

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

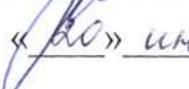
Институт нефти и газа

Базовая кафедра химии и технологии природных энергоносителей и  
углеродных материалов

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

 / В.П. Твердохлебов

 «20» июня 2016 г.

## БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

18.03.01 «Химическая технология»

Оптимизация состава полимерно-битумной композиции для производства  
рулонных покрытий

Научный руководитель

 17.06.2016 доцент, к.х.н.  
подпись, дата

Е. И. Лесик

Выпускник

 17.06.16  
подпись, дата

Т. С. Горбасенко

Нормоконтролер

 17.06.2016 доцент, к.х.н.  
подпись, дата

Е. И. Лесик

Красноярск 2016

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

Институт нефти и газа

Базовая кафедра химии и технологии природных энергоносителей и  
углеродных материалов

УТВЕРЖДАЮ  
Заведующий кафедрой  
Ми... / В.П. Твердохлебов  
«10» мая 2016 г.

**ЗАДАНИЕ**  
**НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ**  
**в форме БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

Студентке Горбасенко Татьяне Сергеевне

Группа НБ 12-08

Направление (специальность) 18.03.01 «Химическая технология»

Тема выпускной квалификационной работы: «Оптимизация состава полимерно-битумной композиции для производства рулонных покрытий»

Утверждена приказом по университету № 6141/с от 10.05.2016

Руководитель ВКР Е. И. Лесик, доцент, кандидат химических наук

Исходные данные для ВКР: научная литература, интернет-ресурсы

Перечень разделов ВКР: Реферат. Содержание. Введение. Литературный обзор. Экспериментальная часть. Результаты и обсуждение. Безопасность и экологичность. Заключение. Список сокращений. Список использованных источников.

Перечень графического материала: 15 слайдов презентации в формате Microsoft Power Point

Руководитель ВКР

  
подпись

Е. И. Лесик

Задание принял к исполнению

  
подпись

Т. С. Горбасенко

«10» мая 2016 г.

## **РЕФЕРАТ**

Выпускная квалификационная работа по теме «Оптимизация состава полимерно-битумной композиции для производства рулонных покрытий» содержит 78 страниц текстового документа, 5 иллюстраций, 15 таблиц, 5 формул, 34 использованных источника.

**ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЦЕПТУРЫ, БИТУМ, МОДИФИЦИРОВАНИЕ, ПОЛИМЕРНО-БИТУМНАЯ КОМПОЗИЦИЯ, РУЛОННЫЕ ПОКРЫТИЯ.**

Объекты исследования: дорожный битум марок БНД 70/100, БНД 90/130, БНД 100/130, терпены, резинат натрия, смола каменноугольная, смола газификации угля.

Цель исследования: расширение ассортимента выпускаемой продукции АО «Ачинский нефтеперерабатывающий завод Восточной нефтяной компании»

В работе проведено исследование физико-химических характеристик дорожного битума, содержащего модификаторы растительного и искусственного происхождения, определено оптимальное соотношение битума и модификатора. В ходе исследования установлен положительный результат использования модифицированного битума в качестве основы для рулонных покрытий.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
1 Литературный обзор.....	7
1.1 Общие сведения о модифицированных битумах.....	7
1.1.1 Состав нефтяных битумов.....	8
1.1.2 Формирование структуры модифицированных битумов .....	12
1.2 Влияние сырья и технологии производства на качество битума.....	13
1.2.1 Классификация нефти для производства битумов.....	13
1.2.2 Технология производства битумов.....	16
1.2.3 Влияние выбора технологии производства, состава и свойств гудрона на качество битума.....	17
1.3 Влияние структуры битума на его свойства.....	21
1.4 Общая характеристика рулонных покрытий.....	25
1.4.1 Современные тенденции в производстве кровельных и гидроизоляционных материалов.....	26
1.4.2 Классификация рулонных покрытий.....	28
1.4.3 Полимерно-битумные материалы.....	29
1.4.4 Другие способы увеличения долговечности покрытий.....	31
1.5 Обоснование выбранного направления.....	33
2 Экспериментальная часть.....	34
2.1 Объекты исследований.....	34
2.1.1 Битум нефтяной дорожный.....	34
2.1.2 Терпены.....	36
2.1.3 Резинат натрия.....	38
2.1.4 Смола каменноугольная.....	39
2.1.5 Смола газификации угля.....	41
2.1.6 Термоэластопласт стирол-бутадиен-стирольный.....	42
2.1.7 Талькомагнезит молотый.....	43

2.1.8 Рецепт полимерно-битумного связующего ООО «Флагман»....	44
2.2 Методы исследования.....	46
2.2.1 Определение состава исходного сырья.....	46
2.2.2 Определение основных показателей битума.....	46
2.2.3 Определение характеристик кровельных материалов компаний «ТехноНИКОЛЬ», «Флагман» и опытных образцов.....	47
3 Результаты и обсуждение.....	47
3.1 Состав гудрона и битума АО «АНПЗ ВНК».....	47
3.2 Определение физико-механических характеристик кровельного материала «ТехноНИКОЛЬ», «Флагман» и опытных образцов.....	51
3.3 Основные характеристики битума АО «АНПЗ ВНК».....	52
3.4 Результаты модификации битума марки БНД 90/130.....	58
3.5 Экономическая эффективность.....	59
4 Безопасность и экологичность.....	60
4.1 Анализ потенциальных опасностей и вредностей при проведении работ.....	61
4.2 Инженерные и организационные решения по обеспечению безопасности экспериментальных работ.....	63
4.3 Требования к воздуху рабочей зоны.....	64
4.4 Обеспечение взрывопожарной безопасности лаборатории.....	66
4.5 Инструкция по безопасности при выполнении исследовательских работ в лаборатории.....	68
Заключение.....	73
Список сокращений.....	74
Список использованных источников.....	75

## **ВВЕДЕНИЕ**

Современное строительное производство развивается быстрыми темпами. На данный момент в промышленном и индивидуальном строительстве используется большое разнообразие рулонных материалов как отечественного, так и зарубежного производства. Нефтяные битумы – самый крупнотоннажный продукт нефтехимии – остается главным компонентом гидроизоляционных и кровельных материалов.

От качества кровель зависят надежность и долговечность не только самих кровельных покрытий, но и зданий и сооружений в целом. Все рулонные битумные материалы при эксплуатации подвергаются атмосферным (ультрафиолетовые лучи, температура, сила ветра, осадки, биологические, химические факторы) и внутренним воздействиям (температурные и влажностные деформации элементов кровельных конструкций, осадка зданий, перенос тепла, влаги, химически активных веществ через кровельное покрытие). И поэтому растущие требования к эксплуатационным свойствам и долговечности материалов на основе битумов, вызывают необходимость в их модификации.

На данный момент, для производства рулонных покрытий ООО «Флагман» использует дорожный битум, выпускаемый АО «Ачинский нефтеперерабатывающий завод Восточной нефтяной компании» («АНПЗ ВНК»), что объясняется близким расположением предприятий и, следовательно, низкими затратами на транспортировку битума. Однако для достижения высоких физико-механических показателей рулонных покрытий в качестве главного компонента необходимо использовать кровельный битум.

Одним из методов регулирования свойств битумов и доведения их до требований стандартов является компаундингование с использованием различных нецелевых остатков нефтеперерабатывающей, угольной, лесохимической промышленности.

Цель исследования: расширение ассортимента выпускаемой продукции Акционерным обществом «Ачинский нефтеперерабатывающий завод Восточной нефтяной компании» (АО «АНПЗ ВНК»).

Для достижения поставленной цели были сформированы и реализованы следующие задачи:

- определение состава и основных физико-химических показателей дорожного битума АО «АНПЗ ВНК»;
- введение в дорожный битум модифицирующих добавок: терпенов, резината натрия, смолы каменноугольной, смолы газификации угля;
- определение основных физико-химических показателей полученных модифицированных битумных композиций;
- проверка модифицированных битумных композиций на соответствие ГОСТ 9548-74 «Битумы нефтяные кровельные»;
- определение физико-механических характеристик кровельных материалов ООО «ТехноНИКОЛЬ» и ООО «Флагман»;
- создание образцов рулонных покрытий на основе модифицированного битума;
- проверка образцов рулонных покрытий на соответствие ГОСТ 2678-94 «Материалы рулонные кровельные и гидроизоляционные»;
- сравнение физико-механических характеристик кровельного материалов компаний «ТехноНИКОЛЬ», «Флагман» и опытных образцов;
- подведение результатов исследования.

# **1 Литературный обзор**

## **1.1 Общие сведения о модифицированных битумах**

Модифицированными называют битумы, улучшенные добавками определенных веществ (полимерами, резиновой крошкой, серой и др.). Первые опытные покрытия с применением модифицированных битумов (МБ) были использованы в ряде стран Западной Европы в 1930-х годах. Натуральный каучук был первым эластомером, который использовался как модифицирующая добавка к битуму при производстве асфальтобетонных смесей. В США и Канаде в 1950-х годах для модификации дорожного битума начали применять неопреновый латекс – эмульсию синтетического каучука в воде. В 70-х годах прошлого века в Западной Европе интерес к применению модифицированных битумов значительно возрос. МБ использовали для устройства поверхностных обработок и при приготовлении асфальтобетонных смесей[1].

В настоящее время для модификации битумов применяют каучуки (полибутидиеновый, натуральный, хлоропреновый, бутилкаучук), термопластичные полимеры (полиэтилен, полипропилен, этиленвинилацетат, полиуретан, олефиновые сополимеры, блоксополимеры стирол-бутадиен-стирольные), серу, резиновую крошку, органомарганцевые компаунды, нецелевые продукты нефтепереработки и нефтехимии (экстракты селективной очистки масел, асфальт деасфальтизации, крекинг-остаток, тяжелый газойль каталитического крекинга).

Основная цель введения модификатора в битум – понижение его температурной чувствительности, то есть увеличение его твердости летом и уменьшение зимой, а также приданье эластичности – способности к обратимым деформациям во всем диапазоне эксплуатационных температур. Если эта цель достигнута, то рулонное покрытие с применением модификатора будет отличаться низкотемпературной трещиностойкостью и долговечностью. Необходимым условием получения МБ является совместимость обоих

компонентов, то есть способность полимера набухать или растворяться в дисперсионной среде битума. Важное значение имеет способ объединения модификатора с битумом, выбор которого определяется свойствами используемых материалов. Основные способы получения МБ:

- смешение полимера (в виде порошка или гранул) с битумом при температуре 150 – 200°C и интенсивном перемешивании;
- введение раствора полимера (в различных углеводородных растворителях) в нагретый битум (температура битума зависит от вида растворителя).

Для получения МБ используют аппараты различного типа – лопастные мешалки, коллоидные мельницы, гидродинамические смесители [2-4].

### **1.1.1 Состав нефтяных битумов**

Битумы представляют собой сложную смесь высокомолекулярных углеводородов нефтяного происхождения, а также их производных, содержащих кислород, серу, азот и комплексные соединения металлов. Битумы получают в результате переработки тяжелых нефтяных остатков – гудронов, мазутов, асфальтов деасфальтизации, крекинг-остатков, экстрактов селективной очистки масляных фракций.

Элементный химический состав битумов:

- углерод (80 – 85% по массе);
- водород (8 – 12% по массе);
- кислород (0,2 – 4% по массе);
- сера (0,5 – 10% по массе);
- азот (0,2 – 0,4% по массе).

Содержание некоторых металлов в асфальтовых концентратах нефти составляет:

- ванадий (0,22% по массе);
- никель (0,115% по массе);
- железо (0,110% по массе);

- кальций (0,054% по массе).

Средняя молекулярная масса битумов составляет 700 – 800, истинная плотность – около 1000 кг/м<sup>3</sup> [5].

Поскольку элементный состав битумов дает приближенное представление о возможных химических соединениях, входящих в их состав, предложено определять групповой химический состав. Разделение различных соединений на группы основано на их избирательном отношении к растворителям и адсорбентам. Из битумов обычно выделяют следующие группы углеводородов: парафины, асфальтены, масла, смолы, реже асфальтогеновые кислоты и их ангидриды, карбены и карбоиды.

Примерный групповой состав дорожного битума:

- масла (40 – 60% по массе);
- смолы (20 – 40% по массе);
- асфальтены (10 – 30% по массе);
- карбены и карбоиды (1 – 3% по массе);
- парафины (до 5% по массе);
- асфальтогеновые кислоты и их ангидриды (до 1% по массе).

