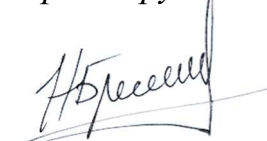


**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»**

На правах рукописи



БРЫЗГАЛОВ НИКОЛАЙ ИННОКЕНТЬЕВИЧ

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ
ПРОИЗВОДСТВА СБС-БИТУМНОГО ВЯЖУЩЕГО И
СТАБИЛИЗИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЩЕБЕНОЧНО-
МАСТИЧНОГО АСФАЛЬТОБЕТОНА**

1.4.12. Нефтехимия

Диссертация

На соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Кемалов Алим Фейзрахманович

Казань – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
ГЛАВА 1. ПРОДУКТЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И НЕФТЕХИМИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ И АСФАЛЬТОБЕТОННЫХ СМЕСЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ (АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР)	12
1.1 Современные представления о составе, структуре и свойствах нефтяных битумов	12
1.1.1 Структура и компонентный состав нефтяных битумов	12
1.1.2 Физико-химические свойства битумов	14
1.1.3 Коллоидно-химические свойства битумов, как специфической нефтяной дисперсной системы	16
1.2 Теоретические основы модификации битумных вяжущих	17
1.2.1 Модификаторы битумов: виды и свойства	17
1.2.2 Модификация битумов полимерами	17
1.2.3 Современные технологические решения производства ПБВ	19
1.3 Асфальтобетонные смеси: виды, особенности и технология приготовления.....	20
1.3.1 Виды и структура асфальтобетонных смесей.....	20
1.3.2 Состав, особенности и преимущества щебеночно-мастичного асфальтобетона.....	21
1.3.3 Стабилизирующие добавки для ЩМА.....	22
1.3.4 Опыт применения ЩМА в России и за рубежом.....	23
1.4 Теоретические предпосылки использования нефтяного кокса в качестве компонента стабилизирующей добавки для ЩМА	23
1.4.1 Состав, структура, строение и физико-химические свойства нефтяного кокса	23
1.4.2 Мониторинг рынка производства и потребления нефтяного кокса.....	27
1.4.3 Исследование возможности применения нефтяного кокса в качестве компонента стабилизирующей добавки для ЩМА	29
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	31
2.1 Объекты исследования	31
2.2 Обоснование и выбор методов исследования	32
2.2.1 Метод SARA-анализа.....	32
2.2.2 Методы оценки совместимости полимеров с битумом	32
2.2.3 Стандартные методы определения физико-химических показателей нефтяных битумных вяжущих	33
2.2.4 Метод определения релаксационных и реологических характеристик битумных вяжущих	33

2.2.5	Метод определения динамической вязкости	34
2.2.6	Метод ЭПР-спектроскопии	34
2.2.7	Метод комплексного термического анализа.....	34
2.2.8	Метод рентгеновской томографии	35
2.2.9	Метод определение показателей битумных вяжущих с учетом температурного диапазона эксплуатации и транспортных нагрузок.....	35
2.3	Технологические особенности получения модифицированного нефтяного кокса и применение его в качестве компонента стабилизирующей добавки для ЩМА.....	37
2.4	Методы исследования физических и эксплуатационных показателей щебеночно-мастичного асфальтобетона.....	38
ГЛАВА 3. НАУЧНО-ПРИКЛАДНЫЕ ОСНОВЫ МОДИФИКАЦИИ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ, ЩЕБЕНОЧНО-МАСТИЧНОГО АСФАЛЬТОБЕТОНА И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И АДГЕЗИОННО - ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК		39
3.1	Теоретические основы и прикладные особенности выбора полимера для создания ПБВ с заданными свойствами	39
3.2	Исследование совместимости выбранного полимера с битумом.....	40
3.3	Исследование влияния блоксополимера типа СБС на физико-химические свойства полимерно-битумного вяжущего.....	44
3.4	Исследование реологических свойств разработанных составов полимерно-битумных вяжущих	46
3.5	Изучение релаксационных характеристик битумных вяжущих.....	52
3.6	Исследование зависимости физико-химических характеристик битумных вяжущих от их компонентного состава	55
3.7	ЭПР-спектроскопия для исследования интенсивности старения битумных вяжущих.....	59
3.8	Исследование устойчивости к термической деструкции битумных вяжущих	63
3.9	Определение температурного диапазона эксплуатации битумных вяжущих с учетом транспортных нагрузок.....	69
3.10	Оценка влияния нефтяного кокса на изменение компонентного состава, структуры и физико-химических свойств битума.....	72
3.11	Проведение испытаний, полученных образцов ЩМА, методом объемного проектирования "Superpave" по ГОСТ Р 58406.1-2020.....	75
3.12	Исследование влияние нефтяного кокса на устойчивость к расслаиванию ЩМА	77
3.13	Оценка влияния нефтяного кокса на стойкость к колееобразованию ЩМА.....	80
3.14	Рентгенографический анализ особенностей структурообразования ЩМА.....	83

ГЛАВА 4. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВА СТАБИЛИЗИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ ДЛЯ ЩМА НА ОСНОВЕ НЕФТЯНОГО КОКСА....	89
4.1 Комбинированная принципиальная технологическая схема производства полимерно-битумного вяжущего и ЩМА	89
4.2 Расчет ожидаемого экономического эффекта производства ЩМА полученного на основе разработанных ПБВ и стабилизирующей добавки	93
4.3 Определение расчетного срока службы щебеночно-мастичного асфальтобетона с применением разработанного ПБВ и стабилизирующей добавки	100
4.4 Расчет условного экономического эффекта от увеличения срока межремонтных работ дорожного полотна из ЩМА, приготовленного на основе разработанного полимерно-битумного вяжущего и стабилизирующей добавки.....	101
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	103
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	105
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	123

Введение

Актуальность темы исследования.

В условиях роста интенсивности автомобильного движения и увеличения нагрузки на дорожное покрытие возрастают требования к материалам для строительства и ремонта дорожного полотна. Битумы нефтяные дорожные (БНД) не могут в полной мере удовлетворить возросшие современные стандарты качества. Применение полимерно-битумных вяжущих (ПБВ) для приготовления асфальтобетонных покрытий имеет ряд общеизвестных несомненных преимуществ по сравнению с традиционными битумами. По этой причине, одним из наиболее актуальных направлений в решении задачи повышения эксплуатационных свойств дорожных покрытий является разработка полимерно-битумных вяжущих с увеличенным температурным диапазоном эксплуатации.

По данным национального проекта России «Безопасные и качественные дороги» план строительства автомобильных дорог на 2023 год по всей стране составляет более 50 млн. м², и с каждым годом это значение будет увеличиваться, что определяет потенциальную необходимость в производстве качественных битумных вяжущих.

В настоящее время в дорожном строительстве при устройстве дорожного покрытия активно применяется щебеночно-мастичный асфальтобетон (ЩМА), предназначенный для увеличения устойчивости к образованию колеи. Улучшенные эксплуатационные характеристики данного вида асфальтобетонной смеси достигаются применением большего количества битумного вяжущего – в диапазоне 6-8% мас. Однако, при таком содержании вяжущего неизбежным становится стекание битума с поверхности минерального материала в процессе приготовления, хранения и укладки смеси. Для предотвращения этого необходимо использовать специальные стабилизирующие добавки, которые также оказывают положительное влияние на физико-механические свойства асфальтобетона.

Одним из наиболее перспективных материалов для получения стабилизирующей добавки для ЩМА является нефтяной кокс и его нецелевые фракции, которые не находят своего квалифицированного применения по целевому назначению, в частности для металлургии, ввиду повышенного содержания серы и металлов.

Опыт производства и применения асфальтобетонных смесей в нашей стране показал нестабильность качества, как органической ее части – битумного вяжущего, так и минеральной, что сказывается на низкой долговечности дорожного покрытия. По этой причине необходим комплексный подход для решения данной задачи, а именно, разработка эффективного технологического регулирования процесса производства полимерно-битумного вяжущего с расширенным температурным диапазоном эксплуатации и стабилизирующей добавки,

обеспечивающей получение щебеночно-мастичного асфальтобетона с повышенными деформационно-прочностными и эксплуатационными характеристиками.

Степень разработанности темы исследования.

В отечественных и зарубежных научно-технических статьях, изданиях и монографиях отсутствуют сведения о комплексном подходе для получения щебеночно-мастичного асфальтобетона с улучшенными эксплуатационными характеристиками, включающем главным образом технологическое регулирование производства СБС-битумного вяжущего с расширенным температурным диапазоном эксплуатации. Подходы к регулированию свойств нефтяных остатков и битумов с позиции теории нефтяных дисперсных систем описаны в работах П.А. Ребиндера, Ж.П. Пфайффера, Ф. Нелленштейна, Л.Г. Гурвича, Г.И. Фукса, А.С. Колбановской, З.И. Сюняева и др.

Вопросы повышения эффективности производства и качества дорожных битумных вяжущих материалов отражены в работах таких ученых, как Д.А. Розенталь, Р.Б. Гун, А.С. Колбановская, А.А. Гуреев, И.Б. Грудников, А.Ф. Кемалов и др.

В настоящее время имеется передовой отечественный и зарубежный опыт, демонстрирующий эффективность применения технологий совершенствования дорожно-строительных материалов. Многочисленными исследованиями установлена эффективность применения полимерно-битумных вяжущих, которые отличаются от нефтяного дорожного битума улучшенными показателями физико-механических свойств и долговечностью. Однако для ПБВ характерны склонность к расслаиванию и потере первоначальных свойств, а также низкая адгезия к минеральному материалу.

Динамично развивающаяся дорожно-строительная отрасль вызывает необходимость расширения спектра различных модифицирующих добавок для асфальтобетонных покрытий. Результаты научных трудов ученых разных стран показали, что использование высокодисперсных добавок доказало свою эффективность по улучшению эксплуатационных свойств асфальтобетонных смесей. Среди большого спектра различных по своей природе и свойствам модифицирующих добавок особый интерес вызывает нефтяной кокс, как наиболее перспективное сырье для разработки стабилизирующих добавок для щебеночно-мастичного асфальтобетона. Исследований, посвященных изучению влияния нефтяного кокса на структуру и свойства ЩМА, в научно-технической литературе не обнаружено.

