумов при температуре 20...25 °С составляет 25...35 эрг/см². От содержания поверхностно-активных полярных компонентов в органическом вяжущем зависит смачивающая способность вяжущего и его сцепление с каменными материалами.

Чем больше величина поверхностного натяжения на границе битум-воздух при температуре окисления сырья в битумы, тем больше скорость их воспламенения и, следовательно, тем меньше поверхность контакта воздуха с сырьем, хуже массопередача и больше продолжительность окисления.

Поверхностное натяжение на границе битум-твердое тело понижается с увеличением содержания поверхностно-активных веществ, кислородных функциональных групп в молекулах битума. Адгезионные свойства при этом улучшаются. Поверхностное натяжение в сочетании с адгезионными свойствами дает представление о прочности сцепления битума с твердым телом (минеральным материалом и др.). с понижением поверхностного натяжения адгезия повышается, поэтому желательно, чтобы битум обладал наименьшим поверхностным натяжением на границе битум-твердое тело и наибольшей адгезией.

Адгезия и когезия

Адгезия (прилипание) объясняется образованием двойного электрического поля на поверхности раздела пленки битума и каменного материала. Адгезия

битумов зависит от полярности компонентов (асфальтенов и мальтенов) и характеризуется электропроводностью растворов этих веществ в неполярных растворителях. С повышением молекулярного веса асфальтенов и мальтенов электропроводность возрастает. С повышением молекулярного веса асфальтенов, входящих в состав битума, адгезионные свойства улучшаются, коэффициент водоустойчивости асфальто-бетонных смесей понижается.

Адгезия битума к каменным материалам характеризуется также поверхностным натяжением на границе их раздела и представляет собой работу, затрачиваемую на отделение битума от каменного материала. Присутствие парафина в битуме снижает адгезию, поэтому его содержание должно быть ограничено 5 %. Адгезия битума к смоченной водой поверхности незначительна и зависит от природы каменного материала.

Когезия зависит от природы вещества и температуры. При низких температурах сцепление битума понижается. Небольшие добавки естественного или синтетического каучука улучшает когезию и адгезию битума. К оценке когезии битума близки испытания на предел прочности, на изгиб, на разрыв и раздробление. Определяют ее на сдвиговом когезиометре, состоящем из шлифованных и притертых попарно пластинок из нержавеющей стали, термостата на 120...130 °С и устройства для подачи воды.

Тепловые свойства

Удельная теплоемкость практически одинакова для различных битумов. Она увеличивается с повышением температуры. Наличие твердых парафинов в битуме способствует повышению теплоемкости и нарушению линейной зависимости теплоемкости от температуры.

Коэффициент теплопроводности для всех битумов практически одинаков и незначительно уменьшается с возрастанием температуры. Теплопроводность нефтяных битумов сравнительно мала, поэтому они находят применение в качестве теплоизоляционных материалов.

Коэффициент объемного расширения при повышении температуры на 1 °С в интервале 60...300 °С для дорожных битумов находится в пределах 0,000033...0,000042.

Температура вспышки битума, определяемая в открытом тигле по ГОСТ 4333-48, составляет обычно более 200 °С. По этому показателю можно судить о

наличии низкокипящих фракций в сырье и в готовом битуме, а также об их взрыво- и пожароопасности в процессе производства и применения битумов.

Диэлектрические свойства

Битумы обладают высокими электроизоляционными свойствами, не уступая в этом хорошим изоляторам.

Пробивное напряжение битума зависит от способа его получения и составляет 10...60 кВ/мм, с повышением температуры происходит ее незначительное снижение.

Удельная электропроводность битумов при низких температурах, когда они имеют высокую вязкость, составляет не более 10^{-14} Ом⁻¹см⁻¹. С ростом температуры и понижением вязкости битума данный показатель быстро возрастает. При 90 °С удельная электропроводность битумов принимает значение $50 \cdot 10^{-13}$ Ом⁻¹см⁻¹.

Диэлектрическая проницаемость битумов возрастает с повышением температуры от 5 °С до 100 °С и составляет от 2,5 до 3,3 ед. Исследование характера изменения диэлектрической проницаемости расплавленных битумов в широком интервале температур позволяет установить фазовые переходы и выявить зависимость структурных и реологических особенностей от их диэлектрических свойств.

Оптические свойства

К оптическим свойствам битумов и их фракций относятся коэффициент рефракции и светопоглощение растворов битума.

Оптические свойства битумов определяют методами оптической спектроскопии для получения информации о структуре и форме молекул. Битумы почти полностью поглощают всю видимую часть спектра, что обуславливает их почти черный цвет.

Определение показателя преломления n (индекса рефракции) широко используют для характеристики строения вещества. Данный показатель представляет собой отношение синуса угла падения светового луча к синусу угла его преломления и колеблется с изменением длины волны света и температуры, поэтому испытания проводят при постоянных температурах и с

монохроматическим светом. Значения показателя преломления повышаются с увеличением степени ароматичности соединений.

Люминесцентный анализ битумов основан на изменении электронного состояния молекул под действием ультрафиолетового излучения. Метод люминесцентного анализа применяют при определении группового состава битумов, а также исследовании смол и асфальтенов.

Инфракрасная спектроскопия битумов основана на результатах изучения инфракрасных спектров большого числа органических соединений, что позволило определить характерные для них группы частот и составить соответствующие каталоги. В смесях молекул различного типа взаимное наложение полос поглощения компонентов затрудняет расшифровку, поэтому в настоящее время инфракрасную спектроскопию используют для определения сравнительного содержания в битумах или их фракциях функциональных групп.

Метод инфракрасной спектроскопии самих битумов позволяет с высокой точностью фиксировать изменения, происходящие в материале при воздействии на него атмосферных факторов, при старении, что приводит к появлению новых полос поглощения и связей. При старении битумов растут полосы поглощения, соответствующие карбонильным связям.

Ультрафиолетовая спектроскопия используется при исследованиях органических соединений и позволяет установить, что только молекулы, содержащие полярные или ненасыщенные группы, поглощают в коротковолновой части ультрафиолетовой области. Ультрафиолетовая спектроскопия применялась при исследовании парафиновых и нефтяных фракций битумов на присутствие в них ароматических колец, для которых вид ультрафиолетовых спектров имеет характерные особенности.

Магнитные свойства битумов определяются методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Первый метод позволяет получить спектры ядерного магнитного резонанса. Ядерный магнитный резонанс основан на том, что вращающееся ядро молекулы ведет себя как магнит и ориентируется в магнитном поле. Атомы, имеющие ядерный спин и обычно входящие в состав органических соединений – это атомы водорода и азота. Метод применялся для определения изменений, происходящих в битуме в процессе окисления. При проведении анализа раствор испытуемого материала помещают в магнитное поле и подвергают действию радиочастотного поля. Пики на спектре

соответствуют протонам с различными частотами у разных атомов водорода. Площадь под пикой на кривой пропорциональна количеству этих атомов.

Спектры электронного парамагнитного резонанса. Метод обусловлен магнитным резонансом неспаренных электронов. Эта область представляет часть спектра, которая находится между дальней инфракрасной и радиочастотной областями. ЭПР применяют для молекул, имеющих неспаренный электрон, т. е. обладающих магнитным моментом. Метод применен для определения числа неспаренных электронов в компонентах битума, которые обуславливают образование ассоциатов.

Для исследования битумов применяют также масс-спектрометрию. Принцип действия масс-спектрографа заключается в том, что движущиеся заряженные частицы в зависимости от их массы, заряда и скоростей по-разному ведут себя в электрических и магнитных полях. В масс-спектрометре создается специальная комбинация этих полей, проходя которую частицы с одинаковыми массами и зарядами сходятся и образуют на пластинке отчетливую черную линию. Зная положение линии для конкретного вещества, можно по сравнению с ней определить массы, соответствующие другим линиям. Техника масс-спектрометрии применялась и для исследования битумов, причем была создана специальная модель масс-спектрографа, позволяющая работать при высоких температурах.

Отношение к растворителям, химическим реактивам и воде

Битумы растворяются в большинстве органических растворителей кроме низкомолекулярных спиртов.

Растворители по отношению к асфальто-смолистым веществам можно разделить на три группы.

К первой группе относятся растворители с высокой растворяющей способностью (83...90 %) и практически с нулевой избирательностью к асфальтенам (ароматические растворители, четыреххлористый углерод и сероуглерод).

Вторая группа характеризуется высокой растворяющей способностью, как и первая группа, но отличается от них выраженной отрицательной избирательностью (хлороформ и трихлорэтилен).

Третья большая группа растворителей характеризуется умеренной растворяющей способностью (27...47 %) и резко выраженной отрицательной

избирательностью. К ним относятся алифатические углеводороды C_6-C_8 , низшие алифатические спирты C_1-C_5 и ацетон.

По растворимости в органических растворителях, помимо зольности и температуры вспышки, судят о чистоте битума.

Водостойкость характеризуется содержанием водорастворимых соединений (в битуме не более 0,2...0,3 % по массе). Водостойкость существенно влияет на эксплуатационную долговечность дорожных асфальтобетонных покрытий.

Действие воды оказывает значительное разрушающее влияние на асфальтобетонные покрытия в условиях циклических динамических воздействий от движущегося автотранспорта, снижая прочность сцепления битума с каменными материалами и приводя к образованию выбоин. Отслаивание битумной пленки от каменного материала водой происходит постепенно и зависит от амплитуды колебаний порового давления воды, которое может достигать значительных величин при динамических воздействиях в процессе эксплуатации. Битумы непосредственно являются водоизоляционным материалом, водопроницаемость их составляет в среднем $(4\div 9)\cdot 10^{-9}$ г/(см·мм рт. ст.) при 25 °С.

Водопоглощение происходит поверхностным слоем битума, не превышая 3 %. В некоторых видах битумов могут содержаться водорастворимые соединения, количество которых обычно не превышает 0,5 %. Коэффициент паропроницаемости битумов составляет $0,1\cdot 10^{-2}$ г/(м·ч·мм).

Химическая стойкость битумов и битумных материалов к действию агрессивных веществ. Менее стойки битумы в атмосфере, содержащей окислы азота, а также при действии концентрированных растворов кислот. Благодаря своей химической стойкости и экономичности битумные материалы широко применяют для химической защиты железобетонных конструкций, стальных труб.

Реологические свойства

Реология, наука о деформациях и текучести вещества. Жидкие битумы, имеющие структуру типа золь, ведут себя как жидкости, течение которых подчиняется закону Ньютона. Твердые битумы, имеющие структуру типа гель, относятся к вязко-упругим материалам, так как при приложении к ним нагрузки одновременно возникает упругая и пластическая составляющие деформации. Для

описания процесса деформирования вязко-упругих тел используют реологическую модель Максвелла и др.

Основными показателями, определяемыми при исследовании реологических свойств дорожных битумов в диапазоне температур приготовления и кладки смеси, а также эксплуатации покрытия от -60 до $+180$ °С, являются вязкость и деформативные характеристики битума (модуль упругости, модуль деформации и др.). поведение битума под действием внешних сил определяется комплексом механических свойств. К этим свойствам относятся вязкость, упругость, пластичность, хрупкость, усталость (изменение свойств под действием нагрузки), ползучесть и прочность. Каждое из этих свойств зависит от температуры и характера напряженного состояния и связано с межмолекулярными взаимодействиями и наличием структуры.

Реологические свойства битума не должны значительно изменяться при его разогреве в битумных котлах, приготовлении и укладке смеси в течении длительного срока службы битума в асфальто-бетонных и других покрытиях.

Реологические свойства зависят от их структуры. Битумы можно рассматривать как растворы асфальтенов и твердых смол среднего молекулярного веса 1000...4500 в более низкомолекулярной среде нефтяных масел и плавких смол среднего молекулярного веса 500...600. Между неупорядоченной и гелевой структурой имеется бесконечное множество промежуточных структур, характер которых изменяется в зависимости от состава и природы компонентов битума.

По реологическим свойствам битумы делят на три типа.

К первому типу относят вещества, течение которых под действием постоянного напряжения сдвига подчиняется закону Ньютона. Для таких битумов с момента наступления деформации скорость течения постоянна и пропорциональна напряжению сдвига. Когда это напряжение снимают, наступает состояние неэластичной упругости. Сюда могут отнести вязкие неколлоидные жидкости, неэластичные или слабоэластичные золи.

Битумы второго типа – это вещества, у которых при постоянном напряжении сдвига скорость сдвига после начала деформации снижается. Через некоторое время оно становится практически постоянной. Когда напряжение снимают, эластичность частично восстанавливается. Коллоидное состояние битумов этого типа золь-гель.

У вещества третьего типа при постоянном напряжении сдвига в начале деформации скорость течения снижается до минимума, а затем повышается, если приложенное напряжение сдвига больше некоторого определенного значения. После того как напряжение снято, упругость восстанавливается. Битумы этого типа имеют структуру геля [2, 5].

Технические свойства битумов

В соответствии с требованиями ГОСТов битумы характеризуются следующими основными свойствами:

- 1 условной вязкостью (или твердостью);
- 2 температурой размягчения;
- 3 температурой хрупкости;
- 4 дуктильностью (растяжимостью);
- 5 интервалом превращения;
- 6 индексом пенетрации [3].

Для характеристики вязкости дорожных битумов пользуются условным показателем – глубиной проникновения стандартной иглы в битум при определенной температуре. Глубину проникновения иглы определяют на специальном приборе – пенетрометре. Чем меньше глубина проникновения, тем больше вязкость битума и его прочность.

В зависимости от глубины проникновения иглы при 25 °С вязкие дорожные битумы для верхнего слоя покрытия изготавливаются следующих марок: БД 200/300, БД 130/200, БД 90/130, БД 60/90 и БД 40/60.

О прочности битумной пленки при повышенных летних температурах можно судить по температуре размягчения битума, которую определяют с помощью прибора «кольцо и шар». Чем выше температура размягчения, тем больше его температурная устойчивость в летнее время.

Деформативность пленки битума при пониженных отрицательных температурах связана с температурой хрупкости битума (T_{xp}), которую определяют на приборе Фрааса. Чем ниже температура хрупкости битума, тем более деформативен он в зимнее время. Температура хрупкости для вязких битумов колеблется в пределах – 30...–5 °С. О деформативности битума при 0 °С можно также судить по величине пенетрации при этой температуре: чем она

больше, тем больше деформативность пленки битума при температурах, близких к 0 °С.

Чем ниже температура хрупкости и выше температура размягчения, тем больше интервал превращения, в котором битум находится в вязкопластичном состоянии и тем лучше его строительно-эксплуатационные свойства.

При изменении температуры битумы значительно изменяют свои свойства, главным образом вязкость. При повышенных температурах битумы переходят в жидкое состояние, что резко снижает прочность и связность тех материалов, в которых они используются (асфальтобетоны, мастики и др.). При отрицательных температурах битум и материалы на его основе становятся хрупкими. Переход битумов из жидкого в вязкопластичное, а затем в твердое (хрупкое) состояние и обратно протекает в определенном интервале температур (50...100 °С) – интервал превращения.

Пластичность битумов характеризуется растяжимостью (P_{25}), которая определяется на дуктилометре путем растяжения стандартных образцов-восьмерок при температуре +25 °С. Длина битумной нити в момент разрыва, выраженная в сантиметрах, является показателем растяжимости.

В зависимости от группового состава и структуры вязкие битумы при одинаковой вязкости могут иметь различные когезию, адгезию и теплоустойчивость.

Интенсивность изменения упруговязкопластичных свойств битума характеризует его теплоустойчивость. Косвенно от теплоустойчивости судят по температуре размягчения и индексу пенетрации.

Для характеристики изменения вязкости битумов принято определять индекс пенетрации, отражающий интервал пластичности или характер изменения вязкости в виде в виде отвлеченного числа:

$$\text{ИП} = \frac{30}{1+50A} - 10, \quad (1.1)$$

$$A = \frac{2,9031 - \lg P_{25}}{T_p - 25}, \quad (1.2)$$

где T_p – температура размягчения, °С ; P_{25} – пенетрация битума при +25 °С.

Чем выше индекс пенетрации, тем больше теплоустойчивость и шире интервал пластичности битумов. Так, битумы с ИП < -2 характеризуются повышенной чувствительностью к изменению температуры. При низких температурах и кратковременных нагрузках от колес автомобильного транспорта они разрушаются, как хрупкий материал. При ИП $= -2...+2$ битумы менее чувствительны к изменению температуры, менее хрупки, так как сохраняют вязкоупругие свойства при низких температурах. Эти битумы наиболее широко применяются в дорожном строительстве. Битумы с ИП > 2 характеризуются высокой теплоустойчивостью и малой хрупкостью при низких температурах.

Для уменьшения хрупкости и увеличения интервала пластичности в битумы вводят специальные добавки (латексы, каучук и др.) [6].

Физико-механические свойства

По физико-механическим свойствам битумы подразделяют на вязкие, твердые и жидкие.

Вязкие битумы подразделяют на нефтяные дорожные и нефтяные строительные.

Твердые битумы подразделяются на кровельные, изоляционные и строительные. Кровельные битумы применяют для изготовления кровельных материалов, изоляционные – для изоляции трубопроводов, строительные – для устройства гидроизоляций, кровельных работ.

Жидкие битумы получают разжижением вязких битумов жидкими нефтепродуктами. Применяют их для обработки гравийных и щебеночных смесей и приготовления холодных асфальтовых материалов.

К материалам на основе битумов относят мастики, эмульсии и пасты, асфальтобетоны, рулонные материалы.

Мастиками называются пластичные вещества, состоящие из вяжущих веществ, минеральных наполнителей и добавок. По виду вяжущего они подразделяются на битумные, битумно-резиновые, битумно-полимерные, битумно-дегтевые и др.

Эмульсии являются дисперсией битума в воде с содержанием битума 40...60 %.

Пасты – высококонцентрированные эмульсии с содержанием 60...70 % битума и твердых эмульгаторов.

Эмульсии и пасты применяют для холодной обработки дорожных покрытий, окраски кровель, устройства гидро- и пароизоляционных покрытий, гидрофобизации поверхностей.

Асфальтобетон – искусственный материал, получаемый путем уплотнения смеси, состоящей из щебня или гравия, песка, минерального порошка и битума. Применяют его для дорожных и аэродромных покрытий, полов, для гидроизоляции.

Рулонные материалы выпускают в виде свертков цилиндрической формы. На основе битума изготавливают рубероид, наплавляемый рубероид, экарбит, стеклорубероид, гидростеклоизол, армобитеп, пергамин, гидроизол, фольгоизол, фольгорубероид, изол, бризол, гидробутил [4].

1.1.3 Дисперсные структуры

Основным элементом, определяющим размеры и состав молекул битума, является четырехвалентный углерод. Атомы углерода способны образовывать соединения:

- цепочные;
- циклические;
- цепочно-циклические.

Основная часть молекул битума состоит из скелета, состоящего из 25...150 атомов углерода.

В зависимости от содержания и свойств компонентов группового состава могут образовываться различные дисперсные структуры битума: гель, золь и золь-гель.

Гель образуется при повышенном содержании в битуме асфальтенов и масел и малом содержании смол: асфальтенов (А) > 25 %; масел (М) > 50 %; смол (С) > до 19 %.

В битумах со структурой гель соотношение

$$\frac{A}{C + M} > 0,35.$$

Дорожные битумы с таким групповым составом относят к I структурному типу.

Золь характеризуется пониженным содержанием смол (более 36 %) и меньшим содержанием масел (до 47 %).

В битумах с такой структурой

$$\frac{A}{C + M} \leq 0,22.$$

Битумы с таким групповым составом относятся к II структурному типу.

К этой группе относят жидкие битумы при нормальной температуре или вязкие, разогретые до перехода в жидкое состояние.

Структура золь-гель характерна для вязких битумов при нормальной температуре, у которых одновременно проявляются вязкие и пластичные свойства. Такие битумы рекомендуются для получения дорожных асфальтобетонов (III структурный тип).

Битумы III типа имеют промежуточный состав и содержат асфальтенов – 21...23 %; смолы – 30...34 %; масла – 45...49 %.

Соотношение асфальтенов и мальтеновой части находится в пределах:

$$0,25 < \frac{A}{C + M} < 0,30.$$

Установлено, что битумы III типа наиболее приемлемы для дорожного строительства.

Такая классификация дает возможность связать воедино состав, структуру и основные свойства битумов.

В целом соотношение между основными группами (M, C, A), входящими в состав битума, определяет его важнейшие физико-механические свойства:

- вязкость;
- восприимчивость к изменению температуры (старение);
- хрупкость;
- эластичность [6].

1.2 Модификация нефтяных битумов. Виды модификаторов

Модифицированными называют битумы, улучшенные добавками определенных веществ (полимеров, серы, резины, поверхностно-активных веществ и др.).

Битумы, модифицированные полимеры, называют полимерно-битумными вяжущими (ПБВ).

Широкое внедрение ПБВ в практике дорожного строительства России началось с приказа Федерального дорожного департамента №9 от 30.01.1995г. об использовании модифицированных битумов в верхних слоях покрытий на дорогах высоких категорий. Причина принятия такого решения – несоответствие основных свойств большинства отечественных битумов усложнившимся условиям эксплуатации автомобильных дорог.

Основная цель введения полимера в битум – понижение температурной чувствительности вяжущего, т.е. увеличение его жесткости летом и уменьшение зимой, а также придание вяжущему эластичности – способности к обратимым деформациям во всем диапазоне эксплуатационных температур. При достижении этой цели дорожно-строительный материал с применением ПБВ обладает повышенной сдвигоустойчивостью, низкотемпературной трещиностойкостью и усталостной долговечностью.

Среди термоэластичных полимеров, используемых для модификации битума, ведущая роль принадлежит *термопластам, эластомерам и термоэластопластам.*

Термопласты модифицируют битум, создавая в нем жесткую пространственную сетку, сопротивляющуюся деформированию. К ним относятся атактический полипропилен (АПП), этиленвинилацетат (EVA) – полукристаллический сополимер, применяемый за рубежом в течение 25 лет, Элвалой АМ, Вископласт-S и др. Непрерывная пространственная сетка термопласта образуется при его содержании в вяжущем около 6 %.

Термопласты повышают когезию, теплостойкость, эластичность, адгезионные свойства, снижают хрупкость вяжущего при отрицательных температурах. Большинство термопластов хорошо растворяются в битуме при температуре 150...170 °С.

Эластомеры обладают ярко выраженными упругими свойствами и как модификаторы битума придают ему способность к обратимому деформированию.

К ним относятся натуральный и синтетический каучуки (бутадиенстирольные, изопреновые, полиизобутилен и др.), «Каудест-Д». Добавки эластомеров вводят в битумы в количестве 2...7 % преимущественно в виде растворов в углеводородных растворителях или маслах. Синтетические каучуки увеличивают растяжимость и эластичность, повышают тепло- и трещиностойкость, пластичность при низких температурах и устойчивость битума к старению.

Термоэластопласты (блоксополимеры бутадиена и стирола типа СБС) – это гранулированные в виде порошка или крошки аморфные полимеры линейного или разветвленного строения. К ним относятся дивинилсти-рольные термоэластопласты ДСТ-30-01, Кратон 1101, Солпрен 411 и др. Блоки полистирола трехблочных молекул типа СБС, расположенные по краям, ассоциируя друг с другом, образуют объемы стеклообразного полистирола, с которыми химически связан окружающий их эластомер – полибутадиен. Сшивание полимерных цепей химическими связями создает пространственную сетчатую структуру.

Полимеры типа СБС сочетают в себе высокую прочность, присущую пластмассам, и высокую эластичность, характерную для эластомеров, обладают способностью к высокоэластическим деформациям в интервале температур от +80 до –80 °С.

Объединение полимера (2...6 %) или его раствора в пластификаторе с битумом приводит к получению ПБВ с развитой пространственной структурной сеткой из полимера. По сравнению с битумом ПБВ характеризуется повышенными показателями эластичности и прочности в широком интервале температур, тепло- и трещиностойкости.

Полимерно-битумные вяжущие с использованием термоэластопластов получили наибольшее практическое применение за рубежом и в России.

К настоящему времени в нашей стране освоена технология приготовления ПБВ на основе блоксополимеров типа СБС, «Каудест-Д», АПП, растворов каучука типа СКС для устройства полимер-асфальтобетонных покрытий на федеральных дорогах I и II категорий [7].

1.2.1 Получение и свойства модифицированных битумов

Современное строительство автомобильных дорог предъявляет повышенные требования к дорожно-строительным материалам, особенно к вяжущим

веществам, в частности к битумам для асфальтобетона. Однако качество дорожных покрытий до сих пор является актуальным для России. Обычно асфальтобетонные покрытия на основе битума не способны обеспечить в условиях современного грузонапряженного и интенсивного движения требуемых физико-механических свойств покрытий и их долговечность. Например, статистический анализ свидетельствует, что сроки службы дорожных покрытий, выполненных из битумо-минеральных композиций, составляют всего 50...70% от нормативных. Низкая эластичность, недостаточные показатели трещиностойкости и температурного интервала работоспособности ограничивают применение изделий из них в жаркий летний период и зимой, особенно в районах с резко континентальным климатом. Это основные недостатки, по которым битум не выдерживает предъявленных к нему требований. Одним из основных способов повышения сроков службы асфальтобетонных покрытий в силу физической природы и структурных особенностей асфальтобетона является изменение структуры и свойств органических вяжущих материалов, используемых для его приготовления. Наиболее распространенными приемами является модификация наполнителями, поверхностно-активными веществами, а также полимерными добавками или отходами их производства.

Одним из способов модификации битума является введение в него каучуков. Каучук сообщает композиции новое для битума свойство – эластичность, присущую каучукам в широкой области температур. Появление нового реологического состояния обеспечивает деформативную способность композиции при низких температурах, несмотря на отсутствие пластических свойств у битума.

При рассмотрении свойств системы битум-каучук было замечено качественное изменение – повышение температуры размягчения. При введении каучука в битум наблюдается повышение температуры размягчения и соответственно снижение растяжимости и пенетрации, что обусловлено структурированием системы в целом. При приготовлении полимерного модификатора битума используют наиболее часто применяемые в условиях средней полосы России битумы марок БНД 60/90 и 90/130; резиновую крошку с диаметром частиц 0,5...0,9 мм, являющуюся отходом резинового производства; каучук СКИ-3 с вязкостью по Муни 75...85; каучук СКЭПТ-40 с вязкостью по Муни 36...45 (содержащий в качестве третьего компонента в составе сополимера этилиденнорборнен или

дициклопентадиен) или полиэтилен высокого давления (ПЭВД) с индексом текучести расплава 1,7...2.

ПЭВД в предлагаемый модификатор может быть введен при его приготовлении как в гранульной форме, так и в виде пленки, в том числе вторично используемой, что удешевляет стоимость модификатора. Возможно

применение отработанных минеральных масел для набухания входящих в рецептуру модификатора каучуков.

Модификатор готовят следующим образом. В разогретый до 160 °С битум добавляют резиновую крошку и перемешивают (300 об/мин) для набухания резины при 180 °С в течение 1...1,5 ч. Затем температуру постепенно повышают до 250 °С для деструкции резиновой крошки и затем продолжают перемешивание еще 30 мин при 250 °С. Нагрев отключают и после охлаждения массы до 180 °С при перемешивании в нее вводят предварительно набухшие в масле каучуки СКИ и СКЭПТ (или каучук СКИ и предварительно растворенный в битуме полиэтилен).