Масла – вязкие жидкости желтого цвета со средней плотностью 911 – 923 кг/м<sup>3</sup> и молекулярной массой 400 – 600. Масла состоят из смеси парафиновых, нафтеновых, моно-,би- и полициклических ароматических углеводородов. Масла, как компоненты битума, являются наиболее изученными. Они представляют дисперсионную среду битумов. Растворяющая способность масел зависит от химического состава, в частности от соотношения парафина/нафтеновых и ароматических углеводородов. Отношение атомов углерода к водороду (С/Н) находится в пределах 0,66 – 0,7. Парафиновые углеводороды ухудшают растворимость и набухание асфальтенов, что ведет к нарушению однородности битума. Наиболее высокомолекулярные парафиновые углеводороды имеют тенденцию при понижении температуры выкристаллизовываться на поверхности пленки битума и понизить ее прилипание к поверхности минерального материала. Нафтеновые

углеводороды близки по свойствам к парафиновым, при окислении образуют смолы. Ароматические углеводороды оказывают растворяющее действие в отношении асфальтенов, обладают полярностью, повышают адгезионные свойства битума и его устойчивость к нагреванию и воздействию атмосферных факторов. Углеводороды гетероциклические и гибридного строения по свойствам приближаются к ароматическим, но значительно более полярные и менее устойчивы при нагревании и окислении. Масла придают битумам подвижность, текучесть, увеличивают испаряемость, снижают температуру размягчения и температуру хрупкости.

Смолы – конденсированные циклические системы, в состав которых входят ароматические, циклопарафиновые и гетероциклические соединения. По химическому составу и строению близки к асфальтенам, но отличаются меньшим содержанием водорода и суммарным содержанием серы, азота, кислорода и металлов. Смолы имеют темно-коричневый цвет и разную консистенцию – от тягучей липкой массы до твердых аморфных хрупких веществ. Молекулярная масса смол изменяется от 500 до 2000, плотность – от 990 до 1080 кг/м<sup>3</sup>. Более низкомолекулярные массы имеют бензолные смолы. В их строении преобладают ароматические кольца и короткие боковые алифатические цепи. Смолы спиртобензолные имеют более высокие молекулярные массы, они содержат помимо конденсированных циклов больше ароматических мостиков и заместителей, чем бензолные смолы. Смолы растворимы во всех углеводородах нефти, сами являются растворителями (пластификаторами) и стабилизаторами асфальтенов, облегчают растворение асфальтенов в углеводородных растворителях. Смолы в большей части являются полярными и поверхностно-активными соединениями, хорошо прилипают к поверхности минеральных материалов, образуя водоустойчивые пленки. Смолы являются сырьем для образования асфальтенов. Содержанием смол обуславливается растяжимость и эластичность битумов.

Асфальтены – наиболее высокомолекулярные соединения битума. Они являются дисперсной фазой битума. Асфальтены состоят из смеси

высококонденсированных гетероциклических соединений. Представляют собой твердые тела черного цвета несовершенной кристаллоподобной и аморфной структуры. Имеют среднюю молекулярную массу 900 – 6000, плотность 1010 – 1240 кг/м<sup>3</sup>. Химический состав асфальтенов:

- углерод (80 – 89% по массе);
- водород (7 – 8,5% по массе);
- сера (1 – 8,5% по массе);
- азот (1 – 3% по массе);
- кислород (3 – 5% по массе) [6].

Отношение атомов углерода и водорода (С/Н) колеблется от 0,80 до 0,87. Химический состав асфальтенов изучен недостаточно. Асфальтены растворяются в бензоле, сероуглероде и четыреххлористом углероде. В асфальтенах содержится основное количество солей, соединений металлов, значительная часть гетеросоединений. В асфальтенах концентрируются свободные радикалы, которые способствуют ассоциации асфальтенов и образованию надмолекулярных структур. Пластификаторами и растворителями асфальтенов являются ароматические и гетероциклические соединения. Пластифицирующее действие оказывают фракции смол. Пластичность и растворимость асфальтенов в значительной мере определяют эксплуатационные свойства битумов. Содержание асфальтенов определяет температурную устойчивость, вязкость и твердость (хрупкость) битумов[7].

Смолы и асфальтены представляют непрерывный ряд разнообразных трудноразделимых высокомолекулярных соединений гибридного строения. Провести четкую границу между смолами и асфальтенами весьма трудно. Асфальтены и смолы являются основными структурообразующими компонентами битумов.

Карбены и карбоиды являются высокоуглеродистыми продуктами высокотемпературной переработки нефти и ее остатков (продукты крекинг-битумов). Содержание их в битумах не превышает 1 – 3 %. Увеличение содержания карбенов и карбоидов повышает вязкость и хрупкость битумов. По

составу и свойствам карбены похожи на асфальтены, но они нерастворимы в бензоле и четыреххлористом углероде, растворимы в сероуглероде.

Асфальтогеновые кислоты и их ангидриды – вещества коричнево-серого цвета, густой смолистой консистенции, растворимые в спирте или хлороформе. Их содержание в битуме до 1 %, плотность выше  $1000 \text{ кг}/\text{м}^3$ . Асфальтогеновые кислоты и их ангидриды являются наиболее полярными компонентами битума. Их содержание определяет интенсивность прилипания битума к минеральным материалам, особенно к основным и карбонатным породам. О присутствии асфальтогеновых кислот и их ангидридов судят по кислотному числу ( $0,5 - 1 \text{ мг KOH}$ ) и числу омыления ( $10 - 30 \text{ мг KOH}$ ) [6].

### **1.1.2 Формирование структуры модифицированных битумов**

Модифицированные битумы (МБ) получают растворением модифицирующей добавки в битуме. Необходимым условием получения МБ является совместимость обоих компонентов, т.е. способность модифицирующей добавки растворяться или набухать в дисперсионной среде битума.

Способы приготовления МБ предусматривают, как правило, повышенную температуру процесса ( $150 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и интенсивное перемешивание компонентов. Температура разложения большинства используемых для модификации битумов добавок значительно превышает температуру совмещения их с битумом. Следовательно, реакции термо- и механодеструкции полимеров в массе битумов не происходят, а если и имеют место, то протекают в очень незначительной степени. Битумы при нагревании размягчаются, а модифицирующие добавки (МД), независимо от того, были они кристаллическими или аморфными, переходят в вязкотекучее состояние.

## **1.2 Влияние сырья и технологии производства на качество получаемого битума**

### **1.2.1 Классификация нефти для производства битумов**

Исследование нефтей по единой унифицированной методике дало возможность сравнить их и дать технологическую классификацию в зависимости от потенциального содержания в них базовых дистиллятных и остаточных масел, качества масел и содержания серы и парафина. Согласно этой технологической классификации, нефти разделены по классам и типам. Башкирский научно-исследовательский институт по переработке нефти (В. В. Фрязинов, Р. С. Ахметова) предложил классификацию нефти применительно к получению из них дорожных битумов [8].

По этой классификации на основе содержания в нефтяхасфальтенов и силикагелевых смол нефти делятся на:

- высокосмолистые(больше 20% асфальтенов и смол);
- смолистые (8—20% асфальтенов и смол);
- малосмолистые (менее 8% асфальтенов и смол).

По содержанию твердых парафинов нефти делятся на:

- высокопарафинистые (более 6%);
- парафинистые (2— 6%),
- малопарафинистые (менее 2%).

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

По степени пригодности для производства высококачественных битумов в зависимости от содержания асфальтенов(A), смол (С) и парафинов (П)

всенофти разделены на три группы.

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

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

К третьей группе относят нефти, не пригодные для получения битумов, у которых соотношение  $A + C - 2,5P < 0$ . Это смолистые высокопарафинистые, малосмолистые парафинистые и малосмолистые высокопарафинистые нефти [8,9].

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

Промышленные запасы тяжелых смолистых нефтей имеются на территории Республики Татарстана, Башкирии, Коми, Краснодарского края. Среди этих нефтей, являющихся высококачественным сырьем для производства битумов, следует выделить чусовскую нефть (Пермская область), ярегскую нефть (Республика Коми).

Почти полное отсутствие парафина в нефтях, большая вязкость, малое содержание легких фракций, высокое содержание смол — все это характеризует, например, данные нефти как качественное сырье для получения битумов с высокими дорожными свойствами. При переработке ярегской нефти с целью получения битумов установлено, что выход гудрона на атмосферно-вакуумной установке составляет до 50% (весовых) от всей нефти.

Следует учитывать, что переработка тяжелых высокосмолистых нефтей для получения светлых нефтепродуктов нерациональна по экономическим и техническим соображениям (сложные и дорогие методы очистки). Высокосмолистые нефти также не могут быть рекомендованы для производства масел, так как полученные из них масла даже после глубокой очистки будут не

стабильны, а следовательно, не будут отвечать требованиям, предъявляемым к маслам в производственных процессах. Напротив, битумы, полученные из нефтей этой группы, обладают необходимым комплексом дорожно-строительных свойств.

Переработку нефтей первой группы наиболее рационально организовывать на специальных битумных заводах, для которых битумы являются основной и главной продукцией. В этом случае, как это подтверждается большим зарубежным опытом, значительно лучше решается проблема повышения качества битумов.

Учитывая более благоприятные свойства тяжелых высокосмолистых нефтей для получения дорожных битумов, битумные заводы или специальные цехи на нефтеперерабатывающих заводах, работающие на этом сырье, могут иметь более простую технологию, а соответственно и менее разнообразное оборудование для производства битумов.

Часто эта технология может включать только один процесс — производство битумов путем глубокого отбора определенных фракций. В результате получаются «остаточные» битумы. В этом случае, когда после отбора масел остаточный битум не отвечает установленным требованиям, его необходимо доокислить. Поэтому на заводах, работающих по переработке тяжелых высокосмолистых нефтей, помимо глубоковакуумной установки, следует предусматривать оборудование для доокисления битумов.

Ко второй группе относятся более легкие, парафинистые нефти с большим содержанием светлых продуктов — бензина, керосина, дизельного топлива и масел. Нефти этой группы являются преобладающими по объему переработки. Все нефтеперерабатывающие заводы России в основном работают на этих нефтях.

При получении битумов из нефтей второй группы завод или цех по производству битумов должен быть оснащен разнообразным оборудованием, позволяющим осуществлять при необходимости различные процессы переработки нефтепродуктов: глубокий отбор, окисление и смешение двух

или трех нефтяных продуктов или битума с поверхностно-активными веществами или полимерными материалами.

Необходимо отметить, что при переработке нефтей второй группы выбор рациональной технологии производства битумов является более сложной задачей, чем при переработке тяжелых смолистых нефтей. Технологический процесс производства является чрезвычайно важным средством воздействия, с помощью которого можно значительно изменять структуру, а следовательно, свойства битумов.

При решении вопросов о рациональной организации битумного производства с учетом свойств отечественных нефтей, относящихся к первой или второй группе, большое внимание должно быть уделено выбору эффективной технологии получения битумов [10].

### **1.2.2 Технология производства битумов**

Существующие технологии производства битумов основаны на воздействии на нефтепродукт высокой температуры, разрежения воздуха, кислорода, пара, различных растворителей, поверхностно-активных и полимерных веществ, с помощью которых происходит формирование химического состава и структуры битума, а следовательно, его физико-механических свойств[10].

Для получения битумов, отвечающих определенным требованиям, большое значение имеет правильно выбранный технологический процесс производства с учетом свойств нефти.

На основе экспериментальных исследований устанавливается оптимальная технология производства и соответственно выбирается необходимое оборудование, отрабатываются режимы различных процессов с тем, чтобы из данного нефтепродукта получить битум с заданной структурой и свойствами.

Наибольшее распространение получили технологии производства битума, основанные:

- на окислении гудрона или смеси гудрона с другими нефтепродуктами в кубах периодического или непрерывного действия (старое оборудование) или в трубчатых реакторах, окислительных колоннах, бескомпрессорных установках (по этой технологии получаются так называемые окисленные битумы);
- на глубоком отборе от мазута масляных фракций на вакуумных установках, в результате чего внизу колонны образуется тяжелый нефтяной остаток, удовлетворяющий требованиям на некоторые марки вязких битумов (такие битумы носят название остаточных битумов);
- на использовании асфальто-смолистых веществ, полученных при деасфальтизации масел (эти битумы принято называть битумы деасфальтизации);
- на компаундировании (смешении) различных нефтепродуктов, имеющих различные химический состав и свойства, с целью получения битума в соответствии с заданными требованиями. Чаще всего по этой технологии производится глубокое окисление гудрона до получения битума с высокой вязкостью, а затем разжижение переокисленного битума более легким нефтепродуктом, например экстрактом селективной очистки или гудроном. Эти битумы по аналогии с предыдущими могут быть названы составленными или компаундированными.