Целью работы явилась разработка комплексной технологии производства стирол-бутадиен-стирольного-битумного вяжущего и стабилизирующей добавки с участием нефтяного кокса для создания щебеночно-мастичного асфальтобетона улучшенного.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

- Оценка современного состояния и путей совершенствования технологий получения полимерно-битумного вяжущего и стабилизирующей добавки в производстве щебеночно-мастичного асфальтобетона;
- На основе результатов исследований дать оценку технологичности способов получения полимерно-битумного вяжущего, физико-химическим характеристикам промежуточных и конечных продуктов с учётом действующих технических нормативов;
- С привлечением современных инструментальных методов анализа компонентного состава (SARA-анализа), ЭПР, метода синхронного термического анализа (ТГА и ДСК) и сдвиговой реометрии провести исследования, направленные на изучение структуры, свойств и состава битумных вяжущих с учетом изменения их физико-химических характеристик;
- На основе знаний состава и свойств нефтяного кокса и целесообразности его применения в качестве активного компонента стабилизирующей добавки создать щебеночно-мастичный асфальтобетон улучшенный;
- С использованием стандартных методов анализа, связанных с расслаиванием смеси по показателю стекания вяжущего и средней глубины колеи, дать оценку разработанным составам ЩМА на их соответствие требованиям технического норматива;
- С привлечением метода рентгеновской томографии разработать оперативную бесконтактную методику определения содержания воздушных пустот в керне щебеночно-мастичного асфальтобетона;
- Разработать принципиальную комплексную технологическую схему производства ПБВ и стабилизирующей добавки для создания щебеночно-мастичного асфальтобетона улучшенного;
- Провести технико-технологические расчёты по оценке экономической целесообразности разработанной комплексной технологии производства ЩМА.

Научная новизна.

- Экспериментально осуществлен научно-обоснованный выбор растворителя для СБС-полимера, определены подходы и технологические приёмы условий введения полученного полимерного концентрата в исходный битум, проведено регулирование качества полимерно-битумного вяжущего (патент РФ на изобретение №2786861);
- С привлечением современных инструментальных методов SARA-анализа, ЭПР, метода синхронного термического анализа (ДТА, ДСК) с учётом данных реологических исследований и стандартных методов анализа установлены закономерности изменения структуры, состава и свойств полимерно-битумных вяжущих, полученных в ходе проведения исследований;

- Впервые для обеспечения устойчивости к расслаиванию и снижения колееобразования рекомендовано применение нефтяного кокса в составе стабилизирующей добавки для создания ШМА улучшенного (патент РФ на изобретение №2795652);

- Впервые с привлечением компьютерной рентгеновской томографии проведены целенаправленные исследования по определению физических показателей (содержание воздушных пустот) в керне ЩМА;

- С привлечением метода математического моделирования проведены тернарные исследования, с целью определения оптимального состава стабилизирующей добавки для ЩМА с построением характеристических областей треугольных диаграмм.

Теоретическая и практическая значимость работы.

- Расширены и дополнены теоретические представления о механизме структурообразования ЩМА при введении разработанной стабилизирующей добавки с участием нефтяного кокса, обеспечивающей высокую устойчивость к расслаиванию асфальтобетонной смеси по показателю стекания вяжущего и повышающей стойкость к образованию колеи;

- Выявлены теоретические причины образования физических связей между жесткими блоками нефтяного кокса с полидисперсной системой битумного вяжущего, обладающие высокой прочностью на растяжение. В следствие этого, при высоких температурах с повышением подвижности макромолекул эти связи не разрушаются, чем объясняется уменьшение стекания битумного вяжущего с поверхности минерального материала;

- Созданы теоретические предпосылки для решения вопроса структурообразования и процессов взаимодействия частиц механоактивированного нефтяного кокса с битумом, объясняющие увеличение стойкости к колееобразованию, исходя из которых ассоциаты и структуры, состоящие из высокомолекулярных соединений нефтяного кокса (карбенов и карбоидов) при термическом воздействии восстанавливаются с существенно большей скоростью и возврату к первоначальному состоянию чем традиционные целлюлозосодержащие материалы;

- Определены технологические особенности регулирования состава и свойств СБС-битумного вяжущего с расширенным температурным интервалом эксплуатации и оптимальными упруго-вязко-пластичными свойствами;

- С учётом особенностей состава, структуры и свойств нефтяного кокса экспериментально установлена потребность его участия в составе стабилизирующей добавки для создания щебеночно-мастичного асфальтобетона улучшенного;

- На базе АО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке» (г. Новокуйбышевск) и дорожно-строительных испытательных лабораторий ОАО «Алексеевскдорстрой», ЗАО «Трест Камдорстрой», ООО «Татнефтедор» и ОАО

«Каздорстрой» в период с января 2021 года по июнь 2023 года были проведены независимые испытания СБС-битумных вяжущих и щебеночно -мастичных асфальтобетонов на их основе с применением разработанной стабилизирующей добавки на основе нефтяного кокса;

- По результатам проведенных испытаний, определена положительная динамика улучшения свойств СБС-битумного вяжущего с определением марки PG 64-34 и ЩМА-11, полученных на основе разработанной стабилизирующей добавки (патент РФ на изобретение №2795652);

- На основе полученных данных компьютерной рентгеновской томографии, разработана методика оперативного контроля физических показателей в керне ЩМА (патент РФ на изобретение №2795652);

- Разработана принципиальная технологическая схема производства СБС- битумного вяжущего и стабилизирующей добавки для создания ЩМА улучшенного;

- Определен расчетный срок службы щебеночно-мастичного асфальтобетона с применением разработанных продуктов по критериям устойчивости к пластическим деформациям.

Методология и методы исследования.

При выполнении диссертационной работы были использованы стандартные и современные инструментальные методы исследования физических, физико-химических, химических и эксплуатационных свойств битумных вяжущих, асфальтобетонных смесей и других вспомогательных материалов.

Положения, выносимые на защиту:

- технологическое решение по получению полимерно-битумного вяжущего с расширенным температурным диапазоном эксплуатации за счет эффективного регулирования и улучшения реологических свойств;

- механизм влияния предварительной пластификации полимера на характеристики полимерно-битумного вяжущего;

- комплекс технологических способов и решений по улучшению физических и эксплуатационных свойств щебеночно-мастичного асфальтобетона, основанных на получении полимерно-битумного вяжущего с расширенным температурным диапазоном эксплуатации, а также разработке стабилизирующей добавки для ЩМА, обеспечивающий высокую устойчивость к расслаиванию асфальтобетонной смеси;

- использование нефтяного кокса и его нецелевых фракций как компонента стабилизирующей добавки для ЩМА, который позволяет повысить устойчивость к расслаиванию асфальтобетонной смеси за счет высокой адсорбирующей способности;

– выявленные механизмы влияния нефтяного кокса на адсорбирующую способность битумного вяжущего, а также оценку структурообразования асфальтобетонной смеси для выявления степени колееобразования.

Степень достоверности результатов исследования обеспечена применением современных лабораторных методов, большим объемом и воспроизводимостью экспериментальных данных и их непротиворечивостью литературным данным, использованием современного испытательного оборудования, обеспечивающего высокий уровень точности измерений. Обработка результатов экспериментальных данных проведена с помощью современных программных пакетов.

Апробация результатов исследования. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Республиканском конкурсе «Пятьдесят лучших инновационных идей для Республики Татарстан» (Казань, 2021), диплом в номинации «Патент года»; III Республиканском конкурсе «Инженер года Республики Татарстан 2022 года» (Казань, 2021), диплом победителя в категории «Будущие инженеры»; Решением Президиума Российской Академии естествознания №941 от 09.08.2021 года была получена медаль им. А. Нобеля за вклад в развитие изобретательства; Всероссийском форуме молодых изобретателей в рамках «Фестиваля ВОИР: Наука и изобретение для жизни» (Великий Новгород, 2023), сертификат спикера и участника.

Публикации. По теме диссертации было опубликовано 11 работ, в том числе 4 статьи в журналах из списка, рекомендованного ВАК Минобрнауки России, 1 статья в прочих рецензируемых научных изданиях, 6 патентов РФ на изобретение. Основные результаты исследования способствовали выполнению научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы (НИОКР) по Договору №460006205 от 29.09.2021 г. по теме: «Оценка физико-механических показателей полимерно-битумных вяжущих (ПБВ), модифицированных бутадиен-стирольными термоэластопластами марок СБС-330Л и СБС-330Р производства ПАО «Нижнекамскнефтехим».

Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач исследования, выборе объектов и методов исследования, непосредственном участии в проведении экспериментов, обобщении и обсуждении полученных результатов, формулировке основных научных положений и выводов, написании научных статей и их подготовке к публикациям.

Объем и структура диссертации: Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы. Общий объем диссертации 128 страниц, включая 38 таблиц, 32 рисунков и схем. Список использованной литературы содержит 229 наименований.

Благодарности: Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю, д.т.н., профессору, заведующему кафедрой технологии нефти, газа и углеродных материалов Казанского (Приволжского) федерального университета Кемалову А.Ф., за содействие и научную консультацию при выполнении и оформлении диссертационной работы.

ГЛАВА 1. ПРОДУКТЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И НЕФТЕХИМИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ И АСФАЛЬТОБЕТОННЫХ СМЕСЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ (АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР)

1.1 Современные представления о составе, структуре и свойствах нефтяных остатков и битумов

1.1.1 Структура и компонентный состав нефтяных битумов

Нефтяные битумы представляют собой специфические нефтяные дисперсии системы (НДС), физико-химические свойства которых зависят от компонентного состава и характера межмолекулярных взаимосвязей ее составляющих, а, следовательно, и от типа образованной структуры [1].

Изучение нефтяных битумов как нефтяных дисперсных систем в значительной степени определяет их поведение, а также химические реакции, протекающие при изменении их свойств под влиянием определенных факторов, что позволяет напрямую прогнозировать их физико-химические характеристики с целью разработки способов оптимизации процессов которые возникают при их производстве.

Проведенные в последние десятилетия исследования структуры и свойств нефтепродуктов, полученных в процессе переработки, а также методов анализа и единого учета физико-химического взаимодействия компонентов нефтяных систем привели к тому, что процессы транспортировки, переработки и использования полученных продуктов открывают принципиально новые возможности [2-7].