Набухание и смешение каучуков с маслом проводят предварительно на вальцах при соотношении компонентов 1 : 1. Вальцованный продукт нарезают полосками (0,5 · 5 · 10 см) для ускорения последующего смешения его с битумом. Полиэтилен предварительно растворяют в битуме при температуре 160 °С и перемешивании (при соотношении компонентов 1: 2). Смесь всех компонентов перемешивают при температуре 180 °С в течение 0,5...1 ч для гомогенизации и сливают через обогреваемый кран в разъемные формы, продукт охлаждают на воздухе, возможна грануляция продукта. Предлагаемый модификатор битума получают в виде твердой, нелипнущей массы, он хорошо режется и может быть легко введен в заданном соотношении в разогретый битум непосредственно на месте проведения дорожных или строительных работ. Использование предложенного модификатора исключает необходимость перевозки готового полимерно-битумного вяжущего в обогреваемых битумовозах.

Предлагаемый модификатор битума содержит предварительно деструктированную в битуме резиновую крошку с диаметром частиц 0,5...0,9 мм, являющуюся отходом производства резинотехнических изделий. Крошка является вторично перерабатываемым полимером, использование которого позволяет существенно уменьшить расход дорогих синтетических полимеров, а, следовательно, сделать модификатор значительно более дешевым. Деструкция

крошки приводит к частичному распаду вулканизационной сетки в резине и вследствие этого способствует гомогенному смешению ее с битумом. Наличие деструктурированной крошки в количестве 10...25 масс. % обеспечивает эластичность и одновременно высокую температуру размягчения полученного модификатора и ПБВ на его основе. Использование крошки в количествах, меньших 10%, не позволяет достичь одновременно высокого значения температуры размягчения и низких значений температуры хрупкости, а использование ее в количестве большем 25 масс. % не позволяет получить гомогенную смесь битума и с крошкой, и с другими компонентами модификатора.

Входящие в состав предложенного модификатора в небольшом количестве каучук СКИ-3 (1...5%) и СКЭПТ или полиэтилен высокого давления (в количестве 1...10 масс. %) – полимеры, обладающие низкими температурами стеклования (- 60 °С), способствуют понижению температуры хрупкости модификатора и ПБВ на его основе. Одновременно ПЭВД как кристаллический полимер с температурой плавления 105...110 °С повышает температуру размягчения модификатора. Аналогично действует СКЭПТ, который за счет наличия в его составе до 4% звеньев, содержащих двойные связи, может в процессе приготовления модификатора образовывать при нагревании в битуме очень редкую взаимопроникающую сетку с полимерными компонентами модификатора и тем самым повышать температуру его размягчения, не увеличивая температуру хрупкости модификатора. Использование каучуков и ПЭВД в количестве меньшем 1% не обеспечивает достижения низкой температуры хрупкости и высокой температуры размягчения, а более высокие, чем указанные в рецептуре модификатора предельные содержания этих компонентов, не приводят к дальнейшему улучшению его свойств, но значительно увеличивают стоимость модификатора за счет непроизводительного расхода дорогих полимеров. Применение ПЭВД в количестве большем 10 масс. % нецелесообразно также в связи с ухудшением при этом совместимости с остальными компонентами модификатора, что влияет на его гомогенность.

Содержание в предложенном модификаторе минерального масла в количестве 1...15 масс. %) определяется количеством использованных в его составе каучуков, так как масло вводится для набухания в нем высоко- молекулярных каучуков с целью облегчения их смешения с битумом. Соотношение количества каучуков и

масла, равное 1 : 1, является оптимальным для приготовления предлагаемого модификатора. При меньшем количестве масла трудно добиться гомогенного распределения каучуков в составе модификатора, а использование масла в большем количестве приводит к понижению температуры размягчения модификатора и значительному повышению липкости всей композиции.

Предложенный полимерный модификатор битума, содержащий значительно меньшие количества полимеров, чем прототип, обладает низкой температурой хрупкости и высокой температурой размягчения, значения которых значительно превосходят соответствующие параметры известных, модификаторов. Следует отметить также отсутствие липкости модификатора предлагаемого состава, что делает его применение доступным непосредственно на месте проведения дорожно-строительных работ.

Предложенный модификатор используют для приготовления полимерно-битумных вяжущих (ПБВ) путем добавления его в дорожный битум в соотношении 10...20 масс. ч. модификатора на 90...80 масс. ч. битума. Содержание полимеров в ПБВ не превышает 2...4%, что намного меньше, чем в прототипе и аналоге. Использование предложенного модификатора позволяет получать ПБВ, обладающие низкой температурой хрупкости и высокой температурой размягчения, что обеспечивает их эффективное применение для дорожных покрытий, работающих в условиях больших перепадов температур. При этом общее содержание синтетических полимеров в ПБВ значительно меньше, чем в прототипе, а обнаруженные свойства – высокая температура размягчения и низкая температура хрупкости, превосходят аналогичные параметры известных полимерно-битумных композиций.

Изменение количества введенного модификатора и варьирование его состава в заявленных рамках позволяет изменять параметры полимерно-битумного вяжущего в нужном для конкретных условий направлении. Таким образом изобретение позволяет получать модификатор битума на базе более дешевых компонентов, обладающий низкой температурой хрупкости и высокой температурой размягчения, лишенный липкости, в удобной для транспортировки форме, пригодный для прямого введения в разогретый битум на месте его использования при проведении дорожно-строительных работ. Модификатор обеспечивает низкую температуру хрупкости и высокую температуру размягчения получаемых на его основе полимерно-битумных вяжущих.

Использование модификатора улучшает условия труда при проведении дорожно-транспортных работ.

Лабораторные испытания, проведенные отделом контроля качества, показали, что асфальтобетонная смесь на основе полимерно-битумного вяжущего, содержащего предложенный модификатор, имеет хорошие эксплуатационные свойства.

Технический результат – модификатор обеспечивает низкие (до $-27...29^{\circ}\text{C}$) температуры хрупкости и высокие (до $+53...55^{\circ}\text{C}$) температуры размягчения полимерно-битумных вяжущих (ПБВ) на его основе, что гарантирует надежную работоспособность ПБВ в условиях значительных перепадов температур.

Итак, происходит реакция, при которой битум и частицы резины взаимодействуют друг с другом. В результате частицы покрываются гелем, что аналогично процессу разбухания, происходящему в полимерно-битумных системах, в результате чего получается самостоятельная резинобитумная матрица. По существу, имеет место трехфазная система: резина, смесь резины и битума, и битум. Механизм работы этой системы в какой-то мере похож на тот, что работает в полимерах.

Битумная смесь состоит из связанных молекул полярного типа в дисперсной среде. (О такой смеси часто говорят как об асфальтенах с мальтенами, хотя это более сложная система, а битум в действительности представляет собой сплошную среду соединений от высокополярных асфальтенов до неполярных алифатических масел).

Процесс очистки и тип сырца оказывают сильнейшее воздействие на состав битума и, как следствие, на совместимость резины и битума. Разбухание резины вызывается ароматическими и нафтеновыми (с кольцевой структурой) маслами. Поэтому источники сырья и процесс их очистки для получения битума влияют на формулу резинобитума. Изменение температуры размягчения и хрупкости представлены на рисунке 1.

Основные эффекты использования резиновой крошки заключаются в увеличении вязкости и улучшении термической чувствительности. Это означает, что такие вяжущие менее хрупки при отрицательных температурах и менее подвержены деформациям при высоких температурах.



Рисунок 1 – Изменение температуры размягчения и хрупкости.

1 - битум с пенетрацией 120 (глубина проникания иглы 0,1 мм при 25°C).

2 - резинобитум, приготовленный на основе битума с пенетрацией 120.

3 - битум с пенетрацией 80.

4 - резинобитум, приготовленный на основе битума с пенетрацией 80 [8].

1.2.2 Обзор современных установок по производству модифицированных полимерами битумных вяжущих

История совмещения битумов с полимерами насчитывает более 160 лет. Первый патент на такую композицию принадлежит Ханкоку (1823 год), а в 1844 году имеется патент Касселя на использовании таких композиций в дорожных покрытиях.

Полимербитумные композиции представляют собой физические смеси типа грубодисперсных суспензий или эмульсий. При создании таких композиций образуется дисперсная система, состоящая из трех фаз: полимера и мальтенов асфальтенов битума. Основные свойства системы: эластичность, пластичность, морозостойкость и адгезия к различным материалам определяются свойствами дисперсионной среды, а теплостойкость и механическая прочность – свойствами дисперсной фазы.

Механизм взаимодействия полимера с битумом заключается в том, что набухший в битумных маслах полимер создает в системе непрерывную фазу в

виде сетки – каркаса, заполненную в качестве дисперсной фазы битумом, лишенным в процессе набухания части масел.

Одним из первых полимерных модификаторов битумов были каучуки, сначала природные, затем все виды синтетических. Модификация битумов эластомерами заключается в повышении температуры размягчения, снижении хладотекучести, уменьшении зависимости пенетрации от температуры, снижении температуры хрупкости, способности к многократным эластичным деформациям, повышении дуктильности. В битумные материалы каучуки вводятся в виде крошек, гранул, растворах в жидких углеводородах, порошков, латексов, дисперсий в неводной среде.

Вторая группа полимерных добавок – полиолефиновые полимеры – полиэтилен, полипропилен, их сополимеры, их стереоизомеры, поливинилацетат, поливинилхлорид. Их введение увеличивает прочность, когезию, сопротивление усталости, предотвращает образование трещин, одновременно придает эластичность, уменьшает восприимчивость к колебаниям температуры. Например, в Казанском государственном технологическом университете битум модифицировался тройным этилен – пропиленовым каучуком. Дополнительно проводилась вулканизация каучука с целью создания пространственной структуры в матрице битума, придающей системе улучшенные физико – механические свойства.

Третья группа добавок – это полистирол и его сополимеры. На их основе готовят формованные изделия.

Последняя группа полимерных добавок – уретановые олигомеры, которые при введении с последующим вспениванием дают возможность получать пенобитумы или пеноасфальты, обладающие высокой водо- и шумопоглощающей способностью.

Фосфазены – трифосфонитрилхлорид (ТФНХ) и полифосфонитрилхлорид (ПФНХ) являются эффективными модификаторами битума, позволяющими расширить температурный интервал его эластично-пластического состояния. По данным исследований Санкт-петербургского технологического института и Санкт-петербургской лесотехнической академии модуль упругости модифицированных ими битумов позволяет рекомендовать их для получения негорючих покрытий высокого качества.

Весьма перспективным является использование радиационных деструктантов резин, являющихся отходом производства шинных заводов. Их введение в битум возможно без введения пластификаторов. Иллюстрацией вышесказанного является модификация битума «девулканизаторами Розенберга».

Принципиальная технологическая схема производства ПБВ представлена на рисунке 2.



Рисунок 2 – Технологическая схема производства ПБВ

ПБВ могут готовиться по одно- и двухстадийной схеме. Согласно двухстадийной схеме сначала готовится раствор полимера в каком-либо классификаторе (гудрон, солярка) 15-20% концентрации. Полимеры, используемые в них, – пено-, пастолисты. ДСТ – 30-01 – дивинилстирольный термоэластопласт «Протон», «Финопрен» – в виде крошки или порошка. Приготовленный раствор ДСТ подают в емкость насосом, оборудованным перемешивающим устройством в необходимом количестве (примерно 3% от массы битума), и перемешивают. Температура битума при перемешивании 140 – 160°C. Способ приготовления ПБВ по двух стадийной схеме не нашел широкого применения из-за необходимости готовить и дозировать раствор полимера, что приводит к колебанию состава ПБВ. Наиболее распространен одностадийный способ приготовления ПБВ, когда полимер с битумом смешивают сразу в специальном.

Технология производства ПБВ на установке ЦНКБ включает подготовку сырья (хранение, нагрев битума до температуры 140 – 180°C, транспортировку),

дозировку жидких (битумо-классификатор) и порошкообразных полимеров, смешение полимеров с получением модифицирующих битумов, хранение и транспортировку готового продукта. Установка представляет собой многоуровневую конструкцию, на которой размещены: на уровне земли – две насособитумных станции, обеспечивающие подачу битума, рециркуляцию его в процессе смешения и перекачку готовой продукции из емкости в приемнике на элеватор для подачи модификационного элемента в бункер; на первом ярусе — два смесителя; на втором – два привода смесителей, мерник классификатора, бункер для модификатора загружаемый с помощью элеватора, двухсторонний винтовой конвейер, подающий модификатор из бункера в смеситель.

Технологическая схема модификации битума полимерами производства завода «УКРБУДМАШ» приведена на рисунок 3.

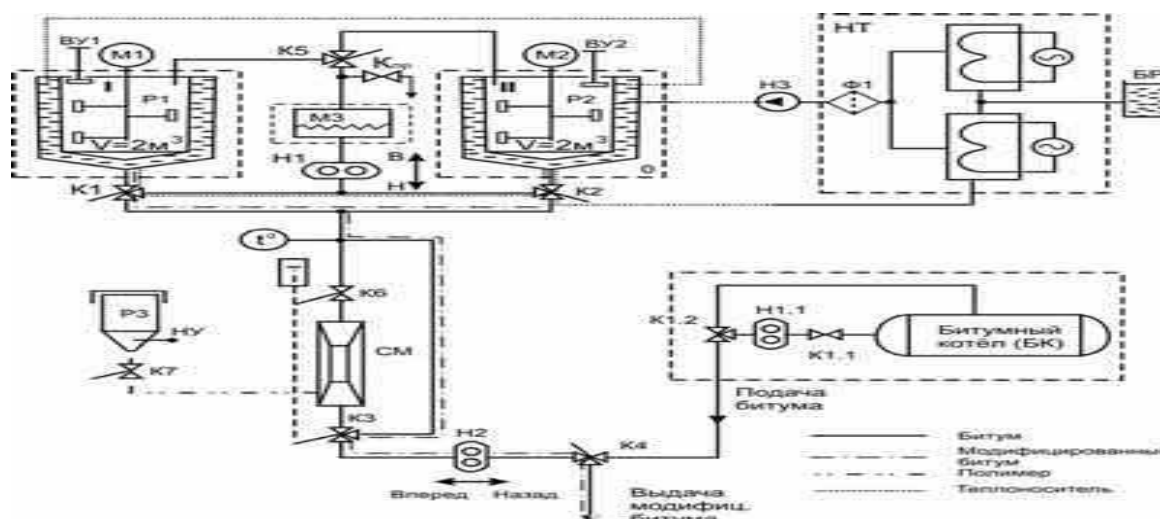


Рисунок 3 – Технологическая схема модификации битума полимером

Н1, Н1.1, Н2, Н3 – насос; НТ – нагреватель теплоносителя; БР – бачок расширительный; М1, М2 – привод мешалки; М3 – привод мельницы;

ВУ1, ВУ2 – датчик верхнего уровня; Р1, Р2 – реактор; К1.1 – К7 – кран с электропневмоприводом; СМ – смеситель; НУ – датчик нижнего уровня; V – емкость для загрузки полимера; t0 – датчик температуры; Φ1 – фильтр сетчатый; Кпр. – кран для взятия пробы. Нагретый в битумном котле до температуры 160–180 °С битум, насосом Н 1.1 через трехходовой кран К1.2 подается к установке. Трехходовой кран К 1.2 установлен в среднем положении, обеспечивающим

перемешивание - циркуляцию битума в котле, в случае когда установка не потребляет битума.

При включении крана К4 и насоса Н2, битум из котла через кран К3 поступает на смеситель СМ, где происходит смешивание с полимером, который предварительно засыпается в емкость V.

Смесь полимера с битумом подается в одну из емкостей реакторов Р1, Р2 (в зависимости от положения кранов К1; К2).

После выработки полимера из битума V до срабатывания датчика НУ, кран К3 переводился в положение подачи битума в реактор минуя смеситель СМ.

Клапан подачи полимера К7 и К6 закрываются.

Емкость реактора заполняется битумом до верхнего уровня (ВУ1 или ВУ2). Объем залитого в реактор битума 2 м³. Одновременно с заполнением емкости реактора битумом, происходит его перемешивание.

Перемешивание проводится в течении заданного технологическим процессом времени (15...20мин). После окончания перемешивания переключается соответствующий кран (К1 или К2), включается насос Н1 и мельница М3. Кран К5 устанавливается в положение подачи битума после мельницы в соответствующий реактор.

После окончания заполнения емкости первого реактора, заполняется и вводится полимер в емкость второго реактора Р2. Технологический цикл во втором реакторе аналогичен первому.

Модифицированный в первом реакторе битум через соответствующий трехходовой кран реактора, (К1 или К2), трехходовой кран К3 насосом Н2 через трехходовой кран К4 подается потребителю.

Технологический цикл модификации битума во втором реакторе аналогичен первому.

После окончания работы на установке необходимо промыть емкость реакторов, мельницу, насосы, все трубопроводы горячим чистым битумом. Для этого емкости реакторов поочередно заполняются битумом без подачи полимера. В ручном режиме производится циркуляция битума по всем трубопроводам. Битум из емкостей и всех трубопроводов скачивается в битумный котел.

Технологическая схема модификации битума полимерами производства завода «ИКА» приведена на рисунке 4

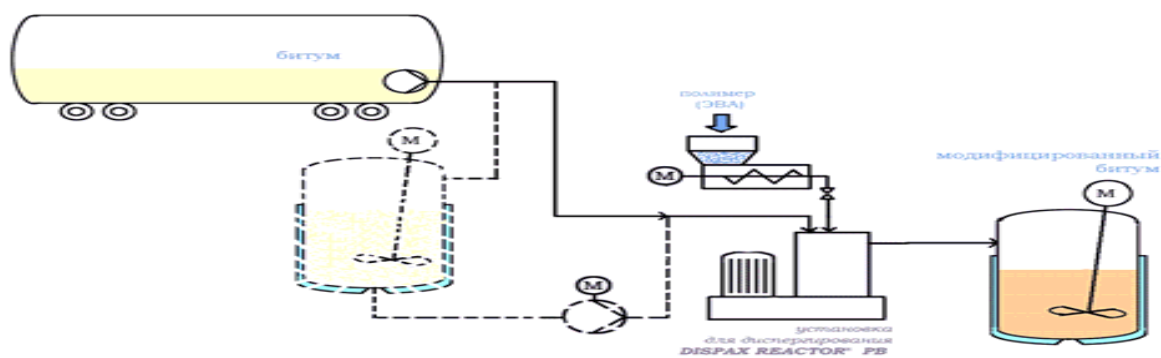


Рисунок 4 - Технологическая схема модификации битума полимерами производства завода «ИКА»

При комнатной температуре битумы представляют собой очень вязкую черную массу, которая начинает течь только при нагревании. Для получения гомогенной смеси битум-полимер, необходимо нагреть до температуры 160°C.

Данная технология позволяет получать модифицированный полимером битум на диспергирующей установке в непрерывном процессе. В периодическом процессе необходим длительный обогрев сосуда, большие и тяжелые мешалки, такое оборудование занимает много места, потребляет много электроэнергии, что сказывается на производительности, качестве производства.

Новый непрерывный процесс позволяет смешивать и растворять полимер в битуме за один проход. Оба компонента смешиваются и диспергируются с помощью диспергатора типа DISPAX-REACTOR® 2000 PB.

Технологическая схема модификации битума полимерами на асфальто-бетонном заводе приведена на рисунке 5.

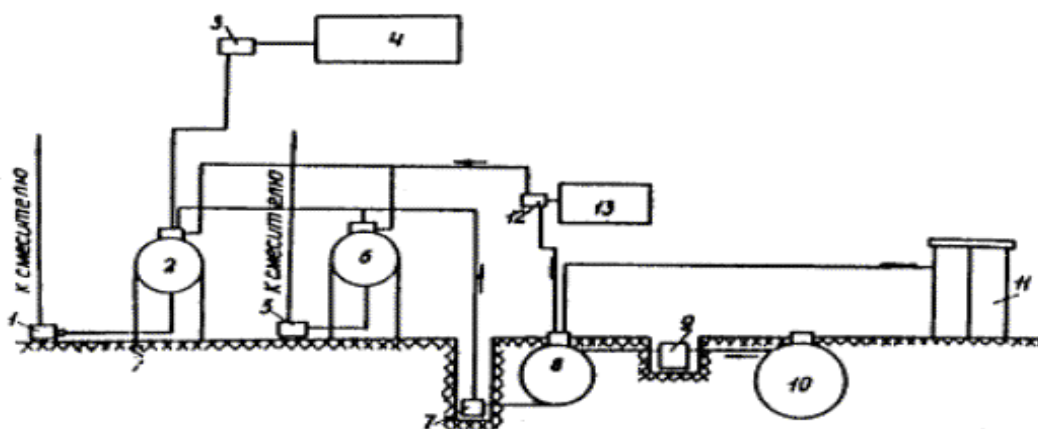


Рисунок 5 - Схема приготовления ПБВ на АБЗ

Технологический процесс приготовления разжиженного ПБВ включает: приготовление раствора ДСТ, приготовление ПБВ.

Для приготовления раствора ДСТ из емкости (10) по трубопроводу с помощью насоса (9) подают растворитель в емкость (8). В растворитель загружают ДСТ (в виде крошки) и перемешивают.

Раствор ДСТ рекомендуется готовить без подогрева только в том случае, если его концентрация не превышает в сольвенте и ксилоле 20 %, дизельном топливе – 5 %. Если концентрация выше указанной, то растворитель необходимо нагревать в емкости (8) системой масло- или пароподогрева.

Максимально допустимая температура нагрева растворителя: сольвента, ксилола – 60 °С; ТС-4, керосина – 80 °С; зимнего дизельного топлива – 120°С; летнего дизельного топлива – 130 °С; гудрона – 180 °С; битума не выше рабочей температуры, принятой для соответствующей марки.

Раствор ДСТ подают насосом (7) по трубопроводу в битумные котлы (2) и (6) и перемешивают с обезвоженным битумом, нагретым до температуры 90...160 °С в зависимости от марки битума и вида растворителя.

В том случае, если емкости (2) и (6) обеспечены мощными и высокопроизводительными мешалками, рекомендуется приготавливать ПБВ следующим образом. В емкость (6) с обезвоженным битумом, нагретым до 100...110 °С, подается растворитель с температурой начала кипения не ниже 120 °С, а затем ДСТ, и смесь перемешивается до однородного состояния. Затем таким же образом приготавливают ПБВ в емкости (2).

Необходимое количество компонентов (битума, ДСТ, растворителя и раствора ДСТ) на одну порцию ПБВ устанавливают при подборе состава ПБВ и корректируют в рабочей емкости.

При подаче раствора ДСТ в битумный котел обязательно отключают подогрев котла. Смесь перемешивают до однородного состояния, а в случае необходимости добавляют жидкое ПАВ и вновь перемешивают до однородного состояния.

Для приготовления вязкого ПБВ крошку ДСТ подают непосредственно в котлы (2) и (6) и перемешивают до однородного состояния при максимальной рабочей температуре исходного битума.

Время, необходимое для приготовления однородного раствора ДСТ и ПБВ в рабочей емкости, устанавливают до начала работ с ПБВ. Для этого готовят

контрольную партию раствора ДСТ в емкости (8) и ПБВ в рабочих котлах (2) и (6). Однородность смеси оценивают в процессе перемешивания.

Время, затраченное для получения однородной смеси ДСТ с растворителем, принимают за нормативное при приготовлении последующих партий раствора ДСТ. Время, необходимое для приготовления однородной смеси раствора ДСТ с битумом, принимают за нормативное при получении последующих партий ПБВ.

Необходимое количество раствора ДСТ и битума устанавливают с помощью расходомера или по специально оттарированной рейке.

Продолжительность выдерживания ПБВ при рабочей температуре не должна превышать 6 ч. Не использованный в течение смены запас ПБВ допускается выдерживать в котле при температуре не выше 60 °С в течение 24 ч. Время хранения ПБВ в битумохранилище не ограничивается.

Все битумопроводы, дозировочные бачки и другие элементы битумных коммуникаций должны быть обеспечены системой паро- и маслоподогрева. Обогрев начинают до начала работ [9].

1.3 Методы исследования состава битумов (встречается повтор о методах исследований)

Детальные исследования состава битумов включают определение группового состава, размера молекул узких фракций, отношения С:Н числа ароматических и нафтеновых ядер, числа и длины боковых цепей. Химический состав битумов значительно меньше изучен, чем их физические, реологические и коллоидные свойства. Однако за последнее время благодаря применению новых методов и приборов в его изучении достигнут прогресс.

1.3.1 Новые методы анализа

К новым методам исследования состава битумов следует отнести: действие селективных растворителей; адсорбционную хроматографию; термодиффузию; диализ; электрическое осаждение; аддукцию мочевиной; спектроскопию; микроскопию; электронный парамагнитный и ядерный магнитный резонанс; рентгеноскопию и др.

Некоторые из них уже довольно широко входят в общепринятые методики анализа битумов.

Действие селективных растворителей

Разделение битумов на фракции селективными растворителями было предложено еще И. Маркуссоном. Твердые битумы осаждают высококипящей бензиновой фракцией, ее смесью и бензолом, а также н-пентаном и н-гексаном. Осажденные п-пентаном асфальтены фракционируют смесью метанола и бензола.

По одной из методик, обрабатывая битум бутанолом-1, выделяют асфальтены и смолы, растворением фильтрата в ацетоне отделяют насыщенные циклические соединения от ненасыщенных. Эта методика позволяет классифицировать битумы по коллоидным и реологическим свойствам: от отношения компонентов, растворяющих асфальтены (циклические соединений и смол), к сумме осаждающих (насыщенных соединений) и асфальтенов зависит скорость старения битумов; стабильность битума возрастает с увеличением этого отношения.

Адсорбционная хроматография

Адсорбция компонентов на поверхности минерала и фракционная экстракция при помощи растворителей давно применялись для исследования масел. Разработана методика разделения мальтенов битума, растворимых в н-пентане, на несколько фракций фуллеровой землей. Известна также адсорбция мальтенов на безводной окиси алюминия и на силикагеле. Для растворения веществ, адсорбированных на твердой поверхности, используют четыреххлористый углерод, бензол, метанол, ароматические кетоны, трихлорэтан и другие растворители.

Установлено, что битумы типа гель обладают довольно высоким содержанием асфальтенов, но невысоким содержанием циклических соединений. Это приводит к плохой дисперсии асфальтенов в маслах и смолах. Битумы типа золь содержат значительное количество масел и смол, являющихся хорошо диспергирующими агентами для асфальтенов.

Существует также стандартный метод хроматографии битумов при помощи бумаги, пропитанной красителями.

Термодиффузия

Подобно селективной адсорбции (адсорбционной хроматографии), термодиффузию вначале применяли для смесей легких минеральных масел, а затем и для фракций битумов. Простейшим аппаратом для осуществления термодиффузии является колония, состоящая из концентрических трубок с

хорошо обработанной поверхностью, разделенных узкой кольцевой щелью. Вещество, подлежащее фракционированию, помещают в эту щель и создают температурный градиент. Термодиффузионная колонна в зависимости от задачи разделения имеет разные габариты и температурный режим. Для разделения мальтенов ее высота около 142 см, ширина кольцевой щели 0,03 см, объем используемого образца 11 мл. внутренняя трубка охлаждается водой до 85 °С, а наружная трубка нагревается электричеством до 124 °С, т.е. температурный градиент составляет 39 °С. Выходные отверстия размещены на расстоянии 14,2 см друг от друга для отбора 10 фракций вещества. Объем каждого образца составляет 1,1 мл ($1,1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$).

Для термодиффузии масел, выделенных из битумов, применяют колонны высотой 183 см, с кольцевой щелью шириной 0,03 см, объем образца 27 мл ($27 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$) для отбора проб, температура наружной стенки 135 °С, циркулирующей воды для охлаждения 74 °С, т.е. температурный градиент 61 °С.