За последние годы в России разработан ряд предложений по интенсификации процессов окисления, использованию поверхностно-активных веществ и полимерных материалов для улучшения свойств битумов. На основе этих предложений в опытном порядке и в производственных масштабах осваиваются новые технологии получения битумов[10].

### **1.2.3 Влияние выбора технологии производства, состава и свойств гудрона на качество битума**

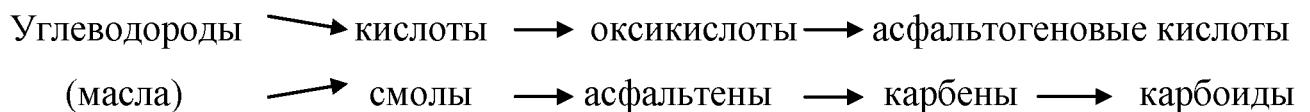
При производстве окисленных битумов имеет место химическая

переработка сырья. При этом химическим превращениям подвергается не только асфальто-смолистая, но и углеводородная часть нефти.

Исследования влияния природы сырья и продолжительности окисления на состав и свойства окисленных битумов показали, что лучшим сырьем являются высокосмолистые нефти ароматического основания. При окислении тяжелых остатков этих нефтей идут главным образом процессы превращения содержащихся в сырье смол в асфальтены [11].

При использовании в качестве остатков легких нефтей основным источником образования смол и асфальтенов являются углеводороды. В этом случае в асфальтенах преобладают более низкомолекулярные и конденсированные структуры [12].

В процессе окисления гудронов при получении битумов одновременно протекает множество реакций: окислительное дегидрирование,dealкилирование, окислительная полимеризация, поликонденсация, крекинг с последующим уплотнением его продуктов. Процесс «уплотнения» вызван возрастающей потерей водорода при окислении, что в сочетании с реакциями циклизации приводит к образованию высокомолекулярных продуктов высокой степени ароматичности –асфальтенов. Нефтяные углеводороды (масла), содержащиеся в сырье, окисляются одновременно в двух направлениях:



Известно, что с углублением окисления наблюдается относительное увеличение содержания в битуме соединений с короткими алкильными цепями  $(CH_2)_n$  ( $n < 4$ ), вследствие реакции dealкилирования; относительно повышается доля бензольных колец в циклах и отношение С:Н в битуме.

На рисунке 1.1 показано, как изменяется химический состав гудрона в процессе окисления [12].

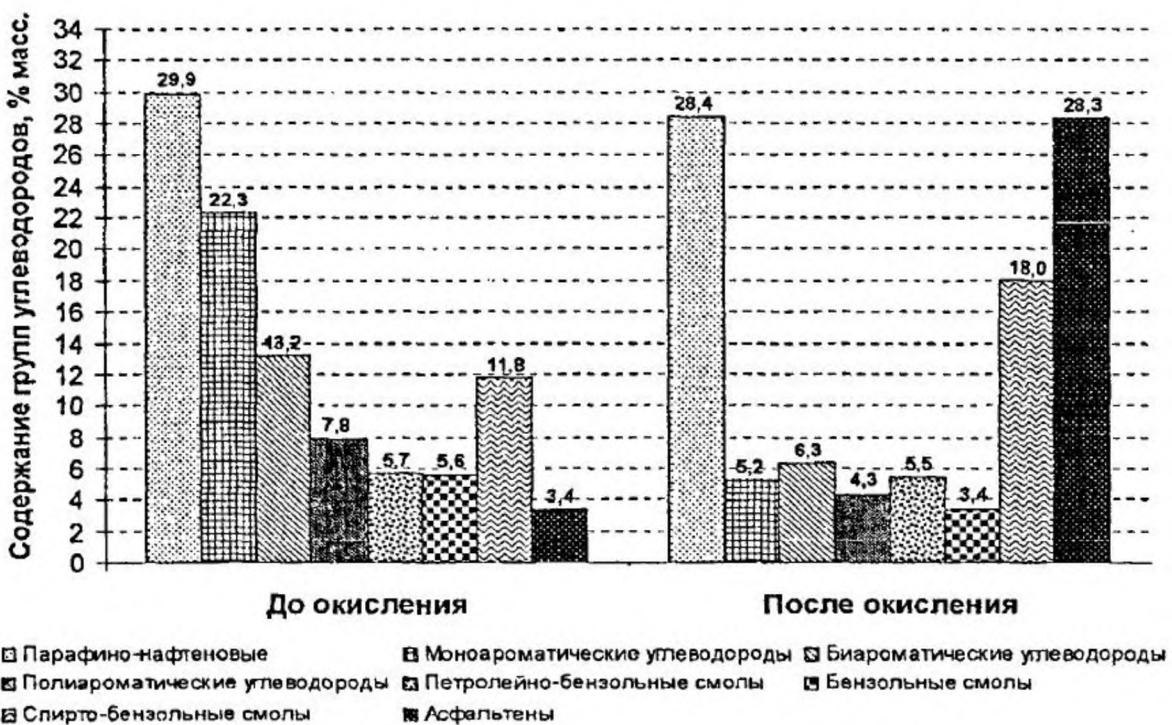


Рисунок 1.1 – Изменение химического состава гудрона в процессе окисления

Как видно, наиболее активно вступают в реакции окисления ароматические углеводороды. Общая конверсия их более 60 % масс. Основными конечными продуктами процесса окисления являются тяжелые спирто-бензольные смолы и асфальтены, а также высокоуглеродистые продукты –карбены и карбоиды, количество которых возрастает в 1,5, 8,3 и 2 раза соответственно.

Одновременно при окислении происходит отщепление атомов водорода и углерода, которые, соединяясь с кислородом воздуха, дают воду и углекислый газ. Вследствие высокой температуры вода и углекислота находятся в газообразном состоянии и удаляются с реагентом окисления. Процесс окисления может быть представлен в виде следующей схемы: парафино-циклогексановые, моноцикло-ароматические углеводороды под воздействием кислорода переходят в бицикло-ароматические углеводороды, те, в свою очередь, переходят в полицикло-ароматические углеводороды. Из последних идет образование смол, из смол образуются асфальтены, из асфальтенов–карбены и карбоиды. Чем больше по времени и по

интенсивности подача воздуха, а также чем при более высокой температуре происходит процесс окисления, тем значительнее протекают изменения химического состава и структуры окисляемого нефтепродукта.

При переходе от смол к асфальтенам укрупнение молекул происходит не только за счет возникновения новых связей в результате дегидрогенизации, сопровождающейся образованием более конденсированных полициклических ароматических структур, но также за счет соединения отдельных молекул смол при помощи кислородных мостиков, появляющихся как следствие межмолекулярной дегидратации [12].

Источником образования асфальтенов и смол служит углеводородная часть гудрона, причем процесс этот идет с образованием смол в качестве промежуточной стадии превращения углеводородов в асфальтены.

Этим объясняется, что содержание смол при окислении практически остается неизменным. Наряду с прочими равными условиями процесс образования и накопления асфальто-смолистых веществ нефтяных остатках, полученных при переработке тяжелых ароматических нефлей, будет происходить быстрее, чем при использовании нефтяных остатков из легких нефлей метано-нафтенового ряда.

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

При использовании для окисления нефтяных остатков, получаемых при переработке легких нефлей, основным источником образования смол и асфальтенов является углеводородная часть окисляемого нефтепродукта.

Следовательно, на качество битума оказывает влияние химический состав и свойства гудрона, так как гудроны различных нефлей ведут себя различно в процессе окисления. Более глубокий отбор масляных фракций из гудрона изменяет групповой состав окисленного битума в сторону увеличения смол и уменьшения процента асфальтенов, а это, в свою очередь, изменяет его

физико-механические свойства.

На характер изменения химического состава окисляемого нефтепродукта оказывает влияние время и температура окисления.

Исследование зависимости свойств битума от глубины отбора масляных фракций показало, что при окислении гудронов, богатых масляными фракциями (неглубокого отбора), битумы в пределах одной и той же марки имеют меньший средний вес, большее содержание масел, пониженную температуру хрупкости, большую глубину проникания иглы при равной температуре размягчения, большую деформативную способность и скорость течения под нагрузкой, более пологую кривую вязкость – температура, чем битумы, полученные окислением тяжелых гудронов (глубокого отбора).

Также установлено, что предпочтительным для получения битумов с повышенными показателями качества являются гудроны с оптимальным содержанием парафино-нафтеновых углеводородов 20,0–22,0 % масс, ароматических углеводородов не менее 34,0 % масс, смол не менее 35,0 % масс и асфальтенов не более 8,5 % масс [12].

### **1.3 Влияние структуры битума на его свойства**

По суммарному содержанию основных компонентов (асфальтенов, смол и углеводородов) все битумы независимо от вида нефти, нефтяного сырья и технологии получения можно разделить на три различных типа[10].

Битумы I типа содержат свыше 25% асфальтенов, менее 24% смол и более 50% углеводородов. При этом доля асфальтенов в общей сумме асфальто-смолистых веществ составляет более 0,5, а отношение асфальтенов к сумме углеводородов и смол – более 0,35.

Битумы II типа содержат не более 18% асфальтенов, свыше 36% смол и не более 48% углеводородов. Доля асфальтенов в общей сумме асфальто-смолистых веществ составляет менее 0,34, а по отношению к сумме углеводородов и смол – менее 0,22.

Битумы III типа имеют промежуточный состав и содержат асфальтенов в пределах 21–23%, смол – 30–34% и углеводородов 45–49%. При этом доля асфальтенов в сумме асфальто-смолистых веществ составляет 0,39–0,44, а их отношение к углеводородам и смолам 0,25–0,30.

Битумы каждого типа могут быть получены из разнообразных нефтей и нефтяных фракций различными технологическими способами. Влияние природы нефти, состава нефтяных фракций и технологии получения, однако, оказывается на химической характеристике битумов внутри каждого типа. Несмотря на одинаковое суммарное количество основных компонентов в битумах одного и того же типа, углеводородный состав их может несколько различаться. Так, для битумов I типа, содержащих, как правило, значительно больше парафино-нафтеновых углеводородов, чем битумы других типов, количество этих углеводородов, а также твердых углеводородов парафинового ряда может изменяться в зависимости от природы нефти (например, от 2,3% для битумов из венесуэльской нефти до 7,8% для битумов туймазинской нефти). Для битумов II типа количество твердых парафинов также зависит от природы нефти и может колебаться, например, от 0,9% для битумов ильской нефти до 9,4% для высокопарафинистых битумов бориславской нефти. Это же наблюдается для битумов III типа, где у битумов мексиканской и ярегской нефти количество парафинов очень мало (0,6%), в то время как у битумов туймазинской и ромашкинской нефти оно достигает 4,8%. Для битумов из крекинг-остатков характерно в отличие от других битумов наличие полициклической ароматики.

Следует отметить, что отдельные компоненты битумов одного и того же типа могут различаться по химическому составу. Так, несмотря на близкий элементарный состав и средний молекулярный вес углеводородов и смол разных нефтей (что позволяет отнести эти компоненты к одним и тем же гомологическим рядам), асфальтены битумов могут иметь различные характеристики. Для асфальтенов битумов из крекинг-остатков характерна высокая степень ароматичности (отношение С:Н) и низкий молекулярный вес,

свидетельствующие о наличии высококонденсированных ароматических ядер и малого количества боковых целей. Это указывает на лиофобность асфальтенов по отношению к углеводородам и смолам. В то же время асфальтены битумов из гудронов прямой перегонки достаточно лиофильны. Асфальтены глубоко переокисленных битумов имеют более высокий молекулярный вес, чем асфальтены битумов из гудронов прямой перегонки.

Битумы одного и того же типа могут различаться количеством серы в гетероциклах асфальтенов и смол, а также содержанием гидроксильных, карбоксильных, сложноэфирных групп. Для битумов мексиканской и ильской нефтей, например, характерно наличие большого количества поверхностноактивных соединений анионного типа, в то время как битумы других нефтей являются малоактивными.

Различие между химическими характеристиками битумов одного и того же типа, несомненно, должно оказывать некоторое влияние на свойства этих битумов. Однако более важным фактором является одинаковое содержание основных компонентов, являющихся структурообразующими элементами битума.

Как показали приведенные выше данные, исследования процессов структурообразования в битумах, выполненные на модельных системах, количественное содержание основных структурообразующих элементов битума, в первую очередь асфальтенов, обуславливают тип его структуры. Рассматривая битумы трех основных типов, можно видеть, что их структуры полностью соответствуют различным типам структур, полученным на моделях.