Современное понимание свойств и структуры НДС, на примере нефтяных битумных материалов было создано работами выдающихся российских ученых: П. А. Ребиндера, Г. И. Фукса, Р. Б. Гуна, А. С. Колбановской, А. Ф. Кемалова и многих других [8-14].

Прежде чем описывать структуру битумов, следует рассмотреть их компонентный состав. Химический состав битума очень сложен, список содержащихся в нем соединений превышает 300 единиц [15]. Благодаря исследованию растворимости компонентов битума в органических растворителях можно выявить компонентный состав и их свойства. Сегодня наиболее часто используемый метод определения компонентного состава является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), метод заключается в осаждении его нерастворимой части в низших алканах (асфальтенах), а затем в разделении оставшихся мальтенов (сумма масел и смол) с помощью жидкостной хроматографии на парафино-нафтеносодержащие, ароматические углеводороды и смолы (бензолные и спиртобензолные [16]).

Основной вклад в область исследований компонентного состава битумов внесли такие выдающиеся ученые, как Р. Б. Гун, Н. П. Пажитнова и А. С. Колбановская, разработав классификацию компонентного состава битума [10]. Согласно предложенной схеме групп веществ, битум состоит из нескольких частей: Во-первых, масла и смолы, в сумме представляющие мальтеновую часть, и во-вторых, асфальтены. Кроме этого, выделив компонентный состав обнаружили следующие зависимости, влияющие на физико-химические свойства битума:

1) Масла состоят из парафиново-нафтеновых и ароматических углеводородов. Как правило, масляная часть повышает пластичность при одновременном улучшении низкотемпературных свойств битума, в том числе и способность деформироваться при низких температурах. Деформируемость в классическом варианте понимается как показатель качества битума, а именно его растяжимости и пенетрации при 0°C, температуре хрупкости по Фраасу (Тхр).

Ароматические соединения битума состоят из моноциклических ароматических соединений (МЦА), бициклических ароматических соединений (БЦА) и полициклических ароматических соединений (ПЦА) [12, 20, 21]. Было обнаружено, что алифатическая структура полициклических ароматических соединений развита слабо, и в их циклических структурах доминируют только метильные группы, являющиеся заместителями. МЦА и БЦА доминируют лишь в некоторых ароматических соединениях битума [22,23].

Степень ароматичности масляной части значительно влияет на свойства битумного вяжущего и определяется, как отношение количество атомов углерода в ароматическом кольце к общему количеству атомов углерода в молекуле углеводорода [10].

2) Смолы являются определяющими пластичность и растяжимость битума [13].

3) Асфальтены представляют собой высокомолекулярные структурные составляющие битума и характеризуют твердость и прочность битума. Как уже известно, вязкость битума увеличивается с увеличением количества асфальтенов. Однако, при высоком содержании асфальтенов приводит к повышенной хрупкости и снижению пластичности битума при 0 °С, что приводит к другим отрицательным свойствам при низких температурах [35].

Известно, что пластичность битумных вяжущих обеспечивается содержанием смол. Это углеводородные соединения, состоящие из циклических и гетероциклических структур, агрегированные между собой алифатическими цепями. Такая структура придает им растворимость в алканах с низкой температурой кипения [13]. Из-за их высокой молекулярной массы, химический состав смол очень сложен и остается недостаточно изученным [24]. Смолы, содержащиеся в битуме в диапазоне 15-30% мас. Оставшийся концентрат полимерных соединений, в основном гетероатомных, называется асфальтенами. Асфальтены способны к ассоциации из-за

сильной поляризации их молекул. Содержание асфальтенов в нефтяном битуме обычно колеблется от 10 до 40% мас. Такие свойства, как термостойкость и вязкость зависят от содержания асфальтенов в битуме. Битумн также содержит асфальтогеновую кислоту и ангидриды, но их содержание незначительно. Считается, что они стабилизируют структуру битума из-за их высокой характерной поверхностной активности. Например, было обнаружено, что адгезия битума к минеральному материалу связана с количеством асфальтовой кислоты [17,25].

Таким образом, подробно рассмотрен компонентный состав битумных вяжущих, а также установлены прямые и обратные зависимости физико-химических свойства от их компонентного состава. Выяснено, что путем регулирования соотношения компонентного состава, можно целенаправленно изменять структуру и свойства битума.

1.1.2 Физико-химические свойства битумов

Одними из наиболее важных свойств дорожного битума, определяющий его назначение и характеризующий качество являются вязкость, плотность, а также малакометрические показатели такие, как глубина проникания иглы, растяжимость, температура размягчения и хрупкости [38].

Основной характеристикой структуры и механических свойств битума является вязкость, характеризующее сопротивление перемещению внутренних слоев битума относительно друг друга [38]. Для битумов принято определять динамическую вязкость, как способность битума сопротивляться течению и деформироваться во время механических колебаний в зависимости от температуры, напряжения сдвига и градиента скорости деформации. Для измерения динамической вязкости используются различные устройства, например, ротационные вискозиметры или динамические сдвиговые реометры, значение динамической вязкости измеряется в абсолютных единицах (Па*с).

Вязкость является наиболее важной реологической характеристикой, зависящий от компонентного состава и определяющий структуру битумного вяжущего. Количественное соотношение асфальтенов и масел оказывает наиболее существенное влияние на вязкость битума. С увеличением количества асфальтенов повышается и вязкость нефтепродукта, и наоборот. Помимо этого, вязкость битума так же определяет эксплуатационные характеристики асфальтобетонной смеси, в том числе устойчивость к колееобразованию. Для производства долговечного дорожного покрытия, необходимо чтобы вязкостные характеристики битума сохраняли свои первоначальные свойства с течением времени и с учетом температурных особенностей той климатической зоны, где используется битум.

Для нефтепродуктов, в том числе и для битумов определяется относительная плотность, равная плотности битума при 20°C и отнесенная к плотности воды при 4°C. В среднем составляет от 0,95 до 1,15 г/см³ и определяется с помощью ареометра или пикнометра. Плотность используется для определения происхождения битума. Окисленный битум, полученный из остатков с высоким содержанием смол имеет более высокую плотность, чем битум, полученный из остатков с высоким содержанием масел. Плотность битума повышается по мере увеличения глубины окисления и температуры размягчения.

Глубина проникания иглы (пенетрация) в битум характеризует твердость битума определяется условным показателем, выражающаяся в единицах равным 0,1 мм от длины иглы проникшего в битум. Данный показатель определяется при 0 и 25 °С.

Температура размягчения, которая определяется методом «Кольца и шара» («КиШ») является верхним температурным пределом применения битума, а также косвенно определяющая устойчивость к образованию колеи при высоких температурах. В среднем для битумов нефтяных дорожных значение температуры размягчения колеблется от 45°C до 75°C.

Температура хрупкости по Фраасу характеризует температуру, при которой в тонком слое битума при отрицательных температурах при чередующемся изгибании образуются первые трещины. Данный показатель характеризует низкотемпературные свойства битума, определяющий стойкость к низкотемпературному растрескиванию асфальтобетонной смеси.

Растяжимость (дуктильность) – показатель способности битума растягиваться в тонкую нить под действием равномерной внешней силы, определяющаяся при температурах испытания 25°C и 0°C. Растяжимость определяется как показатель длины битумной нити в момент ее разрыва, выраженная в сантиметрах.

Растяжимость характеризует степень структурированности битума. Растяжимость при 0 °С характеризует условную устойчивость к образованию низкотемпературных трещин, которая непосредственно связано со способностью асфальтобетонной смеси деформироваться при отрицательных температурах, когда дорожное покрытие подвержено значительным растягивающим силам. Следует отметить, что недостаточная низкотемпературная деформационная устойчивость приводит к быстрому разрушению асфальтобетона и образованию трещин на проезжей части. [39].

Таким образом, рассмотренные физико-химические свойства битумных вяжущих являются определяющими принадлежность битума к использованию в определенной отрасли. В настоящее время битум применяемый для дорожно-строительной промышленности производится в соответствии с несколькими нормативными документами: ГОСТ 33133-2014 «Битумы нефтяные дорожные вязкие», ГОСТ 22245-90 «Битумы нефтяные дорожные вязкие», ГОСТ Р 58400.1-2019 «Материалы вяжущие нефтяные битумные. Технические условия с учетом

температурного диапазона эксплуатации».

1.1.3 Коллоидно-химические свойства битумов, как специфической нефтяной дисперсной системы

Еще в 1923 году Нелленштейн предложил следующую теорию структуры битума: лиофобные части окружены лиофильными частицами, которые защищают их от слияния друг с другом, от масляной фазы или среды, в которой эти коллоидные составляющие (называемые мицеллами) взвешены [44].

Считается, что компоненты с наиболее выраженной ароматической природой и наибольшей молекулярной массой находятся ближе всего к ядру коллоидных мицелл. Вокруг ядра находятся слои со все более низкой молекулярной массой и все менее ароматическими компонентами, которые проникают в мицеллярную жидкость.

Согласно Тракслеру [14], коллоидная структура битума объясняется следующим образом: компоненты со все более низкой молекулярной массой и пониженной ароматичностью последовательно локализуются вокруг ядра коллоидных мицелл, что приводит к образованию межмолекулярной среды без ограничений по фазам.

Согласно модели, предложенной З. И. Сюняевым, нефть и нефтяные остатки, в том числе битум, состоят из сложных структурных единиц – надмолекулярных (ассоциированных) структур, различной толщины сольватной оболочки, прочности связи и порядка [14,45]. Последние отличаются от классических дисперсных систем тем, что они образуются в системах, состоящие из большого количества компонентов, включая органические соединения, принадлежащие к разным классам, с несколько разными потенциалами межмолекулярных взаимодействий.

Следовательно, общепринято [46,47] рассматривать битум как специфическую нефтяную дисперсную систему, состоящую из дисперсной и твердой фаз (матрицы). Дисперсная фаза придает битуму прочностные свойства, в то время как углеводородная матрица придает ему вязкость и пластичность. Поверхностные явления играют важную роль в дисперсионных системах.