Установлено, что соединения длиной алифатической цепью в присутствии соединений циклического строения концентрируются на подогретой стенке и независимо от молекулярного веса перемещаются к верхней части колонны. Температурный градиент подбирают так, чтобы подогреваемая стенка не была достаточно горячей для перегонки любого компонента исследуемой смеси и охлаждения настолько, чтобы вязкость загруженной смеси не препятствовала ее движению в кольцевом пространстве (щели). Время, необходимое для разделения смеси на фракции, изменяется в зависимости от размера кольцевого пространства, вязкости фракционируемой смеси и температурного градиента. Обычно для одного анализа требуется несколько дней.

Диализ

Сущность метода заключается в отделении молекул и ионов, находящихся в растворе, от коллоидных частиц. Диализ осуществляется контактированием коллоидного раствора с растворителем через полупроницаемую перегородку в приборе, называемом диализатором.

Методом диализа можно отделить асфальтены от мальтенов, а также фракционировать мальтены. В качестве полупроницаемой перегородки используют резиновую мембрану, а в качестве растворителя – пиридин. Раствор битума в пиридине фильтрует через резиновую мембрану, не повреждая ее. По мере возрастания концентрации битуминозного вещества в растворителе скорость

массообмена через мембрану уменьшается. Продолжительность диализа около 20 суток, после чего из диффузата выпариванием удаляют растворитель. Остаток диализата подобен асфальтенам, а остаток диффузата – мальтенам. Отбирая фракции по мере протекания диализа, можно получать в диффузате продукт любой степени фракционирования, что дает ценные данные о природе битума.

Электрическое осаждение

Пропуская постоянный ток напряжения 230 В через платиновые, медные либо латунные электроды, помещенные в исследуемую среду на расстоянии 0,5...1 мм, на положительном электроде осаждают асфальто-смолистые вещества. Последние затем исследуют, применяя различные растворители (смеси уксусной кислоты и пиридина с четыреххлористым углеродом, метанола с четыреххлористым углеродом или метанола с бензолом). Наиболее пригодна смесь 83 % уксусной кислоты и 17 % пиридина с четыреххлористым углеродом.

Совмещая методы электрического осаждения и диализа, можно фракционировать битумы.

Аддукция мочевиной

Для исследования узких фракций масел, выделенных из битумов, и разделения углеводородов с прямой и разветвленной цепями применяют метод основанный на образовании аддуктов углеводородов с мочевиной. Аддуктированные соединения являются твердыми веществами, их отделяют от других соединений фильтрованием, а затем подогревом либо обработкой водой разрушают комплекс.

Спектроскопия

Современная оптическая спектроскопия охватывает диапазон электромагнитных волн от нескольких ангстрем до нескольких сантиметров и состоит из нескольких самостоятельных разделов: атомной, молекулярной, спектроскопия твердого тела и прикладной спектроскопии – спектрального анализа.

Колебания атомов в молекулах отражаются в их спектрах и дают сведения о структурных группах, из которых сложены молекулы, в процессах взаимодействия молекул в жидком и твердом состояниях. Колебательные и электронные спектры молекул, попадающие в видимую, инфракрасную и ультрафиолетовую области, как и спектры атомов, используют для определения состава смесей и строения молекул.

Инфракрасную и ультрафиолетовую спектроскопии успешно применяют при исследованиях масел. Ультрафиолетовую спектроскопию применяют, в частности для исследования ароматических соединений, выделенных из битума.

При помощи инфракрасной спектроскопии аналитических методов можно определять структурные характеристики молекул, содержащихся во всех фракциях битумов, в частности в асфальтовых, с расшифровкой типа конденсации, длины алифатических цепей, ароматичности и полярности. ИК-спектроскопию применяют также для изучения порфиринов ванадия и никеля, содержащихся в нефтях и битумах, для исследования кислородсодержащих функциональных групп в окисленных битумах. Таким методом показано, что омыляемые вещества битума содержат главным образом эфирные группы и что почти полностью отсутствуют ангидриды и лактоны. Методом селективного поглощения фракций показано различие химического состава битумов, полученных из разного сырья, а также изменение их строения по мере углубления окисления сырья. Растворы в четыреххлористом углероде или сероуглероде компонентов окисленных битумов (типов гель, золь – гель и золь), полученных разделением с использованием бутанола-1 и ацетона и подвергнутых инфракрасному исследованию в области спектра 2,5...15 мк (мкм) с призмой из хлористого натрия, показали, что в сильнодиспергируемых битумах типа золь самое высокое содержание ароматических колец в каждом компоненте. Количество групп CH_3 почти одинаково в алифатических и циклических соединениях. Метиленовых групп парафиновых цепей значительно больше содержится в соединениях насыщенного ряда. Как правило, их число уменьшается при переходе битума от типа гель к типам золь – гель и золь.

Спектральный анализ можно применять и для исследования структуры битумов. Иногда он позволяет обнаруживать незначительные изменения в структуре и характерные для битумов полосы поглощения, присущие основным соединениям и связям, влияющим на их физико-механические свойства. Так, в области $3600...2950 \text{ см}^{-1}$ наличие и характер связей в группах OH и COOH отражаются на модуле упругости битумов, их жесткости, температуре хрупкости, пластичности и адгезии.

Методом ИК-спектроскопии на ИКС-14 исследованы дорожные битумы в области частот $5000...1450 \text{ см}^{-1}$.

Наилучшая избирательность спектра поглощения оказалась при применении призм из фтористого лития и хлористого натрия. Наиболее четкие и ясные линии в области 2...5,5 мк (мкм) ($5000...1820\text{ см}^{-1}$) дает применение первой призмы. При исследовании битум наносят слоем $0,2 \pm 0,05$ мм на стеклянные пластинки, подобранные так, чтобы при работе по двухлучевой схеме исключалось их влияние. Однако применение инфракрасных спектров ввиду сложности состава битумов не всегда позволяет судить об их составе и строении. Часто битумы и остаточные продукты с одинаковым инфракрасным спектром поглощения существенно отличаются друг от друга, поэтому для изучения состава и строения битумов необходимы комплексные исследования.

Попытки использовать электронный микроскоп для исследований структуры битумов пока не дали положительных результатов. Однако при помощи новых оригинальных приемов этого метода можно получать полезные данные. Сочетание микроскопии, ультрафиолетовой и инфракрасной спектроскопии может быть полезным при исследовании фракций битумов.

Электронный парамагнитный и ядерный магнитный резонанс

За последние годы внедряются и быстро распространяются методы электронного парамагнитного и ядерного магнитного резонансов для исследования водородных связей, ионных и молекулярных реакций, для оценки молекулярного строения и изменения конфигураций молекул. Эти новые и перспективные методы магнитохимии применяются для изучения фракций битумов – определения структуры их соединений.

При помощи инфракрасной спектроскопии и ядерного магнитного резонанса установлено, что в мальтенах, выделенных из туймазинского и усть-балыкского асфальтов деасфальтизации II ступени гудронов, в среднем в молекуле содержится соответственно 25,6 и 29 групп CH_2 ; 5 и 4,5 групп CH_3 ; 5,35 и 5,4 ароматических кольца. В среднем на молекулу асфальтенов приводится 115 и 143 группы CH_2 ; 18,5 и 19,5 групп CH_3 и по 146 и 211 колец соответственно для туймазинского и усть-балыкского сырья. В нафтеновых кольцах смолисто-асфальтеновых продуктов туймазинской нефти углерода содержится больше, чем в продуктах усть-балыкской нефти. Так, в мальтенах его соответственно 27,1 и 20,8%, в асфальтенах 26 и 21%.

Доля метиленовых групп в цепях продуктов из усть-балыкской нефти почти в 1,5 раза выше, чем в продуктах из туймазинской нефти, а разница в средней длине

цепи достигает 1...1,5 групп CH_2 (30...40%). Этим, по-видимому, объясняется большая пластичность мальтенов и асфальтенов из усть-балыкской нефти. У мальтенов это выражается в лучшей растяжимости, большей пенетрации, особенно при низких температурах, и в более низкой температуре хрупкости (по Фраасу). Битумы из этой нефти обладают лучшими реологическими свойствами, чем из туймазинской.

Известно, что электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) вызывается свободными связями углерода, находящимися преимущественно в конденсированной ароматической структуре асфальтенов. Повышение температуры (выше 380 °С), воздействие ультрафиолетовой радиации и механическая обработка продукта увеличивают число свободных радикалов и, следовательно, повышают скорость окисления.

В результате взаимодействия свободных радикалов с молекулярным кислородом могут образовываться перекисные радикалы и гидроперекиси и в дальнейшем – высокомолекулярные сложные соединения.

Основные носители парамагнетизма содержатся в асфальтенах и почти не содержатся в маслах, смолы по их содержанию занимают промежуточное положение. Соединения парафинового ряда способствуют уменьшению числа свободных радикалов. По мере углубления окисления и увеличения молекулярного веса окисленных битумов интенсивность сигналов ЭПР возрастает, что объясняется ростом содержания асфальтенов и числа свободных радикалов.

Содержанке свободных радикалов в крекинг-битумах выше, чем в окисленных той же марки. Если содержание свободных радикалов в окисленном битуме БН-П принять за 100, то в битумах БН-Ш и БН-IV оно составляет соответственно 170 и 180, а в крекинг-битумах соответствующих марок – 175 и 200.

Между температурой размягчения и интенсивностью ЭПР для дорожных окисленных и компаундированных битумов, полученных из усть-балыкской нефти, установлена прямая зависимость. На этом основании предложено контролировать процессы производства битумов по ЭПР. Однако данных, подтверждающих целесообразность такого управления, пока недостаточно.

Компаундированные битумы обладают большим парамагнитным поглощением в связи с присутствием переоxygenного тяжелого компонента и

интенсивным образованием свободных радикалов. Применение метода ЭПР позволяет контролировать количества вводимого пластификатора.

Сущность метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) заключается в том, что, помещая вещество, содержащее атомы (водорода), ядра которых обладают магнитным моментом, в сильное постоянное магнитное поле и накладывая на эту систему значительно более слабое высокочастотное электромагнитное излучение, можно при соблюдении определенных условий наблюдать резонансное поглощение энергии, происходящее на строго определенной частоте, зависящей от положения атома (водорода) в молекуле вещества. По спектрам ядерного магнитного резонанса в компонентах битума можно определить относительное количество протонов, находящихся в ароматических кольцах, в метиленовых и метальных группах, а также при насыщенных атомах углерода, непосредственно связанных с кольцом («бензольный водород»). Используя эти данные и данные о молекулярном весе и элементарном составе, можно рассчитать относительное количество атомов углерода, входящих в ароматические кольца, по отношению к общему их количеству («ароматичность») и число этих колец. Однако следует иметь в виду, что доля углерода в ароматических структурах, вычисленная по ЯМР, включает и углерод в гетероциклах ароматического характера, так как протоны этих циклов дают сигнал в той же области, что и протоны ароматического ядра.

Рентгеновский структурный анализ компонентов битума заключается в исследовании его атомной структуры путем изучения дифракции и рассеяния рентгеновских лучей. При помощи рентгеноскопии установлено, что битумы, хорошо зарекомендовавшие себя при практическом использовании, имеют небольшой угол рассеивания и что между содержанием серы и углом рассеивания имеется взаимосвязь: с возрастанием содержания серы в битуме частицы дисперсной фазы битума укрупняются, угол рассеивания уменьшается.

На основании рентгеновского структурного анализа было показано, что асфальтены и карбены, выделенные из природных асфальтов, являются кристаллическими веществами. Некоторые из них имеют признаки цепной ориентации, графитовая структура у них отсутствует.

Люминесцентный анализ

Существует связь между строением вещества (в частности, битума) и склонностью его к люминесценции. Люминесцентный анализ основан на

изменении электронного состояния молекул под действием ультрафиолетового излучения. На практике люминесцентный анализ основан, как правило, на наблюдениях флуоресценции растворов. Изменение цветов флуоресценции позволяет делить сложные смеси высокомолекулярных углеводородов с их гетеропроизводными на более узкие фракции. Применяя флуоресценцию, можно определять групповой состав битума.

Полученные фракции отбирают по изменению окраски в следующем порядке: фиолетовый – парафиновые и нафтеновые ($n_D^{20} = 1,49$); голубой – моноциклические ароматические соединения ($n_D^{20} = 1,49 - 1,54$); желтый – бициклические ароматические соединения ($n_D^{20} = 1,54 - 1,58$); коричневый или оранжевый – смолы. Если требуется только отделить углеводородные компоненты битума от смол, то фракции флуоресценции от фиолетовой до желтой собирают вместе [2].

1.4 Процессы производства нефтяных битумов

Для производства нефтяных битумов используют три процесса – отдельно или в сочетаниях: вакуумную перегонку, деасфальтизацию избирательными растворителями и окисление.

Сырьем для вакуумной перегонки обычно служит мазут или гудрон, для деасфальтизации и окисления – гудрон.

Товарные битумы получают как непосредственный продукт того или иного процесса или компаундирования продуктов разных процессов либо одного и того же процесса.

1.4.1 Вакуумная перегонка

Основное назначение процесса вакуумной перегонки мазута – получение дистиллятных фракций для установок каталитического крекинга и производства масел. Остаток достаточно глубокой вакуумной перегонки – битум получается здесь не как целевой, но необходимый продукт. Ввиду значительной суммарной мощности установок вакуумной перегонки наибольшая часть дорожных битумов в ряде стран, в том числе в США, получается именно по этому процессу. В нашей стране использование вакуумной перегонки для получения битумов связывается с углублением переработки нефти: при большем извлечении дистиллятов остаток перегонки будет по консистенции соответствовать некоторым сортам битумов. Если же переработка тяжелых дистиллятов в моторные топлива невозможна, то

углубление вакуумной перегонки ради получения остаточных битумов нецелесообразно, так как выделенные дистилляты приходится возвращать в остаточное котельное топливо.

Вакуумная перегонка применяется также при подготовке сырья для других процессов производства битумов.

Основы процесса вакуумной перегонки.

Сырье вакуумной перегонки представляет собой сложную смесь органических и гетероорганических соединений разных гомологических рядов. Такое многообразие составляющих компонентов обуславливает практически непрерывное выпаривание сырья при повышении его температуры.

Обычным сырьем вакуумной перегонки является остаток атмосферной перегонки нефти – мазут. Его нагревают в печи, подвергают однократному испарению и в виде парожидкостной смеси подают на фракционирование в ректификационную колонну.

Перегонку в вакууме проводят во избежание разложения сырья из-за воздействия высоких температур. Снижение давления обеспечивает понижение температур кипения всех компонентов мазута. В результате при сравнительно низких температурах процесса перегонки, при которых еще не происходит крекинг, можно отобрать дополнительные количества дистиллятных фракций. Для удобства сопоставления температура кипения этих фракций пересчитывается на атмосферное давление. При вакуумной перегонки сырья целесообразно нагревать до максимально возможной допустимой температуры, чтобы достичь высокой доли отгона. Это уменьшает общий расход тепла и расход тепла в нижнюю часть колонны, где находится термически нестабильный остаток перегонки.

Для перегонки термически нестабильных веществ применяют также испаряющий агент, в качестве которого обычно используют перегретый водяной пар. С введением в колонну водяного пара снижается парциальное давление углеводородов, а значит, и их температура кипения. Водяной пар подают в низ колонны. При испарении углеводородов здесь снижается температура жидкой фазы, поэтому эффективность действия водяного пара ограничена.

Перспективы применения вакуумной перегонки

Применение вакуумной перегонки для производства битумов имеет благоприятные перспективы в связи с углублением переработки нефти.

Увеличение отбора дистиллятов на основе совершенствования оборудования процесса вакуумной перегонки позволит одновременно получать дорожные битумы из различных нефтей.

На ряде новых нефтеперерабатывающих заводов нет установок первичной переработки нефти, включающих вакуумную перегонку. На этих заводах гудрон для производства окисленных битумов получают непосредственно на битумных установках, для чего в их состав включают вакуумный блок. Такая подготовка сырья получает определенное развитие.

Мазут нагревают в теплообменниках и печи до 390 °С и подают на вакуумную колонну. В низ колонны вводят также перегретый водяной пар. Вакуум создается трехступенчатыми пароэжекторными вакуум-насосами: используемые на установке конденсаторы – поверхностного типа.

Высота вакуумной колонны 28 м, диаметр ее меняется по высоте: 3,2/6,0/3,8 м. колонна оборудована 19 тарелками, в том числе в нижней части колонны – 4 тарелки.

Вязкость получающегося гудрона регулируется изменением параметров перегонки, что обеспечивает нужное качество окисленных битумов.

1.4.2 Деасфальтизация парафинами

Основное назначение процесса деасфальтизации гудрона парафинами (чаще пропаном, иногда бутаном или пентаном) – получение деасфальтизата, являющегося сырьем для производства масел и установок каталитического крекинга и гидрокрекинга. Остаток деасфальтизации в некоторых случаях соответствует требованиям стандарта на битум, а чаще его используют как компонент сырья битумного производства.

Основы процесса деасфальтизации парафинами.

Деасфальтизацию гудрона сжиженными низкомолекулярными алканами проводят в области температур, близких к критическим температурам алканов (для пропана 97 °С, для н-бутана 152 °С и для н-пентана 197 °С). В этой области повышение температуры приводит к резкому уменьшению плотности и увеличению в мольном объеме высокомолекулярных углеводородов, находящихся в состоянии, далеком от критического, сказывается незначительно. В результате уменьшаются силы притяжения между молекулами легких и тяжелых углеводородов, а те же силы между молекулами тяжелых углеводородов

остаются неизменными. Этим объясняется уменьшение растворимости высокомолекулярных органических соединений в низкомолекулярных парафинах при повышении температуры процесса.

Влияние парафинов деасфальтизации на ее эффективность можно показать на примере широко распространенной деасфальтизации пропаном.

Пропан и гудрон контактируют в колонне деасфальтизации, в нижней части которой поддерживается температура в пределах 50...65 °С, а в верхней – 75...88 °С. В нижней части колонны формируется раствор асфальта, содержащий около 35 % (масс.) пропана. В верхней части колонны формируется раствор деасфальтизата, содержащий примерно 85 % (масс.) пропана. С повышением температуры в этой части колонны улучшается качество деасфальтизата за счет уменьшения растворимости в пропане в первую очередь высокомолекулярных смолообразных компонентов. Температуры верха и низа колонны нельзя регулировать независимо друг от друга: бесконтрольное и одновременное понижение температуры низа и повышение температуры верха приводит к чрезмерно большой циркуляции внутренних потоков и нестабильной работе колонны.

Выделяющиеся при высоких температурах в верхней части колонны высокомолекулярные соединения (смолы) и полициклические ароматические углеводороды извлекают из пропанового раствора низкомолекулярные смолы благодаря действию всех сил. Таким образом, наряду с процессом фракционирования пропаном здесь наблюдается процесс селективной экстракции смолами и полициклическими ароматическими углеводородами.

В средней части колонны идет процесс коагуляции асфальтенов. В нижней части происходит пептизация асфальтенов смолами с образованием новой коллоидной системы и выделение из дисперсионной среды масляных углеводородов за счет уплотнения коллоидной структуры асфальта.

Эффективность деасфальтизации зависит от фракционного состава используемого сырья. Так, мазут в отличие от гудрона содержит низкомолекулярные компоненты, хорошо растворимые в пропане. Находясь в пропановом растворе, эти низкомолекулярные компоненты с более длинной цепью и большими силами дисперсионного характера в сравнении с пропаном действуют как промежуточный растворитель. Это повышает растворимость в

пропановом растворе более высокомолекулярных, в том числе и нежелательных, компонентов. В результате качество деасфальтизата ухудшается.

1.4.3 Окисление воздухом

Окисление остатков нефтепереработки воздухом является основным процессом производства битумов в отечественной нефтеперерабатывающей промышленности. В то же время этот процесс в других отраслях нефтепереработки почти не применяется. Поэтому здесь основы процесса окисления рассматриваются подробно.

Основа процесса окисления воздухом.

Процесс окисления органических соединений кислородом воздуха идет путем образования, последовательного превращения и гибели свободных радикалов.

Свободные радикалы могут образовываться из молекул исходных веществ при би- и тримолекулярном взаимодействии. Далее происходит последовательное превращение одних свободных радикалов в другие и образование продуктов реакции. Реакция заканчивается обрывом цепи последовательных превращений, представляющим собой, как правило, рекомбинацию радикалов.

Процесс ускоряется при введении в систему специальных веществ – инициаторов, легко образующих свободные радикалы. В качестве инициаторов обычно используют пероксиды. С другой стороны, для замедления процесса вводят добавки иного рода – ингибиторы, которые приводят к обрыву цепей. Наиболее распространенными ингибиторами являются соединения класса фенолов и аминов, а также серосодержащие соединения.

При окислении многокомпонентной системы наряду с реакциями окисления, характерными для индивидуальных углеводородов, протекают различные перекрестные реакции продолжения и обрыва цепи. Вероятность практически бесконечных комбинаций элементарных стадий процесса окисления остатков перегонки нефти и возможность присутствия ингибиторов окисления, а также, присущий ингибиторам эффект синергизма не позволяют детально описать весь процесс.

Вместе с тем для решения многих задач приемливо упрощенное представление, в соответствии с которым процесс окисления характеризуется следующими превращениями: углеводы – смолы – асфальтены. Учитывая

специфическую роль этих групп, составляющих битум, можно задать условия получения и предсказать свойства получающихся битумов.

Распределение кислорода в реакциях окисления.

Взаимодействующий с нефтяным сырьем кислород воздуха расходуется в различных реакциях окисления. Часть кислорода образует воду и диоксид углерода, остальное количество химически связывается компонентами сырья: содержание кислорода в битуме составляет 1...2 % (масс.).

Распределение кислорода между битумом и газом зависит от температуры окисления и природы сырья. При повышении температуры процесса и уменьшении ароматизованности гудрона количество кислорода в окисленном битуме уменьшается.

Установлено, что кислород связывается с молекулами битума в виде гидроксильных, карбонильных, карбоксильных и сложноэфирных групп. В среднем сложноэфирных группах содержится 60 % химически связанного кислорода. Остальные 40 % распределены примерно поровну между гидроксильными, карбоксильными и карбонильными группами в битумах, полученных при температуре окисления 150 °С, а в битумах, полученных при 250 °С, на гидроксильные и карбонильные группы приходится приблизительно по 16...18 % и на карбоксильные 5...8 %.

С повышением температуры окисления увеличивается доля кислорода, расходуемого на образование воды. Образование воды связано как с реакциями образования кислородсодержащих функциональных групп, так и с другими реакциями (дегидрирования). Повышение температуры окисления сопровождается возрастанием роли реакций дегидрирования.

Повышение температуры сопровождается увеличением содержания диоксида углерода в отходящих газах окисления и, как отмечалось, уменьшением количества карбоксильных групп. Это может быть объяснено меньшей стабильностью карбоновых кислот при высоких температурах. Разложение кислот приводит к увеличению содержания диоксидов углерода в газах.

Происходящее при окислении образование молекул с большой молекулярной массой обусловлено в основном реакциями двух типов: связыванием двух молекул через сложноэфирную группу и посредством связи углерод – углерод. Конденсация по первому типу преобладает при низких температурах, по второму – при высоких.

Тепловой эффект окисления.

Для обеспечения экономичной работы окислительных аппаратов необходима достоверная информация о тепловых эффектах реакций окисления. В противном случае создается излишне мощная система охлаждения (при завышении теплового эффекта), что особенно характерно для змеевиковых реакторов, в которых трубы змеевика помещены в отдельные кожухи охлаждения, или во избежание перегрева реакторов приходится снижать его производительность на 10...40 % (при занижении теплового эффекта на стадии проектирования).

Достаточно простым и надежным методом определения теплового эффекта является следующий метод. Сырье попеременно продувается азотом и воздухом в заданном диапазоне температур. На стадии продувки азотом температура окисляемого материала снижается за счет тепловых потерь, а на стадии продувки воздухом – повышается за счет теплоты реакции, величина которой превышает тепловые потери. При равной подаче азота и воздуха можно принять гидродинамику в реакторе и тепловые потери в окружающую среду на обеих стадиях равными. Далее количественная оценка скорости изменения температур на этих стадиях и общая длительность стадий позволяют рассчитать тепловой эффект реакции окисления сырья до продукта с заданной температурой размягчения.

Суммарный тепловой эффект реакции и значения его в разные моменты цикла окисления зависят от вида сырья. Так при окислении гудронов с температурой размягчения 41 и 23 °С до получения битума с температурой размягчения 121 °С общий тепловой эффект составляет 190 и 620 кДж/кг соответственно, а скорость тепловыделения характеризуется в начале цикла величинами 3,5 и 20,0 кДж/(кг · К), в конце – 0,8 и 3,0 кДж/(кг · К).

Основы совершенствования процесса окисления.

Как было показано, наиболее экономичным окислительным аппаратом при производстве битумов широкого ассортимента является пустотелая колонна. Но она обладает одним существенным недостатком – невысокая степень использования кислорода воздуха при получении строительных и высокоплавких битумов. Поэтому конструкция более эффективного аппарата должна базироваться на колонне, а усовершенствование должно иметь целью устранение отмеченного недостатка.

Повышение производительности аппаратов колонного типа достигается двумя путями: увеличением нагрузки по воздуху и повышением температуры.

Снижение энергетических затрат, т.е. уменьшение расхода сжатого воздуха при производстве стабильных и высокоплавких битумов, возможно при повышении температуры окисления, обеспечивающем более полное использование кислорода воздуха в реакциях окисления.

1.5 Возможность пластификации нефтяных битумов отработанными синтетическими и минеральными маслами (хорошо в доклад)

Решение задачи эффективного развития транспортной инфраструктуры России невозможно без широкого применения высококачественных материалов в дорожном строительстве.

Прочность и долговечность инженерных сооружений, требующих применение битумов, в значительной степени зависит от качества используемого вяжущего материала. Одним из возможных путей регулирования процессов структурообразования и дисперсной структуры битумов является их пластификация отработанными синтетическими и отработанными маслами. К особенно важным характеристикам битумов относятся:

- теплостойкость (обеспечивает сохранение необходимой прочности сооружений летом, предохраняя их от волнообразования, сдвигов и т.п.);
- упругость (сохраняет достаточную пластичность и эластичность, предотвращает разрывы и растрескивание покрытий под действием различных деформаций и, особенно при низких температурах);
- устойчивая адгезия с поверхностью различных материалов (обеспечивает связывание материала в покрытии, придавая прочность и обеспечивая долговечность покрытия);
- комплекс вязкостно-упругих свойств (обеспечивает технологические условия применения);
- длительная стабильность (неизменность основных показателей качества под воздействием различных факторов).

В настоящее время протяженность автомобильных дорог общего пользования в России составляет около 1,1 млн км. Протяженность магистральных дорог составляет 3 %, но они обеспечивают более 30 % всех перевозок. Только за

последние годы объемы международных перевозок увеличились на 25...30 %. Однако для удовлетворения потребностей страны протяженность автомобильных дорог должна составлять 1500 тыс. км. По последним данным стоимость автомобильных дорог протяженностью 1 км оценивается порядка 18 млн рублей. Высокие затраты на строительство дорог окупаются при сроке их службы от 6 и более лет. Поэтому проблеме долговечности дорожного полотна уделяется много внимания, но до конца она не решена из-за неоднозначного влияния многих факторов.

На долговечность дорожного полотна оказывают влияние физические нагрузки, климатические факторы, а также качество нефтяного битума и минеральных наполнителей. Битумы склеивают зерна минерального остова в единый монолит, способный противостоять воздействию внешних нагрузок. Поскольку самым дефицитным и дорогостоящим компонентом асфальтобетонной смеси является битум, то важно определить каким образом технология производства битума влияет на его эксплуатационные свойства.