В зависимости от химического состава битумов, относящихся к I типу, коагуляционная структура может иметь некоторые вариации. В случае битумов, полученных из крекинг-остатков и имеющих лиофобные, практически не набухающие в углеводородах асфальтены, для создания коагуляционного каркаса требуется большее число структурообразующих элементов в единице объема, и потому содержание асфальтенов у этих битумов несколько повышенено. Наличие большого количества углеводородов парафино-

нафтенового ряда может повысить лиофобность асфальтенов и несколько сдвинуть их критическую концентрацию структурообразования[10].

Содержание в битуме твердых парафинов, кристаллизующихся на асфальтенах, может привести в достаточно широкой температурной области к образованию кристаллизационной сетки парафина в дополнение к коагуляционному каркасу из асфальтенов. Однако решающим фактором, определяющим особенности структуры битумов I типа, является коагуляционная структурная сетка.

В зависимости от химического состава отдельных компонентов структура битумов II типа может также несколько видоизменяться. Так, в случае лиофобных асфальтенов термического крекинга эффективный размер их частиц меньше, чем в случае набухших в ароматических углеводородах асфальтенов прямой перегонки. Высокое содержание твердых парафинов, кристаллизующихся на отдельных асфальтенах, может привести к образованию кристаллических пространственных структур. Однако основные свойства битумов этого типа обусловлены природой смол, представляющих надмолекулярную непрерывную структуру с включением асфальтенов.

Наличие структуры того или иного типа, несомненно, должно определять структурно-механические, в первую очередь деформационные свойства битумов в широком диапазоне температур. В то же время на свойствах битума, его способности подвергаться химическим и физико-химическим изменениям под влиянием кислорода воздуха, поверхности минерального материала и воды при технологической переработке и эксплуатации в дорожном покрытии не могут не оказаться особенности отдельных структурных элементов.

Также для получения битума с наилучшими показателями установлены наиболее предпочтительный групповой и максимально удовлетворяющие соотношения групп углеводородов[12]. Данные приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Групповой углеводородный состав битума и соотношения групп углеводородов в сравнении с лучшими битумами отечественных производителей.

Групповой углеводородный состав, % масс:	Оптимальное содержание	Образец ОАО «Лукойл-Ухтанефтепереработка»	Образец ОАО «КИНЕФ» г. Кириши
Масла (M)	46-50	47,2	49,0
Смолы (C)	29-34	34,5	32,2
Асфальтены (A)	21-23	17,9	18,2
Соотношение групп углеводородов			
A/C	0,6-0,7	0,52	0,56
A/(M+C)	0,25-0,3	0,22	0,22
A/(A+C)	0,39-0,44	0,34	0,35
M/A	не менее 2,3	2,6	2,7

#### 1.4 Общая характеристика рулонных покрытий

Рулонные материалы применяются в строительстве с 30-х годов прошлого века, наиболее известны толь, пергамин, рубероид. Основа этих материалов – картон. Пергамин – это картон, пропитанный легкоплавким битумом; рубероид – картон, пропитанный с двух сторон тугоплавким битумом и посыпанный с одной стороны минеральной крошкой (песком и слюдой). Стандартная ширина рулонов этих материалов равна 1 м при длине от 10 до 20 м. Толь от пергамина и рубероида отличается тем, что картон пропитывается и покрывается дегтем. Из-за быстрого разрушения дегтя, толь не используют в качестве кровельного материала и основная область его применения – гидроизоляция[13].

Основными показателями качества рулонных материалов являются: водонепроницаемость (отсутствие трещин и разрывов); прочность на разрыв, которая оценивается по усилию разрыва полосы материала шириной 5 см; гибкость, характеризующая минимальной температурой, при которой изгиб с

определенным радиусом еще не приводит к образованию трещин в материале. Совместить выполнение столь многочисленных и разнообразных требований в каком-либо битумном составе практически невозможно, поэтому рулонные битумные материалы (вследствие выполнения различных функций при эксплуатации в кровле) должны быть многослойными и к каждому из этих слоев следует предъявлять специальные требования[14].

#### **1.4.1 Современные тенденции в производстве кровельных и гидроизоляционных материалов**

Большой популярностью у строителей из-за простоты укладки пользуется пергамин и рубероид. Недостаток пергамина и рубероида – невысокая долговечность (5–7 лет), которая обусловлена низкой прочностью и биостойкостью картонной основы, низкой теплостойкостью и быстрым старением битумного вяжущего. Кроме того, из-за охрупчивания битумного вяжущего на холода, устройство кровли невозможно зимой. В некоторых странах Западной Европы битумные материалы на картонной основе не применяются для устройства кровельных покрытий. В России с введением СНиП 2-26-99 рубероид запрещен для капитального ремонта и устройства новых кровель.

Развитие рулонных кровельных материалов продолжается в трех основных направлениях: модификация битумного вяжущего, замена картона на более прочную основу, применение новых видов бронирующих посыпок. Благодаря различным методам модификации битума появились материалы, обладающие повышенной теплостойкостью и гибкостью; возросла стойкость к ультрафиолетовому излучению. В основном их модифицируют полимерами. Применение в качестве основы материалов из стеклянных синтетических волокон позволило повысить механические характеристики рулонных покрытий (прочность на разрыв) более чем в два раза. Лицевая сторона некоторых рулонных вяжущих защищена фольгой (алюминиевой или медной),

в результате они обладают устойчивостью к солнечным излучениями дольше сохраняют свои декоративные свойства. Для защиты материалов со стекловолокнистыми и синтетическими основаниями в настоящее время широко используют бронирующие посыпки из окрашенной сланцевой, керамической и пластмассовой крошки.

В группу материалов под названием «мягкая кровля» относят многие кровельные и гидроизоляционные материалы, изготовленные либо в виде полос гибкого материала, свернутых в рулон, либо в виде мастики. Резкой границы между материалами кровельными и гидроизоляционными повести нельзя, особенно в конструкциях плоских крыш. Производителей мягких кровельных материалов порядка 150 предприятий. Мощности по выпуску МКМ нового поколения составляют всего около 70 млн.м<sup>2</sup>[14].

Ведущими странами по производству и применения эластомерных кровельных материалов являются США, Япония, Италия, Канада, Венгрия. В России впервые полимерные кровельные ковры были разработаны ВНИИ Стромматериалы и внедрены в строительство в 1980г.

В настоящее время около 80% кровельных покрытий из рулонных МКМ требуют ремонтно-восстановительных работ. С каждым годом состояние кровель ухудшается. Основными причинами малой долговечности кровельных покрытий из рулонных МКМ являются:

- неэффективная система эксплуатаций;
- низкое качество капстроительства;
- низкое качество применяемых материалов;
- недостаточный профессионализм у ИТР и кровельщиков;
- отсутствие независимых институтов контроля качества за производством кровельных работ и эксплуатации кровель [13].

## **1.4.2 Классификация рулонных покрытий**

При кровельных работах применяют разнообразные природные и искусственные кровельные материалы как минерального, так и органического происхождения. Рулонные кровельные и гидроизоляционные материалы классифицируют по следующим основным признакам:

- назначению;
- структуре полотна;
- виду основы;
- виду основного компонента покровного состава, вяжущего или материала;
- виду защитного слоя.

По назначению рулонные материалы подразделяют на:

- кровельные;
- гидроизоляционные;
- пароизоляционные.

По структуре полотна рулонные материалы подразделяют на:

- основные (одно- и многоосновные);
- безосновные.

По виду основы рулонные материалы подразделяют на:

- картонной основе;
- асбестовой основе;
- стекловолокнистой основе;
- основе из полимерных волокон;
- комбинированной основе.

По виду основного компонента покровного состава, вяжущего или материала рулонные материалы подразделяют на:

- битумные (наплавляемые, ненаплавляемые);
- битумно-полимерные (наплавляемые, ненаплавляемые);

- полимерные (эластомерные, вулканизованные и невулканизованные, термопластичные).

По виду защитного слоя рулонные материалы подразделяют на:

- материалы с посыпкой (крупнозернистой, чешуйчатой, мелкозернистой, пылевидной);
- материалы с фольгой;
- материалы с пленкой [15].

### **1.4.3 Полимерно-битумные материалы**

Проблемы надежности и долговечности кровель актуальны во всем мире. На смену рубероиду сегодня пришли рулонные наплавляемые и гидроизоляционные материалы. При производстве наплавляемых материалов на прочную основу с обеих сторон наносится полимерно-битумная смесь.

На рисунке 1.2 представлена структура рулонного полимерно-битумного материала.



**Рисунок 1.2–Рулонный полимерно-битумный материал**

Достаточно большая толщина готового материала (от 3 мм) позволяет существенно снизить пластичность и мягкость кровли по сравнению с рубероидной. При этом монтаж (приклеивание) производится при помощи простой пропановой горелки путем подплавления нижней поверхности

материала. То есть нет необходимости в дополнительном оборудовании для разогрева и подачи kleящих мастик, как это требуется при использовании рубероида, что существенно повышает безопасность работ.

В качестве основы в современных наплавляемых материалах используют стеклохолст, стеклоткань или полиэфирное полотно (полиэстер). Самый дешевый вариант – стеклохолст. Он имеет прочность, сравнимую с картоном, но совершенно не гниет. Стеклоткань в 3–5 раз прочнее картона и стеклохолста. Эта высокопрочная негниющая основа значительно увеличивает срок службы материала по сравнению с рубероидом, а также снижает риск повреждения кровельного и гидроизоляционного ковра в период эксплуатации. Полиэстер так же прочен, как и стеклоткань, тоже не гниет и вдобавок позволяет добиться гораздо лучшего сцепления с битумной наслойкой, что еще больше улучшает свойства материала.

В зависимости от типа битумных смесей, наносимых на основу при производстве, различают два класса рулонных материалов: материалы на основе окисленного битума и полимерно-битумные материалы.

Как таковой битум имеет температуру размягчения 45–50°C, что недопустимо мало для кровельного материала. Пропуская через битумную массу горячий воздух, можно повысить уровень теплостойкости конечного продукта до 85–90°C, однако при этом существенно снижается его морозостойкость. Так как на открытом воздухе процесс окисления материалов, к сожалению, не прекращается, они могут быть рекомендованы для применения в подкладочных слоях или для гидроизоляции внутренних помещений, тем более что при перечисленных недостатках обладают весьма привлекательной ценой [13,14].

Чтобы избежать недостатков, присущих окисленному битуму, его модифицируют: в битумную массу добавляют специальные вещества, такие как изотактический пропилен, либо стирол-бутадиен-стирольные эластомеры(СБС). Это позволяет достичь очень хороших физико-механических характеристик в сочетании с большой долговечностью (20–30 и более лет).

Конечно, такие материалы гораздо дороже рубероида. Но если учесть их технологичность, отличные эксплуатационные характеристики, высокую долговечность, отсутствие необходимости восстановительных ремонтов, то окажется, что готовая кровля обойдется даже дешевле. Статистика европейских стран убедительно это доказывает: полимерно-битумные материалы применяются там в 90 % случаев.

Высокое качество и отличные характеристики готового СБС-продукта зависят от качества подготовки полимерно-битумной смеси. Молекулы искусственного каучука СБС состоят из твердого стирола, соединенного бутадиеновыми «пружинками», и первоначально как бы «смотаны» в клубок. В процессе приготовления полимерно-битумной смеси они разматываются, молекулы углеводородов из битума связываются с молекулами каучука, создавая пространственную структуру. Необходимая для получения качественного вяжущего степень смешивания достигается благодаря использованию гомогенизатора. В результате эластичность качественной полимерно-битумной смеси достигает 1500 %, что позволяет использовать материалы на ее основе даже для ремонта металлических кровель.

СБС–вяжущее обеспечивает отличную адгезию к основанию, в том числе к старой рубероидной кровле. Материалы удобны в работе, легконаправляются, обеспечивают качественную защиту самых сложных элементов кровли и гидроизоляции[14].

#### **1.4.4 Другие способы увеличения долговечности покрытий**

При выборе технического решения для устройства и ремонта кровель необходимо учитывать не только первоначальную стоимость работ и кровельных материалов, но и стоимость эксплуатации кровли, ее долговечность. Самая дешевая при первоначальных вложениях кровельная система из рубероида становится самой дорогой за 20 лет службы [16].

Проблему качества долговечности кровельных материалов можно решить не только за счет модификации битумного вяжущего различными полимерными добавками (типа СБС и АПП), но и за счет применения основ, изготовленных на полимерной матрице. В таких материалах пластические свойства в значительной мере обеспечиваются самой полимерной матрицей, армированной стеклянными волокнами длиной 15–20 мм. Хаотичное расположение стеклянных волокон обеспечивает равномерные физико-механические характеристики по всем направлениям полотна стеклохолста.