В битумах дисперсионной средой является мальтены (сумма масел и смол), а дисперсной фазой – асфальтены. Стабильность системы зависит от родства мальтенов и асфальтенов. Таким образом, для долговечности битума (стабильности его коллоидной структуры) необходимо наличие ароматических масел и смол. Следовательно, наиболее подходящим сырьем для производства окисленного битума является гудрон, содержащий небольшое количество парафино-нафтеновых углеводородов [48].

1.2 Теоретические основы модификации битумных вяжущих

1.2.1 Модификаторы битумов: виды и свойства

В настоящее время существует довольно широкий спектр модификаторов, используемых для улучшения свойств битумного вяжущего, которые различаются по своей природе и свойствам, но они должны соответствовать общим условиям использования:

- Модификатор должен совмещаться с битумом и обеспечивать необходимую степень однородности при температурных воздействиях, не вызывая расслоения системы в процессе приготовления, хранения и эксплуатации;

- Модификатор должен быть устойчив к ультрафиолетовому излучению, нагреву, воздействию воды и воздействию вредных компонентов, выщелачиваемых из окружающей среды.

В настоящее время наиболее распространенным способ модификации битума является использование полимерных продуктов. Основной отличительной особенностью полимеров является их упругое восстановление после снятия приложенной нагрузки.

При введении в битум полимерные модификаторы набухают из-за поглощения мальтеновой группы компонентов битума и увеличиваются в размерах образуя трехмерную пространственную сетку. Сшивание молекул происходит на физическом уровне.

1.2.2 Модификация битумов полимерами

Полимерно-битумное вяжущее (ПБВ) представляет собой битум, модифицированный полимерной добавкой. При введении полимера в состав битума даже в небольших количествах проявляются существенные изменения в структуре и составе битумного вяжущего, влияющие на качественные характеристики.

По многочисленным исследованиям отечественных и зарубежных исследователей [49-56], становится понятным, что применение ПБВ в составе асфальтобетонной смеси значительно увеличивает срок службы дорожных покрытий за счет повышения устойчивости к усталостным повреждениям и растрескиванию при низких температурах. Многолетние наблюдения за долговечностью покрытий с использованием модифицированных битумов, так же отмечают высокую эффективность на улучшение таких свойств асфальтобетонной смеси, как устойчивость к пластическим деформациям, прочность и т. д. [57].

Отличительная особенность асфальтобетона, полученного из модифицированного битума, объясняется более высоким сдвиговыми характеристиками и пределом текучести этого

типа вяжущего. Изменение структуры и состава ПБВ за счет создания пространственной коагуляционной путем введения полимера, приводит к повышению вязкости, прочности, температуры размягчения вяжущего при сохранении требуемой эластичности и низкотемпературных свойств, что в свою очередь позволит увеличить срок службы асфальтобетонных покрытий до 10 лет.

Оценка эффективности использования полимеров в зависимости от их природы и состава при производстве дорожных вяжущих характеризуется следующими показателями:

- Модификатора должен совмещаться с битумом и обеспечивать необходимую степень однородности при температурных воздействиях, не вызывая расслоения системы в процессе приготовления, хранения и эксплуатации;

- Термическая стабильность полимера при производстве асфальтобетонных смесей;

- Низкая стоимость продукта;

- Устойчивость к пластическим деформациям при низких температурах;

- Стабильность при хранении, т.е. устойчивость к расслаиванию.

Таким образом, на сегодняшний день представлено огромное количество полимеров разного состава и свойств, но по тем или иным причинам не все подходят для решения проблем, с которыми сталкиваются производители битумных материалов. Главным условием для получения качественных ПБВ является полная совместимость полимера с битумом, по этой причине не все полимеры могут быть пригодными для производства полимерно-битумных вяжущих с заданными физико-химическими свойствами [61].

В настоящее время наиболее широкое применение получили полимеры класса термопластичные эластомеры в качестве эффективных модификаторов битума [60,62-65]. Одним из наиболее ярких представителей данного класса полимеров является блоксополимер типа стирол-бутадиен-стирол (СБС). Полимеры других классов, такие как полиэтилен, полистирол, бутилкаучук и другие термопластичные каучуки, по тем или иным причинам не смогли найти распространенное применения в промышленном производстве полимерно-битумных вяжущих. [66-71]. В таблице 1.1. представлены наиболее используемые полимеры для модификации битумов.

Таблица 1.1 – Полимеры, используемые для модификации битумов

Категория полимера	Полимер	Преимущества	Недостатки
Термопластичные полимеры (термопласты, пластомеры)	Полиэтилен Полипропилен	Высокотемпературные свойства Доступная цена	Низкая эластичность Расслоение фаз
	Этилен-винил ацетат Этилен-бутил ацетат	Стабильность при хранении Устойчивость к колеброванию	Низкая эластичность. Плохие низкотемпературные свойства.
Термопластичные эластомеры (термоэластопласты)	Стирол-бутадиен-стирол Стирол-изопрен-стирол	Улучшение высоко- и низкотемпературных свойств Снижение чувствительности к температурным воздействиям Значительное улучшение эластичности	Низкая теплостойкость, низкая устойчивость к окислению и ультрафиолету Высокая цена
	Стирол-этилен/бутилен-стирол	Высокая теплостойкость, устойчивость к окислению, ультрафиолету	Низкая стабильность при хранении. Низкая эластичность. Высокая цена

По мнению подавляющего большинства авторов, для получения качественных полимерно-битумных вяжущих наиболее пригодным является блоксополимер типа СБС, который имеет несомненные преимущества перед другими полимера, не только по улучшению физико-химических свойств, но и по эффективному диспергированию и растворению в битуме без возможности восстановления полимерных связей.

1.2.3 Современные технологические решения производства ПБВ

Исследовательские работы по определению оптимальной концентрации модификаторов различных свойств, способам введения в битум и производству полимерно-битумных вяжущих, довольно интенсивно ведутся в Российской Федерации и во многих зарубежных странах [37, 66, 67, 72 -74, 79-82, 83-85].

Стоит отметить, что химические процессы, протекаемые при взаимодействии битума с полимером, в большинстве случаев одинаковы, независимо от их химического состава и структуры. Введение полимеров в битум приводит к образованию пространственной коагуляционной сетки.

Согласно современной гипотезе, изложенной Л. М. Гохманом в его книге [83], следуют следующие выводы:

- Способность макромолекул полимера к ассоциации является решающим фактором при формировании требуемой пространственной структурной сетки;

- Прочность и эластичность образованной полимерной сетки, зависит от количества связей в узлах соединения полимера и битума, а также их когезионной способности;

Известно, что процесс смешивания компонентов в наибольшей степени влияет на однородность или дисперсность состава ПБВ. Как показывает отечественная и зарубежная практика, для достижения оптимальных результатов по однородности и качеству получаемых полимерно-битумных вяжущих используется коллоидная мельница. Время смешивания и реагирования компонентов в таком устройстве сведено к минимуму, что характеризует не подверженность интенсивному старению битумного вяжущего. Однако, для разработки более устойчивых к расслаиванию и стабильных по свойствам полимерно-битумные вяжущие, следует применять пластификаторы полимера.

В связи с особыми климатическими условиями регионов Российской Федерации многие отечественные авторы считают необходимым вводить в состав ПБВ различные пластификаторы. [37, 82, 83, 86, 87].

В работах [88-90], были предложены различные способы технологического регулирования производства качественных ПБВ, в том числе предварительная пластификация СБС перед введением в битум. Сущностью известного метода заключается в предварительном растворении полимера в пластификаторе, после чего полученный полимерный концентрат в заданных количествах вводится в битум. Преимуществом такого метода является регулирование содержания пластификатора, по которому становится возможным снижение нижнего температурного предела марки PG. Кроме того, введение пластификаторов обычно способствует снижению вязкости системы, что приводит к сокращению времени приготовления ПБВ и позволяет проводить процесс приготовления при более щадящем температурном режиме (не более 160°C).

1.3 Асфальтобетонные смеси: особенности и технология приготовления

1.3.1 Виды и структура асфальтобетонных смесей

Асфальтобетонная смесь представляет собой искусственный конструкционный материал, используемый в дорожном строительстве, состоящий из смеси минерального наполнителя, битумного вяжущего и модифицирующих добавок. Проектирование и выбор исходных компонентов для состава асфальтобетонной смеси является важным этапом в разработке

мероприятий по предотвращению возможных дефектов, возникающих при эксплуатации покрытия [101-103].

Чередующиеся температурные перепады и негативное воздействие обрабатывающих реагентов при эксплуатации дорожных покрытий способствуют образованию различных дефектов: пластических деформаций, низкотемпературных растрескиваний и т.д., которые приводят к преждевременному разрушению асфальтобетона. Возникновение дефектов обусловлено в первую очередь качественными характеристиками органического вяжущего, а также оптимальным подбором фракционного состава минеральных материалов [101-104].

Эксплуатационные и физико-механические показатели отдельного строительного материала, в том числе асфальтобетона, зависят от его состава и структуры. В данном случае состав определяется количественными пропорциями применяемых компонентов, а структура асфальтобетонного покрытия определяется характером связи между вяжущим и минеральным наполнителем. Многочисленные исследования в области исследования прочностных характеристик асфальтобетонной смеси были направлены на определение взаимосвязей между соответствующими свойствами и структурными характеристиками битумного вяжущего, минерального наполнителя и модифицирующих добавок [101-105].

1.3.2 Состав, особенности и преимущества щебеночно-мастичного асфальтобетона

Щебеночно-мастичный асфальтобетона (ЩМА) - это разновидность отдельного вида асфальтобетона, который, в отличие от других типов дорожных покрытий, придает верхнему слою покрытия водонепроницаемость, прочность на сдвиговые напряжения и шероховатость [121, 122]. В отличие от традиционных асфальтобетонных смесей, полученных в соответствии с ГОСТ 9128-2013, ЩМА характеризуется повышенным содержанием гравия и битума (до 80% и 7,5% мас. соответственно) с остаточной пористостью до 1% об. При таком содержании вяжущего неизбежным становится стекание битума с поверхности минерального материала в процессе приготовления, хранения и укладки смеси. Для предотвращения этого, необходимо использовать специальные стабилизирующие добавки, которые также оказывают положительное влияние на физико-механические свойства асфальтобетона. Еще одним преимуществом ЩМА является возможность укладки более тонким слоем по сравнению с традиционно применяемым плотным асфальтобетоном, тем самым снижая удельный расход смеси. Следовательно, ЩМА покрытия являются более рентабельным по сравнению с аналогами, несмотря на то, что в составе применяется более дорогое сырье.