Нефтяной битум является сложной дисперсной системой, состоящей из высокомолекулярных углеводородов, и их гетеропроизводных содержащих кислород, серу и азот. Из основных компонентов битума выделяют парафинонафтеновые углеводороды, масла, смолы и асфальтены. В незначительных количествах в битуме содержатся асфальтогеновые и карбоновые кислоты, высокомолекулярные парафины.

Свойства битумо-минеральной смеси во многом определяются способностью битума к хемосорбционному взаимодействию с минеральными частицами и обусловлены его структурой и химическим составом.

Значительное влияние на эксплуатационные свойства битумов оказывает природа битумного сырья. В связи с углублением переработки нефти гудрон – традиционное сырье для производства остаточных и окисленных битумов, характеризуется уменьшением масляных фракций, влияющих на структурно-механические характеристики битумов.

При анализе литературы выявлено много способов улучшения свойств и структуры дорожных битумов, из которых можно выделить: введение наполнителей, таких как серы, резиновой крошки; поверхностно-активных веществ (ПАВ), полимеров различного строения (эластомеры, термопласты, реактопласты, термоэластопласты), пластификаторы. Одним из возможных путей

регулирования процессов структурообразования и дисперсной структуры битумов является пластификация их отработанными синтетическими и минеральными маслами.

В настоящее время отработавшие масла собираются и подвергаются очистке, довольно дорогостоящей регенерации с целью сохранения ценного сырья, так как при этом значительно рациональнее используется нефтяное сырье, а также уменьшается вредное влияние на окружающую среду.

Известно, что отработавшие масла применяют в качестве компонента топочного мазута (теплота сгорания отработавших масел выше, чем угля, дизельных и мазутных топлив), используют для консервации сельскохозяйственной техники, производства лакокрасочных материалов, для смазывания металлических форм в производстве сборного железобетона и др.

Отработавшие автомобильные масла применяют для водоизоляции скважин в условиях осложненных комплексным воздействием высокой забойной температуры и наличием кислых газов (суммарное содержание сероводорода и углекислого газа до 45 %), что позволяет повысить эффективность блокирования обводненных участков пласта при сохранении проницаемости продуктивного горизонта.

В компаунде с нефтешлаками отработанные масла перерабатываются на установках по переработке нефтешламов, что дает дополнительный источник получения ценного углеводородного сырья.

Отработанные масла имеют повышенную зольность и наличие высокоэффективных диспергирующих присадок, измененный углеводородный состав вследствие постоянного контакта с нагретыми деталями, кислородом воздуха, водяными парами, продуктами неполного сгорания топлива, окисления, загрязняющие примеси извне – продукта износа деталей, дорожную пыль и др.

Для регенерации (восстановления) масел используют различные комбинации способов (очистка воздействием в электрогидроциклоне центробежных и электрических полей, применение магнитных фильтров, адсорбционная доочистка и др.). все это улучшает показатели качества масла, но не позволяет достигнуть показателей свежих масел, что сказывается на экономической стороне продукта – применение дорогостоящих технологий.

Экологически безопасным и экономичным способом утилизации отработанных масел в качестве активирующей добавки к нефтям и мазутам,

нефтяным остаткам вакуумной переработки мазута и окисления гудрона является введение их в состав сырья для совместной переработки.

В моторных маслах в процессе эксплуатации накапливаются продукты окисления битумов могут способствовать образованию полинафthenовых (асфальтогеновых) кислот, смолисто-асфальтогеновых веществ.

С целью изучения влияния отработанных масел на процесс структурообразования битумов были отработаны образцы гудронов с установки ООО «Битум» ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» с различной температурой размягчения. Качество сырья СБ 20/40 для производства нефтяных дорожных битумов приведена в таблице 1.

Таблица 1– Гудрон для производства нефтяных битумов (СБ 20\40)

Наименование показателей	Результат анализа	Метод испытаний
Вязкость, ВУ ⁸⁰	31,0	ГОСТ 11503
Температура вспышки в открытом тигле, °С. не ниже	212	ГОСТ 4333
Массовая доля воды	отс.	ГОСТ 2477
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1001,3	ГОСТ 3900

В качестве пластифицирующих добавок использованы отработавшие масла индивидуальных марок И-40А и трансформаторные масла Т-750.

Для разработки технологии вовлечения отработавших масел в гудроны и получения высококачественных дорожных марок битума исследованы качественные характеристики битумного сырья и отработанных синтетических минеральных масел. Как показали предварительные исследования, качество битумов улучшается при добавлении отработанных масел до 7 % масс. [10].

1.6 Сравнение отечественных и передовых зарубежных технологий и их решений производства нефтяных битумов

В дорожном строительстве, широко применяются дорожные битумные композиционные материалы – асфальтовые материалы – природные или

искусственные смеси, состоящие из минеральных материалов различной крупности, связанных в одно целое органическими вяжущими – битумами [11].

Битумы, используемые при строительстве и ремонте асфальтобетонных дорожных покрытий, сегодня производят в основном по технологии окисления нефтяных остатков кислородом воздуха при повышенной температуре. На некоторых предприятиях нефтяные битумы получают по технологии компаундирования, основанной на смешении глубокоокисленного битума с тяжелыми нефтяными остатками (метод «окисление-компаундирование») [12].

1.6.1 Сравнение технологий получения российского и зарубежного битума

В XXI в. перспективы по добыче углеводородов связывают с разработкой тяжелых высоковязких нефтей и битумов.

Из их общего объема высоковязкие углеводороды занимают 1/3.

Прогнозируемые мировые запасы высоковязких нефтей и битумов составляют около 790...900 млрд т, что позволяет синтезировать

400...500 млрд т жидкого топлива. По оценке зарубежных специалистов суммарные геологические резервы природных битумов в мире составляют примерно 260 млрд т. Из них около 70 млрд т считаются извлекаемыми.

В ближайшем будущем добыча битума в России рассматривается как основной стратегический резерв в добыче углеводородных материалов.

По данным, в России природные битумы (ПБ) залегают в пермских породах Волжско-Уральской провинции и сосредоточены в песчаных, органогенных, обломочных породах .

На сегодня добыча ПБ — трудный и дорогостоящий способ добычи углеводородов [13].

Производство остаточных битумов основывается на атмосферно-вакуумной перегонке отборных нефтей. Остаточные битумы наиболее широкое использование находят в зарубежной практике. Так, во Франции 85 % производимых битумов составляют остаточные [14]. Характерными признаками остаточных битумов в отличие от окисленных являются: относительно высокая плотность, высокие твердость и сопротивление разрыву, чувствительность к изменению температуры. Погодостойкие остаточные битумы получают из высокосмолистых (асфальтовых) нефтей.

Осажденные битумы (асфальты) получают в процессе деасфальтизации гудрона. За рубежом, например в США, Финляндии, эксплуатируются установки по деасфальтизации сырья, специализированные на производстве битумов или сырья для получения окисленных битумов.

На территории России нет ни одной установки деасфальтизации, работающей целенаправленно на производство битумов. Действующие установки пропановой деасфальтизации предназначены для производства остаточных масел. При этом качество асфальта не регламентируется и не контролируется.

Опыт работы ряда зарубежных НПЗ свидетельствует о недостаточно надежной работе окислительных колонн с мешалками при получении битумов. Единственная реализованная в настоящее время такая технология принадлежит фирме Пернер (Австрия) [15].

Принципиальная схема устройства окислительной колонны, используемой в технологии фирмы Пернер представлена на рисунке 6. По заверению специалистов она отличается хорошей работоспособностью. Ее отличительной особенностью является не только наличие перемешивающего устройства, но и внутреннего стакана. Таким образом, несмотря на большое количество работ в области усовершенствования аппаратного оформления процесса получения окисленных битумов, работы в этом направлении продолжаются.

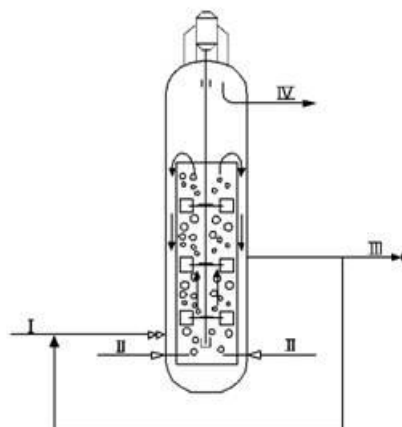


Рисунок 6 – Окислительная колонна фирмы Пернер: I – воздух, II – сырье, III – битум, IV – газы окисления

Только окислением, а также глубокой вакуумной перегонкой нефтяных остатков не всегда удастся получать битумы, удовлетворяющие всем требованиям существующих стандартов. В таких случаях прибегают к компаундированию на

битумной смесительной установке или на месте использования битума. Снижение интереса к процессам окисления за рубежом связано с широким использованием компаундирования, в результате которого достигается требуемое качество битума. Компаундирование широко применяют при производстве строительных битумов. Дорожные битумы хорошего качества с высокими пенетрацией, растяжимостью при 0 °С и низкой температурой хрупкости получают компаундированием перекисленного компонента и разжижителей.

Рассмотрим варианты получения компаундированных битумов:

1 Производство битумов по методу перекисления – разбавления. Для повышения пластичности битумов, получаемых из сырья с большим содержанием отходов масляного производства, на Новокуйбышевском НПЗ используется один из вариантов метода перекисления – разбавления [16]. Получение так называемой перекисленной основы – фактически строительного битума БН – осуществляют в нетеплоизолированной колонне, в которую подают гудрон с температурой 240 °С и воздух. Температура окисления составляет 260 °С. Для уменьшения взрывоопасности в верхнюю часть колонны подают водяной пар. Битум из колонны откачивают через теплообменник, в котором температура продукта снижается до 200 °С, частично в емкости готовой продукции, частично - в кубы.

В кубы закачивают также асфальт и экстракт. После перемешивания воздухом компаунд отгружают в качестве дорожного битума. Определенное неудобство при работе по такой схеме представляет периодичность процесса смешения компонентов дорожного битума.

2 Производство битумов перекислением – разбавлением – перегонкой. В настоящее время высокопарафинистые нефти не используют для получения дорожных битумов на НПЗ топливного профиля. Потенциальным сырьем битумного производства на таких заводах могут быть только гудроны, из которых при окислении получают битумы с неудовлетворительной дуктильностью.

Основной причиной неудовлетворительной дуктильности битумов является относительно низкое содержание ароматических углеводородов в конечном продукте. Невысокое содержание ароматических углеводородов в битумах, получаемых из высокопарафинистых нефтей, объясняется, прежде всего, недостаточным содержанием этих углеводородов в исходном сырье.

Схема производства битумов по этому методу заключается в следующем. Часть сырья, легкий гудрон или мазут, переокисляется до температуры размягчения 70...100 °С по КиШ и смешивается с неокисленной частью. Эта смесь подвергается вакуумной перегонке с получением в остатке перегонки битума с дуктильностью, соответствующей требованиям стандарта.

Самыми массовыми потребителями нефтяных битумов в Республике Беларусь и России являются предприятия дорожного строительства. На их долю приходится свыше 65 % от общего объема выпускаемых битумов. Битумы, используемые при строительстве отечественных дорог, в странах СНГ производятся по технологии окисления нефтяных остатков кислородом воздуха при повышенной температуре.

В то же время в течение последних двух-трех десятилетий в северных странах Финляндии, Швеции, Канаде и других, наиболее близких по климату к Беларуси и центральному и северо-западному районам России, дорожное строительство ведут с применением неокисленных битумов, производимых из тяжелых высокосмолистых нефтей типа венесуэльской, тяжелой арабской и т.п. [17].

По оценкам специалистов зарубежных фирм, ведущих в СНГ дорожное строительство (фирмы Виртгем ФРГ, Нинас битумен Швеция, Несте и Леммикяйнен Финляндия), окисленные битумы, вырабатываемые по ГОСТ 22245-90, имеют недостаточную деформативность, адгезию и устойчивость к процессам окислительного старения и, несмотря на лучшую морозостойкость таких битумов, применение компаундированных и остаточных битумов намного более предпочтительно.

1.6.2 Сравнение качества российского и зарубежного битума

Дорожные битумы российского и зарубежного производства принципиально различаются по качеству, что предопределено различием нормативных требований к этому виду товарной продукции. Практика дорожного строительства в России, состояние дорог даже федерального значения опровергает мнение о безукоризненности существующих требований к дорожным битумам, сформулированных в ГОСТ 22245-90.

Низкие эксплуатационные характеристики материалов, используемых в дорожном строительстве, приводят к тому, что уже на 3...4 год требуется

проведение ремонта дорог, тогда как за рубежом межремонтный период составляет 10...12 лет.

В настоящее время в зарубежной практике для устройства и ремонта дорожных покрытий при необходимости используются композиционные материалы на основе битума и модификаторов, таких как сера, каучук (полибутадиеновый, натуральный, бутилкаучук, хлоропрен и др.), органо-марганцевые компаунды, термопластичные полимеры (полиэтилен, полипропилен, полистирол, этилен-винилацетат (EVA)), термопластичные каучуки (полиуретан, олефиновые сополимеры), а также блоксополимеры стирол-бутадиен-стирола (СБС).

Целесообразность применения в составе дорожного асфальтобетона битума, модифицированного тем или иным видом модификатора, в каждом конкретном случае обосновывается с технической и экономической точки зрения.

Доля модифицированных битумов от общего объема битумов, используемых для строительства и ремонта дорожных покрытий, в разных странах различна. Следует отметить рост потребления этого вида материалов к 2001 г., по сравнению с 1995 г.

Таблица 2 – Доля модифицированных битумов в Европе по данным ЕАРА

Страна	Модифицированные битумы, %						
	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001
Австрия	8	8	8	8	–	11	–
Бельгия	3	7	13	12	16	15	18
Чехия	11	16	15	17	16	13	18
Франция	10	10	10	10	10	10	<10
Ирландия	3	5	5	7	7	8	10
Германия	7	8	8	9	8	–	14
Польша	7	–	6	7	6	6	6
Португалия	1	1	2	1	0	3	11
Швеция	2	2	3	2	3	3	2
Венгрия	4	3	4	4	1	1	10
Великобритания	4	–	4	4	–	–	5
Италия	3	4	5	6	7	7	7
Япония	7	7	7	10	10	11	11
США	5	5	4...5	–	–	–	–

В среднем в 2001 г. количество модифицированных битумов, использованных в дорожном строительстве в европейских государствах, составило 7 %. Характер распределения объема потребления модифицированных битумов по видам модификаторов свидетельствует о том, что наибольшее применение находят полимеры: полиолефины (9 %), EVA (12 %), полибутадиен (14 %), типа СБС (41%).

Производство битумов, модифицированных полимерами типа СБС, в европейских государствах к 2001 г. возросло в среднем до 50 % и составило, например, во Франции – 80 %, в Германии – 95 %, в Испании – 65 %, Бельгии – 80 %, в Италии – 100 % от всего объема изготавливаемых модифицированных битумов [18].

1.6.3 Состояние и перспективы производства битумов в России

В Федеральной программе реконструкции и модернизации российской нефтеперерабатывающей промышленности (2002–2005 годы) предусмотрено внедрение новых технологических процессов, углубление переработки и повышение качества вырабатываемых продуктов (таблица 3).

Таблица 3 – Состояние и перспективы производства битумов в России

Процессы	20010	2002	2005	2010
Первичная переработка нефти, млн т/год	273,1	279,0	289,0	289,0
Углубляющие переработку нефти, %, к мощности первичной переработки *, в том числе:	20,1	20,9	30,5	33,7
битумы	3,7	3,8	3,9	3,9
масла	1,5	1,5	1,4	1,4
Повышающие качество продукции, %, к мощности первичной переработки**	36,4	36,5	42,5	47,5
Все вторичные процессы (K_p), %, к мощности первичной переработки нефти	56,5	57,4	73,1	80,9

* Каталитический крекинг, гидрокрекинг, термокрекинг + висбрекинг, коксование, производство битума и масел

** Риформинг, гидроочистка (бензиновых фракций, дистиллятов, остатков тяжелого газойля), алкилирование, изомеризация, производство эфиров.

Производство битумов в нашей стране сосредоточено преимущественно на НПЗ (мощность установок более 250 тыс. т/год, вырабатывают около 80 % битумов), которые по территории страны размещены неравномерно. Остальная часть битумов вырабатывается на локальных установках, находящихся у потребителей. Мощность таких установок в составе асфальтобетонных заводов обычно составляет 5–30 тыс. т/год, а находящихся в составе картонно-рубероидных производств – до 250 тыс. т/год. Многие годы битумные производства в нашей стране рассматривались как второстепенные на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях [19].

По развитию нефтебитумного производственного потенциала Россия среди развитых стран мира занимает второе место после США, однако при этом отстает от уровня США в 3 раза, но опережает Канаду, занимающую третье место и обладающую 7,0 % мировой мощности производства.

Потенциальные возможности по производству нефтебитумов в России относительно мощности первичной переработки нефти достигли уровня США – 3,7 %, что выше уровня выхода на нефть Франции, Италии, Японии, но значительно ниже относительно потенциальных возможностей Канады и Германии. Удельная мощность производственного потенциала получения нефтебитумов на душу населения в России сравнялась с лучшими достижениями европейских стран, однако в 1,6 раза отстает от уровня США и более чем в 3,5 раза – от уровня Канады.

Поскольку нефтебитум, используемый в качестве связующего вещества при изготовлении асфальтобетонных покрытий автодорог, составляет в среднем 6...8 % в получаемой массе асфальтобетона, рассмотренные потенциальные возможности России в сопоставлении с семеркой развитых стран мира свидетельствуют о низком уровне развития дорожного строительства в России при ее огромной территории.

Фактически в реальном производстве в России положение в два раза хуже, так как использование производственной мощности по выработке нефтебитумов составляет менее 50 %, тогда как в семерке развитых стран мира производственный потенциал используется на 90...96 % (в количественном отношении).

Недостаточное производство нефтяных битумов в России – следствие целого ряда объективных и субъективных причин. К объективным причинам относится

сезонность потребления, и следовательно производства, дорожных марок битумов, а также резко возросшая в последние 10...15 лет степень «парафинистости» нефтей.

Последнее обстоятельство не позволяет обеспечить весь необходимый комплекс эксплуатационных свойств дорожных битумов без использования современных технологий.

Вместе с тем необходимо отметить, что мировой опыт подсказывает вполне конкретные пути решения этих проблем. Влияние сезонности потребления дорожных битумов во многих случаях можно демпфировать производством битумных материалов, имеющих определенную всесезонность применения или длительный срок хранения (например, битумные эмульсии или полимерно-битумные материалы). Зависимость же качества дорожных битумов от качества сырья в большинстве стран Европы устранена целевым применением специальных тяжелых, смолистых нефтей.

К сожалению, в России это затруднено как из-за существующего централизованного трубопроводного снабжения сырьем большинства крупных НПЗ, так и отсутствия на них технологических возможностей отдельной переработки двух и более типов нефтей.

Важнейшая же из субъективных причин – неадекватная система ценообразования, при которой отпускная цена битума составляет лишь 60...70 % от стоимости исходной нефти. При этом технологическая схема производства нефтяного битума включает, как известно, минимум пять сложнейших процессов, требующих соответствующих материальных, эксплуатационных, энергетических и прочих затрат.

При этом альтернативные технологические способы переработки и утилизации гудронов (производство смазочных масел или кокса, газификация, вовлечение в котельные топлива или в сырье крекинга и др.) на НПЗ имеют достаточно высокую степень экономической привлекательности. Усугубляет ситуацию развитие «дикого российского бизнеса», направленного на извлечение прибыли любым путем, даже за счет качества продукции, и непредсказуемость годовой и сезонной ценовой политики крупнейших российских нефтяных компаний.

В любом случае говорить о долговечности дорожных покрытий на основе таких материалов не приходится.

По оценке специалистов дорожного хозяйства, в настоящее время до 25...28 % дорожных битумов, используемых для приготовления асфальтобетонных смесей, являются некондиционными, т.е. не соответствуют требованиям ГОСТ 22245-90 по одному или нескольким показателям.

Результаты обследований ряда асфальтобетонных заводов (АБЗ) в различных регионах страны подтвердили, что примерно в трех случаях из четырех причина брака – несоблюдение технологий транспортирования, перевалки и хранения битумов, использование битумов с непрогнозируемым химическим составом.

Таким образом, «вклад» основных крупных российских производителей дорожных битумов в общий объем битумного брака не превышает 25 %. Тем не менее, это недопустимо высокий процент для такой высокотехнологичной отрасли, как нефтепереработка. К основным причинам производства некондиции на НПЗ относится использование устаревших технологий производства.

Современная технология должна обеспечивать стабильный выпуск товарных битумов из гудронов и других полупродуктов различного состава и качества, а также предоставлять возможность выпуска не только продукции, превосходящей по качеству требования общероссийского стандарта, но и перспективных материалов. Это достигается за счет оснащения установок системами автоматизации, поточными анализаторами качества, герметичными эстакадами налива и затаривания продукции.

Товарные и сырьевые резервуарные парки современных битумных производств должны быть оборудованы системами обогрева и компаундирования. При проектировании и эксплуатации битумных производств должны учитываться экологические. Понятно, что создание такого современного битумного производства требует серьезных финансовых инвестиций.

Нестабильность качества перерабатываемого сырья (сначала товарной смеси нефтей, а затем и гудронов) и обеспечение при этом качества продукции и стабильности ее эксплуатационных свойств – основная проблема технологических окислительных битумных установок колонного типа, составляющих сейчас основу производства. Отрицательный «вклад» в нестабильность качества гудрона вносят технологические особенности эксплуатации вакуумных колонн.

Следовательно, в схему современного битумного производства должен быть включен специальный блок подготовки сырья для оптимизации фракционного и

группового химического состава гудрона. Решения обеих поставленных задач во многом взаимосвязаны: утяжеление гудрона – это одновременно и способ снижения степени его парафинистости, а повышение степени его ароматизированности (например, компаундированием) позволяет одновременно регулировать и фракционный состав подготовленного гудрона.

К наиболее современным в этом плане относятся битумные производства в ОАО «Новокуйбышевский НПЗ», выпускающем битумы марки «Новобит», в ОАО «Ярославнефтеоргсинтез», «Пермнефтеоргсинтез», «Нижегороднефтеоргсинтез».

Процесс производства окисленных битумов на большинстве российских НПЗ достаточно хорошо технологически отработан и не вызывает каких-либо серьезных проблем.

В последние годы на некоторых НПЗ проведена модернизация и переобвязка действующих окислительных колонн с целью повышения степени использования кислорода воздуха при получении в основном высокоплавких битумов. К ним прежде всего следует отнести разработку схемы окисления мазутов (ОАО «Московский НПЗ»), создание колонн с внутренним или наружным разделением зон реакции и сепарации (ОАО «Рязанская НПК») и колонн с квенчинг-секцией. Такие решения позволяют повысить эффективность работы окислительной колонны за счет снижения нагрузок по воздуху и повышения температуры окисления в зоне реакции.

Для этой же цели достаточно эффективно механическое перемешивание фаз в колоннах (ОАО «Ярославнефтеоргсинтез», «ТАИФНК»), применение газожидкостных кавитационно-вихревых или ультразвуковых диспергаторов (ОАО «Пермнефтеоргсинтез», «Новокуйбышевский НПЗ»). Вместе с тем имеются публикации о разработке специальных конструкций стационарных воздушных маточников, позволяющих сократить нагрузку по воздуху и существенно снизить содержание кислорода в отходящих газах окисления (ОАО Киришинефтеоргсинтез», «Московский НПЗ», «Новокуйбышевский НПЗ»).

Таким образом, наличие блока подготовки сырья, позволяющего минимизировать влияние колебаний качества смеси товарных нефтей и режима предшествующих технологических установок на свойства окисленных битумов дорожных марок, и современного автоматизированного блока окисления –

достаточная гарантия стабильного производства дорожных битумов, соответствующих ГОСТ 22245-90.

Оценка экономических аспектов битумного производства в России заставляет специалистов-нефтепереработчиков рассматривать битум не только как товарный продукт, но и как полуфабрикат. Организация производства полимерно-битумных вяжущих (ПБВ) материалов и битумных эмульсий позволяет решить ряд важнейших проблем:

- повышение рентабельности битумного производства в целом;
- круглогодичная занятость персонала на производстве;
- стабильность обеспечения дорожной отрасли высококачественными битумными материалами [20].

1.6.4 Проблемы и решения, связанные с производством битумов

Важным направлением в решении задачи создания современной автодорожной сети является повышение качества отечественных дорожных битумов и доведение его до уровня мировых стандартов [21].

Нефтеперерабатывающим предприятиям невыгодно дополнительно оборудовать битумное производство на НПЗ специальными охлаждающими системами для снижения температуры готового битума до +150 °С в место +250 °С, перемешивающими устройствами для введения катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ), специальными дополнительными емкостями для раздельного хранения битумов различных марок, современной аппаратурой для более строгого регулирования качества битумов и т.п. Ведь битум по сравнению с другими нефтепродуктами характеризуется низкой стоимостью, мало отличающейся от стоимости самой нефти, и потому не является выгодным товаром.

В связи с огромной территорией России и неравномерным размещением на ней нефтеперерабатывающих предприятий в современных условиях транспортные расходы составляют значительную долю в стоимости битумов и без того являющихся наиболее дорогой составляющей в цене готового асфальтобетонного покрытия.

Большинство российских нефтеперерабатывающих заводов не заинтересовано в получении высококачественных битумов: во-первых, российские НПЗ перерабатывают легкие западносибирские нефти с высоким содержанием светлых

нефтепродуктов до 60 %. Светлые нефтепродукты в четыре раза дороже битумов, и именно они определяют экономику нефтеперерабатывающего завода. А повышение качества выпускаемых битумов связано с дополнительными затратами при низком экономическом эффекте. Во-вторых, свойства массовых западносибирских нефтей не дают возможности выпуска высококачественных битумов.

Качество вырабатываемых битумов и объемы их производства не соответствуют требованиям современного рынка. Поэтому перед НПЗ России остро стоит вопрос реконструкции битумных производств.

Только комплексный подход к решению данной проблемы позволит вывести производство битумов на современный уровень. Такой подход включает:

- улучшение качества сырья для битумного производства за счет оптимизации его группового химического состава, введения активирующих добавок, использования активирующего воздействия энергетических полей (например, ультразвука, виброполя);

- оптимизацию работы узла окисления за счет увеличения межфазной поверхности окисления и времени контакта фаз (это достигается не только активированием сырья, но и модернизацией конструкции маточника и узла ввода сырья);

- создание блока компаундирования битума с сырьем с целью расширения ассортимента марок дорожных битумов и исключения отрицательного воздействия утяжеления сырья на качество получаемой продукции;

- создание блока введения полимерных добавок для модифицирования свойств битумов, что позволит организовать производство вяжущих для строительства автомагистралей 1 категории;

- автоматизация как процесса окисления, так и процессов компаундирования битумов с сырьем с одновременной заменой устаревшего оборудования;

- внедрение в практику дорожного строительства такого перспективного вяжущего материала, как битумные эмульсии.

Реализация указанных мероприятий позволит не только повысить качество производимой продукции, но и придаст производству необходимую гибкость по ассортименту выпускаемой продукции [22, 19].

1.6.5 Пути совершенствования технологии применения битума на асфальтобетонных заводах

Поступающий на асфальтобетонные заводы (АБЗ) битум подвергается там определенной технологической обработке. Прием, перекачка в хранилище, нагрев при заборе из хранилища, перекачка в технологические емкости, догрев и перекачка в расходную емкость асфальтосмесительной установки, догрев до рабочей температуры, циркуляция по контуру подачи в дозатор. Все перечисленное оказывает влияние на качество битума и на его стандартизированные показатели.

Известно, что окисленный битум, особенно полученный окислением нефтяного сырья при температуре 240–250 °С, а нередко до 270 °С – весьма нестабилен и склонен к старению.