Интересно применение стеклохолстов в качестве промежуточного слоя, обеспечивающего качественно приклейку вулканизованное резиновых или чисто полимерных кровельных материалов с помощью битумных или иных мастик к рабочей поверхности. Для этого резиновое или полимерное полотно дублируется при изготовлении по поверхности с одной стороны стеклохолстом. В дальнейшем такое покрытие обеспечивает гарантированную адгезию гидроизоляционного полотна к строительным конструкциям [14].

В последние годы повышенный интерес вызывает устройство инверсионных кровель, в которых расположение элементов кровли обратно традиционному, а именно: гидроизоляционный слой располагается ниже теплоизоляции, находясь под ее защитой. Кровельное пространство в этом случае можно использовать для создания зеленых и пешеходных зон, автомобильных стоянок, вертолетные площадок, что актуально для крупных городов. Конструкция инверсионной кровли обеспечивает большую сохранность гидроизоляционного покрытия по сравнению с обычной кровлей, существенно увеличивает срок ее службы.

Использование рулонных материалов предполагает устройство многослойного кровельного ковра. Ряд фирм выпускают многослойные композиционные материалы – два слоя основы и три слоя модифицированного битума. Современные кровельные и гидроизоляционные материалы должны обеспечивать не только эффективную защиту строительных конструкций от воды на длительное время, но и обладать другими не менее важными

качествами: экологической безопасностью, удобоукладываемостью, долговечностью и ремонтопригодностью[13,15].

## **1.5 Обоснование выбранного направления**

Исследуемое рулонное покрытие компании «Флагман» обладает низким качеством и высокой стоимостью. Улучшение физико-механических свойств рулонного покрытия достигается тем, что в качестве главного компонента предлагается использовать модифицированный битум. Особенno актуальным является использование модифицированных битумных материалов повышенного качества при строительстве в районах с суровым континентальным климатом и низкими зимними температурами.

Для придания необходимых технологических и эксплуатационных свойств в состав предполагается вводить технологические добавки различного происхождения.

Таким образом, анализ и обобщение литературных данных свидетельствует:

- о возможности получения кровельного битума из дорожного путем введения модификаторов;
- об эффективности применения модифицированного битума в качестве главного компонента рулонного покрытия;
- о целесообразности с экономической точки зрения применения модифицированного битума для производства рулонного материала.

## **2 Объекты и методы исследования**

### **2.1 Объекты исследования**

При выполнении исследований использовались:

- дорожные битумы марок БНД 70/100, БНД 90/130, БНД 100/130;
- терпены;
- резинат натрия;
- смола каменноугольная;
- смола газификации угля;
- термоэластопласт стирол-бутадиен-стирольный;
- талькомагнезит молотый;
- стеклоткань.

### **2.1.1 Битум нефтяной дорожный**

Вязкие нефтяные дорожные битумы изготавливают окислением продуктов прямой перегонки нефти и селективного разделения нефтепродуктов (асфальтов деасфальтизации, экстрактов селективной очистки), а также компаундированием указанных окисленных и неокисленных продуктов или в виде остатка прямой перегонки нефти. Оптимальным является сырье асфальтосмолистых нефтей с высоким содержанием нафтено-ароматических углеводородов.

В зависимости от значения показателя «глубина проникания иглы при 25°C» вязкие дорожные нефтяные битумы подразделяют на следующие марки: БНД 130/200, БНД 100/130, БНД 70/100, БНД 50/70, БНД 35/50, БНД 20/35. По физико-химическим показателям битумы должны соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице 2.1.

Таблица 2.1—Физико-химические показатели дорожных битумов по ГОСТ 33133-2014

Наименование показателя	Норма для битума марки						Метод испытания
	БНД 130/200	БНД 100/130	БНД 70/100	БНД 50/70	БНД 35/50	БНД 20/35	
Основные показатели							

Окончание таблицы 2.1

Наименование показателя	Норма для битума марки						Метод испытания
	БНД 130/200	БНД 100/130	БНД 70/100	БНД 50/70	БНД 35/50	БНД 20/35	
1 Глубина проникания иглы при 25 °C, 0,1 мм	131-200	101-130	71-100	51-70	36-50	20-35	По ГОСТ 33136
Температура размягчения по кольцу и шару, °C, не ниже	42	45	47	51	53	55	По ГОСТ 33142
3 Растворимость при 0°C, см, не менее	6,0	4,0	3,7	3,5	Не определяется		По ГОСТ 33138
4 Температура хрупкости, °C, не выше	-21	-20	-18	-16	-14	-11	По ГОСТ 33143
5 Температура вспышки, °C, не ниже	220	230	230	230	230	230	По ГОСТ 33141
6 Изменение массы образца после старения, %, не более	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	По ГОСТ 33140
7 Изменение температуры размягчения после старения, °C, не более	7	7	7	7	6	6	По ГОСТ 33140 По ГОСТ 33144
Дополнительные показатели							
8 Растворимость при 25°C, см, не менее	80	70	62	60	50	40	По ГОСТ 33138
9 Температура хрупкости после старения, °C, не выше	-18	-17	-15	-13	-11	-8	По ГОСТ 33140 По ГОСТ 33143
10 Глубина проникания иглы при 0 °C, 0,1 мм, не менее	40	30	21	18	14	10	По ГОСТ 33136
11 Растворимость, %, не менее	99,0						По ГОСТ 33135
12 Индекс пенетрации	От -1,0 до +1,0						По ГОСТ 33134

## 2.1.2 Терпены

Терпены – непредельные гидроароматические углеводороды с общей формулой  $(C_5H_8)_n$ , соответственно число атомов углерода в терпенах всегда кратно 5. Их кислородсодержащие производные называют терпеноидами. Терпены и терпеноиды относятся к различным классам природных соединений, однако в основе структуры всех этих соединений лежит изопрен. Их строение подчиняется «изопреновому правилу» Ружички: изопентановые звенья связаны в строго определенном порядке – «голова к хвосту»[17]. На рисунке 2.1 приведены графические формулы некоторых представителей класса терпенов.

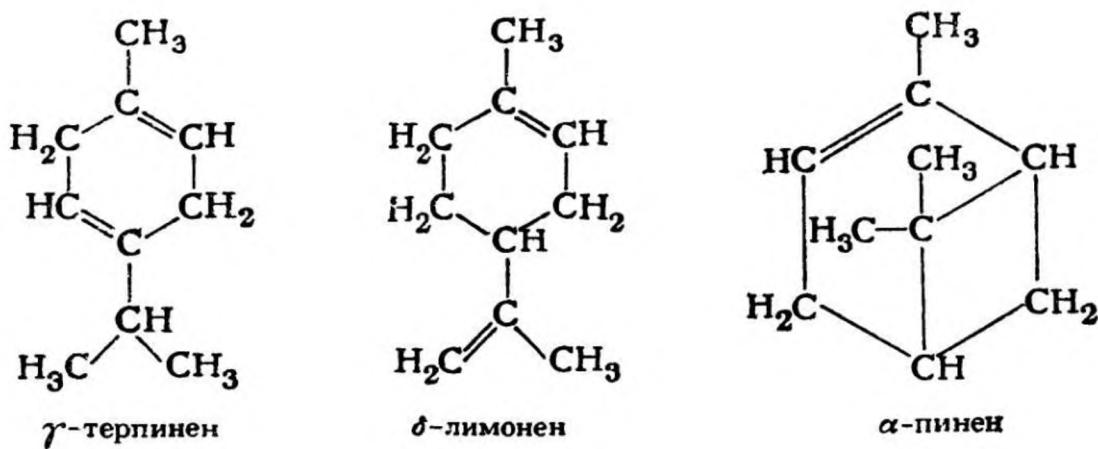


Рисунок 2.1 – Графические формулы некоторых представителей класса терпенов

В зависимости от числа изопреновых звеньев все терпены и терпеноиды можно разделить на следующие группы:

- $C_5H_8$  – полутерпены;
- $C_{10}H_{16}$  – монотерпены, составляющие легколетучие фракции эфирных масел;
- $C_{15}H_{24}$  – сесквитерпены, составляющие тяжелолетучие (часто не перегоняются с водяным паром) фракции эфирных масел;

- $C_{30}H_{32}$  – дитерпены, входящие в состав ряда смол;
- $C_{30}H_{48}$  – тритерпены, являющиеся гликонами сапонинов;
- $C_{40}H_{64}$  – тетратерпены, образующие разные пигменты, в том числе каротиноиды;
- $(C_5H_8)_n$  – политерпены (к ним относятся каучук и гуттаперча).

Хотя большая часть терпенов – ненасыщенные углеводороды, к этой группе соединений также относятся соответствующие спирты, кетоны, карбоновые кислоты и даже пероксины. Терпены и их производные входят в состав эфирных масел, которые придают характерный запах плодам, цветкам и листьям растений.

Терпены по своей природе являются жидкостями и обладают следующими свойствами: не растворимы в воде, но хорошо растворимы в неполярных растворителях и жирах. Благодаря своей непредельной структуре, они являются достаточно реакционными соединениями – легко окисляются, гидрогенизируются, гидратируются, могут присоединять галогены, серу, кислород, образуя многочисленные производные – спирты, альдегиды, кетоны, оксиды, пероксины.

Смесьmonoциклических терпенов используется как ценный лаковый растворитель, как сырье для синтеза присадок к смазочным маслам и для синтеза соснового флотационного масла. Политерпены используются в лакокрасочной промышленности, как пластификаторы и как заменители растительных масел. Твердые политерпены являются хорошей электроизоляционной смолой.

В целом, в зависимости от вида, терпены проявляют положительное влияние на человеческий организм, оказывая противовирусное, антибактериальное, антисептическое, успокаивающее, противовоспалительное действие и многое другое[17].

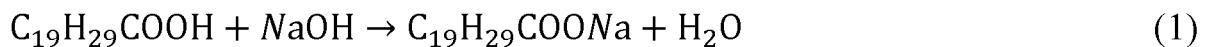
### 2.1.3 Резинатнатрия

Резинаты – соли смоляных кислот канифоли, имеющие формулу  $C_{19}H_{29}COOMe$ . Их получают осаждением из водно-щелочных растворов смоляных кислот металлами или сплавлением оксидов этих металлов с канифолью[18].

Резинаты хорошо растворимы в уайт-спирите и совместимы с маслами. В качестве сиккативов широкое применение находят резинаты тяжелых металлов. Также они используются для улучшения пленкообразующей способности масел, применяемых в изготовлении лаков или красок, в производстве фунгицидов, дезинфицирующих средств.

Канифольное мыло (резинат натрия) хорошо растворяется в воде, растворяет жиры, размягчает мыла, изготовленные на основе твердых жиров, и сам обладает большой моющей способностью. Эти свойства резината натрия используются при изготовлении хозяйственного и туалетного мыла. Эмульгирующие свойства резинатов натрия и калия используются в производстве синтетического каучука при проведении реакции полимеризации мономеров в эмульсионной среде. С целью улучшения качественной характеристики эмульгатора резинат натрия или калия приготавливается из диспропорционированной канифоли.

Резинаты натрия или калия обычно получают кипячением порошка канифоли в растворе гидроксида натрия или гидроксида калия:



Водные коллоидные растворы резинатов натрия и калия являются хорошими эмульгаторами, используемыми при получении полимеров эмульсионным способом. Особенно это относится к производству синтетического каучука.

Канифольное мыло является составной частью почти любого жирового мыла. В хозяйственных мылах количество его доходит до 40%, в туалетных – значительно меньше.

Сырье для получения резинатов, канифоль, как и смоляные кислоты состоит, в основном, из смесей абиетиновой кислоты и родственных кислот с незначительными добавками некислотных компонентов. Они представляют собой твердые вещества, обычно прозрачные и стекловидные. Цвет может варьироваться от бледно-желтого до темно-коричневого в зависимости от количества присутствующих примесей.

Канифоль и смоляные кислоты получают следующими способами:

- выделением летучих терпеновых веществ (скипидарных спиртов и аналогичных терпеновых растворителей) в процессе перегонки смолистого вещества, полученного в виде экссудата из сосны или других хвойных деревьев (смола сосны, живица, смола барраса и пр.);
- экстракцией растворителем из обрубков сосны;
- фракционной перегонкой таллового масла, как побочный продукт целлюлозно-бумажного производства.