Главной особенностью состава и структуры ЩМА является большее количество битумного вяжущего и обязательное присутствие стабилизирующей добавки, а также использование щебня с улучшенной формой частиц (кубовидной).

Фундаментальное различие между ЩМА и традиционным асфальтобетоном заключается в его жесткой каркасной структуре, которая объясняется прямым контактом с отдельными крупнозернистыми камнями, чтобы гарантировать перенос нагрузки с поверхности на нижележащий слой, так чтобы слой щебня деформировался не только в поперечном, но и в продольном направлении. В ЩМА основная конструкция состоит из крупного щебня, более мелкий щебень используется вместе с битумным вяжущим в качестве герметика, который плотно заполняет пустоты в крупно-щебеночном каркасе. Отсутствие отсева песка приводит к тому, что под воздействием внешних нагрузок минеральные частицы не перемещаются, заполняя поровые пространства [122].

1.3.3 Стабилизирующие добавки для ЩМА

Щебеночно-мастичный асфальтобетон, в котором содержание вяжущего в определенных случаях может превышать 10% мас., более чувствителен к процессу раскисания по показателю стекания вяжущего. Учитывая, что процесс производства ЩМА имеет температуру 160-180°C, а также при транспортировке смесь подвержена вибрации необходимо, чтобы применяемые стабилизирующие добавки имели высокую адсорбционную способность [128, 129, 130].

В российской и международной практике при получении ЩМА вводятся стабилизирующие добавки, которые представляют собой натуральные или искусственные волокнистые материалы для предотвращения стекания битумного вяжущего с поверхности минерального материала. Волокнистые добавки распределяются по объему битумного связующего, образуя в ячейках сетчатую структуру, в которой могут располагаться частицы битума, тем самым предотвращая процесс стекания во время транспортировки, хранения и непосредственной укладки асфальтобетонной смеси [131, 132, 133, 134].

Основная цель использования стабилизирующих добавок – увеличить толщину битумной пленки, тем самым гарантируя наличие свободного битума и стабильность состава ЩМА. [135, 136].

На сегодняшний день наиболее широко применяются стабилизирующие добавки, полученные на основе растительной целлюлозы, представленная в виде гранул. Природа и тип используемой стабилизирующей добавки имеет большое значение для обеспечения оптимального количества смеси и удержания вяжущего. В зависимости от состава материала

стабилизирующие добавки можно разделить на минеральные и органические. Материалы из минеральных волокон (отходы асбеста, хризотил, стекловолокно, диабазовое волокно и т. д.).

Независимо от ценовых показателей, очевидно, что экономические преимущества покрытий на основе ЩМА в дорожном хозяйстве намного выше, чем у традиционных плотных типов асфальтобетона. Это связано с тем, что срок службы ЩМА покрытий при правильном устройстве как минимум в 3 раза больше, чем у обычных покрытий [122]. Толщина слоя должна соответствовать минимальному требованию «в три раза превышающей размер самой крупной фракции». Международный опыт показывает, что толщина покрытия 4-5 см (100-125 кг/м²) является оптимальной [141].

1.3.4 Опыт применения ЩМА в России и за рубежом

В настоящее время ЩМА смеси активно используется в качестве верхнего слоя дорожного покрытия в США, Южной Африке, Китае, Финляндии, Франции и других странах [148-150].

В России первые экспериментальные участки дорожного полотна с применением ЩМА смесей появились на трассе М-4 «Дон», а в 2000 г. эксперименты продолжились на участке МКАД-Кашира, МКАД-Железнодорожный-Ликино, на мосту через реку Обь в Новосибирске и в других регионах нашей страны [121-123].

Опыт применения ЩМА покрытий в России и за рубежом показывает, что они значительно увеличивают срок службы, повышают стойкость к воздействию повышенных транспортных нагрузок, неблагоприятных климатических факторов и агрессивных обрабатывающих материалов.

Анализ ранее выполненных работ [129, 151, 152] показывает, что для строительства дорожного покрытия высокого класса, а также городских улиц могут использоваться материалы с высокой прочностью на сдвиг и долговременной шероховатостью, каким является щебеночно-мастичный асфальтобетон.

1.4 Теоретические предпосылки использования нефтяного кокса в качестве компонента стабилизирующей добавки для ЩМА

1.4.1 Состав, структура, строение и физико-химические свойства нефтяного кокса

Нефтяной кокс является твердым остатком вторичной переработки нефти и нефтепродуктов, полученных в процессе замедленного коксования ТНО. Внешний вид

представляется собой пористый твердый материал черного цвета, состоящий из высококонденсированных углеводородов с низким содержанием водорода, а также других органических соединений и металлов. Элементный состав сырого, или непрокаленного нефтяного кокса (в % мас.): С – 91-99,5; Н – 0,035-4,0; S – 0,5-8,0; (N + O) – 1,3-3,8, остальное - металлы.

Нефтяной кокс получают в процессе замедленного коксования тяжелого нефтяного остатка (ТНО). Основная цель процесса замедленного коксования - максимизировать производство дистиллятов, которые впоследствии используются для производства моторного топлива, а полученный нефтяной кокс считается побочным продуктом, что определяет его низкую стоимость.

Основными качественными показателями нефтяного кокса являются содержание серы, золы, выход летучих веществ, механическая прочность и размерность фракционного состава. По физико-химическим параметрам нефтяной кокс должен соответствовать требованиям [153], указанным в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Физико-химические показатели кокса нефтяного малосернистого

№ п/п	Наименование	Коксы нефтяные малосернистые по ГОСТ 22989-78	Методы испытаний
1.	Массовая доля общей влаги, %	Не более 3,0	ГОСТ Р 52911
2.	Зольность, %	Не более 0,8	ГОСТ Р 55661
3.	Массовая доля серы, %	Не более 3,0	ГОСТ 8606
4.	Массовая доля летучих веществ, %	Не более 12,0	ГОСТ 22898
5.	Массовая доля мелочи с размером частиц, не более, %:		ГОСТ 2093
	Менее 8 мм	90	
	Менее 1 мм	-	
6.	Массовая доля, %, не более:		ГОСТ 22898
	- ванадия	0,05	
	- железа	0,06	
	- кремния	0,06	

Основным сырьем для коксования являются тяжелые остатки вакуумной перегонки мазута (гудрон, тяжелые газойлевые фракции), а также остатки вторичных процессов переработки.

Схема процесса замедленного коксования представлена на рисунке 1.1.

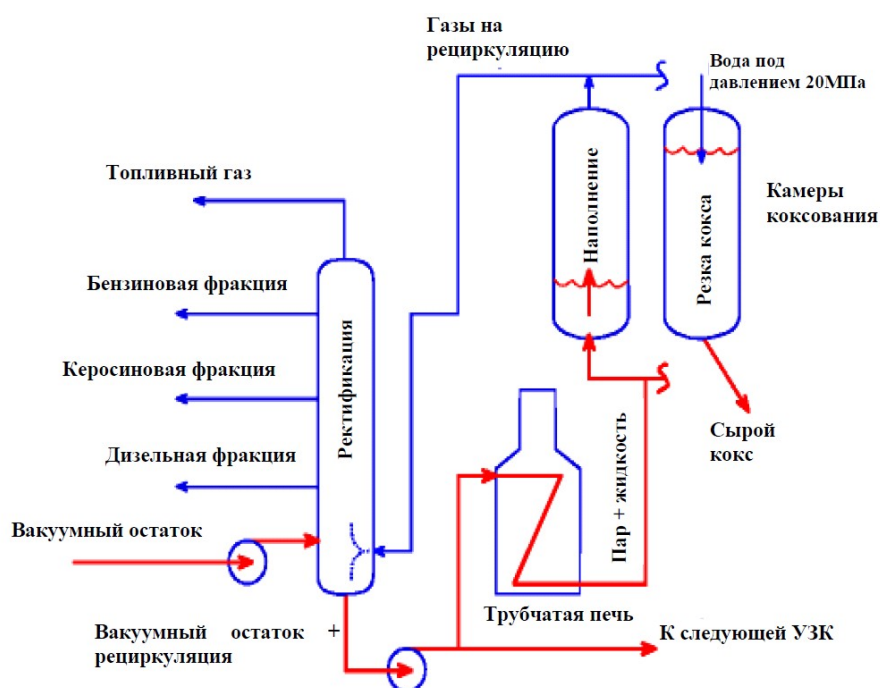
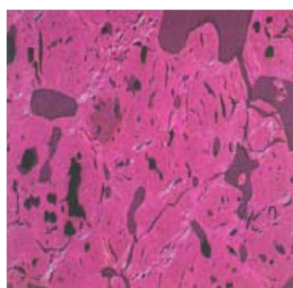


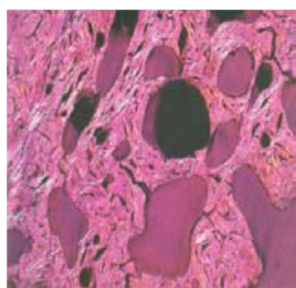
Рисунок 1.1 – Схема процесса замедленного коксования [154]

Для получения товарного нефтяного кокса, сырье подвергается глубокому термическому крекингу на установках замедленного коксования (УЗК). Устройство УЗК состоит из двух необогреваемых камер коксования, ректификационной колонны, трубчатой печи, насосов и другого вспомогательного оборудования.

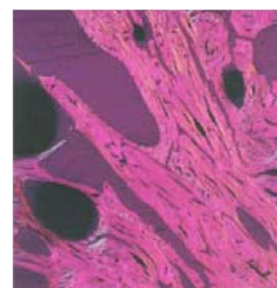
Микроструктура получаемых нефтяных коксов зависит главным образом от исходных свойств сырья для коксования и отличается степенью анизотропии, которая оценивается по балльной шкале от 0 до 7,0 [155]. Коксы с волокнистой структурой, называемые шот-коксы получают из сырья, в которых преобладают парафиновые углеводороды (Рисунок 1.2 а) [156]. Коксы из сырья, где преобладающее количество занимают смолы, имеет губчатую структуру с меньшей степенью анизотропии (рисунок 1.2 б). Коксы, полученные из сырья, в котором преобладают нафтеновые и ароматические углеводороды имеет игольчатую структуру (Рисунок 1.2 в).