Основные факторы, вызывающие деградацию, – повышенная температура на поверхностях нагрева, окисление горячего битума кислородом воздуха и время нахождения при повышенной температуре.

На АБЗ России и Украины для подогрева битума применяются электронагревательные элементы с открытой спиралью, а также, электронагреватели, размещенные в закрытых трубах, змеевики с горячим теплоносителем (термальным маслом), жаровые трубы и теперь реже – паровые регистры.

При любом нагреве важно, чтобы температура греющей поверхности и, соответственно прилегающего слоя битума, не превышала уровня его температурной стойкости. Эта температура определяется условиями теплоотдачи от греющей поверхности к битуму и удельной тепловой мощностью, выделяемой на греющей поверхности.

Научные исследования по производственной технологии битума на АБЗ должны иметь своей целью как разработку обоснованных рекомендаций по приемлемым способам и технологическим режимам, например, тепловой обработки битума или по смешению битума с добавками, так и по применяемому оборудованию.

Но главное – необходимы нормативные документы, обязывающие производителей осуществлять технологическую обработку битума в соответствии с этими рекомендациями, чтобы ущерб его качеству был минимальным [23].

1.7 Проектирование состава асфальтобетонной смеси и асфальтобетона

Обоснованный подбор состава, обеспечивающего асфальтовому бетону заданные показатели, составляет одну из наиболее ответственных задач технологии асфальтового бетона. Состав асфальтового бетона следует проектировать на основе технического задания, в котором указываются тип асфальтобетона, марка, назначение и условия применения.

Проектирование состава асфальтового бетона по этому методу производится по следующей схеме:

- 1 Подбор и испытание исходных материалов;
- 2 Подбор соотношения минеральных материалов (щебень, минеральный порошок в зависимости от их гранулометрического состава;
- 3 Определение оптимального количества битума для подобранной минеральной смеси;
- 4 Испытание контрольных образцов.

Исходные материалы подбирают в зависимости от типа и назначения асфальтового бетона с учетом требований, предъявляемых к качеству материалов. Особое внимание при этом следует обратить на то, чтобы выбранные материалы обеспечивали не только хорошие показатели механической прочности, но и достаточную теплоустойчивость и водоустойчивость асфальтового бетона [24].

Минеральный порошок должен быть проверен на гидрофильность. Битум следует принять, по возможности, более теплоустойчивый. Материалы испытывают в соответствии с требованиями технических условий. Кроме этого, пригодность материалов определяют испытанием опытных образцов асфальтобетонных смесей. Смесь минеральных материалов должна быть подобрана таким образом, чтобы она имела оптимальную плотность.

Для приготовления асфальтобетонных смесей требуемого качества необходимо:

- 1) использовать составляющие материалы стабильного качества и состава;
- 2) выполнять предварительное дозирование песка и щебня до их поступления в сушильный барабан;
- 3) после просушивания и нагрева в сушильном барабане до заданной температуры каменные материалы рассортировать по фракциям заданного гранулометрического состава обеспечить точное дозирование всех составляющих смеси;

- 4) подавать в смеситель исходные компоненты асфальтобетонной смеси, нагретые до заданной температуры;
- 5) с целью получения однородной смеси все ее компоненты тщательно перемешивать;
- 6) все процессы приготовления смесей автоматизировать.

Основное применение асфальтобетонные смеси и асфальтобетоны нашли в дорожном строительстве.

Крупнозернистые бетоны используют для устройства нижнего слоя дорожного покрытия; среднезернистые – для однослойных покрытий и верхнего слоя двухслойного покрытия; мелкозернистые – для верхнего слоя покрытий с интенсивным движением.

Песчаный асфальтобетон применяют для покрытия тротуаров, полов в промышленных зданиях, устройства плоских кровель, гидроизоляционных слоев и т. п.

В отличие от горячего и теплого, холодный асфальтобетон можно укладывать в сырую и холодную погоду, его можно длительное время хранить на складах, создавая запас на заводе зимой, а раскладывать с наступлением весны.

Стоимость холодного асфальтобетона ниже, чем асфальтобетона горячей укладки, но он уступает горячему по прочности и долговечности и со временем приобретает повышенную скользкость.

1.8 Постановка цели и задач исследования

Из данных литературного обзора можно сделать следующие выводы. В условиях постоянного роста интенсивности движения, проблема повышения эксплуатационной надежности дорожных битумов в покрытиях в нашей стране приобретает все большую остроту.

Следует принимать меры для увеличения срока службы дорожных покрытий на мостах и искусственных сооружениях – объектах, на которых, как показывает зарубежный опыт, потенциальных возможностей нефтяного битума даже оптимизированного качества оказывается недостаточно.

Все это обуславливает необходимость не только корректировки нормативных требований к физико-механическим свойствам товарных дорожных битумов отечественного производства, но и разработки, внедрения в практику дорожного строительства на основе битумов улучшенного качества новых материалов,

способных обеспечивать более высокую прочность, долговечность дорожных покрытий, по сравнению с потенциальными возможностями нефтяных битумов.

Изучением вопроса придания битумам специфических свойств ученые всего мира занимаются более 55 лет. За прошедшие годы накоплен богатейший багаж знаний, основывающийся не только на результатах научных исследований, но и на практическом опыте использования модифицированных битумов, в том числе и в дорожном строительстве.

Установлено, что экономически эффективными модификаторами свойств нефтяных битумов являются те, которые доступны и недороги. С технической точки зрения для создания на основе битумов композиционных материалов с заданным комплексом свойств могут применяться только те модификаторы, которые:

- не разрушаются при температуре приготовления асфальтобетонной смеси;
- совместимы с битумом при проведении процесса смешения на обычном оборудовании при температурах, традиционных для приготовления асфальтобетонных смесей;
- в летнее время повышают сопротивление битумов в составе дорожного покрытия к воздействию сдвиговых напряжений без увеличения их вязкости при температурах смешения и укладки, а также не придают битуму жесткость или ломкость при низких температурах в покрытии;
- химически и физически стабильны и сохраняют присущие им свойства при хранении, переработке, а также в реальных условиях работы в составе дорожного покрытия.

Учитывая вышесказанное, целью работы является выявление возможности повышения эксплуатационных свойств дорожных битумов с помощью добавления в исходную битумную смесь полимерных модификаторов и продуктов нефтепереработки в качестве пластификаторов.

В рамках поставленной цели необходимо решение таких задач как:

- 1) Разработка технологии модифицирования нефтяных битумов перспективными добавками с целью улучшения товарных характеристик;
- 2) Разработка рецептуры полимерных битумных вяжущих веществ (ПБВ) в соответствии с нормативными требованиями ГОСТ Р 52056-03;
- 3) Изучение эксплуатационных свойств полученных образцов;

4) Сравнение свойств битума нефтяного дорожного (БНД) и синтезированных ПБВ;

5) Определение содержания n-алканов в битумах и в пластификаторах методом комплексообразования с карбамидом (мочевинной).

Выводы по разделу один

Проанализированы источники, по результатам данного обзора были составлены цели и задачи.

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

В качестве объектов исследования взяты:

1) В качестве вяжущего вещества – дорожный битум марки БНД 90/130 (ГОСТ 22245-90) производства «Башнефть-Новойл», г. Уфа.

Паспортные данные на битум приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Паспорт №39. Битум нефтяной дорожный вязкий БНД 90/130 ГОСТ 22245-90 с изм.1.

Наименование показателей	Нормы	Факт
	БНД 90/130	
Глубина проникания иглы 0,1 мм при 25°С при 0°С, не менее	91...130	106
	28	28
Температура размягчения по кольцу и шару, °С не ниже	43	44
Растяжимость, см, не менее: при 25°С при 0 °С	65	85
	4,0	4,9
Температура хрупкости, °С, не выше	-17	-17
Температура вспышки, °С, не ниже	230	256
Изменение температуры размягчения после прогрева, °С, не более	5	4,5
Индекс пенетрации	От -1,0 до + 1,0	-1,0

2) Адгезионная присадка «Адгезол №4» (ТУ 0257-003-99907291-2005), получаемая в ООО «Базис», (г. Казань).

Настоящие технические условия распространяется на битумную присадку.

Присадка представляет собой высококачественную органическую композицию на основе продуктов взаимодействия талового масла с полиалкил-полиаминовыми соединениями.

Битумная присадка выпускается четырех марок: «Адгезол №3», «Адгезол №4», «Адгезол №5», «Адгезол №6», отличающиеся между собой соотношением исходных компонентов, технологией изготовления, вязкостью и областью применения.

Присадка «Адгезол №4» обладает повышенной вязкостью, применяется при строительстве и ремонте автомобильных дорожных покрытий, аэродромных покрытий, и предназначена для улучшения качественных показателей, механических свойств (адгезию, водостойкость) дорожных битумов, обеспечивающие высокую степень сцепления битумов с различными по природе минеральными материалами, в том числе с гранитным щебнем и песком, обладающими повышенными кислотными свойствами. Введение присадки значительно приводит к увеличению межремонтного срока службы дорожного покрытия, а следовательно сокращает материальные затраты на эксплуатацию и ремонт автодорожных покрытий. Технические требования приведены в таблице 5 на «Адгезол №4».

Таблица 5 – Технические требования присадки «Адгезол №4»

Наименование показателя	«Адгезол №4»	Методы испытаний
1 Внешний вид	Однородная вязкая жидкость от темно-коричневого до черного цвета	По п.5.1 ТУ0257-003-99907291-2005
2 Условная вязкость по ВЗ-246 (сопло 6 мм) при температуре 20°С, с, в пределах	50-90	По ГОСТ 8420
3 Температура вспышки, °С, не ниже	160	По ГОСТ 4333
4 Сцепление битума содержащего 0,8 присадки с поверхностью щебня	Не менее (три балла)	По ГОСТ 12801

3) Пластификатор нефтяной масло «ПН-6» (ТУ 38.1011217-89), произведенный «ОЙЛ-МАРКЕТ Нефтехим» в г. Уфе.

Масло- пластификатор «ПН-6» – применяется в качестве пластификатора наполнителя синтетических каучуков и мягчителя резиновых смесей. Выпускается двух марок: «ПН-6К»- для дивинил- и метилстирольных каучуков и «ПН-6Ш»– для резиновых смесей, применяемых для изготовления шин и других изделий. Масла-пластификаторы «ПН-6» получают компаундированием экстрактов селективной очистки масляных фракций.

Масло-мягчитель для резиновой промышленности ПМ – применяется в производстве шинных и резинотехнических изделий, получают из вакуумных дистиллятов и их смесей путем селективной очистки, депарафинизации и гидроочистки. Анализ на типовые показатели приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Типовые показатели масла-пластификатора «ПН-6» марки «ПН-6К» ТУ 38.1011217-89

Наименование показателя	Единицы измерения	Норма по ТУ 38.1011217-89 с изм. 1..7 код ОКП 02 5395	Фактические данные
Показатель преломления при 50 °С		1,515...1,555	1,5310
Вязкость кинематическая при 100 °С, в пределах	<i>мм²/с</i>	28...40	29,58
Анилиновая точка	°С	35...70	64
Температура вспышки в открытом тигле, не ниже	°С	230	268
Температура застывания, не выше	°С	36	36
Массовая доля механических примесей, не более	%	Отсутствие	Отсутствие

Наименование показателя	Единицы измерения	Норма по ТУ 38.1011217-89 с изм. 1..7 код ОКП 02 5395	Фактические данные
Массовая доля N-метилпирролидона, не более	%	0,01	0,01
Групповой химический состав:			
а) массовая доля парафино-нафтеновых углеводородов, не более	%	20	16,90
б) массовая доля смол, не более	%	8	5,11
Плотность при 20 °С	г/см ³	0,950...0,980	0,957
Массовая доля воды, не более	%	Следы	Следы

4) Эластомер дивинил стирольный термоэластопласт «ДСТ Л-30-01» (ТУ 38.103267-99), произведенного г. Воронеж «Воронежсинтезкаучук».

Термоэластопласт бутадиен-стирольный ДСТ Л-30-01, представляет собой продукт блок сополимеризации стирола и бутадиена в растворе углеводородов в присутствии литийорганического катализатора. Содержание связанного стирола составляет (27...31%).

Применяется в промышленности резинотехнических изделий для изготовления клеев, ленточного герметика, для модификации битумных кровельных и дорожных материалов, пластмасс, защитных покрытий. Характеристики продукта: Внешний вид – крошка или гранулы от белого до светло-желтого цвета, вес- 25 кг или (200...1000) кг, упаковка- полиэтиленовые мешки или мягкие контейнеры, гарантийный срок хранения продукции – 1 год со дня изготовления. В таблице 10 представлены показатели из сертификата качества ДСТ Л-30-01 ТУ 2294-022-00148889-2014

Таблица 7 – Показатели из сертификата качества ДСТ Л-30-01

Наименование показателя	Требования НД	Метод испытания	Результат
Кинематическая вязкость 5,23 % раствора в толуоле при температуре (25±0,1) °С, мм ² /с	14±5	ТУ 2294-022-00148889-2014	14
Массовая доля летучих веществ, %	≤0,8	ТУ 2294-022-00148889-2014	0,3
Тип антиоксиданта	неокрашивающий	ТУ 2294-022-00148889-2014	неокрашивающий
Массовая доля золы, % при опудривании стеаратом кальция	≤0,3	ТУ 2294-022-00148889-2014	0,2

5) Дорожный битум марки БНД 90/130 (ГОСТ 22245-90) производства «ООО Битум» г. Салават. Паспортные данные на битум приведены в таблице 8.

Таблица 8 - Паспорт качества на битум марки БНД 90/130 ГОСТ 22245-90 изм.1

Наименование показателей	Нормы	Факт
	БНД 90/130	
Глубина проникания иглы 0,1 мм при 25°С при 0°С, не менее	91...130	102
	28	34
Температура размягчения по кольцу и шару, °С не ниже	43	44,3
Растяжимость, см, не менее: при 25°С при 0 °С	65	102
	4,0	5,9

Наименование показателей	Нормы	Факт
	БНД 90/130	
Температура хрупкости, °С, не выше	-25	-17
Температура вспышки, °С, не ниже	230	257
Изменение температуры размягчения после прогрева, °С, не более	5	3,9
Индекс пенетрации	От -1,0 до + 1,0	-1,0

10) Экстракт фракции 420...500 °С – остаток нефтяной переработки, 420–500 °С характеризует температуру кипения.

11) Экстракт фракции 450...550 °С – остаток нефтяной переработки, 450–550 °С характеризует температуру кипения.

2.2 Методы исследования

Для исследования полимермодифицированных образцов битума были проведены испытания по следующим методикам:

1) Определение глубины проникания иглы в соответствии с требованиями ГОСТ 11501-78 [25].

2) Определение температуры размягчения битума по ГОСТ 11506-78 [26].

3) Определение температуры хрупкости в соответствии с требованиями ГОСТ 11507-78 [27].

4) Определение растяжимости (дуктильности) вязкого битума по ГОСТ 11505-75 [28].

5) Определение эластичности по п. 6.2 ГОСТ Р 52056-03 [29].

6) Определение сцепления битума с минеральными материалами ГОСТ 11508-74 [31].

7) Определение n-алканов в пластификаторах методом комплексообразования с карбамидом (мочевинной) [32].

2.2.1 Метод определения глубины проникания иглы

Пенетрация ГОСТ 11501-78 – параметр твердости и консистенции битума, характеризует температурную стабильность битума. Пенетрацию определяют по

глубине проникания в битум иглы под действием нагрузки в 100 г за время 5 с при температуре 25 °С. Определяют пенетрацию также при 0 °С, однако нагрузка на иглу увеличивается до 200 г, а время определения до 60 с. Именно по показателю пенетрации битумы разделяют на марки.

Аппаратура и реактивы

1 Пенетромтр с иглой или полуавтоматический пенетромтр типа «ИГЛА» или любой другой, основные размеры рабочей части которого (размеры и масса иглы, держателя, плунжера, груза) соответствуют требованиям ГОСТ 1440-78. Пенетромтр должен быть снабжен дополнительным грузом – шайбой массой (50,00±0,05), (100,00±0,05) или (150,00±0,05) г.

2 Чашка металлическая (пенетрационная) цилиндрическая с плоским дном, внутренним диаметром (55±1) мм и внутренней высотой:

(35±2) мм – для битумов с глубиной проникания иглы до 250;

(60±1) мм – для битумов с глубиной проникания иглы более 250.

3 Баня водяная вместимостью не менее 10 дм³, допускаемая погрешность температуры воды в бане не более ±0,1 °С. В бане должна быть полка с отверстиями на расстоянии не менее 50 мм от дна и не менее 100 мм ниже уровня жидкости. При определении глубины проникания иглы при 0 °С допускается применять баню меньшей вместимости.

4 Термомтр жидкостной стеклянный по ГОСТ 28498-90 с ценой деления шкалы 0,1 °С, 1-го и 2-го классов точности. Допускается применять другие термомтры с ценой деления шкалы 0,1 °С не ниже 2-го класса точности.

5 Термомтр ртутный стеклянный по ГОСТ 400-80, с диапазоном измерения 0...360 °С, с ценой деления 1 °С. Допускается применять другие термомтры с диапазоном измерения 0...200 °С, 0...360 °С, с ценой деления 1 °С.

6 Чашка кристаллизационная ЧКЦ по ГОСТ 25336-82 или сосуд металлический плоскодонный вместимостью не менее 0,5 дм³. Сосуд должен быть снабжен полкой с отверстиями, которая расположена на расстоянии 2...4 мм от дна сосуда. Высота сосуда должна быть не менее чем на 15 мм больше высоты пенетрационной чашки.

7 Сито с металлической сеткой № 07 по ГОСТ 6613-86.

8 Чашка фарфоровая или металлическая.

9 Палочка стеклянная.

10 Секундомер по ГОСТ 5072-79.

11 Толуол по ГОСТ 14710-78 или по ГОСТ 9880-76, бензин или другой растворитель.

12 Соль поваренная пищевая по ГОСТ 13830-84.

13 Кислота олеиновая по ГОСТ 7580-55.

Подготовка к испытанию

Испытуемый образец битума нагревают до подвижного состояния, при наличии влаги его обезвоживают путем нагрева до температуры на 90 °С выше температуры размягчения, но не выше 180 °С (для дорожных битумов – не выше 160 °С) при осторожном перемешивании, избегая местных перегревов. Время нагревания битума при указанных условиях не должно превышать 30 мин.

Обезвоженный и расплавленный до подвижного состояния битум процеживают через металлическое сито и наливают в две пенетрационные чашки так, чтобы поверхность битума была не более чем на 5 мм ниже верхнего края чашки, и тщательно перемешивают до полного удаления пузырьков воздуха.

Чашку с битумом охлаждают на воздухе при 18...30 °С, предохраняя образец от пыли. Продолжительность охлаждения 60...90 мин при испытании битума с глубиной проникания иглы до 250 и 90...120 мин – с глубиной проникания иглы более 250.

Затем чашки с битумом помещают в баню для термостатирования при заданной температуре испытания.

Время выдерживания чашек в бане высотой 35 мм – 60...90 мин, а чашек высотой 60 мм – 90...120 мин.

Пенетромтр устанавливают горизонтально по уровню или отвесу, после этого проверяют точность показаний пенетромтра. Для этого вынимают иглу, произвольно опускают плунжер пенетромтра. Затем между плунжером и нижним концом рейки кремальеры вставляют тарировочный стержень высотой $(40,00 \pm 0,05)$, $(50,00 \pm 0,05)$ и $(63,00 \pm 0,05)$ мм, устанавливают стрелку на нуль, вынимают тарировочный стержень и опускают рейку кремальеры до касания с верхним концом плунжера. Показание пенетромтра должно соответствовать высоте тарировочного стержня.

Для пенетромтров, снабженных автоматическим реле времени, необходимо проверить выключение их через $(5,0 \pm 0,1)$ с и $(60,00 \pm 0,15)$ с.

Проведение испытания

Температура и условия испытания глубины проникания иглы приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Температура и условия испытания глубины проникания иглы

Температура испытания, °С	Общая масса стержня, иглы и дополнительного груза, г	Время опускания иглы, с
0,0±0,1	200,00±0,20	60
4,0±0,1	200,00±0,20	60
25,0±0,1	100,00±0,15	5
50,0±0,1	50,00±0,10	5

Если нормативно-технической документацией на битумы не предусмотрены условия испытания, то глубину проникания иглы определяют при температуре 25 °С, нагрузке 100 г в течение 5 с.

По истечении заданного времени выдерживания чашку с образцом битума вынимают из бани и помещают в плоскодонный сосуд вместимостью не менее 0,5 дм³, наполненный водой так, чтобы высота жидкости над поверхностью битума была не менее 10 мм, температура воды в сосуде должна соответствовать температуре испытания.

Сосуд устанавливают на столик пенетрометра и подводят острие иглы к поверхности битума так, чтобы игла слегка касалась ее.

Правильность подведения иглы к поверхности битума проверяют с помощью зеркала при освещении поверхности образца источником направленного холодного света.

Допускается применять другие устройства, обеспечивающие проверку правильности подведения конца острия иглы к поверхности битума.

Доводят кремальеру до верхней площадки плунжера, несущего иглу, и устанавливают стрелку на нуль или отмечают ее положение, после чего одновременно включают секундомер и нажимают кнопку пенетрометра, давая игле свободно входить в испытуемый образец в течение 5 с, по истечении которых отпускают кнопку. После этого доводят кремальеру вновь до верхней площадки плунжера с иглой и отмечают показание пенетрометра.

Если пенетрометр полуавтоматический, то устанавливают шкалу или стрелку на 0 и приводят в действие механизм, который по истечении 5 с выключается сам.

Определение повторяют не менее трех раз в различных точках на поверхности образца битума, отстоящих от краев чашки и друг от друга не менее чем на 10 мм. После каждого погружения иглу вынимают из гнезда, отмывают ее толуолом, бензином или другим растворителем и насухо вытирают в направлении острия. Для отдельных марок битумов, если результаты имеют разброс, перед проведением испытания иглу погружают на 5 мин в раствор олеиновой кислоты в толуоле с массовой долей 1 %, затем насухо вытирают. Если глубина проникания иглы образца выше 200 единиц, применяют не менее трех игл, оставляя каждую в образце до завершения трех определений.

Обработка результатов

За результат испытания при 25 °С принимают среднее арифметическое результатов не менее трех определений, расхождение между наибольшим и наименьшим определением не должно превышать значений, указанных в таблице 10.

Таблица 10 – Допустимые расхождения

Глубина проникания иглы при 25 °С, 0,1 мм	Допускаемые расхождения между наибольшим и наименьшим определением, 0,1 мм
До 50	2
Св. 50 до 150	4
» 150 » 250	6
» 250	3% от ср. арифметического значения

Если расхождения результатов определений превышают значения, указанные в таблице 9, то испытания повторяют на другом параллельно подготовленном образце. Результаты испытания округляют до целого числа.

Точность метода

Сходимость: два результата испытания, полученные одним исполнителем, признаются достоверными (95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значения, указанного в таблицах 10 и 11.

Воспроизводимость: два результата испытания, полученные в двух разных лабораториях, признаются достоверными (с 95%-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значения, указанного в таблицах 11 и 12.

Таблица 11 – Значения сходимости и воспроизводимости при 25 °С

Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм	Сходимость, 0,1 мм	Воспроизводимость, 0,1 мм
До 50	1	4
Свыше 50	3% от ср. арифметического	8% от ср. арифметического

Таблица 12 – Значения сходимости и воспроизводимости при 0 °С

Пенетрация при 0 °С, 0,1 мм	Сходимость, 0,1 мм	Воспроизводимость, 0,1 мм
До 20	2	7
Св. 20	10% от ср. арифметического	20% от ср. арифметического

2.2.2 Метод определения температуры размягчения битума по КиШ

Будучи веществом аморфным, битум не имеет температуры плавления. Переход от твердого состояния к жидкому характеризуется температурой размягчения, которая обычно определяется по методу «кольца и шара» ГОСТ 11506-73, при котором металлический шарик под действием собственной массы проходит через кольцо, заполненное испытуемым битумом. Этот параметр используется для определения устойчивости к старению, характеризует текучесть битумов и склонность асфальтобетонных покрытий к деформации.

Аппаратура и реактивы

1 При определении температуры размягчения нефтяного битума применяют аппарат, в комплект которого входят: стакан (баня) из термостойкого стекла диаметром не менее 85 мм и высотой не менее 120 мм; кольцо латунное ступенчатое или гладкое; пластинки металлические, расстояние между которыми 25,0...25,4 мм; штатив, поддерживающий пластинки; направляющая металлическая накладка для концентрического размещения шариков; допускается

проводить определение без направляющей накладки; шарики стальные по ГОСТ 3722-81 с номинальным диаметром 9,525 мм и массой $(3,50 \pm 0,05)$ г каждый.

2 Термометр ртутный типа ТН-3 и ТН-7 по ГОСТ 400-80.

3 Сито с металлической сеткой № 07 по ГОСТ 6613-86.

4 Нож для срезания битума.

5 Горелка газовая или плитка электрическая с регулировкой нагрева.

6 Глицерин по ГОСТ 6823-2000 или по ГОСТ 6824-96, или по ГОСТ 6259-75.

7 Декстрин по ГОСТ 6034-74.

8 Тальк.

9 Пинцет.

10 Секундомер по ТУ 25-1894.003-90.

11 Стакан фарфоровый или металлический для расплавления битума.

12 Палочка стеклянная или металлическая для перемещения битума.

13 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Подготовка к испытанию

Перед испытанием образец битума, при наличии влаги, обезвоживают осторожным нагреванием без перегрева до температуры на $80 \dots 100$ °С выше ожидаемой температуры размягчения, но не ниже 120 °С и не выше 180 °С. Обезвоженный и расплавленный до подвижного состояния битум процеживают через сито и затем тщательно перемешивают до полного удаления пузырьков воздуха. Масса пробы битума около 50 г.

Битум наливают с некоторым избытком в два гладких или ступенчатых кольца (для битумов с температурой размягчения свыше 80 °С используют два ступенчатых кольца, которые первоначально подогревают с помощью горелки или электрической плитки до предполагаемой температуры размягчения битума), помещенные на пластинку, покрытую смесью декстрина с глицерином (1:3) или талька с глицерином (1:3), при этом следует избегать образования пузырьков воздуха.

После охлаждения колец с битумом на воздухе в течение 30 мин при (25 ± 10) °С избыток битума гладко срезают нагретым ножом вровень с краями колец.

Для битума с температурой размягчения свыше 110 °С избыток битума срезают после охлаждения на воздухе в течение 5 мин, а затем выдерживают еще 15 мин.

Для битумов с температурой размягчения ниже 30 °С кольца с битумом помещают на 30 мин в стакан с водой, температура которой (5 ± 1) °С. Избыток битума срезают нагретым ножом.

Проведение испытания

Для битумов с температурой размягчения ниже 80 °С.

Кольца с битумом помещают в отверстия верхней пластинки аппарата. В среднее отверстие верхней пластинки вставляют термометр так, чтобы нижняя точка ртутного резервуара была на одном уровне с нижней поверхностью битума в кольцах.

Штатив с испытуемым битумом в кольцах и направляющими накладками помещают в стеклянный стакан (баню), заполненный дистиллированной водой, температура которой (5 ± 1) °С, уровень воды над поверхностью колец не менее 50 мм.

По истечении 15 мин штатив вынимают из бани, на каждое кольцо в центре поверхности битума кладут пинцетом стальной шарик, охлажденный в бане до (5 ± 1) °С, и опускают подвеску обратно в баню, избегая появления пузырьков воздуха на поверхности битума.

Устанавливают баню на нагревательный прибор так, чтобы плоскость колец была строго горизонтальной. Температура воды в бане после первых 3 мин подогрева должна со скоростью $(5\pm 0,5)$ °С в минуту.