Канифоль и смоляные кислоты используются при изготовлении некоторых сортов мыла, для изготовления проклеенной бумаги, лаков, полировальных составов, мастик, чернил, сургуча, связующих для стержней литейных форм, в пивоваренной промышленности и пр., в качестве сырья для получения производных и канифольных масел [18].

#### **2.1.4 Смола каменноугольная**

Каменноугольная смола представляет собой смесь преимущественно би- и полициклических ароматических углеводородов, а также полициклических систем с гетероатомами в кольцах. Сумма этих веществ составляет около 95% компонентов смолы. Кроме них в смоле содержится 1-2% фенолов, 2-3% органических оснований, преимущественно ряда хинолина и ряда акридина и

около 10% нафталина. Каменноугольная смола является уникальным, не имеющим аналогов сырьевым источником, покрывающим в настоящее время 95% мировой потребности в конденсированных ароматических и гетероциклических соединениях. Общее число веществ в смоле составляет около 10 тысяч, из которых идентифицировано более 500 веществ. Приблизительно 50% смолы представляет некипящая фракция – пек, представляющая собой смесь поликонденсированных полициклических ароматических углеводородов и продуктов их полимеризации[19].

Высокотемпературная каменноугольная смола, являясь продуктом глубокого термического превращения первичных продуктов пиролиза топлива, состоит их термодинамически наиболее стабильных соединений. Поэтому высокотемпературные смолы содержат лишь незначительные количества парафиновых и циклоалкановых углеводородов, а также ароматических УВ с длинными боковыми цепями. Невелико в высокотемпературных каменноугольных смолах и содержание соединений с функциональными группами, в частности фенолов.

Выход смолы представляет примерно 3,5% от продуктов высокотемпературного коксования угля.

Важнейшими особенностями каменноугольных смол являются их термическая устойчивость и стабильность к окислению, а также токсичность для микроорганизмов. Это позволяет использовать технические смеси на основе продуктов переработки каменноугольной смолы для изготовления различных защитных покрытий и антисептических масел, защищающих древесину.

За последние годы все большее применение находят лаки на основе каменноугольной смолы, модифицированной добавлением эпоксидной смолы. Покрытия из этих материалов обладают высокой водостойкостью, химической и термической стойкостью. Их широко применяют для защиты подводных сооружений и подземных трубопроводов. Одним из ценных свойств таких лаков является способность в слое любой толщины отвердевать без подогрева.

Также, за счет ряда соединений, входящих в состав каменноугольной смолы, оказывается дополнительное защитное действие на сталь в воде [19].

### 2.1.5 Смола газификации угля

Газификация каменного угля (любого твердого топлива) – высокотемпературный (1000-2000°C) гетерогенный процесс, при котором органическая часть угля превращается в горючие газы при неполном окислении кислородом или водяным паром. Он включает последовательные стадии диффузии газообразного окислителя, массопередачи и химических реакций неполного окисления [20].

Природа протекающих при этом реакций, а следовательно, состав соответствующего генераторного газа, зависят от типа окислителя.

Совокупность процессов, протекающих в ходе газификации твердых горючих ископаемых – пиролиз, полное окисление – называют конверсией. При этом протекают следующие реакции:



Последняя реакция является примером получения синтез-газа из угля при взаимодействии с водяным паром.

Реакторы, в которых осуществляется процесс газификации твердого топлива, называются газогенераторными, а полученные газы и смолы –генераторными.

Основная часть смолы, выделяющейся при генераторной газификации угля парокислородной смесью, образуется в процессе детоксикации сырого генераторного газа на катализаторе конверсии. Получающаяся при этом смола содержит ряд ценных химических соединений: легкие масла ( $t^{\circ}$  кипения до  $170^{\circ}\text{C}$ ), средние масла ( $t^{\circ}$  кипения от  $170^{\circ}\text{C}$  до  $230^{\circ}\text{C}$ ), тяжелые масла ( $t^{\circ}$  кипения до  $270^{\circ}\text{C}$ ), неочищенные антрацены.

Судя по сравнительным данным о физико-химических свойствах буроугольной смолы и конденсата процесса детоксикации сырого генераторного газа, можно сказать, что смола и конденсат наряду с близкими свойствами (плотность, элементарный состав) отличаются по таким показателям, как вязкость, содержание воды, золы, фенолов и оснований. Так, содержание воды в конденсате в шесть, а золы – в восемь раз меньше, чем в смоле. Конденсат характеризуется большим содержанием оснований и меньшим количеством фенолов. Меньшая плотность по сравнению со смолой способствует более быстрому и полному отделению конденсата от воды [20].

### **2.1.6 Термоэластопласт стирол-бутадиен-стирольный**

В качестве полимерной добавки, создающей пространственную эластичную структурную сетку в битуме, были выбраны полимеры класса термоэластопластов (блоксополимеры бутадиена и стирола типа СБС), так как они сочетают в себе необходимые для поставленной цели преимущества по сравнению с полимерами других классов (эластомерами, пластмассами, реактопластами) [21].

Преимущества термоэластопластов заключаются в следующем:

- очень хорошо совмещаются с битумами, так как характеризуются оптимальными свойствами для поставленных целей и потому, что полистирол и

полибутадиен хорошо растворяются в углеводородах дисперсионной среды битума и при температурах выше 100°C представляют собой линейный полимер;

– сочетают в себе высокую прочность, присущую пластмассам, и одновременно высокую эластичность, очень низкую (до -80 °C) температуру стеклования, свойственную эластомерам. Именно эти качества позволяют обеспечить требуемую эластичность и трещиностойкость ПБВ.

Для исследований применялись ДСТ-30-01 (1 группы), которые в виде крошки размером 1,5 - 3 мм выпускаются ОАО «Воронежсинтезкаучук» в промышленных масштабах. Термоэластопласт ДСТ-30-01 выпускается в соответствии с ТУ38.103267-99 «Термоэластопласти бутадиенстирольные».

### **2.1.7 Талькомагнезит молотый**

В качестве наполнителя использовался талькомагнезит молотый (ГОСТ 21235-75) компании ООО «СРЕДУРАЛТАЛЬК».

Тальк-Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> – минерал, кристаллическое вещество. Представляет собой жирный на ощупь рассыпчатый порошок белого (изредка зелёного) цвета. Качество талька определяется его белизной. Для промышленных целей используют молотый тальк, микротальк. Физические свойства талька: цвет от белого до светло-зелёного, блеск жирный, просвечивается в краях, имеет минимальную (1–2 балла) твёрдость по шкале Мооса, жирный на ощупь[20].

В таблице 2.2 приведена характеристика талька.

Таблица 2.2–Характеристики талькомагнезита по сертификату качества № «392» от 11.06.14

Наименование показателя	Фактически
Массовая доля прокаленного нерастворимого в соляной кислоте остатка, %	50,0
Потеря массы при прокаливании, %	24,4
Массовая доля оксида железа в солянокислой вытяжке, %	3,7
Массовая доля влаги, %	1,0
Остаток на сетке №0090, %	10,0

### 2.1.8 Рецепт полимерно-битумного связующего ООО «Флагман»

Приготовление смеси:

- дозированное добавление полимера при температуре 170-200°C;
- непрерывное перемешивание и расплавление полимера в течение 2 часов;
- дозированное добавление талька при постоянном перемешивании в течение 30 минут.

В таблице 2.3 представлены базовые рецептуры производства рулонного покрытия ООО «Флагман» и на рисунке 2.2–блок-схема производства рулонного покрытия.

Таблица 2.3 – Базовая рецептура производства рулонного покрытия компании ООО «Флагман»

Класс	Компоненты		
	Битум	Полимер	Наполнитель
Стандарт	100%	5%	36%
Бизнес	100%	7%	40%
Премиум	100%	9%	40%

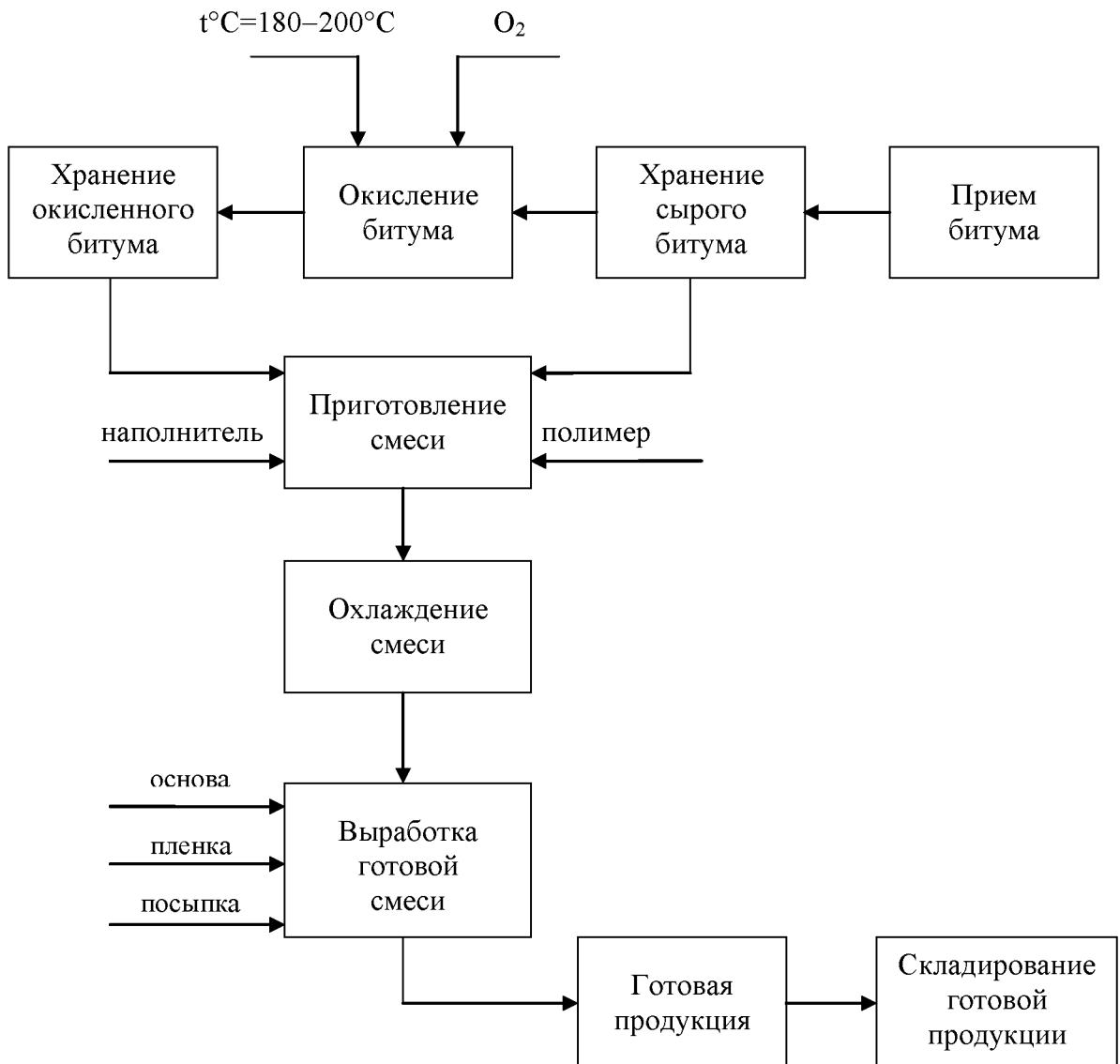


Рисунок 2.2 – Блок схема по производству рулонного кровельного направляемого материала

Смесь перекачивается в промежуточную емкость, от туда поступает в покровную ванну. Для изготовления мягких кровельных материалов используют прочную основу (стеклохолст, стеклоткань). Агрегат обеспечивает прием приготовленной смеси, нанесение ее на основу, автоматическое формирования кровельного материала до заданной толщины, нанесение посыпки на материал и последующего охлаждения.

опытной продукции. В таблице 3.11 приведена сравнительная характеристика стоимости выпускаемой продукцией на 1 м<sup>2</sup>.

Таблица 3.11 – Себестоимости рулонного покрытия компании ООО «Флагман» и опытного образца

Наименование	Количество	Цена, ООО «Флагман»	Количество	Цена, опытный образец
Битум	3 кг	27	2,85 кг	25,65
Смола газификации	0	0	0,15 кг	0,15
Полимер	0,15 кг	18,15	0,15 кг	18,15
Тальк	1,08 кг	270,5	1,08 кг	270,5
Стеклоткань	1 м <sup>2</sup>	13	1 м <sup>2</sup>	13
Итого:		328,65		327,45

На основании экспериментальных данных можно сделать следующие выводы. Исследовано влияния типа и содержания различных модификаторов (терпенов, резината натрия, смолы каменноугольной, СГУ) на эксплуатационные характеристики полимерно-битумной композиции. Показано, что наилучшие результаты модифицирования достигаются при введении в битум марки БНД 90/130 5 массовых частей на 95 частей битумасмолы газификации угля. Это приводит к увеличению прочностных характеристик в 1,8 раза и относительного удлинения в 3,2 раза, а также к удешевлению производства рулонных покрытий.