а) шот-кокс



б) губчатый



в) игольчатый

Рисунок 1.2 – Структура коксов с разной степенью анизотропии [157]

Физико-механические свойства нефтяного кокса и способность их к графитации определяется микроструктурой и степенью анизотропии представленная на рисунке 1.2. Коксы игольчатой структуры имеют разные значения механической прочности, электрической и тепловой проводимости, а также коэффициенты теплового расширения в зависимости от направления воздействия: вдоль или перпендикулярно кристаллографической оси структуры. Целевым назначением игольчатых коксов является производство графитовых электродов для электродуговых печей большой мощности [158]. Для производства игольчатого кокса подбираются специальные виды сырья с низким содержанием серы, что значительно увеличивает его себестоимость. Из-за своей низкой механической прочности и высокого коэффициента теплового расширения игольчатый кокс непригоден для использования в анодах алюминиевых элементов [159].

Шот-кокс, обладают высокой прочностью, низкой абразивностью и его трудно обрабатывать для получения фракций желаемого размера. Целевым направлением применения такого рода коксов является в качестве топлива.

Кокс губчатой структуры наиболее подходит для производства алюминиевых анодов электролитических элементов. Изготавливаются из смешанного сырья и обладают хорошей электропроводностью, высокой прочностью, простотой обработки и низким коэффициентом теплового расширения.

Жесткие требования к содержанию серы в российском законодательстве связаны с экологическими требованиями и особенностями технических процессов. Технология производства алюминия с применением самообжигающихся анодов, сера способствует коррозии токопроводящих выводов и корпусов газосборников, что влияет на чистоту получаемого металла. В работе [160] на основании результатов исследования более 500 марок коксов разных производителей, было получено более двадцати корреляционных уравнений для каждой группы коксов, связывающих реакционную способность кокса с серой, натрием, ванадием и другими металлическими примесями. Исследования содержания показали, что для кокса из разных источников каталитический эффект примесей может проявляться по-разному.

Нефтяной кокс, как и любой нефтепродукт представляет собой сложную нефтяную дисперсную систему, в которой дисперсная фаза состоит из кристаллизованных углеродных слоев с упорядоченным расположением молекул и пор относительно друг с друга. Дисперсионная среда представляет собой фазу, которая заполняет структуру из отмеченных ранее кристаллизованных слоев.

Надмолекулярные структуры образованы из полимерных веществ (смолисто-асфальтеновые и т. д.), в основном связанные друг с другом силами Ван-дер-Ваальса; сольватные комплексы представляют собой соединения с более низкой молекулярной массой

(полициклические ароматические углеводороды, парафины) и не подвержены межмолекулярным взаимодействиям.

В зависимости от способа производства нефтяной кокс можно разделить на коксы, получаемое путем замедленного коксования, и коксы, получаемое путем коксования в обогреваемых кубах непрерывного действия. Перед использованием нефтяной кокс обычно подвергается переработке (прокаливанию) на нефтеперерабатывающем заводе после его получения или у потребителя.

В процессе прокаливания летучие вещества и некоторые гетероатомные соединения (например, S и N) удаляются, а удельное электрическое сопротивление уменьшается; в процессе графитирования двумерные микрокристаллы превращаются в трехмерные упорядоченные кристаллические образования и т. д.

Таким образом, нефтяной кокс является важным промышленным сырьем, используемый разных отраслях промышленности начиная от производства стали и алюминия; производство графитовых электродов для электродуговых печей; производство инструментов особой прочности из соединений карбидов металлов; в химической промышленности в качестве восстановителя (например, в производство BaS_2 из барита); специальные марки кокса в качестве конструкционных материалов при производстве коррозионностойкого оборудования и заканчивая использованием в качестве топлива низкокачественного высокосернистого кокса.

1.4.2 Мониторинг рынка производства и потребления нефтяного кокса

Производимый в настоящее время нефтяной кокс в России ни по объемам, ни по области применения не удовлетворяет имеющимся потребностям промышленности. В РФ не производится нефтяной кокс с содержанием серы менее 1%, необходимый для производства электродной продукции.

Игольчатый кокс является необходимым сырьем для сталелитейной и алюминиевой промышленности. Проблемой при использовании нефтяного кокса по целевому назначению является повышенное содержание таких веществ, как сернистые соединения, в том числе SO_3 , которые могут достигать 8% мас., поскольку значительную часть общего объема добычи нефти в нашей стране составляют сернистые и высокосернистые нефти, а также металлоорганические соединения V, Ni, Fe.

Для решения проблемы высокого содержания серы в коксе существует технология обессеривания. Для этой цели активно используется дополнительное прокаливание кокса [163]. Другой способ получения обессеренного нефтяного кокса из нефти с высоким содержанием серы - это удаление серы из сырой нефти с помощью гидроочистки, гидрокрекинга или

деасфальтизации. Этот вариант считается более эффективным, но он более сложный и требует дополнительных затрат.

Установлено, что до 98% металлов, содержащихся в исходном нефтяном сырье [164], концентрируются в составе нефтяного кокса, кроме этого при замедленном коксовании (без доступа воздуха) в него переходит до 75% мас. серы. [165]. Поэтому одним из важнейших критериев качества нефтяного кокса, который формирует эксплуатационные характеристики будущих продуктов, является содержание в ней серы и редкоземельных металлов. Вышеизложенное дополнительно подтверждает научное и практическое обоснование цели и задач проводимых вторыми исследованиями влияния содержания высокодисперсных фракций нефтяного кокса в составе композиционных битумных вяжущих и высокопрочных марок асфальтобетона.

Электродные заводы РФ вынуждены покупать такой кокс у зарубежных поставщиков. В РФ не производится нефтяной кокс с игольчатой структурой, из которого изготавливаются электроды высших сортов для электро-сталеплавильной промышленности. В РФ не производится в достаточном объеме электродный нефтяной кокс для алюминиевой отрасли.

Следует отметить то, что начало производства на территории России коксов с низким содержанием серы и других видов коксов специального назначения позволит обеспечить сырьевую безопасность страны, избавит от зависимости от иностранных производителей кокса на предприятиях чёрной, цветной, атомной и военной промышленности нашей страны.

Снижение содержания серы при переработке гудронов сернистых нефтей высокой плотности до уровня требований заводов алюминиевой промышленности, к сожалению, недостижимо в рамках существующих схем подготовки и коксования сырья:

нефть → мазут → гудрон → кокс.

Для решения этой проблемы необходимо использование разных технологических приемов по облагораживанию сырья коксования таких, как компаундирование остатков нефти с малосернистыми побочными продуктами пиролиза, каталитического крекинга, предварительная деметаллизация и деасфальтизация нефтяных остатков.

К сожалению, специальные технологии подготовки сырья коксования, которые применялись в 70-80-ых годах такие, как получение относительно малосернистых дистиллятных крекинг-остатков или использование при коксовании только остатков малосернистых нефтей, поставляемых на завод отдельно, в современных условиях практически неосуществимы.

В этом направлении необходимы волевые решения на уровне правительства, а также новое строительство коксовых установок в регионах, перерабатывающих малосернистые нефти.

1.4.3 Исследование возможности применения нефтяного кокса в качестве компонента стабилизирующей добавки для ЩМА

В последнее время в сфере научно-технической литературы появилось большое количество научных трудов направленные на поиск альтернативного применения нефтяного кокса и его нецелевых фракций в разных отраслях промышленности, например, в производстве строительных материалов [166-172]. Во многих работах [167-175] было показано, что существует возможность использования нецелевых фракций и высокосернистых нефтяных коксов в качестве добавки при производстве асфальтобетонных смесей.

Нефтяной кокс обладает высокой адсорбционной способностью (намного превышающей адсорбционную способность золы и сопоставимой с активированным углем), поэтому использование порошка кокса в качестве адсорбента является весьма перспективным [166, 180-182].

Ранними исследованиями выявлено, что нефтяной кокс это высокомолекулярный пространственно-сшитый металлосодержащий полидисперсный полимер, продукт термолитиза тяжелых нефтяных остатков, обладающий наилучшими свойствами среди альтернативных видов топлив, и благодаря ряду отмеченных выше специфических свойств, позволяют рассматривать их в качестве одного из ингредиентов к асфальтобетонным смесям и битумным материалам.

Анализ остроты проблемы улучшения качества производимых в РФ нефтяных дорожных битумов, битумных вяжущих и высокопрочных асфальтобетонных покрытий на их основе послужили к обоснованному решению по использованию высокодисперсных фракций производимого нефтяного кокса с высокой зольностью, высоким содержанием сероорганических соединений, прямоцепочных парафиновых УВ, как компонентов стабилизирующих добавок для щебеночно-мастичного асфальтобетона (далее – ЩМА) с повышенными деформационно-прочностными и физико-механическими характеристиками.

Нефтяной кокс состоит из карбенов – веществ, нерастворимых в бензоле, но растворимых в сероуглероде, и карбоидов, нерастворимых во всех растворителях. Карбены являются высокомолекулярными веществами, их среднечисловая молекулярная масса порядка 100 000 – 135 000. Карбоиды являются сшитым трехмерным полимером, значительная часть атомов углерода которого занята в конденсированных ароматических структурах.

Физические связи между жесткими блоками сшитого полимера и полидисперсной системы битумного вяжущего обеспечивают высокую прочность на растяжение. В следствие этого, при высоких температурах с повышением подвижности макромолекул эти связи не разрушаются, позволяя сшитому полимеру необратимо деформироваться в пространственную

структуру битумного вяжущего, чем объясняется уменьшение стекания битумного вяжущего в образцах, содержащие в составе нефтяной кокс.