Для обеспечения равномерности нагрева по высоте бани применяют механическую или ручную мешалку.

Для битумов с температурой размягчения свыше 80 °С определение проводят следующими изменениями:

В баню наливают смесь воды с глицерином (1:2); для битумов с температурой размягчения свыше 110 °С в баню наливают глицерин; температура выдерживания образцов битумов в течение 15 мин в бане, наполненной глицерином с водой или глицерином, должна быть (34 ± 1) °С; шарик должен быть нагрет в бане до (34 ± 1) °С;

Для каждого кольца и шарика отмечают температуру, при которой выдавливаемый шариком битум коснется нижней пластинки.

Примечание. Если шарик продавливает битум, то испытание повторяют. Если при повторном испытании продавливание повторяется, то отмечают это в результате.

Обработка результатов

За температуру размягчения битума принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений, округленных до целого числа.

Сходимость метода: два результата определения, полученные одним лаборантом на одних и тех же аппаратуре и пробе битума, признаются достоверными (при 95%-ной вероятности), если расхождение между ними не превышает значения, указанного в таблице 15.

Воспроизводимость метода: два результата определения, полученные в разных лабораториях на одной и той же пробе битума, признаются достоверными (с 95%-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значения, указанного в таблице 13.

Таблица 13 – Значения сходимости и воспроизводимости до 80 °С и свыше 80 °С

Температура размягчения, °С	Сходимость, °С	Воспроизводимость, °С
До 80	1	2
Свыше 80	2	4

2.2.3 Метод определения температуры хрупкости по Фраасу

Температура хрупкости ГОСТ 11507-78 характеризует термостойкость при отрицательных температурах. Навеску битума на тонкой пластинке помещают в прибор Фрааса, где ее охлаждают со скоростью 1 °С в мин. и периодически подвергают пластинку деформации на изгиб. За температуру хрупкости принимают температуру, при которой на поверхности битума в результате деформации пластинки образовалась трещина.

Аппаратура и реактивы

1 Аппарат Фрааса, в который входят: устройство для сгибания пластинки, состоящее из двух концентрических трубок из теплоизоляционного материала, и

приспособления для перемещения внутренней трубки относительно внешней трубки. Зазор между трубками не должен превышать 1 мм. На нижних концах трубок жестко укреплены захваты с пазами. Часть внутренней трубки, находящаяся между захватами, имеет четыре прорези (размером 30x4 мм), устраняющие экранирование резервуара термометра (или термопары). При перемещении внутренней трубки расстояние между пазами захватов должно равномерно уменьшаться на $(36,5 \pm 0,1)$ мм от максимального расстояния $(40 \pm 0,1)$ мм за 10...12 с.

2 Пластинки стальные длиной $(41 \pm 0,05)$ мм, шириной $(20 \pm 0,2)$ мм и толщиной $(0,15 \pm 0,02)$ мм, изготовленные из стальной ленты 65Г-Ш-С-Н-0,15x20 по ГОСТ 2283-79. В ненапряженном состоянии пластинки должны быть плоскими. Не допускается применять пластинки со следами коррозии.

3 Пробирка стеклянная диаметром (37 ± 1) мм, высотой около 210 мм, в которую вставляется изгибающее устройство.

4 Устройство для охлаждения, состоящее из несеребренного сосуда Дьюара, снабженного резиновой пробкой с прорезями для пробирки с изгибающим устройством для подачи охлаждающего агента (воронка для подачи углекислоты или трубка для подачи газообразного азота) и отводящей трубки. Вместо сосуда Дьюара может быть использована широкая пробирка, которая укрепляется при помощи пробки в стакане. На дно пробирки и стакана помещают небольшое количество хлористого кальция или другого осушителя. Допускается применять аппарат другой конструкции по основным размерам рабочей части, условиям проведения и результатам испытаний соответствующий аппарату Фрааса.

5 Термометр ртутный стеклянный с длиной погружаемой части 250...260 мм, диаметром не более $(5 + 0,5)$ мм, ртутным резервуаром цилиндрической формы длиной 15...20 мм, с диапазоном измерения от минус 35 до плюс 30 °С, ценой деления 1 °С и погрешностью $\pm 0,5$ °С или термопара хромель-копелевая малоинерционная с длиной погружаемой части не менее 250 мм, с потенциометром класса точности 0,5 с диапазоном измерения от минус 50 до плюс 50 °С и ценой деления 1 °С.

6 Устройство для расплавления битума на пластинке, состоящее из двух металлических плиток любой формы (60x60 мм), расположенных друг над другом на расстоянии примерно 50 мм. Верхняя плитка толщиной 5 мм, нижняя – отражатель толщиной 1...2 мм. Устройство закрепляется на штативе

горизонтально. Для расплавления битума допускается устройство другой конструкции, обеспечивающее отсутствие перегрева битума и равномерное распределение его на пластинке, например, электрическая плитка с горизонтальной качающейся поверхностью или магнитный блок, состоящий из плоскошлифованной магнитной стальной пластины размером 40x60x8 мм, обеспечивающей полное соприкосновение всей поверхности пластинки для испытания при расплавлении битума и электрической плитки с устройством, обеспечивающим горизонтальность поверхности.

7 Секундомер.

8 Сито с металлической сеткой № 07 по ГОСТ 6613-86.

9 Плитка керамическая размером 100x100x5 мм для выдерживания пластинок после расплавления битума.

10 Кальций хлористый технический по ГОСТ 450-77.

11 Толуол нефтяной по ГОСТ 14710-78 или толуол каменноугольный по ГОСТ 9880-76, или керосин осветительный по нормативно-технической документации.

12 Охлаждающая смесь: этиловый технический регенерированный спирт или сырец или технический изооктан с твердой углекислотой; жидкий азот или жидкая углекислота. Допускается использовать другие охлаждающие смеси.

13 Весы лабораторные 3-го класса точности.

14 Держатель для помещения пластинок в пазы захватов. Ширина концов держателя не должна превышать 8 мм. Он должен быть снабжен устройством, предотвращающим сближение концов на расстояние менее 38 мм.

Подготовка к испытанию

Образец битума при наличии влаги обезвоживают осторожным нагреванием без перегрева до температуры на 80...100 °С выше температуры размягчения, но не ниже 120 °С и не выше 180 °С при перемешивании стеклянной палочкой. Обезвоженный и расплавленный до подвижного состояния битум процеживают через металлическое сито и тщательно перемешивают до полного удаления пузырьков воздуха.

Две стальные пластинки тщательно промывают толуолом или керосином, высушивают и взвешивают с погрешностью не более 0,01 г.

Испытанием на изгиб вручную устанавливают, в какую сторону изгибается стальная пластинка. Наносят $(0,40 \pm 0,01)$ г битума на выпуклую при изгибе сторону пластинки.

Пластинку с навеской битума кладут на верхнюю плитку устройства для расплавления битума и осторожно нагревают нижнюю плитку-отражатель газовой горелкой или другим источником тепла до тех пор, пока битум не растечется равномерно по поверхности пластинки.

Пламенем шириной около 5 мм и длиной 5...10 мм осторожно прогревают поверхность, удаляют возможные пузырьки воздуха и получают гладкое, равномерное покрытие. При этом следует избегать местных перегревов. Время расплавления и распределения битума составляет 5...10 мин.

Подготовленные пластинки с битумом сдвигают на гладкую плоскую горизонтально установленную керамическую плитку. Защищенные от пыли пластинки с битумом выдерживают при комнатной температуре не менее 30 мин.

В захваты устройства для сгибания (при расстоянии между пазами захватов $(40,0 \pm 0,1)$ мм) вставляют пластинку так, чтобы битумный слой был расположен наружу. При этом надо избегать образования трещин в битумном покрытии при сгибании пластинки. Если покрытие треснуло, то в устройство для сгибания помещают пластинку с другим покрытием.

Собирают устройство для охлаждения и сосуд Дьюара заполняют изооктаном или спиртом, примерно, на $1/2$ высоты.

Проведение испытания

Устройство для сгибания пластинки вставляют в стеклянную пробирку с небольшим количеством хлористого кальция.

Термометр или термопару устанавливают так, чтобы ртутный резервуар термометра или рабочий конец термопары находились на уровне середины стальной пластинки. Температура в пробирке к началу испытания должна быть не ниже $15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Вводят порциями охлаждающий агент и понижают температуру в пробирке со скоростью $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, при этом допускаемые отклонения не должны превышать $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ за 10 мин.

Сгибать пластинку начинают при температуре, примерно, на $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ выше ожидаемой температуры хрупкости.

Сгибают и распрямляют пластинку равномерным вращением рукоятки со скоростью около 1 об/с сначала в одну сторону до достижения максимального прогиба пластинки (при уменьшении расстояния между пазами захватов до $(36,5 \pm 0,1)$ мм, а затем в обратную сторону до достижения исходного положения.

Весь процесс сгибания и распрямления пластинки должен заканчиваться за 20...24 с. Операцию повторяют в начале каждой минуты и отмечают температуру в момент появления первой трещины. Для уточнения появления трещины допускается кратковременно извлекать пробирку с битумом из сосуда Дьюара или широкой пробирки. В ходе испытания устройство для сгибания нельзя вынимать из пробирки.

При недостаточном освещении используют люминисцентный светильник или лампу мощностью не более 15 Вт, находящуюся на расстоянии 100 мм от аппарата. Лампой пользуются в момент максимального сгибания пластинки, включая ее на короткое время.

Аналогичные испытания проводят с другой пластинкой с битумом, при этом сгибать пластинку начинают при температуре на $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ выше температуры появления трещины на первой пластинке.

Если полученные значения различаются на величину, превышающую $3\text{ }^{\circ}\text{C}$, то проводят третье определение.

Время с момента нанесения битумного покрытия до конца испытания не должно превышать 4 ч.

Обработка результатов

За температуру хрупкости принимают среднее арифметическое значение двух определений, округленное до целого числа.

Сходимость: два результата определения, полученные одним лаборантом на одном и том же аппарате и пробе битума, признаются достоверными (при доверительной вероятности 95 %), если расхождение между ними не превышает $3\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Воспроизводимость: два результата испытания, полученные разными лаборантами, в двух разных лабораториях на одной и той же пробе битума, признаются достоверными (при доверительной вероятности 95 %), если расхождения между ними не превышают $8\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Допускаемые точностные характеристики действительны до температуры минус 30 °С.

2.2.4 Метод определения растяжимости

Дуктильность ГОСТ 11505-75 характеризуется удлинением образца битума при температуре 25 °С и при 0 °С, определяемым на приборе – дуктилометре. Чем больше растяжимость битумов, тем выше трещиностойкость асфальтов, особенно при низких температурах.

Аппаратура и реактивы

1 Дуктилометр, состоящий из: пластмассового или деревянного ящика (ванны), выложенного внутри оцинкованной жестию или эмалью; внутри ящика через всю его длину проходит червячный винт с салазками, вращение винта придает салазкам поступательное движение; на одной стороне прибора укреплена стойка с тремя штифтами, соответственно трем штифтам, имеющимся на салазках; на салазках закреплен указатель-стрелка, передвигающаяся при движении салазок вдоль линейки. Червячный винт приводится в движение от мотора. Скорость салазок должна быть 5 см/мин.

2 Формы латунные для битума – «восьмерки».

3 Термометр ртутный стеклянный по ГОСТ 215-73, с интервалом измеряемых температур 0...50 °С, с ценой деления шкалы 0,5 °С.

4 Нож для среза битума с прямым лезвием.

5 Сито с металлической сеткой № 07 по ГОСТ 6613-86.

6 Пластика полированная металлическая или термостойкая стеклянная.

7 Тальк по ГОСТ 19729-74.

8 Глицерин по ГОСТ 6823-77 или по ГОСТ 6259-75.

9 Соль поваренная пищевая по ГОСТ 13830-84.

10 Декстрин по ГОСТ 6034-74.

11 Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-72 или спирт этиловый технический по ГОСТ 17299-78.

12 Бумага папиросная по ГОСТ 3479-85

Подготовка к испытанию

Перед испытанием битум при наличии влаги обезвоживают осторожным нагреванием без перегрева до температуры на 80...100 °С выше температуры

размягчения, но не выше 180 °С (для дорожных битумов – не выше 160 °С) при помешивании стеклянной палочкой. Обезвоженный и расплавленный до подвижного состояния битум процеживают через металлическое сито и тщательно перемешивают до полного удаления пузырьков воздуха.

Полированную металлическую или стеклянную пластинку и внутренние боковые стенки вкладышей «восьмерки» покрывают смесью талька с глицерином (1:3) или смесью декстрина с глицерином (1:2). Допускается боковые стенки вкладышей покрывать папиросной бумагой. Затем собирают форму на пластинки.

Проведение испытания

Битум, расплавляют и наливают в три формы тонкой струей от одного конца формы до другого, пока она не наполнится выше краев. Залитый в форму битум оставляют охлаждаться на воздухе в течение 30...40 мин при комнатной температуре, но не ниже 18 °С, а затем гладко срезают излишек битума горячим острым ножом от середины к краям так, чтобы битум заполнял формы вровень с их краями.

Формы с битумом, не снимая с пластинки, помещают в водяную ванну, объем воды в которой должен быть не менее 10 дм³. Высота слоя воды над битумом должна быть не менее 25 мм; в ванне поддерживают температуру испытания, добавляя горячую или холодную воду или лед. При определении растяжимости при 25 °С температура воды поддерживается (25±0,5) °С, при определении растяжимости при 0 °С температура воды поддерживается 0 + 0,5 °С.

По истечении 1 ч формы с битумом вынимают из воды, снимают с пластинки и закрепляют в дуктилометре, для чего кольца зажимов формы надевают на штифты, находящиеся на салазках и на стойке дуктилометра. После этого отнимают боковые части форм. Если образцы выдерживались не в дуктилометре, а в другой ванне, то прежде чем переносить их в дуктилометр, его также наполняют водой, имеющей температуру испытания, в таком количестве, чтобы вода покрывала штифты не менее чем на 25 мм. После того, как температура воды в дуктилометре установится (25±0,5) °С при испытании при 25 °С и 0 + 0,5 °С – при испытании при 0 °С, включают мотор дуктилометра и наблюдают за растяжением битума.

Скорость растяжения при испытаниях при 25 °С и 0 °С должна быть 5 см/мин.

Допускается при определении растяжимости битума при 0 °С устанавливать перегородку в середине ванны дуктилометра.

При определении растяжимости битумов, имеющих плотность значительно большую или меньшую плотности воды (при растяжении нити битума достигают дна или всплывают на поверхность воды), плотность воды изменяют добавлением раствора поваренной соли или глицерина (для увеличения плотности) и этилового спирта (для уменьшения плотности).

Обработка результатов

За растяжимость битума принимают длину нити битума в сантиметрах, отмеченную указателем в момент ее разрыва. Для каждого образца проводят три определения. За окончательный результат принимают среднее арифметическое значение трех параллельных определений. При растяжимости до 10,0 см результат округляют до 0,1 см, при большем значении результат округляют до целого числа.

Точность метода

Сходимость метода: результаты определения, полученные одним исполнителем, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождения между каждым определением и средним результатом не превышают значения, указанного в таблице 14.

Таблица 14 – Значения сходимости и воспроизводимости при 0 °С и при 25 °С

Растяжимость при 25°С, см	Сходимость, % от среднего результата	Воспроизводимость, % от среднего результата
От 0 до 30	10	20
Свыше 30	10	30

Воспроизводимость метода: два результата определения, полученные в разных лабораториях, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значения, указанного в таблице 14.

2.2.5 Метод определения эластичности

Сущность метода заключается в определении доли эластической (полностью обратимой) деформации в предельной деформации образца.

Аппаратура и реактивы

1 Линейка металлическая по ГОСТ 427 длиной не менее 50 см с ценой деления 0,1 см.

2 Емкость для воды диаметром дна не менее 30 см

3 Термометр лабораторный технический по ГОСТ 28498 с диапазоном измерения 0...250 °С, ценой деления 1 °С.

Подготовка к испытанию

Для образцов ПБВ определяют растяжимость по ГОСТ 11505.

Эластичность ПБВ определяется сразу после испытания образцов на растяжимость. Формы с разорвавшимися образцами снимают со штифтоф дуктилометра и помещают в отдельную емкость, температура воды, которой равна 35 °С, с целью ускорения сокращения образцов при определении эластичности ПБВ при 25 °С. Затем проводятся измерения (с точностью до 0,1 см) обеих частей образца от свободного конца образца до зажима формы и момента изменения длины не более, чем на 0,1 см за 15 мин. При определении эластичности ПБВ при 0 °С измерения проводят при $t = (0 \pm 0,5) \text{ } ^\circ\text{C}$.

Обработка результатов

Показатель эластичности \mathcal{E} вычисляют по формуле:

$$\mathcal{E} = ((D + l) - L) / D \cdot 100\%,$$

где D – растяжимость, см;

l – длина образца до его растяжения, равная 3 см;

L – сумма длин двух частей образца после их восстановления (по последнему изменению).

Норма погрешности

Расхождение между каждым определением и среднеарифметическим не должно превышать 10 % среднеарифметического значения полученных результатов.

2.2.6 Метод определения сцепления битума с мрамором, песком и гранитом.

Настоящий стандарт распространяется на нефтяные вязкие и жидкие дорожные битумы и устанавливает следующие методы определения сцепления ГОСТ 11508-74 дорожных битумов с минеральными материалами – мрамором и песком: метод А – «пассивное» сцепление и метод Б – «активное» сцепление, с гранитом: оценка 1 – плохое сцепление, 5 – отличное.

Сущность метода А заключается в определении способности вязкого битума удерживаться на предварительно покрытой им поверхности песка или мрамора при воздействии воды.

Сущность метода Б заключается в определении способности жидкого или вязкого битума сцепляться с поверхностью песка или мрамора в присутствии воды.

Метод А – «пассивное сцепление»

Аппаратура и реактивы

1 Сита металлические с отверстиями размером 2...2,5 и 5...5,5 мм.

2 Ложка металлическая.

3 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4 Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026-76.

5 Песок по ГОСТ 6139-2003.

6 Мрамор белый Коэлгинского и Прохор-Баланлинского месторождений (содержание кальция в пересчете на углекислый кальций не менее 98 %; содержание магния в пересчете на углекислый магний не более 1,5 %; содержание суммы нерастворимых в соляной кислоте веществ и полуторных окислов не более 0,5 %).

7 Гранит

8 Чашка ЧВП-2-250 по ГОСТ 25336-82.

9 стакан В-1-250 ТХС по ГОСТ 25336-82.

10 Сито с металлической сеткой № 07 по ГОСТ 6613-86.

11 Сетка металлическая по ГОСТ 6613-86, диаметр сетки на 5...10 мм меньше диаметра стакана, к окантовке сетки припаяны проволочные дужки.

12 Шкаф сушильный с терморегулятором, поддерживающим температуру с погрешностью не более ± 2 °С.

13 Плитка электрическая с закрытой спиралью.

14 Весы лабораторные по ГОСТ 24104-88 класса точности 3 или другие весы такого же класса точности.

Подготовка к испытанию

Испытания проводят на мраморе или песке. Мрамор измельчают, отсеивают через металлические сита фракцию размером от 2 до 5 мм. Кусочки с полированной поверхностью отбрасывают. Образцы мрамора или песка промывают дистиллированной водой и сушат при 105...110 °С (песок в течение 2 ч, мрамор – 5 ч).

Перед испытанием образец битума обезвоживают осторожным нагреванием до 105 °С при перемешивании стеклянной палочкой, мрамор, обезвоженный и расплавленный до подвижного состояния, процеживают через сито с сеткой № 07.

Для приготовления битумо-минеральной смеси в две фарфоровые чашки взвешивают по 30 г мрамора или песка, с погрешностью не более 0,1 г, и по 1,20 г испытуемого битума с погрешностью не более 0,01 г. Чашки выдерживают в течение 20 минут в термостате при 130...140 °С.. Чашки вынимают из термостата и перемешивают мрамор или песок с битумом металлической ложкой до покрытия всей поверхности минеральной материала. Затем смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 20 минут.

Проведение испытания

На металлическую сетку № 0,25 или 0,5 с проволочными лужками выкладывают из одной чашки примерно половину подготовленной битумо-минеральной смеси, распределяют ее равномерным слоем и опускают сетку в стакан с кипящей дистиллированной водой (высота слоя воды под сеткой и над смесью должна быть по 40...50 мм). Аналогичную операцию производят с битумом и минеральной смесью из второй чашки.

Сетки с испытуемыми образцами выдерживают в кипящей воде в течение 30 мин. Кипение воды не должно быть бурным. Битум, отделившийся от смеси и всплывший на поверхность воды в процессе кипячения, снимают фильтровальной бумагой.

Сетки с испытуемым битумом сразу по окончании кипячения переносят в стаканы с холодной водой, где выдерживают в течение 3...5 мин, после этого смеси переносят на фильтровальную бумагу.

Обработка результатов

Для оценки сцепления битума с поверхностью минерального материала битумо-минеральную смесь сравнивают с фотографиями контрольных образцов.

При оценке качества покрытия битумом пленка должна быть от светло-коричневого до черного цвета; не допускается белые пятна при сравнении с образцом № 1. На рисунке 7 представлен контрольный образец № 1, (полное покрытие поверхности минерального материала) и на рисунке 8 контрольный образец № 2 (не менее $\frac{3}{4}$ покрытия поверхности минерального материала) и на рисунке 9 контрольный образец № 3 (менее $\frac{3}{4}$ покрытия поверхности минерального материала) соответственно.



Рисунок 7 – Контрольный образец № 1 (полное покрытие поверхности минерального материала): слева – смеси с песком, справа- с мрамором



Рисунок 8 – Контрольный образец № 2 (не менее $\frac{3}{4}$ покрытия поверхности минерального материала): слева – смеси с песком, справа – с мрамором

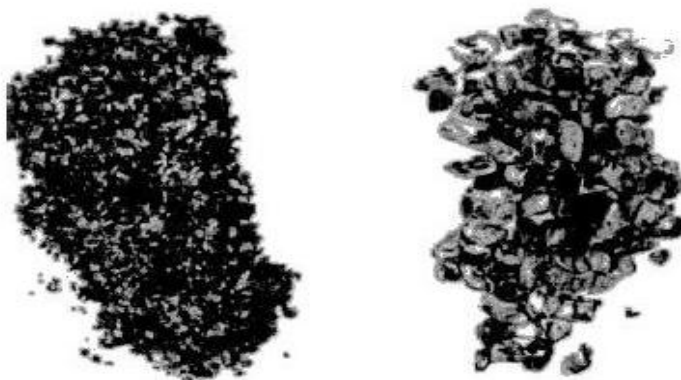


Рисунок 9– Контрольный образец № 3, (менее $\frac{3}{4}$ покрытия поверхности минерального материала): слева – смеси с песком; справа – смеси битума с мрамором

2.2.7 Определение н-алканов в пластификаторах методом комплексообразования с карбамидом (мочевинной)

Метод определения н-алканов в пластификаторах методом комплексообразования с карбамидом (мочевинной) [32].

Данная методика распространяется на нефтяные вязкие и жидкие дорожные битумы устанавливают следующие методы определения н-алканов в пластификаторах методом комплексообразования с карбамидом (мочевинной).

Сущность метода заключается в определении процентного содержания н-алканов в таких смесях: БНД 90/130 г. Уфа, БНД 90/130 г. Салават, гудрон СБ 40/60 г. Салават, экстракт фракции 420–500 °С, экстракт фракции 450–550 °С и ПН–6 г. Уфа, содержание более 3–6% приводит к резкому понижению структурно-механической прочности битумов.

Аппаратура и реактивы

1 Прибор отгонки растворителя, в который входят колба короткогорлая вместимостью 500 см³, обратный холодильник, приемник с градуированной пробиркой, расположенной между колбой и холодильником.

2 Аппарат для встряхивания жидкостей в сосудах. Устройство предназначено для испытания битумной эмульсии на устойчивость при транспортировании, в соответствии с ГОСТ Р 52128-2003.

Сущность метода заключается в оценке способности эмульсии не распадаться на воду и вязущее после испытания ее встряхиванием в приборе в течение 2 ч. По истечении этого времени прибор автоматически прекращает работу. Во время работы на индикаторе отображается время, оставшееся до конца испытания.

3 Водоструйный насос состоит из трубы № 1, сопла, смесителя, диффузора, трубы № 2. Рабочая жидкость под давлением подводится по трубе № 1 к соплу, а из него с увеличенной скоростью попадает в цилиндрический участок - смеситель. Здесь в силу создавшегося разрежения жидкость из колодца или скважины подсасывается и перемешивается с рабочей жидкостью. Далее смешанный поток жидкости поступает в расширяющийся участок насоса - диффузор, где (в связи с понижением скорости) давление (напор) увеличивается до такого предела, который обеспечивает дальнейший подъем и перемещение жидкости по трубе № 2 к потребителю.

4 Колбы конические вместимостью 100 и 250 мл с пробкой в шлифе ГОСТ 25336-82.

5 Воронка Шотта № 3 или № 4 с пористой пластиной из стекла. С помощью изделия осуществляются фильтровальные работы. Диаметр – 60 мм, высота – 191 мм, пористость S 4 – 16 мкм.

6 Делительная воронка со стеклянной пробкой и коротким носиком.

7 Карбамид (ч.д.а.) по ГОСТ 6691-77.

8 Бензол по ГОСТ 5955 или хлороформ (ч.д.а.) по ГОСТ 20015.

9 Н-гексан или петролейный эфир

10 Этиловый спирт-ректификат технический по ГОСТ 18300-72 или спирт этиловый технический по ГОСТ 17299-78.

Проведение испытания

В коническую колбу на электронных весах берут две параллельные навески, равные примерно по 10 г алкано-циклоалкановой фракции. Каждую из них разбавляют растворителем (бензолом или хлороформом). Для жидких фракций количество фракций и растворителя берут в соотношении 1:1; для твердых – от 1:5 до 1:10.

Если фракция твердая и высокоплавкая, ее сначала слегка подогревают для ускорения процесса растворения. Затем в колбу добавляют твердый карбамид в соотношении 1:2 или 1:2,5 для керосиновых фракций и 1:3 или 1:4 – для масляных. Затем тщательно перемешивают.

После этого в качестве активатора добавляют этиловый спирт в 2,5 – кратном количестве по отношению к карбамиду. Этиловый спирт следует вливать небольшими порциями, каждый раз энергично перемешивая смесь. Если добавить сразу много активатора, то при высокой концентрации n-алканов может образоваться корочка комплекса или шарики, затрудняющие обработку. По этой же причине не рекомендуется активировать карбамид до перемешивания его с фракцией.

Затем реакционную колбу закрывают пробкой, закрепляют в аппарате для взбалтывания и включают электродвигатель. Перемешивают при комнатной температуре в течении 1 часа. Если фракция твердая, то первые 10 минут перемешивание ведут вручную при обогревании колбы на водяной бане с температурой 45...50 °С.

Полученный комплекс фильтруют через воронку Шотта, используя водоструйный насос. Осадок (комплекс) промывают 2-3 раза небольшими порциями растворителя. В случае высококипящих фракций (выше 350 °С) рекомендуется вести промывку теплым растворителем (35...45 °С), иначе на холодных стенках воронки могут высадиться вместе с комплексом другие твердые углеводороды (изоалканы или циклоалканы).

После промывки комплекс количественно переносят на фильтровальную бумагу и сушат в вытяжном шкафу в течение 2-3 час до исчезновения запаха растворителя.

Высушенный комплекс помещают в делительную воронку и разлагают 2-3 объемами горячей воды (60...80 °С).