#### 4 Безопасность и экологичность

В условиях современного быстро развивающегося общества решение проблем, связанных с обеспечением безопасной жизнедеятельности человека в нефтехимической промышленности и защитой его от опасных и вредных производственных факторов, является актуальным. Это обусловлено тем, что в

последние годы в нашей стране участились случаи возникновения чрезвычайных ситуаций на предприятиях нефтехимической и нефтеперерабатывающей отраслей[29].

#### **4.1 Анализ потенциальных опасностей и вредностей при проведении экспериментальных работ**

Рассматриваемый научно-исследовательский процесс включает в себя:

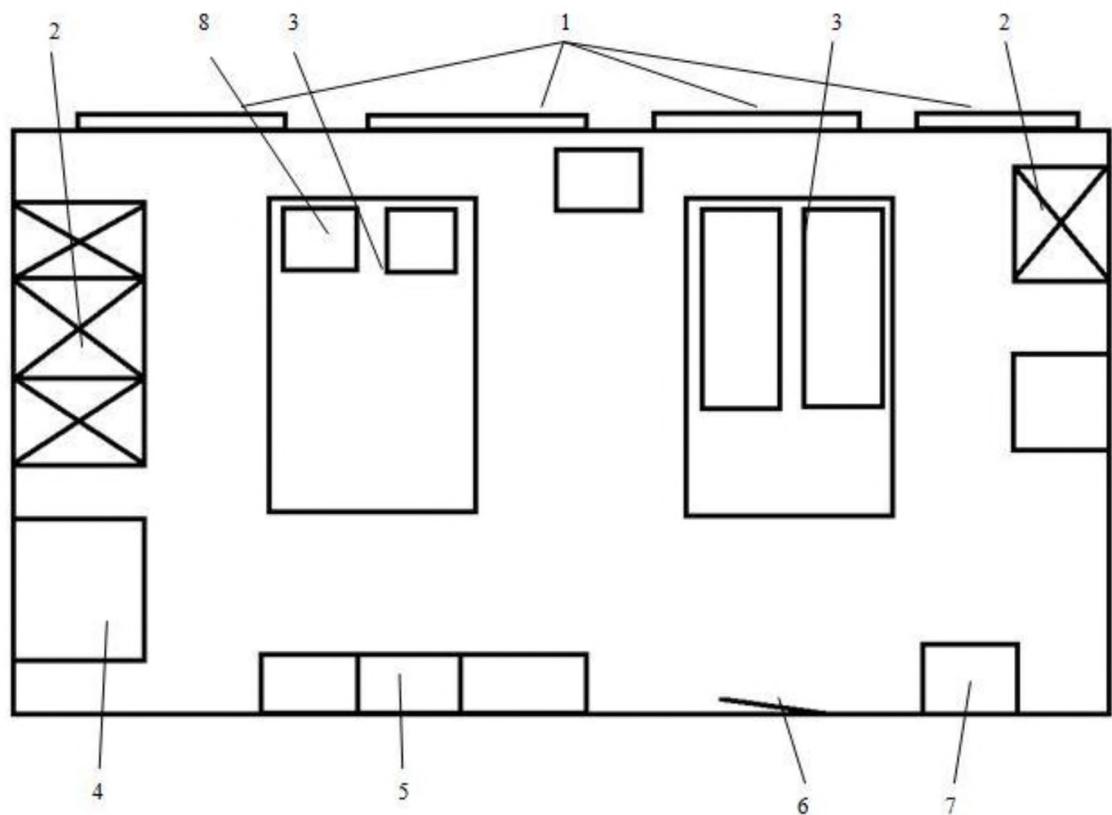
- определение физико-химических показателей дорожного битума;
- модификация дорожного битума;
- исследование физико-химических показателей полученных образцов модифицированных битумов;
- определение физико-механических свойств рулонных покрытий на основе модифицированного битума.

Исследования были проведены на базе лаборатории 609 учебно-лабораторного комплекса Института нефти и газа Сибирского федерального университета. Испытания представляют собой потенциальную опасность профессиональных отравлений и заболеваний работающих.

В качестве технологического оборудования выступают установки:

- дуктилометр;
- пенетрометр;
- аппарат для определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле;
- разрывная машина;
- охладитель LAUDA;
- термический шкаф;
- лопастная мешалка.

Планировка помещения химической лаборатории соответствует требованиям строительных норм и правил, а также норм проектирования высших учебных заведений. На рисунке 4 приведен план лаборатории.



1 – окна, 2 – вытяжной шкаф, 3 – химический стол, 4 – дистиллятор, 5 – шкаф для одежды, посуды, СИЗ, 6 – дверь, 7 – раковина, 8 – муфельная печь.

Рисунок 4 – План помещения лаборатории №609

В процессе исследования на участке могут возникать следующие потенциальные опасности:

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

- тепловые излучения;
- опасность возгорания;
- загромождение рабочего места за счет накопления оборудования.

## **4.2 Инженерные и организационные решения по обеспечению безопасности экспериментальных работ**

В процессе получения рулонных покрытий путем смешивания битума при температуре 180-190°C с модификатором и полимером были приняты следующие меры по обеспечению безопасности работ:

- проведение инструктажей работ (инструктаж по пожарной безопасности; инструктаж по электробезопасности; первичный инструктаж на рабочем месте; повторный инструктаж на рабочем месте);
- использование при работе СИЗ;
- для обезвреживания воздуха от паров вредных веществ предусмотрено выполнение всех работ в вытяжном шкафу;
- для обеспечения защиты от токсичности используемых веществ использовать стеклянную посуду без трещин и сколов, крышки подбирать для каждой колбы индивидуально, чтобы обеспечить наибольшую герметичность, а также применять вакуумную смазку;
- надзор во время проведения работ;
- оформление перерывов в работе (обеденный перерыв; технологические перерывы);
- полное информирование о безопасности проведения работ;
- размещение противопожарного оборудования и аптечки первой помощи в рабочих помещениях.

Для поддержания оптимальных параметров воздушной среды помещения оборудуются системами центрального отопления и приточно-вытяжной вентиляции. В зданиях и помещениях института круглый год поддерживается комфортная температура 23-25 градусов. Лаборатория оснащена приточно-

вытяжной вентиляцией, в каждом кабинете установлен вытяжной шкаф для проведения исследований [30,31].

#### **4.3 Требования к воздуху рабочей зоны**

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

В работе используется весовой метод, который заключается в улавливании пыли фильтрами (АФА-В-10, АФА-В-20) из определенного объема запыленного воздуха, определении привеса фильтра и вычислении весовой концентрации пыли в  $\text{мг}/\text{м}^3$ .

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

Длительность измерения максимально разовых концентраций должна составлять 30 мин. При уровнях запыленности более 10 ПДК допускается отбор нескольких последовательных (не менее трех) разовых проб через равные промежутки времени. При применении пылемеров в течение 30 минут следует проводить не менее трех измерений через равные промежутки времени.

Измерения максимально разовых концентраций должны производиться в периоды выполнения основных пылеобразующих операций.

При кратковременной (менее 30 мин), но периодической операции отбор проб воздуха следует производить и при ее повторении таким образом, чтобы суммарная (общая) длительность достигала 30 мин. Периодичность контроля среднесменных концентраций устанавливают по согласованию с ЦГСЭН, как правило, она соответствует периодичности медицинского осмотра [35].

Химические лаборатории должны располагаться в отдельно стоящих зданиях или пристраиваться к зданиям в соответствии с требованиями взрывопожарной и пожарной безопасности. Приточно-вытяжная вентиляция во всех помещениях лаборатории должна включаться перед началом работы и выключаться по окончании работ. При круглосуточном проведении анализов приточно-вытяжная вентиляция должна работать круглосуточно. Запрещается производить работы при неисправной вентиляции. Газовая сеть лаборатории, помимо вентилей и кранов на рабочих местах, должна иметь общий запорный вентиль, расположенный вне помещения. Ответственным за соблюдение требований промышленной и пожарной безопасности в лаборатории является руководитель лаборатории [31].

При работе в лаборатории должно находиться не менее двух человек. По всем видам работ, проводимым в лаборатории, должны быть разработаны инструкции по безопасности, которые должны находиться на рабочих местах. В помещениях, в которых производится работа с особо вредными и ядовитыми веществами, вентиляционная система должна быть индивидуальной, не связанной с вентиляцией других помещений. Работы, сопровождающиеся выделением вредных паров и газов, должны проводиться в вытяжных шкафах, оснащенных вытяжной вентиляцией. Выключатели и штепсельные розетки должны располагаться вне вытяжного шкафа. Вытяжные шкафы должны быть оборудованы водопроводом и канализацией. Не разрешается загромождать вытяжные шкафы посудой, приборами и лабораторным оборудованием, не связанным с проводимыми в данное время работами [32].

#### **4.4 Обеспечение взрывопожарной безопасности лаборатории**

Здание, где располагается лаборатория, относится к категории А (повышенная взрыво-пожароопасность). Контроль над соблюдением требований пожарной безопасности в структурных подразделениях университета возложен на лиц, ответственных за состояние пожарной безопасности.

При определении видов и количества первичных средств пожаротушения следует учитывать физико-химические и пожарные свойства горючих веществ, их отношение к огнетушащим веществам, а также площадь производственного помещения.

Из первичных средств пожаротушения в лаборатории используются: огнетушитель, емкости с песком, асбестовое полотно. Кроме того, все лаборатории базовой кафедры подключены к системе водоснабжения, через которую предусмотрена подача воды для тушения вероятного пожара.

В каждом кабинете по технике безопасности предусмотрен огнетушитель марки ОП-4 (огнетушитель порошковый на 4 кг), на каждую лабораторию предусмотрен порошковый огнетушитель ОП-50.

Необходимый минимум первичных средств пожаротушения:

- пенные огнетушители типа ОХП-10, ОХВП-10, порошковые огнетушители типа ОП-1, ОП-2Б;
- закрывающийся крышкой ящик с сухим просеянным песком вместимостью не менее  $0,05\text{ м}^3$ , укомплектованный совком вместимостью не менее 2 кг песка;
- накидки из огнезащитной ткани ( $1,2 \times 0,5\text{ м}$ ).

На территории кафедры находятся три пожарных крана, заключённых в специальные ящики, которые расположенные на высоте 1,35 метра от уровня пола. Расстояние между ними 20 метров. К кранам подсоединяются противопожарные рукава длиной 10 метров. В каждом кабинете по технике безопасности предусмотрен огнетушитель марки ОП-4 (огнетушитель

порошковый на 4 кг), на каждую лабораторию предусмотрен порошковый огнетушитель ОП-50.

Все химические вещества (реактивы), используемые в химической лаборатории, подразделяются на 8 групп хранения в зависимости от степени их опасности. В таблице 4.2 особенности правил безопасной работы с определенными реактивами и требования к их хранению зависят от отнесения вещества к той или иной группе хранения представлены [32].

Таблица 4.2 – Классификация химических реагентов в лаборатории

Группа	Общие свойства	Перечень веществ	Условия хранения
I	Взрывчатые вещества	Нитроглицерин	В сейфе или в шкафу под замком
II	Вещества, выделяющие при взаимодействии с водой легковоспламеняющиеся газы	Литий, натрий, кальций металлические; кальция карбид	В сейфе или в шкафу под замком
III	Самовозгорающиеся вещества	Цинковая пыль, алюминиевая пудра	В сейфе или в шкафу под замком
IV	Легковоспламеняющиеся жидкости (температура воспламенения ниже 61°C)	Диэтиловый эфир, ацетон, этанол, бензин	В металлическом ящике или в специальной заводской укладке
V	Легковоспламеняющиеся твердые вещества	Сера, фосфор красный	В сейфе или в шкафу под замком
VI	Окисляющие (воспламеняющие) реактивы	Калия перманганат, азотная кислота (конц.), нитраты щелочных металлов	В шкафу под замком, отдельно от реактивов IV и V групп
VII	Вещества повышенной физиологической активности (ядовитые)	Бром, аммиак, бария нитрат, свинца (II) оксид	В сейфе или в шкафу под замком
VIII	Малоопасные и безопасные	Натрия хлорид,	Нет особых условий

	вещества	сахароза, магния сульфат	хранения
--	----------	--------------------------	----------

Загорания в помещениях лаборатории необходимо немедленно ликвидировать, при этом:

- легковоспламеняющиеся и горючие жидкости, электропроводку и оборудование, находящееся под напряжением, следует гасить только песком, огнезащитной тканью или порошковыми огнетушителями;
- обесточенные электропроводку и приборы можно гасить водой;
- загорание в вытяжном шкафу ликвидируется первичными средствами пожаротушения только после отключения вентилятора.