Исходя из вышеописанного, можно сделать обоснованное решение по использованию нефтяного кокса в качестве компонента стабилизирующей добавки для ЩМА.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

При формировании базы исследуемых объектов, руководствовались задачами для решения проблем дорожного строительства, а именно, улучшения качества и долговечности дорожного покрытия. Следует обратить особое внимание на то обстоятельство, что для обеспечения долговечности асфальтобетонной смеси, необходим комплексный подход, который выражается в усовершенствовании качества отдельных ее составляющих – битумного вяжущего, а также минеральной части путем добавления разного рода добавок и присадок, кроме этого строгим соблюдением технологических норм при производстве, хранении и укладке самого асфальтобетона.

В работе для технологического регулирования производства получения СБС-битумных вяжущих с расширенным температурным диапазоном эксплуатации в качестве исходного сырья использовался битум нефтяной дорожный марки БНД 70/100 по ГОСТ 33133-2014, блоксополимер типа стирол-бутадиен-стирол и тяжелая дистиллятная фракция с широким интервалом кипения для пластификации полимера. В таблице 2.1 представлены физико-химические свойства битума БНД 70/100.

Таблица 2.1 - Физико-химические свойства битума марки БНД 70/100

№ п/п	Показатели	Нормы по ГОСТ 33133-2014 для БНД 70/100	Фактические результаты
1	Пенетрация, 0,1 мм,		
	при 25°C	71-100	76
	при 0°C	не менее 21	25
2	Температура размягчения по кольцу и шару, °С,	не ниже 47	49
3	Растяжимость, см,		
	при 0°C	не менее 3,7	4
	при 25°C	не менее 62	68
4	Температура хрупкости по Фраасу, °С,	не выше -18	-22
5	Изменение температуры размягчения после прогрева, °С,	не более 7	6
6	Изменение массы после прогрева, %,	не более 0,6	0,4
7	Температура вспышки, °С,	не ниже 230	выше 252

Отмечаем, что если проблема качества битумного вяжущего решается через создание полимерно-битумного вяжущего, то производство импортозамещающих добавок непосредственно для асфальтобетонной смеси остаётся весьма актуальной задачей.

В работе для разработки стабилизирующей добавки для ЩМА были использованы нефтяные коксы, получаемые при коксовании тяжелого нефтяного остатка на установке замедленного коксования, предназначенные для применения в электродной, алюминиевой, абразивной и других отраслях промышленности.

2.2 Обоснование и выбор методов исследования

2.2.1 Метод SARA-анализа

Компонентный состав образцов битумного вяжущего определяли методом SARA-анализа, основанным на разделении в зависимости от растворимости и полярности парафинонафтеновых, ароматических углеводородов, смол и асфальтенов. В данном методе асфальтены отделяются от других углеводородных компонентов добавлением n-алканов в качестве растворителя.

2.2.2 Методы оценки совместимости полимеров с битумом

Теория совместимости разнородных компонентов, основанная на законах растворимости, стала наиболее широко использоваться для совмещения полимерного модификатора и битумного вяжущего. Из многочисленных трудов известно, что параметр растворимости Хильдебрандта δ является ключевым параметром этой теории. Однако при глубоком и детальном рассмотрении данный параметр подходит только для неполярных и неассоциированных систем. В связи с этим в данной работе для прогнозирования совместимости битума и полимера предлагается использовать параметр растворимости Хансена, который учитывает полярные и дисперсионные взаимодействия, а также водородные связи и, таким образом, позволяет более точно определять битум

Исторически параметр растворимости Хансена использовался в таких отраслях, как производство лаков и красок, где понимание и контроль взаимодействия растворителя и пигмента наиболее важны для прогнозирования того, будет ли один материал растворяться в другом и образовывать раствор.

Итак, для определения совместимости для начала каждому компоненту смеси задаются три параметра Хансена, каждый из которых обычно измеряется в МПа^{0,5}:

- δ_d – Энергия от дисперсионных сил между молекулами
- δ_p – Энергия дипольных межмолекулярных сил между молекулами
- δ_h – Энергия водородных связей между молекулами.

Эти три параметра можно рассматривать как координаты точки в трех измерениях в пространстве Хансена. Чем ближе друг к другу находятся параметры растворимости рассматриваемых компонентов в этом трехмерном пространстве, тем больше вероятность совместимости.

Высокоточное математическое моделирование оценки растворимости полимера от вида растворителя по параметрам Хансена, выполнялись в статистической программной среде ПО Statsoft «Statistica».

2.2.3 Стандартные методы определения физико-химических показателей нефтяных битумных вяжущих

Испытания битумов проводились в соответствии с физико-химическими показателями приведенные в ГОСТ 33133-2014 «Дороги автомобильные общего пользования. Битумы нефтяные дорожные вяжущие».

2.2.4 Метод определения релаксационных и реологических характеристик битумных вяжущих

С целью изучения структуры битумов проводились исследования их реологического поведения с определением таких показателей, как динамическая вязкость (η_0), сдвиговые напряжения, которые характеризуют сопротивление вяжущего приложенным деформациям, а также релаксация напряжения сдвига.

Для исследования реологических свойств и структурного состояния исследуемых битумных вяжущих по экспериментальным данным напряжения сдвига в зависимости от скорости сдвига следует построить кривые текучести, которые позволяют определить температуру фазового перехода битумного вяжущего из пластично-текучего (неньютоновской жидкости) в состояние ньютоновской жидкости, а также выявить общие закономерности их изменения.

Для изучения поведения битумных вяжущих в основном используются вискозиметры, с помощью которых можно получить достаточно данных для описания структуры и механических моделей этих материалов. Кроме того, данные полного реологического анализа ПБВ необходимы для проектирования оборудования по их производству и транспортировке.

2.2.5 Метод определения динамической вязкости

Для исследования динамической вязкости битумных вяжущих были проведены динамические испытания при различных температурах (80-120 °С) на приборе Rheotest RN 4.1. Применяли измерительную систему конус-пластина. Термостатирование образцов приводили 20 мин. Динамическая вязкость η в мПа•с вычисляется по формуле:

$$\eta = \frac{\tau}{D},$$

где τ – напряжение сдвига, мПа; D – градиент скорости сдвига, с⁻¹.

Измерение проводили в прямом и обратном направлениях при скоростях сдвига от 1 до 1000 с⁻¹ для снятия кривых гистерезиса.

2.2.6 Метод ЭПР-спектроскопии

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса применяется для исследования систем, содержащих стабильные свободные радикалы (ССР), т.е. имеющие на внешней электронной оболочке неспаренный электрон. В химии нефти – это смолисто-асфальтеновые вещества и комплексные соединения металлов переменной валентности с гетероатомными соединениями нефти (порфирины, смолы, асфальтены). Применительно к данной работе метод ЭПР был использован для исследования процессов развития фазовой микрогетерогенности и структурообразования в НДС.

Следует отметить, что ЭПР-спектроскопия является единственным инструментальным методом оценки процесса старения битумных вяжущих по количеству образовавшихся или уменьшающихся парамагнитных центров (ПЦ). Метод заключается в исследовании резонанса спиновых радикальных зондов в переменных электромагнитных полях. Магнитные моменты электронов в этой области могут быть ориентированы вдоль линий напряженности внешнего магнитного поля или против них. Электронные переходы между этими состояниями могут возбуждаться переменными электромагнитными полями. Когда частота этого поля совпадает с частотой электронного перехода, то есть в резонансный момент, происходит сильное поглощение энергии. Интенсивность поглощения пропорциональна концентрации парамагнитных центров.

2.2.7 Метод синхронного термического анализа

Для исследования термической устойчивости битумных вяжущих в данной работе применялся метод синхронного термического анализа с применением термогравиметрического

анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Для определения термоактивных и термодинамических свойств (интервалы эндотермических и экзотермических эффектов, потери массы, соответствующие этим интервалам, максимумы эффектов) битумы и продукты их модификации были исследованы методами термогравиметрии (ТГ-ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на микрокалориметре STA449-F3 ("NETZSCH", Германия). Исследуемые образцы (14.0-28.2 мг) нагревали от комнатной температуры до 800°C в корундовых тиглях с перфорированной крышкой вместе с пустым тиглем в качестве образца сравнения при скорости нагревания 10 К/мин в потоке аргона 50 мл/мин. Обработка результатов проводилась с использованием программного обеспечения NETZSCH Proteus (Version 6.0.0).

2.2.8 Метод рентгеновской томографии

Рентгеновская компьютерная томография представляет собой метод неинвазивного изучения строения объектов с определением структурных соотношений на основе разности распределения рентгеноконтрастных фаз с возможностью получения трехмерных моделей их текстуры [5]. При этом стоит обратить внимание, что экстраполяция 2D-информации на объемный «образ» керна ЦМА позволяет наиболее достоверно спроецировать в виде 3D-структуры за счет рентгеновской вариации формы и размера конкретных минеральных зерен и их скоплений.

2.2.9 Метод определения температурного диапазона эксплуатации битумных вяжущих с учетом транспортных нагрузок

В настоящее время в российской дорожно-строительной отрасли активно внедряется система объемно-функционального проектирования асфальтобетонных смесей «Superpave». [183, 184].

Согласно новым техническим требованиям подобрать компонентов и проектирование асфальтобетонной смеси с требуемыми техническими характеристиками осуществляется в зависимости от климатических условий и транспортной нагрузки на конкретном участке автомобильной дороги. Одним из основных параметров данной системы проектирования является метод подбора битумного вяжущего, придающий дорожному полотну требуемые эксплуатационные характеристики и долговечность. Система включает в себя методы испытаний, основанные на оценке реологических характеристик, исходя из которых подбирается марка битума для определенной климатической зоны. В соответствии с определением верхнего и нижнего температурных пределов, при которых соблюдается условие работоспособности

битумного вяжущего в дорожном покрытии, определяющаяся по классификации марок PG в соответствии с температурным диапазоном эксплуатации с учетом транспортных нагрузок.

Подбор марки вяжущего производится по методам, заложенным в технические требования в соответствии с ГОСТ Р 58400.1-2019 «Дороги автомобильные общего пользования. Материалы вяжущие нефтяные битумные. Технические требования с учетом температурного диапазоны эксплуатации» и ГОСТ Р 58400.2-2019 «Дороги автомобильные общего пользования. Материалы вяжущие нефтяные битумные. Технические требования с учетом уровней эксплуатационных транспортных нагрузок». На рисунке 2.1 показан, алгоритм определения марки PG битумного вяжущего в соответствии с ГОСТ Р 58400.1-2020.