Во избежание потерь реакционную колбу и воронку Шотта после извлечения осадка хорошо промывают растворителем, сушат в вытяжном шкафу. Затем белый налет комплекса со стенок воронки смывают горячей водой в ту же делительную воронку, в которой разлагают комплекс.

После охлаждения к содержимому воронки добавляют n-гексан (или петролейный эфир). Если раствор карбамида мутный, ему дают отстояться до осветления или добавляют немного хлорида натрия для «высаливания» углеводородов из водного слоя.

Нижний слой (водный раствор карбамида) сливают, а верхний (раствор n-алканов) промывают 2-3 раза теплой водой для удаления следов карбамида и сушат над хлоридом кальция, затем растворитель отгоняют из колбы с

дефлагматором на водяной бане. Выделенные н-алканы взвешивают (n, г) и рассчитывают их содержание (x, %) в навеске m:

$$x = \frac{n}{m} \cdot 100\%.$$

Обработка результатов

За процентное содержание н-алканов принимают среднее арифметическое значение определений, округленное до целого числа.

Верными считаются два результата определения, полученные одним лаборантом при одних и тех же условиях в одних и тех же аппаратах и пробах битумов, экстрактов, гудроне и ПН-6, признаются достоверными (при доверительной вероятности 95 %), если расхождение между ними не превышает 1...2 %.

2.3 Методика приготовления образцов ПБВ

1) Битум разогреваем до 140 °С и расплавляем (температура не должна превышать 160 °С).

2) Устанавливаем размешивающий прибор в битум (режим 500 об/ мин), далее небольшими порциями добавляем пластификатор «ПН-6», «экстракт фракции 420–500 °С» , «экстракт фракции 450–550 °С» и полимер «ДСТ Л-30-01».

3) После добавления всего объема полимера доводим температуру до 170°С и после достижения этой температуры засекаем время – 60 мин (температура не должна превышать 180°С), перемешиваем до однородного состояния (отсутствия крупинок) и выключаем плитку.

4) После остывания смеси в течении примерно 15 минут, при достижении температуры 140°С добавляем адгезионную присадку «Адгезол» и перемешиваем 15 минут и выключаем плитку и мешалку.

Полное время синтеза примерно 1,5 часа.

Таким образом, нами были приготовлены следующие образцы:

1. БНД 90/130 партия 1 (100%)=850 гр.

2. БНД 90/130 партия 2 (100%)=850 гр.
3. БНД 90/130 (77,5%); ПН-6 (17,5%); ДСТ Л 30-01(5%); Адгезол №4 (0,8% сверх 100%);
4. БНД 90/130 (88,75%); ПН-6 (8,75%); ДСТ Л 30-01 (2,5%); Адгезол №4 (0,4% сверх 100%);
5. БНД 90/130 (77,5%); Экстракт фракции 420...500 °С (17,5%); ДСТ Л 30-01(5%);
6. БНД 90/130 (77,5%); Экстракт фракции 450...550 °С (17,5%); ДСТ Л 30-01(5%).

Вывод по разделу два

Выбрали объекты исследования и методы испытаний в соответствии с нормативными требованиями. Разработали методики приготовления полимер-модифицированных образцов и компонентный состав битумных смесей. Подобрали методику для анализа процентного содержания n-алканов в битумах и пластификаторах (метод комплексообразования с карбамидом).

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Определение глубины проникания иглы

Степень твердости битума была определена по методике, описанной в разделе 2.2.1. Результаты представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Глубина проникания иглы (пенетрация)

Рецепт	Пенетрация, 0,1 мм	
	При 25°С	При 0°С
100 % БНД 90/130 (рецепт №3)	112	32
77,5 % БНД 90/130 17,5% ПН-6 5 % ДСТ 0,8% (сверх 100%) Адгезол (рецепт №1)	110	68
88,75 % БНД 90/130 8,75 % ПН-6 2,5 % ДСТ 0,4% (сверх 100%) Адгезол (рецепт №2)	146	40
77,5 % БНД 90/130 17,5% Экстракт 420...500 °С 5 % ДСТ (рецепт №4)	126	66
77,5 % БНД 90/130 17,5% Экстракт 450...550 °С 5 % ДСТ (рецепт №5)	124	67

Глубина проникания иглы (пенетрация) при 25 °С косвенно характеризует степень твердости битумов и чем выше пенетрация битума при заданной температуре размягчения, тем выше его теплостойкость. Пенетрация определяется по глубине проникания тела (иглы) стандартной формы в полужидкие и полутвердые продукты при определенном режиме,

обусловливающим способностью этого тела проникать в продукт, а продукта – оказывать сопротивление этому прониканию.

Как видно из таблицы 15 пластичность, как и следовало ожидать, повышается с увеличением содержания пластификатора. Высоким показателем твердости (11 мм) обладает рецепт №1 с содержанием компонентов - 77,5 % БНД 90/130, 17,5% «ПН-6», 5 % «ДСТ Л 30-01», 0,8% (сверх 100%) «Адгезол», а низким показателем обладает рецепт №2 с содержанием компонентов - 88,75 % БНД 90/130, 8,75 % «ПН-6», 2,5 % «ДСТ Л 30-01», 0,4% (сверх 100%) «Адгезол».

Глубина проникания иглы при 0°С характеризует пластичность вяжущих при низких температурах воздуха, является их эксплуатационной характеристикой, свидетельствует об их деформативности, а следовательно, и деформативности асфальтобетона. Без пластификатора деформативность ПБВ при содержании ДСТ вплоть до 5% увеличить не удастся, но уже при содержании масла в количестве 5%, даже при содержании полимера в количестве 2%, глубина проникания иглы при 0°С увеличивается почти в 2 раза, при 10% - в три, а при 15% - в четыре раза, по сравнению с исходным битумом [33].

Как видно из таблицы 15 наилучшим показателем пенетрации обладает рецепт №2 с содержанием компонентов - 88,75 % БНД 90/130, 8,75 % «ПН-6», 2,5 % «ДСТ Л 30-01», 0,4% (сверх 100%) «Адгезол», а низким обладает рецепт №1 с содержанием компонентов - 77,5 % БНД 90/130, 17,5% «ПН-6», 5 % «ДСТ Л 30-01», 0,8% (сверх 100%) «Адгезол».

3.2 Определение температуры размягчения

Температура размягчения определена по методике, описанной в разделе 2.2.2. Результаты представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Температура размягчения по кольцу и шару

Рецепт	КиШ
100 % БНД 90/130 (рецепт №3)	43
77,5 % БНД 90/130 17,5% ПН-6 5 % ДСТ Л 30-01 0,8% (сверх 100%) Адгезол (рецепт №1)	76

88,75 % БНД 90/130 8,75 % ПН-6 2,5 % ДСТ Л 30-01 0,4% (сверх 100%) Адгезол (рецепт №2)	48
77,5 % БНД 90/130 17,5% Экстракт 420...500 °С 5 % ДСТ (рецепт №4)	73,9
77,5 % БНД 90/130 17,5% Экстракт 450...550 °С 5 % ДСТ (рецепт №5)	75,7

Проанализировав результаты, представленные в таблице 16 можно сделать следующие выводы:

Высокой температурой размягчения (+76 °С) обладает рецепт № 1 содержанием 77,5 % БНД 90/130, 17,5% «ПН-6», 5 % «ДСТ Л 30-01», 0,8% (сверх 100%) «Адгезол», более низким показателем температуры размягчения (+48 °С) обладает рецепт № 2 с содержанием – 88,75 % БНД 90/130, 8,75 % «ПН-6», 2,5 % «ДСТ Л 30-01», 0,4% (сверх 100%) «Адгезол».

Температура размягчения, определяемая по методу «Кольцо и Шар» - это важнейший эксплуатационный показатель свойств вяжущих, характеризующий их теплостойкость и переход из упругопластического реологического состояния в вязкое, которое характеризуется отсутствием пространственной структурной сетки в вяжущем. Эта температура также рассматривается как верхняя граница температурного интервала работоспособности вяжущих.

Следует обратить внимание на то, что при введении в битум ДСТ Л 30-01 в количестве 2...3,5% температура размягчения меняется с увеличением содержания пластификатора совершенно также, как и для чистого битума, т.е. надо полагать, что пространственной полимерной сетки в системе еще нет или она настолько слаба, что не оказывает влияния на данный показатель качества. При содержании в ПБВ ДСТ Л 30-01 в количестве 3,5...5% характер зависимостей иной, характерный для концентрированных растворов, следовательно,

полимерная структурная сетка в нем уже есть и работает. Независимо от содержания пластификатора наиболее резкое изменение температуры размягчения наблюдается, начиная с содержания ДСТ Л 30-01 в количестве 2,5%. Причем, чем больше в системе пластификатора, тем более ярко это проявляется. Следовательно, именно при этой концентрации в ПБВ образуется сетка полимера [33].

3.3 Определение температуры хрупкости

Температура хрупкости определена по методике, описанной в разделе 2.2.3 и результаты представлены в таблице 17.

Проанализировав результаты, представленные в таблице 17 можно сделать следующие выводы:

Температура хрупкости по Фраасу – важнейший эксплуатационный показатель свойств вяжущих, характеризует их трещиностойкость и косвенно трещиностойкость дорожного покрытия. При этом методика его определения учитывает одновременное воздействие температурных напряжений и многократных изгибающих воздействий от колес автомобилей. Этот показатель является нижней границей температурного интервала работоспособности вяжущих и границей перехода из упругопластического в упругохрупкое реологическое состояние.

Таблица 17 – Температура хрупкости по Фраасу

Рецепт	Хрупкость
100 % БНД 90/130 (рецепт №3)	-21
77,5 % БНД 90/130 17,5% ПН-6 5 % ДСТ 0,8% (сверх 100%) Адгезол (рецепт №1)	-26
88,75 % БНД 90/130 8,75 % ПН-6 2,5 % ДСТ 0,4% (сверх 100%) Адгезол (рецепт №2)	-26

Рецепт	Хрупкость
77,5 % БНД 90/130 17,5% Экстракт 420...500 °С 5 % ДСТ (рецепт №4)	<-31
77,5 % БНД 90/130 17,5% Экстракт 450...550 °С 5 % ДСТ (рецепт №5)	-29

Высокой устойчивостью к низким температурам ($<-30^{\circ}\text{C}$) обладают оба рецепта, рецепт №4 содержанием 77,5 % БНД 90/130, 17,5% «Экстракт фракции 420...500 °С», 5 % «ДСТ Л 30-01 и рецепт № 5 с содержанием – 88,75 % БНД 90/130, 8,75 % «Экстракт фракции 450...550 °С», », 2,5 % «ДСТ Л 30-01».

Все полученные данные вполне соответствуют требованиям ГОСТ 11507-78.

3.4 Определение растяжимости (дуктильности)

Определение растяжимости определено по методике, описанной в разделе 2.2.4. Результаты представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Дуктильность

Рецепт	Дуктильность, см	
	При 25°С	При 0°С
100 % БНД 90/130 (рецепт №3)	>100	8,4
77,5 % БНД 90/130 17,5% ПН-6 5 % ДСТ 0,8% (сверх 100%) Адгезол (рецепт №1)	70	>100
88,75 % БНД 90/130 8,75 % ПН-6 2,5 % ДСТ 0,4% (сверх 100%) Адгезол (рецепт №2)	49	63,8
77,5 % БНД 90/130 17,5% Экстракт 420...500 °С 5 % ДСТ (рецепт №4)	69	85

Рецепт	Дуктильность, см	
	При 25 °С	При 0 °С
77,5 % БНД 90/130 17,5% Экстракт 450...550 °С 5 % ДСТ (рецепт №5)	78	83

Проанализировав результаты, представленные в таблице 18 можно сделать следующие выводы:

1) Высоким показателем растяжимости при 25 °С (78 см) обладает рецепт № 5 с содержанием 77,5 % БНД 90/130, 17,5% «Экстракт 450...550 °С», 5 % «ДСТ Л 30-01 и при 0 °С рецепт № 4 с содержанием 77,5 % БНД 90/130, 17,5% «Экстракт 420...500 °С», 5 % «ДСТ Л 30-01.

2) Низким показателем пластичности при 25 °С (49 см) обладает рецепт № 2 с содержанием – 88,75 % БНД 90/130, 8,75 % «ПН-6», 2,5 % «ДСТ Л 30-01», 0,4% (сверх 100%) «Адгезол» и при 0 °С тот же самый рецепт №2.

Растяжимость при температуре 25 °С характеризует степень структурированности вяжущих. Для битумов при определении растяжимости разрыв носит пластический характер и завершается тонкой нитью, а для ПБВ - эластический и завершается широкой полоской, что является одним из доказательств того, что они эластомеры. Низкая растяжимость битумов при 25°С свидетельствует об их недостаточной устойчивости к старению. ПБВ в отличие от битумов более устойчивы к старению и при весьма низких величинах растяжимости при температуре 25°С. Характер снижения растяжимости при 25 °С для битума и ПБВ различен. Причем растяжимость при 25°С падает и с увеличением содержания полимера в ПБВ как в присутствии пластификатора, так и без него. Это свидетельствует не об ухудшении свойств вяжущего, а только лишь об образовании в нем дополнительной эластичной пространственной структурной сетки, т.е. о повышении степени структурированности системы [33].

Растяжимость вяжущих при 0 °С характеризует пластичность вяжущего, а также косвенно асфальтобетона при низких температурах и, естественно, чем она выше, тем лучше.

3.5. Определение содержания парафино-нафтеновых углеводородов в битумах и пластификаторах

Определение парафино-нафтеновых углеводородов в битумах и пластификаторах (ПН-6 и экстрактах 420...500 °С и 450...550 °С) определены по методике, описанной в разделе 2.2.7. Результаты представлены в таблице 19.

Таблица 19 – Содержание парафино-нафтеновых углеводородов

Название	X, %
Экстракт фракции 420...500°С	3,0
Экстракт фракции 450...550°С	11,0
Пн-6	16,0
Гудрон	21,0
БНД-90/130 (г.Салават)	22,0
БНД-90/130 (г.Уфа)	35,0

Большое влияние на свойства битумов оказывают твердые парафины. Их содержание в сырье не должно превышать 3 – 6%. Превышение этих значений приводит к резкому понижению структурно-механической прочности битумов. Такие особенности влияния парафиновых углеводородов на свойства битумов вынуждают применять особые технологические приемы при переработке парафинистых нефтей, например, повышать глубину отбора масляных фракций.

По результатам проведенного анализа, мы получили наименьшее содержание парафино-нафтеновых углеводородов в экстракте фракции 420...500 °С, наибольшее в БНД-90/130 (Уфа).

Выводы по разделу три

1) Проведена модификация нефтяного битума: Компонентный состав смесей 1: Модифицирование БНД 90/130 пластификатором «ПН-6» и эластомером «ДСТ Л 30-01» , а также адгезионной добавкой «Адгезол №4». Компонентный состав смесей 2: Модифицирование БНД 90/130 экстрактами «420...500 °С» и «450...550 °С» и эластомером «ДСТ Л 30-01».

2) Товарные характеристики полученных полимерно-битумных вяжущих (ПБВ) соответствуют требованиям ГОСТ Р 52056-2003.

3) Совместное модифицирование БНД 90/130 пластификатором «ПН-6» (17,5 %) и эластомером «ДСТ Л 30-01» (5 %), а также адгезионной добавкой «Адгезол №4» позволило расширить температурный интервал работоспособности битума до 102 °С по сравнению с чистым битумом (64 °С), то есть на 38 °С, что является целесообразным при строительстве дорог в жестких климатических условиях, когда температура окружающей среды часто проходит через отметку 0 °С.

4) При добавлении полимера «ДСТ Л 30-01», температура размягчения повысилась более чем на 28 °С, что необходимо для уменьшения колееобразования при повышенных температурах.

5) Смеси ПБВ с добавлением экстрактов 420...500 °С и 450...550 °С обеспечивают интервал работоспособности в 103,9 °С и 104,7 °С, что на 1,9 °С и 2,7 °С больше, чем при добавлении масла ПН-6 в качестве пластификатора.

6) При добавлении пластификаторов «ПН-6», экстрактов «420...500 °С» и «450...550 °С» температура хрупкости полученных смесей ПБВ уменьшилась более чем на 6 °С (на 6, > 10, 9 соответственно), по сравнению с чистым битумом. Понижение температуры хрупкости модифицированных смесей можно объяснить меньшим содержанием парафино-нафтеновых углеводородов. Наилучшие показатели температуры хрупкости (<-30 °С) у смесей с добавлением экстракта 420...500 °С, с наименьшим содержанием парафино-нафтеновых углеводородов на уровне 3 масс. %. По литературным данным понижение температуры хрупкости способствует увеличению срока службы дорожного полотна за счет увеличения трещиностойкости при низких температурах.

7) Показатели качества модифицированных смесей подтверждают возможность использования в качестве пластификаторов экстрактов селективной очистки. Преимуществом их использования является и то, что температура плавления экстрактов ниже комнатной и дополнительного разогрева перед добавлением в смесь не требуется, что облегчает работу и экономит энергию при укладке дорожного полотна.

Таким образом, разработана технология модифицирования дорожного битума при добавлении полимера «ДСТ Л 30-01», пластификаторов (ПН-6, экстрактов 420...500 °С или 450...550 °С) с оптимальными физико-механическими показателями, соответствующими марке ПБВ 90. Рекомендуем применение синтезируемых смесей при производстве асфальтобетонных смесей для строительства дорог, относящихся к III климатической зоне (Уральский регион).

4 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ

При проведении исследования возникает несколько факторов, влияющих на здоровье: вредные химические соединения, шум, вибрация, освещенность, электромагнитные поля.

Перед выполнением работ были проведены инструктажи, изучены правила по технике безопасности, работе с химическими реактивами и правила оказания первой медицинской помощи.

4.1 Общая характеристика научно-исследовательской лаборатории

Лаборатория, в которой проводилась научно – исследовательская работа представляет собой помещение прямоугольной формы расположенное на первом этаже одноэтажного кирпичного здания.

План лаборатории представлен на рисунке 10.

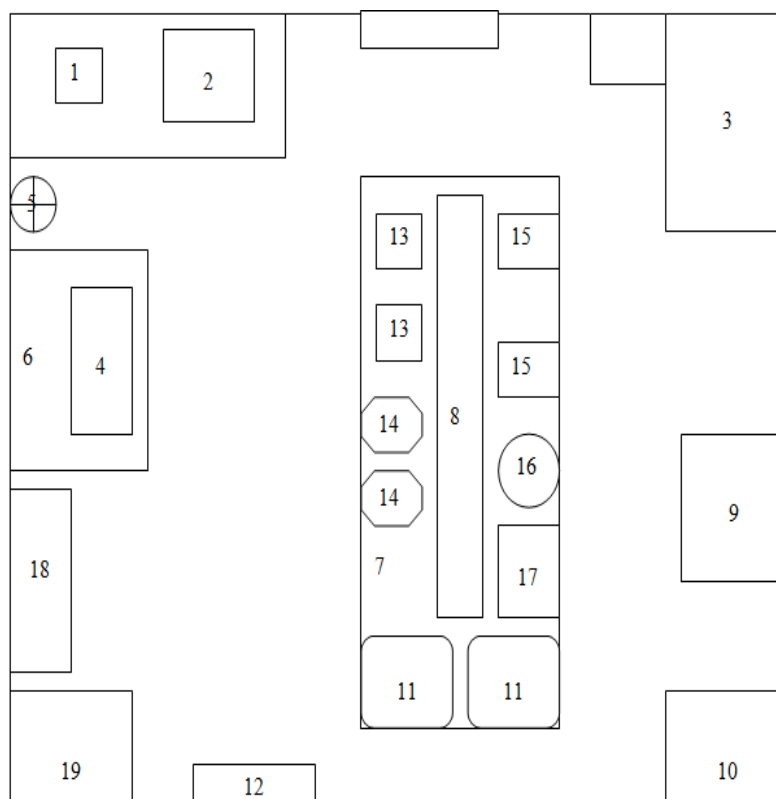


Рисунок 10 – Схема лаборатории:

1 – весы электронные; 2 – вискозиметр; 3 – стол письменный; 4 – плитка; 5 – огнетушитель; 6 – вытяжной шкаф и вытяжка; 7 – стол металлический; 8 – полки для различной посуды; 9 – холодильник; 10 – шкаф для стеклянной посуды; 11 –

раковина; 12 – дверь; 13 – пенетрометр; 14 – прибор, для определения температуры хрупкости; 15 – прибор, для определения температуры размягчения; 16 – прибор, для сушки стеклянной посуды; 17 – сушильный шкаф; 18 – дуктилометр; 19 – шкаф для реактивов

Площадь помещения 24 м². Имеется одно окно 3,50 м², 2 раковины, 15 розеток 220 В, 1 лабораторный металлический стол, 1 письменный стол, 1 вытяжной шкаф и 1 вытяжка.

4.2 Анализ технологических опасностей

В лаборатории в соответствии с ГОСТ 12.0.003-80 (1999) ССБТ «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация» [34], можно выделить следующие негативные факторы производственной среды, воздействующие на организм человека во время проведения НИР работы:

Вредные факторы:

- физические;
- химические;
- психофизиологические.

Физические вредные факторы:

- повышенная температура поверхностей оборудования, материалов;
- повышенная температура воздуха рабочей зоны;
- шум;
- вибрация;
- инфракрасное излучение;
- электромагнитное излучение:
- освещение.

Химические вредные факторы:

- вредные вещества и соединения.

Психофизиологические вредные факторы:

- физические перегрузки;
- интеллектуальная нагрузка.

Опасные факторы:

- пожароопасность;
- опасный уровень напряжения в электрической цепи.

Анализ технологических опасностей при проведении НИР представлен в таблице 20.

Таблица 20 – Технологические опасности.

Наименование участка	Наименование технологических операций и оборудования	Применяемые вещества и материалы	Вредные производственные факторы	Экологические факторы
Приготовление образцов	Смешивание компонентов на электрической плитке;	Нефтяной гудрон, битум, полимеры	-интенсивный тепловой поток; -вредные вещества	Выделение газов

4.2.1 Микроклимат производственных помещений

Оценка производственного микроклимата осуществляется в соответствии с СанПиН 2.2.4.548-96 «Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений» [35].

Санитарные правила и нормы предназначены для предотвращения неблагоприятного воздействия микроклимата рабочих мест, производственных помещений на самочувствие, функциональное состояние, работоспособность и здоровье человека.

Оптимальные микроклиматические условия установлены по критериям оптимального теплового и функционального состояния человека. Они обеспечивают общее и локальное ощущение теплового комфорта в течение 12-часовой рабочей смены при минимальном напряжении механизмов терморегуляции, не вызывают отклонений в состоянии здоровья, создают предпосылки для высокого уровня работоспособности и являются предпочтительными на рабочих местах.

Показателями, характеризующими микроклимат в производственных помещениях, являются:

- температура воздуха;
- температура поверхностей;
- относительная влажность воздуха;
- скорость движения воздуха;

- интенсивность теплового облучения.

Оптимальные параметры микроклимата на рабочих местах должны соответствовать величинам, приведенным в таблице 20, применительно к выполнению работ различных категорий в холодный и теплый периоды года.

Работы проводимые в лаборатории относятся к категории 1б. К этой категории относятся работы, производимые сидя, стоя или связанные с ходьбой и сопровождающиеся некоторым физическим напряжением.

Таблица 21 – Оптимальные параметры микроклимата

Период года	Категория работ по уровню энергозатрат, Вт	Температура воздуха, °С	Температура поверхностей, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	1б (140...174)	21...23	20...24	60...40	0,1
Теплый	1б (140...174)	22...24	21...25	60...40	0,1

При выполнении исследований, в теплый период, температура воздуха составляла 22 °С, влажность воздуха – 60 %. Скорость движения не превышала 0,2 м/с, что соответствует нормам СанПиН 2.2.4.548-96 [38].

Для соблюдения норм микроклимата в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88 (2000) ССБТ «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны» в лаборатории предусмотрено следующее [36]:

-оборудована общая обменная приточно-вытяжная вентиляция в соответствии со СНиП 2.04.05-91 (2000) «Отопление. Вентиляция. Кондиционирование» [37].

- помещения оборудовано устройством для отопления;

- использование теплоизоляционных материалов.

- наружные поверхности технологического оборудования (сушильный шкаф) не превышают 45 °С;

4.2.2 Вредные вещества

Согласно ГОСТ 12.1.005-88 (2001) ССБТ «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны», содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны при выполнении технологических процессов не должно превышать предельно допустимых значений (ПДК).

В ходе проведения НИР использовались химически опасные вещества.

Основными характеристиками вредных веществ являются: величина предельно допустимой концентрации вещества в воздухе рабочей зоны; преимущественное агрегатное состояние вещества; класс опасности вещества; особенности действия на организм человека.

Битумная присадка «Адгезол №4» представляет собой малолетучий, малотоксичный продукт по степени воздействия на организм человека, в соответствии с ГОСТ 12.1.07 «Адгезол №4» относят к 4 классу опасности.

При работе с битумами необходимо принимать меры профилактики и защиты работающих от вредного воздействия нефтяных продуктов, учитывая их высокую испаряемость и токсичность.

Работать необходимо в защитных очках, респираторах и спецодежде.

Чтобы избежать попадания горячего битума на кожу, рукава у кистей рук плотно завязывают.

Битумы являются малоопасными веществами и по степени воздействия на организм человека относятся к 4 классу опасности отходов производства и потребления по ГОСТ 12.1.007-76 (2001) [38].

При работе с вязкими ПБВ (без применения растворителей) следует руководствоваться правилами техники безопасности, разработанными для вязких битумов. При применении углеводородных растворителей: сольвента, ксилола, ТС-1, дизельного топлива, керосина - оборудование для приготовления раствора ДСТ и ПБВ должно быть изготовлено во взрыво- и пожаробезопасном исполнении и перед началом работ освидетельствовано в установленном порядке Госпожнадзором.

Лаборант обеспечивается спецодеждой (халатом), средствами индивидуальной защиты (перчатки х/б и резиновые, защитные очки, респиратор).

В процессе смешения битума, гудрона и полимера выделяются газы. В газах содержатся: предельные углеводороды, оксид углерода, сероводород, сажа, бензол, ангидрид сернистый, диоксид азота, толуол, ксилол, пятиокись ванадия, бензопирен, фенол.

Концентрация вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должна превышать установленный ПДК.

Перечень загрязняющих веществ, выбрасываемых в воздух рабочей зоны представлен в таблице 22.

Таблица 22 – Перечень загрязняющих веществ, выбрасываемых в воздух рабочей зоны

Наименование загрязняющих веществ	Класс опасности	ПДК м.р. мг/м ³	ПДК с.с. мг/м ³
Углеводороды предельные	4	1,000	–
Оксид углерода	4	5,000	3,0
Оксид азота	2	0,085	–
Сажа	3	0,15	0,05
Свинец и его неорганические соединения	1	0,001	–
Ангидрид сернистый	3	0,5	0,05
Диоксид кремния	2	0,085	0,04
Пятиокись ванадия(мазутная зола)	2	–	0,002
Бензопирен	1	–	1,0·10 ⁻⁹
Солярка	3	–	–
Ацетон	3,4	0,35	0,35

Для соблюдения мер безопасности при работе в лаборатории, во время выделения вредных газообразных веществ предусмотрены следующие мероприятия:

- соблюдение мер личной гигиены;
- система вентиляционных сооружений (вытяжной шкаф);
- применение средств индивидуальной защиты (респираторы, резиновые перчатки, спецодежда);
- применение специальных систем по направленному отводу газов окисления;
- ежедневная уборка рабочей зоны.

Для поддержания в воздухе безопасной концентрации вредных веществ используют системы вентиляции.