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

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

В состав пожарной сигнализации кафедры входит 105 тепловых извещателей типа ИП-104 2/1, которые равномерно расположены на потолке. Температура срабатывания извещателей 70°C.

При невозможности устранения пожара своими силами звонить по телефону 01.

Так как используемого в работе количества ЛВЖ недостаточно для образования взрывоопасной паровоздушной смеси в количестве, превышающем 5% свободного объема помещения, и работа с ними ведется в вытяжных шкафах, без применения открытого пламени, то согласно классификации взрывопожароопасных зон, зоны помещения, в которых проводится работа с ЛВЖ, не взрывоопасны [30].

#### **4.5 Инструкция по безопасности при выполнении исследовательских работ в лаборатории**

Перед началом работ необходимо удостовериться, что воздух в помещении не содержит газа, проникшего через незакрытый или неисправный кран газопровода. При обнаружении утечки газа через неисправные соединения или краны и вентиль газопровода должен быть закрыт общий вентиль газовой сети, а помещение – проветрено. На рабочем месте всегда должно находиться не менее двух противогазов, готовых к применению.

Проверку исправности газовых кранов и вентилей необходимо проводить не менее одного раза в месяц[32].

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

В помещении лаборатории запрещается:

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

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

Каждый работающий должен быть полностью информирован о требованиях по безопасности труда, принятых в лаборатории и о нахождении в рабочих помещениях средств противопожарной безопасности и аптечки первой помощи. Для ознакомления с правилами безопасного проведения работ организуется регулярное проведение инструктажа сотрудников по технике безопасности. Результаты инструктажа заносятся в специальный журнал.

Помещения лаборатории должны быть оборудованы местами хранения повседневной и спецодежды, индивидуальных средств защиты, а также специально выделенными местами для переодевания. Все помещения лаборатории должны быть оборудованы аптечками для оказания первой (неотложной) помощи. В каждой лаборатории должны быть хорошая вентиляция, горячий и холодный водопровод, проводка технического тока, канализация, установки для дистилляции воды. В качестве спецодежды в лаборатории используются лабораторные халаты и перчатки. Защита глаз обеспечивается защитными очками с противоударными стеклами и защитными масками различной конструкции.

В случае необходимости для защиты органов дыхания используют респираторы различного типа (в зависимости от степени опасности). Одноразовые средства защиты должны удаляться сразу после загрязнения. Вся посуда, содержащая реактивы и готовые реагенты, должна быть маркована соответствующими этикетками.

Хранить химические вещества (материалы) и готовые реагенты в таре без этикеток или с надписями сделанными стеклографом на стекле, запрещается. Если этикетка утеряна, а идентифицировать содержимое не представляется возможным, содержимое подлежит уничтожению в соответствии с требованиями правил утилизации химических веществ (материалов). Не допускается совместное хранение химических веществ (реактивов), способных к активному взаимодействию друг с другом. Ядовитые и сильнодействующие вещества (включая лекарственные препараты списков А и Б) следует хранить в сейфе или специальном шкафу под замком и пломбой [34].

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

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

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

Перед началом работ необходимо проверить исправность оборудования, вентиляции, газовой сети, водопровода, системы электропитания. В случае выявления неисправностей, создающих повышенную опасность, работу в лаборатории запрещается проводить до их устранения [34].

Во время работы следует соблюдать порядок, чистоту и аккуратность, чтобы максимально избежать воздействия вредных и потенциально опасных факторов. Запрещается пробовать на вкус любые реактивы и расходные материалы, пить, есть и курить в лаборатории за пределами специально отведенных для этого мест. Недопустимо превышение длительности рабочего дня над рекомендованными пределами, поскольку это приводит к ухудшению внимания сотрудников и существенно повышает риск производственных аварий.

Все работы можно проводить только в чистой посуде, использованная посуда должна сразу после проведения анализов мыться. Во время нагревания жидких и твердых веществ в пробирках и колбах нельзя направлять их отверстия на себя или других людей. Нельзя заглядывать сверху в открыто нагреваемые сосуды во избежание возможных травм при выбросе горячей массы из сосуда.

При эксплуатации приборов и аппаратов следует руководствоваться инструкциями и правилами, изложенными в их техническом паспорте и руководстве по эксплуатации. Все электрические приборы должны быть заземлены. Электроплитки, муфельные печи и иные электронагревательные приборы должны быть размещены на термоизолирующем материале. Недопустимо оставлять во включенном состоянии без присмотра электронагревательные приборы, за исключением тех, что по своему предназначению и конструкции предназначены для круглосуточной работы.

Брать в руки сосуды с любыми веществами и реагентами следует одной рукой за горлышко, а другой – аккуратно поддерживая сосуд снизу за дно. Нюхать вещества можно, лишь осторожно направляя на себя пары или газы легким движением руки.

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

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

Легковоспламеняющиеся вещества запрещается помещать в термостат. Запрещается приливать воду к кислоте. При пролитии едких веществ следует немедленно засыпать пролитое вещество сухим песком, удалить его и тщательно промыть место разлива водой.

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

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

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

Все химические вещества, представляющие опасность должны быть убраны в места их постоянного хранения [32,34].

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

От качества кровель зависят надежность и долговечность не только самих кровельных покрытий, но и зданий и сооружений в целом. Все рулонные битумные материалы при эксплуатации подвергаются атмосферным (ультрафиолетовые лучи, температура, сила ветра, осадки, биологические, химические факторы) и внутренним воздействиям (температурные и влажностные деформации элементов кровельных конструкций, осадка зданий, перенос тепла, влаги, химически активных веществ через кровельное покрытие). Растущие требования к эксплуатационным свойствам и долговечности материалов на основе битумов, вызывают необходимость в их модификации.

В данной работе представлены исследования физико-химических показателей дорожного битума АО «АНПЗ ВНК», путем введения различных модификаторов из дорожного битума получен кровельный, выявлено оптимальное соотношение битума и модификатора. В ходе исследования установлен положительный результат использования модифицированного битума в качестве основы для рулонных покрытий путем сравнения кровельных материалов компаний «ТехноНИКОЛЬ», «Флагман» и опытных образцов полимерно-битумных композиций.

Таким образом, расширение ассортимента выпускаемой продукции АО «АНПЗ ВНК» посредством выпуска кровельного битума на основе дорожного практически и экономически обосновано.

## **СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ**

В настоящей работе использованы следующие сокращения:

МБ – модифицированный битум;

МД – модифицирующая добавка;

СГУ – смола газификации угля.

## **СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

- 1 Лысихина, А. И. Дорожные покрытия с применением битумов и дегтей : учеб. пособие / А. И. Лысихина. – Москва : Автотрансиздат, 1962. – 265 с.
- 2 Гохман, Л.М. Комплексные органические вяжущие материалы на основе блоксополимеров типа СБС : учеб. пособие / Л. М. Гохман. – Москва : ЗАО «ЭКОН-ИНФОРМ», 2004. – 584 с.
- 3 Илиополов, С. К. Органические вяжущие для дорожного строительства: учеб. пособие / С. К. Илиополов. – Ростов-на-Дону : Изд-во РГСУ, 2003. – 428 с.
- 4 Шестаков, В. Н. Технологическое обеспечение качества строительства асфальтобетонных покрытий : метод. рекомендации / В. Н. Шестаков, В. Б. Пермяков, В.М. Ворожейкин. – Омск : ОАО «Омский дом печати», 2004. – 256 с.
- 5 Гуреев, А. А. Производство нефтяных битумов : учеб. пособие / А. А. Гуреев, Е. А. Чернышева, А. А. Коновалов. – Москва : РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2007. – 103 с.
- 6 Гриневич, Н. А. Испытания дорожно-строительных материалов : метод. указ. / Н. А. Гриневич. – Екатеринбург : УГЛТУ, 2005. – 52 с.
- 7 Ионов, И. А. Физико-химические принципы модификации полимер-битумного вяжущего : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.06 / Игорь Алексеевич Ионов. – Саратов, 2005. – 126 с.
- 8 Гун, Р. Б. Нефтяные битумы : учеб.пособие / Р. Б. Гун. – Москва : Химия, 1973. – 152 с.
- 9Грудников, И. Б. Производство нефтяных битумов : учеб. пособие / И.Б. Грудников. – Москва : Химия, 1983. – 57 с.
- 10 Колбановская, А. С. Дорожные битумы издательство : учеб. пособие / А.С. Колбановская, В.В. Михайлов. – Москва : Транспорт, 1973. – 264 с.

11 Сергиенко, С. Р. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены: учеб.пособие / С. Р. Сергиенко, Б. А. Таимова, Е. И. Талалаев – Москва: Наука, 1979. – 269 с.

12 Мадумарова З. Р. Изучение влияния химического состава сырьевых компонентов на физико-химические свойства окисленных битумов и кинетику процесса : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.13 / ЗульфияРавхатовнаМадумарова. – Самара, 2006. – 145 с.

13 Рыбьев, И. А. Строительное материаловедение : учеб. пособие / И. А. Рыбьев. – Москва : Высшая школа, 2004. – 701 с.

14 Бобров, Ю. Л. Теплоизоляционные материалы и конструкции : учеб. пособие / Ю. Л. Бобров, Е. Г. Овчаренко. – Москва : Инфра–М, 2005. – 268 с.

15 Самодаев, Е. Т. Технология кровельных работ : учеб. пособие / Е. Т. Самодаев, А. С. Козловский. – Москва : Стройиздат, 1972. – 358 с.

16 Аникеев, И. И. Кровельные материалы на основе эластомеров : обзорная информация НИИТЭХИМ / И. И. Аникеев [и др.]. – Москва : Стройиздат, 1992. – 234 с.

17 Зандерман, В. М. Природные смолы, скрипидары, талловое масло : науч. изд. / В. М. Зандерман. – Москва : Лесная промышленность, 1964. – 576 с.

18 Никитин, М. К Химия в реставрации : справ. изд / М. К. Никитин, Е. П. Мельникова. – Санкт-Петербург : Химия, 1990 - 304 с.

19 Брон, Я. А. Переработка каменноугольной смолы : учеб. пособие / Я. А. Брон. – Москва : Металлургия, 1963. – 272 с.

20 Кнуниц, И. Л. Химический энциклопедический словарь : учеб. пособие / И. Л. Кнуниц. – Москва: Советская энциклопедия, 1983. – 792 с.

21 Броницкий, Е. И. Производство полимерно-битумных вяжущих с использованием растворов блоксополимеров бутадиена и стирола типа СБС : учеб. пособие / Е. И. Броницкий. – Москва: Изд-во МАДИ, 2001. – 198 с.

22 ГОСТ 11501–78 Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникания иглы. – Введ. 01.01.1980. – Москва : Стандартинформ, 2008.

23 ГОСТ 11506 –73 Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару. – Введ. 01.07.1974. – Москва : Стандартинформ, 2008.

24 ГОСТ 11507 –78 Битумы нефтяные. Метод определения температуры хрупкости по Фраасу . – Введ. 01.01.1980. – Москва : Стандартинформ, 2008.

25 ГОСТ 20739 –75 Битумы нефтяные. Метод определения растворимости. – Введ. 01.01.1976. – Москва : Стандартинформ, 2008.

26 ГОСТ 18180–72 Битумы нефтяные. Метод определения изменения массы после прогрева. – Введ. 01.01.1974. – Москва : Стандартинформ, 2008.

27 ГОСТ 4333–87 Нефтепродукты. Метод определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле.– Введ. 01.07.1988. – Москва : Стандартинформ, 2008.

28 ГОСТ 17789–72 Битумы нефтяные. Метод определения содержания парафина.–Введ. 01.01.1974. – Москва : Стандартинформ, 2008.

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

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

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

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

33 Афанасьев, Ю.Г. Пожарная безопасность на предприятиях химической промышленности : метод. рекомендации к практическим работам по курсу «Безопасность жизнедеятельности» для студентов всех специальностей и всех

форм обучения / Ю. Г. Афанасьев, А. Г. Овчаренко, Л. И. Трутнева. – Бийск :  
Изд-во Алт.гос. техн. ун-та, 2003. – 33 с.

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