Производственная вентиляция – система санитарно-технических устройств и сооружений для удаления производственных вредностей и создания в рабочей зоне воздушной среды, отвечающей гигиеническим требованиям. Вентиляция используется для борьбы с лучистой и конвекционной теплотой, влагой, газами и пылью.

В лаборатории используют отсосы закрытого типа – вытяжные шкафы, которые считаются наиболее эффективными. Они позволяют производить работы при концентрациях вредных веществ внутри шкафа, во много раз превышающие предельно допустимые концентрации [39].

4.2.3 Производственное освещение

Безопасность и здоровье условия труда в большой степени зависят от освещенности рабочих мест. Пользуются естественным, искусственным и совмещенным освещением. Нормирование освещения внутри зданий производится по СНиП 23-05-95 «Естественное и искусственное освещение» [40].

Освещение является одним из важнейших условий нормальной жизнедеятельности. Правильно устроенное освещение обеспечивает хорошую видимость и создает благоприятные условия труда ГОСТ 12.003-74 (1993) ССБТ «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация» [34].

Нормирование производственного освещения осуществляется согласно ГОСТ 21.608-84 (2002) «Внутренне электрическое освещение» [41]. Существует раздельное нормирование естественного, искусственного и совмещенного освещения.

Естественное освещение нормируется коэффициентом естественного освещения, % в зависимости от характеристики зрительной работы, разряда зрительной работы и системы освещения.

Нормируемыми параметрами искусственного освещения являются: величина освещенности и сочетание показателя ослепленности и коэффициента пульсации.

Коэффициент естественного освещения:

$$KEO = S_{ок} \cdot t_{общ} \cdot r \cdot 100\% / S_{п} \cdot N_{о} \cdot K_{з} \cdot K_{зд},$$

где $S_{ок}$ – суммарная площадь оконных проемов, m^2 ;

$t_{общ}$ – общий коэффициент светопропускания;

$S_{п}$ – площадь пола, m^2 ;

$K_{зд}$ – коэффициент, учитывающий затемнение окон противостоящими зданиями;

K_3 – коэффициент запаса, учитывающий эксплуатационное снижение освещенности вследствие загрязнения светильников и ламп, а также уменьшение светового потока ламп, в процессе их эксплуатации;

r – коэффициент, учитывающий повышение КЕО при боковом освещении благодаря свету, отраженному от поверхностей помещения и подстилающего слоя, прилегающего к зданию;

N_0 – коэффициент световой активности проема.

$$t_{\text{общ}} = t_1 \cdot t_2 \cdot t_3 \cdot t_4 \cdot t_5,$$

где t_1 – коэффициент светопропускания материала (принимается 0,87);

t_2 – коэффициент, учитывающий потери света в переплетах световых проемов (принимается 0,5);

t_3 – коэффициент, учитывающий потери света в несущих конструкциях (принимается 1);

t_4 – коэффициент, учитывающий потери света в солнцезащитных устройствах (принимается 1);

t_5 – коэффициент, учитывающий потери света в защитной сетке, установленной под фонарями (принимается 0,9).

$$КЕО = 3,50 \cdot 0,392 \cdot 3 \cdot 100\% / 24 \cdot 8,5 \cdot 1 \cdot 1,2 = 1,6 \%$$

В светлое время суток КЕО на рабочем месте должен составлять 1,5 % (разряд зрительных работ IV боковое), получили 1,6 %, что удовлетворяет требуемым условиям.

Искусственное освещение вычисляется из формулы коэффициента использования светового потока:

$$E = \Phi \cdot N \cdot n / K_3 \cdot S \cdot Z,$$

где Φ – световой поток светильника, лм;

N – число светильников;

S – освещаемая площадь, м²;

Z – коэффициент неравномерности освещения;

n – коэффициент использования системы освещения, зависящий от типа светильника. Коэффициентов отражения потолка и стен, а также индекса помещения (49 %);

K_z – коэффициент запаса, учитывающий эксплуатационное снижение освещенности вследствие загрязнения светильников и ламп, а также уменьшение светового потока ламп, в процессе их эксплуатации

$$E = 900 \cdot 24 \cdot 49 / 1,3 \cdot 24 \cdot 1,15 \cdot 100 = 295 \text{ лк.}$$

Нормальное искусственное освещение должно быть больше 200 лк.

По результатам проделанного анализа освещения лаборатории можно сделать вывод, что и естественное и искусственное освещение соответствует нормам освещения химических лабораторий.

Для наилучшего использования общего освещения регулярно проводится уборка, обеспечена световая обстановка помещения, способствующая выявлению его назначения (стены лаборатории покрыты светлой краской, отсутствуют яркие поверхности по оси зрения выполнения заданий).

4.2.4 Шум и вибрация

При проведении научно-исследовательской работы возникают механические шумы источниками, которых являются: приточно-вытяжная вентиляция, сушильный шкаф, холодильник.

Допустимые шумовые характеристики рабочих зон регламентируются ГОСТ 12.1.003-83 (1999) ССБТ «Шум.

Общие требования безопасности» и ГОСТ 12.1.012-90 (2001) ССБТ «Вибрационная безопасность. Общие требования» и не должны превышать 60 дБ [42, 43].

Действие шума на организм человека вызывает утомление, резкое снижение работоспособности, головные боли.

В таблице 23 указаны предельно допустимые уровни звука для трудовой деятельности средней степени напряженности.

Таблица 23 – Предельно допустимый уровень звука для трудовой деятельности средней степени напряженности в дБ, ГОСТ 12.1.003-83 (1999)

Категория напряженности трудового процесса	Категория тяжести трудового процесса	
	Легкая физическая нагрузка	Средняя физическая нагрузка
Труд первой степени	60	60

Кроме шумовых нагрузок на организм человека возникают и вибрационные, источниками которых является то же оборудование лаборатории. За пороговую величину вибрации условно принята скорость в $5 \cdot 10 - 6$ см/сек.

Уровень шума и вибрации при проведении эксперимента в лаборатории соответствует требованиям и не превышает допустимых значений. Борьба по снижению уровня шума и вибрации не осуществлялась.

4.2.5 Электробезопасность

Всё электрооборудование является потенциально электроопасным, поэтому химическая лаборатория попадает под класс помещений с повышенной опасностью. Источниками такой опасности в лаборатории могут быть: технические весы, электрические плитки; дуктилометр, лампа вспомогательного местного освещения, приборы для измерения температур хрупкости и размягчения битумов, пенетрометр и др.

Электробезопасность в научно-исследовательской лаборатории соблюдалась в соответствии с ГОСТ 12.1.019-79 ССБТ «Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты» [44].

Питание электроприборов лаборатории осуществлялась от щита с разделительными трансформаторами, подсоединенного к электрическому вводу через защитно-отключающее устройство.

Лаборатория была оснащена оборудованием промышленного производства. Все электрооборудование, электроинструменты при напряжении свыше 42 В, а также оборудование и механизмы, которые могли оказаться под напряжением, были занулены (ГОСТ 12.1.030-81 ССБТ «Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление») [45].

В электроустановках напряжением от 110 до 750 кВ выполнено защитное заземление. Заземляющие устройства выполнены по нормам на напряжение прикосновения или по нормам на их сопротивление. При удельном сопротивлении «земли», большем 500 Ом·м, допускалось повышать сопротивление заземляющего устройства. Напряжение на заземляющем устройстве при стекании с него тока замыкания на «землю» не превышало 10 кВ. Напряжение выше 10 кВ допускалось на заземляющих устройствах, с которых исключен вынос потенциалов за пределы зданий и внешних ограждений электроустановки. Питающая разводка, проходящая к оборудованию, была закрыта.

4.2.6 Пожарная безопасность

Помещение лаборатории относится к пожароопасной категории «Г» в соответствии с федеральным законом № 123 - ФЗ от 22.07.2008 «Технологический регламент о требованиях пожарной безопасности» (принят 2009 г.). При технологических процессах, проводимых во время НИР, применялись горючие вещества (гудрон, битум, газы окисления, солярка). При их взаимодействии с воздухом возникала опасность образования горючей смеси, что влекло за собой возможность пожара, как внутри аппаратуры, так и вне ее. Так же причинами пожара могло быть нарушение правил эксплуатации электронагревательных приборов, короткое замыкание и нарушения правил обращения с легковоспламеняющимися веществами.

В связи с этим, для обеспечения пожарной безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.004-95 «Пожарная безопасность. Общие требования» и ГОСТ 12.1.010-96 ССБТ «Взрывоопасность» в научно – исследовательской лаборатории были приняты следующие меры предосторожности [46, 47]:

- поддержание в исправном состоянии оборудования, измерительных электроприборов, электропроводки, приточно-вытяжной вентиляции;
- пожарная сигнализация.
- пожарный инвентарь (ящики с просеянным песком, порошковые огнетушители ОП-5, лопаты, ведра, асбестовое полотно).

При работе с электрооборудованием соблюдались следующие правила:

- 1) Монтаж и эксплуатацию электроустановок и электротехнических изделий осуществлялась в соответствии с требованиями нормативных документов по пожарной безопасности.

2) Электроустановки и другие электроприборы в помещениях, в которых по окончании рабочего времени отсутствовал дежурный персонал, были обесточены. Под напряжением оставалось дежурное освещение, установки пожаротушения и противопожарного водоснабжения, пожарная и охранно-пожарная сигнализация. Другие электроустановки и электротехнические изделия оставались под напряжением, если это обусловлено их функциональным назначением и (или) предусмотрено требованиями инструкции по эксплуатации.

3) При эксплуатации действующих электроустановок запрещалось:

- использовать приемники электрической энергии в условиях, несоответствующих требованиям инструкций предприятий, а также эксплуатировать электропровода и кабели с поврежденной или потерявшей защитные свойства изоляцией;

Таблица 24 – Характеристика опасных веществ [49]

Наименование	Т.всп., °С		Т.воспл., °С	Т.самовоспл., °С	Т.самоаг., °С
Битум нефтяной окисленный	212...270 (з. т.), 240...299 (о. т.)		300...351	380...397	–
Гудрон нефтяной	По пожарной опасности практически не отличается от битума нефтяного дорожного				55
Ацетон	-18 (з. т.), -9 (о. т.)	-5	535 в воздухе		–
Бензин	-35	357	–		–
Сажа	–	–	790		–
Сероводород	–	–	246		–
Оксид углерода	–	–	605		–
Углеводороды предельные:					
Метан	–	–	537		–
Этан	–	–	515		–
Пропан	-96 (расч.)		470		–

- пользоваться поврежденными розетками, рубильниками, другими электроустановочными изделиями;
- обертывать электролампы и светильники бумагой, тканью и другими горючими материалами, а также эксплуатировать светильники со снятыми колпаками (рассеивателями), предусмотренными конструкцией светильника;
- применять нестандартные (самодельные) электронагревательные приборы, использовать некалиброванные плавкие вставки или другие самодельные аппараты защиты от перегрузки и короткого замыкания;
- размещать (складировать) у электрощитов, электродвигателей и пусковой аппаратуры горючие (в том числе легковоспламеняющиеся) вещества и материалы.

В соответствии с нормативными требованиями, лаборатория оснащена порошковыми и углекислотными (ОУ-10) огнетушителями.

Перечень пожароопасных веществ представлен в таблице 24.

4.3 Охрана окружающей среды

4.3.1 Газообразные отходы

В государственном проектно-институте по химизации технологических процессов в нефтяной промышленности, ГИИ «НЕФТЕХИМПРОЕКТ», провели исследование по охране окружающей природной среды установки по производству дорожного битума в районе поселка Вахрушево. Его приняли в действие в 1999 году, подписали директор института А.Л. Ильин, главный инженер проекта В.Д. Шведский. По их данным технологический процесс переработки гудрона в битум полностью герметизирован. Завод является практически безотходным: все сырье (гудрон) после окисления в реакторе в виде готового продукта битума и черного соляра отправляются потребителям, поэтому загрязнения атмосферы при нормальном режиме работы предприятия незначительно.

Утечки через неплотности во фланцевых соединениях, запорно-регулирующей аппаратуре, через сальники подвижных соединений, через неплотности в аппаратуре неизбежны в ходе эксплуатации технологического оборудования.

Выбросы в атмосферу происходят круглогодично. При нормальном режиме работы предприятия, загрязнение атмосферы происходит предельными

углеводородами. В центральной заводской лаборатории источником выброса загрязняющих веществ (предельных углеводородов) является вентиляционный выброс. Предельно допустимый выброс установлен 0,099 т/год.

В целях охраны воздушной среды от загрязнения вредными выбросами предусматриваются следующие мероприятия:

- применение герметизированной системы по всей технологической цепочке;
- контроль, автоматизация технологических процессов для предупреждения аварийных ситуаций, для уменьшения выбросов вредных веществ в атмосферу за счет точного соблюдения заданных технологических параметров;
- выбор запорно-регулирующей арматуры и технологического оборудования, соответствующих рабочим параметрам процесса и коррозионной активности среды;
- оснащение предохранительными клапанами с целью не допустить повышения давления в системе сверх заданного;
- обвязка резервуаров с битумом и черным соляром газоуравнительной линией, связанной с гидрозатвором и свечей рассеивания;
- защита надземных и подземных трубопроводов от коррозий нанесением антикоррозионных покрытий в зависимости от коррозионной активности грунтов и условий прокладки;
- 100 %-ный контроль швов сварных соединений;
- постоянный автоматический контроль загазованности в местах максимально возможного выделения;
- герметизация неподвижных соединений за счет рационального подбора уплотнительных элементов;
- сброс с предохранительных клапанов технологического оборудования по закрытой системе в дренажные емкости, откуда жидкая фаза возвращается в технологический поток, а газовая – направляется через гидрозатвор на свечу рассеивания.

Аналогично производится освобождение аппаратов и трубопроводов при остановке на ремонт и профилактику;

- сбор загрязненных ливневых стоков в подземные дренажные емкости;
- испытания оборудования и трубопроводов на прочность и плотность после монтажа;

- рассеивание продуктов горения топливосжигающих установок в атмосферу трубами достаточной высоты, обеспечивающих достижение приземных вредных веществ, не превышающей ПДК.

Реализация указанных мероприятий сводит до минимума ущерб воздушному бассейну.

4.3.2 Загрязнения сточных вод

В лаборатории стоки образуются при мытье химической посуды, от бытовых приборов, а также дождевые стоки с бетонных площадок и земляного обвалования материалов.

Бытовые стоки в своем составе содержат органические и бактериальные загрязнения.

Концентрации загрязнений в бытовых стоках представлены в таблице 25.

Таблица 25 – Концентрация бытовых стоков

Наименование загрязнения	Количество загрязнений на 1 рабочего в г/сут.	Концентрация в стоках мг/л
Взвешенные вещества	22	202,8
БПК полн неосветленной жидкости	25	230
БПК полн осветленной жидкости	13	119,8
Азот аммонийных солей	2,6	23,9
Хлориды	3,0	27,6
Фосфаты	1,1	10,1
ПАВ	0,8	7,4

Стоки от котельной считаются условно-чистыми, а с установки химводоподготовки – соленые с содержанием в них солей:

CaCl_2 – 2924 мг/л, MgCl_2 – 965 мг/л, NaCl – 6199 мг/л.

Концентрация загрязнений производственных сточных вод принимается в соответствии с технологическим заданием для каждого пункта водоотведения и составляет:

- взвешенные вещества – 50 мг/л,

- нефтепродукты – 50 мг/л.

Состав и свойства сточных вод приведены в таблице 26.

Бытовые стоки поступают в выгреб и по мере накопления вывозятся на очистные сооружения, согласованные с СЭС. В производственно-дождевую канализацию поступают производственные стоки от лаборатории, установки обезжелезивания и котельной, а также дождевые стоки с бетонных площадок и обвалований резервуаров.

Таблица 26 – Состав и свойства сточных вод

Цех, корпус	Расход сточных вод		Температура, °С	Загрязняющее вещ-во	Концентрация загрязнения, мг/л	Количество загрязнений кг/сут	Режим отведения сточных вод	Место отведения сточных вод
	м ³ /сут	м ³ /ч						
Лаборатория	2,76	0,17	20	н/продукт	50	0,14	Постоянно	Резервуар отстойник V=100 м ³
				взв.вещ-ва	50	0,14		

Всплывшие нефтепродукты в количестве 187 кг/год отводятся в резервуар уловленной нефти объемом 16 м³. Отстоянные стоки насосом подаются на флотатор для дальнейшей очистки. После флотатора стоки поступают на доочистку на установку типа «Струя», состоящую из отстойника и фильтра. Очистка осуществляется с применением реагента. Очищенная вода под остаточным давлением поступает в резервуары очищенных стоков, откуда она насосами подается на технологические нужды АБЗ.

В зимнее время, когда АБЗ не работает, производственные стоки в количестве 22,87 м³/сут предусмотрено подавать в один из выгребов V = 50 м³.

На основании принятых схем канализации проектом предусматриваются следующие сооружения:

- выгреб V = 50 м³ – 3 шт.;
- насосная производственно-дождевых стоков;
- резервуар-отстойник РВС-100;
- песковая площадка;
- очистные сооружения производственно-дождевых стоков;

- резервуар очищенных стоков $V = 250 \text{ м}^3$;
- резервуар уловленной нефти $V = 16 \text{ м}^3$;
- насосная очищенных стоков.

Осадок из резервуара-отстойника и флотационной установки в количестве 538,6 кг в год отводятся на песковую площадку для подсушки.

4.3.3 Твердые отходы

В свидетельстве о классе опасности отхода для окружающей природной среды, составленном федеральной службой по экологическому, технологическому и атомному надзору (РОСТЕХНАДЗОР), управлением по технологическому и экологическому надзору по Челябинской области, подписанному заместителем руководителя управления по технологическому и экологическому надзору по Челябинской области В.Ф. Садовский, введенному в действие 22.04.2008 описаны характеристики твердых отходов.

Твердые отходы – обтирочный материал, загрязненный маслами (содержание масел 15 % и более). Он состоит из текстиля $\leq 85 \%$ и нефтепродуктов $\geq 15 \%$, образован в результате использования текстильных материалов в качестве обтирочного материала при ремонте и обслуживании оборудования и загрязнения их в процессе работы с нефтепродуктами. Временное хранение отхода осуществляется в специально оборудованных наземных емкостях в соответствии с СанПиН 2.1.7.1322-03 «Гигиенические требования к размещению и обезвреживанию отходов производства и потребления» [48]. Твердые отходы представлены в таблице 27.

Таблица 27 – Характеристика твердых отходов

Наименование	Класс опасности	Как утилизируется
Обтирочный текстильный материал, загрязненный маслами	III	5 490 270 101 033
Битум	IV	5 490 120 001 004
Гудрон	III	5 460 150 104 033

4.4 Гражданская оборона

В соответствии с ГОСТ 22.0.02-94 «Безопасность в чрезвычайных ситуациях» [49]. Для обеспечения безопасности в чрезвычайных ситуациях инженером по ТБ филиала «Битумный завод» выполнен комплекс организационных, экономических, эколого-защитных, санитарно-гигиенических, санитарно-эпидемиологических и специальных мероприятий.

Выводы по разделу четыре

В ходе анализа условий труда в лаборатории кафедры химической технологии, выяснено, что лаборатория соответствует требованиям безопасности и пригодна для проведения НИР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе дипломной работы разработана технологии модифицирования нефтяных битумов перспективными добавками с целью улучшения товарных характеристик.

Разработана рецептура полимерных битумных вяжущих веществ с различными пластификаторами и полимерами.

Изучены физико-механические свойства следующих образцов, такие как глубина проникновения иглы, температура размягчения, температура хрупкости по Фраасу, растяжимость и сцепление с минеральными материалами.

Проведено сравнение свойств битума нефтяного дорожного (БНД) и синтезированных ПБВ различными пластификаторами и полимерами.. Наилучшими показателями обладает Рецепт № 4(БНД 90/130 (77,5%); экстракт фракции 420...500 °С (17,5%); ДСТ Л 30-01(5%)).

Таким образом выявлено возможности повышения эксплуатационных свойств дорожных битумов с помощью добавления полимерного модификатора и различных материалов нефтепереработки в качестве пластификаторов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Битумные вяжущие: учебное пособие / И.А. Абдуллин, Е.А. Емельянычева, Т.Ф. Ганиева, М.Р.Идрисов. – Казань: КНИТУ, 2012. – 100 с.
- 2 Гун, Р.Б. Нефтяные битумы / Р.Б. Гун. – М.: Химия, 1973. – 430 с.
- 3 Дуваров, В.Б. Технология конструкционных материалов: учебное пособие / В.Б. Дуваров, Т.В. Хмеленко. – Кемерово.: КузГТУ, 2012. – 116 с.
- 4 Основин, В.Н. Строительные материалы и изделия. Лабораторный практикум: пособие / В.Н. Основин, Л.В. Шуляков. – Минск.: Выш. шк., 2008 – 192 с.
- 5 Грудников, И.Б. Производство нефтяных битумов / И.Б. Грудников – М.: Химия, 1983. – 192 с.
- 6 Ковалев, Я.Н. Дорожные строительные материалы и изделия: учебное пособие / Я.Н. Ковалев, С.Е. Кравченко, В.К. Шумчик. – Минск: Новое звание, 2015. – 630 с.
- 7 Галдина, В.Д. Модифицированные битумы: учебное пособие / В.Д. Галдина. – Омск: СибАДИ, 2009. – 228 с.
- 8 Львов, И.О. Получение и свойства модифицированных битумов / И.О. Львов // Всероссийский журнал научных публикаций. – 2011. – № 2. – С. 6–8.
- 9 Абдуллин, А.И. Обзор современных установок по производству модифицированных полимерами битумных вяжущих / А.И. Абдуллин, Е.А. Емельянычева, Т.К. Усманов, В.Ю. Марков. // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 2. – С. 117–121.
- 10 Белова, Н.А. Возможность пластификации нефтяных битумов отработанными синтетическими и минеральными маслами / Н. А. Белова, Н. А. Страхова // Вестник Астраханского инженерно-строительного института. – 2014. – № 1. – С. 93–97.
- 11 Юсупов, А.И. Дорожный битумный композиционный материал с улучшенными характеристиками / А. И. Юсупов, А. И. Абдуллин, Е.А. Емельянычева. // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 12. – С. 205–207.
- 12 Евдокимова, Н.Г. Подготовка сырья битумного производства с использованием вакуумного остатка установки висбрекинга / Н.Г. Евдокимова,

Е.В. Грызина, Э.А. Ялиева, А.А. Гуреев. // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2011. – № 5. – С. 323–335.

13 Курочкин, Б.М. Анализ возможности совершенствования технологий добычи сверхвязких нефтей и битумов в залежах со скелетом пласта из твердых пород путем применения комплекса электробур–насос и растворителей битума / Б.М. Курочкин. // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2013. – № 2. – С. 18–23.

14 Зайцева, С.А. Производство нефтяного битума за рубежом / С.А. Зайцева, М.Ш. Ямаева // Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС. – 1987. – № 6. – С.40–44.

15 Материалы межотраслевого совещания «Проблемы производства и применения нефтяных битумов и композитов на битумной основе». - Саратов, 28–29 марта 2000. – т. I и II. – 75 с. и 159 с.

16 Molenaar, J.M.M. An investigation into the specification of rheological properties of polymer modified bitumen / J. M. M. Molenaar, E. T. Hagos, M.F.C. Van Der Ven. // Proceedings 3rd Eurasphalt – Eurobitume Congress. – Papers Technical Sessions 5–8. – 2004. – P. 2080–2091

17 Печеный, Б.Г. Битумы и битумные композиции / Б.Г Печеный. – М.: Химия, 1990. – 257 с.

18 Гохман, Л.М. Все начинается с битума / Л.М. Гохман, Е.М. Гурарий // Автомобильные дороги. – 2005. – № 5. – С. 34–37.

19 Состояние нефтеперерабатывающей промышленности России. – http://chemanalytica.com/book/novyyu_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/05_syre_i_produkty_promyshlennosti_organicheskikh_i_neorganicheskikh_veshchestv_chast_I/5946.

20 Гуреев, А.А. Состояние и перспективы развития производства дорожных вяжущих материалов в России / А. А. Гуреев, А. А. Коновалов, В. В. Самсонов. // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2008. – № 1. – С. 12–16.

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

22 Худякова, Т. Загадки российского битума, или в поисках истины / Т. Худякова // Автомобильные дороги. – 2005. – № 2. – С. 72–77.

23 Порадек, С.В. Пути совершенствования технологии применения битума на асфальтобетонных заводах / С.В. Порадек. // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. – 2008. – № 40. – С. 1–3.

24 Авласова, Н.М. Гранулометрический состав минерального остова асфальтобетона / Н.М. Авласова, Н.В. Горельшев // Информ. об отечественной и зарубежной дорожной технике. – М.: Химия, 1971. – 195 с.

25 ГОСТ 11501-78. Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникания иглы. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 5 с.

26 ГОСТ 11506-78. Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 6 с.

27 ГОСТ 11507-78. Битумы нефтяные. Метод определения температуры хрупкости по Фраасу. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 6 с.

28 ГОСТ 11505-75. Битумы нефтяные. Метод определения растяжимости. – М.: Изд-во стандартов, 1977. – 4 с.

29 ГОСТ Р 52056-03. Вяжущие полимерно-битумные дорожные на основе блоксополимеров типа стирол-бутадиен-стирол. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2004. – 8 с.

30 ГОСТ 18180-72. Битумы нефтяные. Метод определения изменения массы после прогрева. – М.: Изд-во стандартов, 1973. – 4 с.

31 ГОСТ 11508-74. Битумы нефтяные. Метод определения сцепления битума с мрамором и песком. – М.: Изд-во стандартов, 1975. – 7 с.

32 Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям: учебное пособие для вузов / И.Н. Дияров, И.Ю. Батуева, А.Н. Садыков, Н.Л. Солодова. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.

33 <http://www.norm-load.ru/SNiP/Data1/56/56236/index.html>

34 ГОСТ 12.0.003-80 (1999). ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация. – М.: Изд-во стандартов, 1981. – 15 с.

35 СанПиН 2.2.4.548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. – М.: Изд-во стандартов, 1997. – 12 с.

36 ГОСТ 12.1.005-88 (2000). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 20 с.

37 СНиП 2.04.05-91 (2000). Отопление. Вентиляция. Кондиционирование. – Изд-во стандартов, 1992. – 90 с.

- 38 ГОСТ 12.1.007-76. ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. – М.: Изд-во стандартов, 1981. – 5 с.
- 39 ГОСТ 12.4.021-75 (2001). Системы вентиляционные. – М.: Изд-во стандартов. – 1976. – 82 с.
- 40 СНиП 23-05-95. Естественное и искусственное освещение. – М.: Изд-во стандартов, 1996. – 30 с.
- 41 ГОСТ 21.608-84 (2002). Внутренне электрическое освещение. – М.: Изд-во стандартов, 1985. – 16 с.
- 42 ГОСТ 12.1.003-83. ССБТ. Шум. Общие требования безопасности. – М.: Изд-во стандартов, 1984. – 15 с.
- 43 ГОСТ 12.1.012-90. Вибрационная безопасность. Общие требования в помещениях. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – 37 с.
- 44 ГОСТ 12.1.019-79. ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 9 с.
- 45 ГОСТ 12.1.038-98. Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление. – М.: Изд-во стандартов, 1999. – 10 с.
- 46 ГОСТ 12.1.004-95. ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования. – М.: Изд-во стандартов, 1996. – 12 с.
- 47 ГОСТ 12.1.010-96. ССБТ. Взрывоопасность. Общие требования. – М.: Изд-во стандартов, 1978. – 6 с.
- 48 СанПиН 2.1.7.1322-03. Гигиенические требования к размещению и обезвреживанию отходов производства и потребления. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 12 с.
- 49 ГОСТ 22.0.02-94. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. – М.: Изд-во стандартов, 1996. – 6 с.