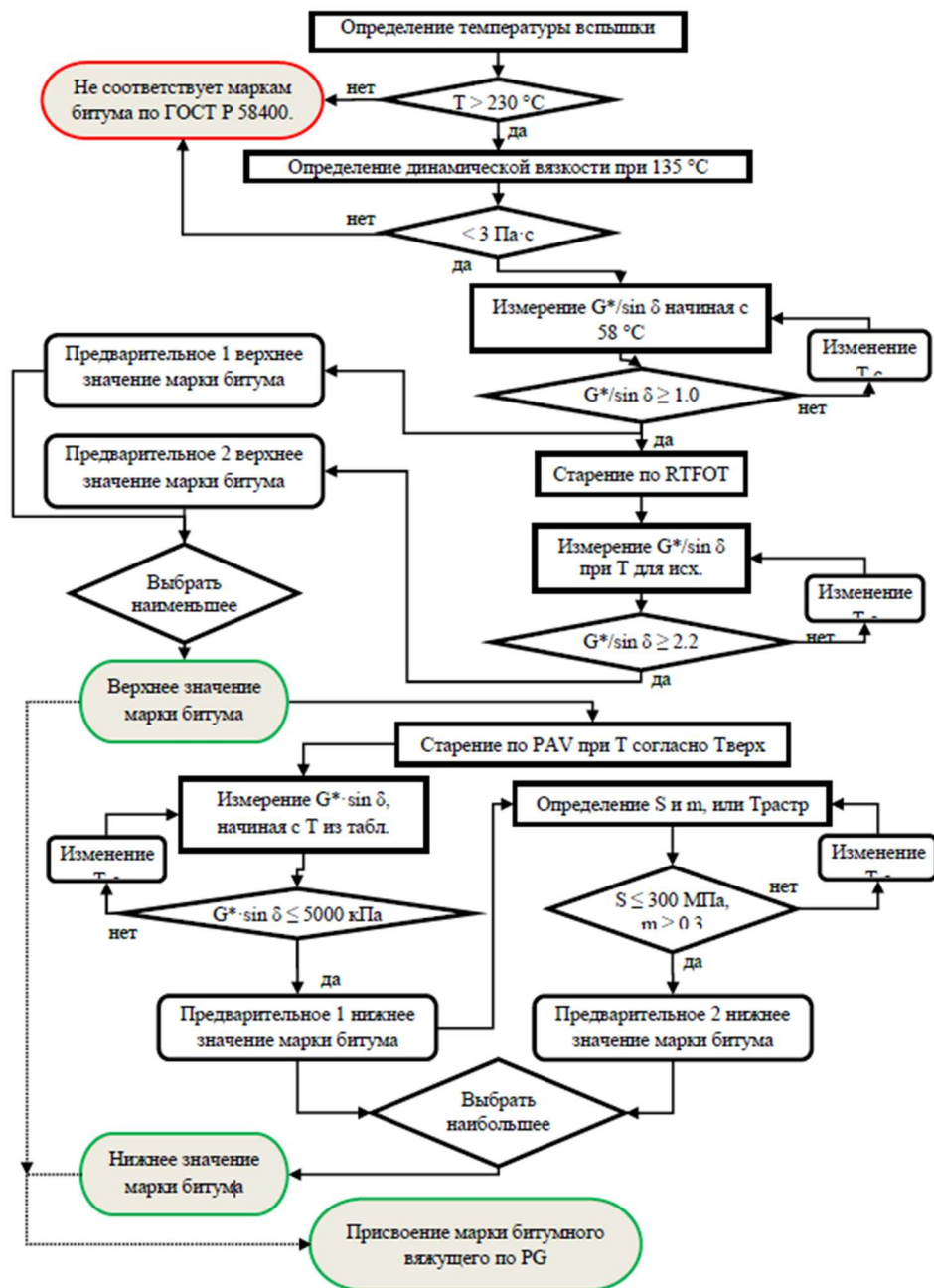


Рисунок 2.1 – Алгоритм определения марки PG битумного вяжущего в соответствии с ГОСТ Р 58400.1-2019 [186]

Согласно представленному алгоритму на рисунке 2.1 для определения марки PG битумного вяжущего необходимо провести определение реологических свойств битума в исходном состоянии и последовательно прошедшие стадии технологического (RTFOT) и долговременного (PAV) старений. Характеристика сдвиговой устойчивости определяется комплексным показателем на основе измеренных значений модуля сдвига (G^*) и фазового угла (δ).

Определение устойчивости к низкотемпературному растрескиванию проводился методом реометра, изгибающего балочку (BBR), заключающийся в способности выдерживать деформацию без разрушения при заданной отрицательной температуре.

Оценку устойчивости вяжущих к образованию колеи в зависимости от условий транспортной нагрузки выполняли на динамическом сдвиговом реометре DSR с помощью теста на определение ползучести и восстановления под воздействием многочисленных циклических напряжений (MSCR тест) [190, 191], заключающийся в прикладывании циклической ступенчатой нагрузки на битум (0.1 кПа и 3.2 кПа) при расчетной для данного климатического региона температуре.

В результате проведенных испытаний в соответствии с верхним и нижним температурным пределом работоспособности битума подбирается марки PG, а также добавляется буква, характеризующая допустимую интенсивность движения при данной температуре: S, H, V или E.

2.3 Технологические особенности получения модифицированного нефтяного кокса и применение его в качестве компонента стабилизирующей добавки для ЩМА

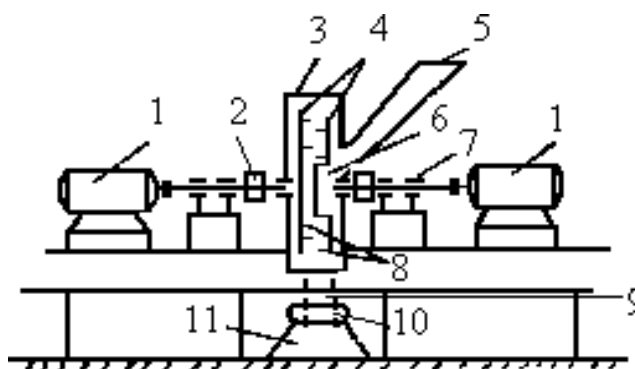
На нефтеперерабатывающих предприятиях после производства нефтяного кокса в установках замедленного коксования (УЗК) накапливается большое количество отходов, в виде коксовой пыли и нецелевых фракций с размерами частиц до 6 мм, которые не находят применения и требуют дополнительных затрат на утилизацию.

Стоит отметить, что товарная фракция нефтяного кокса, которая наиболее востребована имеет размеры зерен кокса более 25 мм. Это связано с тем, что в качестве сырья для изготовления анодов и электродов обычно используются крупные фракции размером 25-200 мм. Поскольку в коксовых печах в таком виде нельзя использовать для прокаливания на существующих установках для прокаливания, их предварительно измельчают на куски размером 50-70 мм в челюстных или зубчатых дробилках. При этом образуются частицы размером менее 6 мм, количество которых достигает 30% и более. Проблема утилизации образующей коксовой пыли и нецелевых фракций, остается в нефтеперерабатывающей промышленности все еще актуальной. Однако такая фракция кокса может использоваться как сырье для получения ценных продуктов,

таких как топливо с высоким содержанием углерода и модифицирующие добавки для асфальтобетонных смесей.

Одним из методов подготовки нефтяного кокса для вторичного применения выступает процесс механоактивация, в результате которого получается активированный коксовый порошок, измельченный до размеров частиц 5-15 мкм, обладающий повышенной водостойкостью, адсорбционной активностью и, что очень важно низкой себестоимостью.

Процесс механоактивации проводится в специальных измельчительных аппаратах при «свободном ударе» или «стесненном ударе» с истиранием, например, в устройстве типа дезинтегратор. Измельчение проводят при скорости соударения частиц 60 - 250 м/с в интервале температур 30-70 °С до достижения размеров частиц 1-5 мкм. Схема лабораторной дезинтеграторной установки приведена на рисунке 2.2.



1 – электродвигатель; 2 – тахометр; 3 – корпус; 4 – диск; 5 – приемный бункер; 6 – шнек; 7 – полумуфты сцепления; 8 – палец; 9 – патрубок; 10 – уплотнительное устройство; 11 – накопительный бункер

Рисунок 2.2 – Схема лабораторной дезинтеграторной установки

2.4 Методы исследования физических и эксплуатационных показателей щебеночно-мастичного асфальтобетона

Методика лабораторных исследований физических и эксплуатационных показателей щебеночно-мастичного асфальтобетона предусматривает проведение ряда испытаний в соответствии с ГОСТ Р 58406.10-2020 ГОСТ Р 58406.1-2020 с последующим сопоставлением полученных результатов с нормативными требованиями и получением актов лабораторных испытаний от ведущих организаций дорожно-строительного профиля.

ГЛАВА 3. НАУЧНО-ПРИКЛАДНЫЕ ОСНОВЫ МОДИФИКАЦИИ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ, ЩЕБЕНОЧНО-МАСТИЧНОГО АСФАЛЬТОБЕТОНА И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

3.1 Теоретические основы и прикладные особенности выбора полимера для создания ПБВ с заданными свойствами

Эффективным способом улучшения качества дорожных битумов и увеличения долговечности асфальтобетонного покрытия является применения различных модифицирующих добавок (полимеров, резиновой крошки, серы, адгезионных добавок и др.). Применение полимеров для модификации битумов является одной из наиболее используемых технологических решений для регулирования производства полимерно-битумных вяжущих с расширенным температурным диапазоном эксплуатации.

Проведенный анализ отечественных и зарубежных публикаций, а также разного рода исследований по разработке составов полимерно-битумных вяжущих с улучшенными физико-химическими свойствами позволил особо отметить достоинства полимера класса термоэластопластов, а именно блоксополимер типа стирол-бутадиен-стирол марки СБС Л 30-01. По сравнению с известными аналогами (эластомеры, пластмассы и т. д.), выбранный полимер сочетает в себе все необходимые для этого преимущества для разработки полимерно-битумного вяжущего с расширенным температурным диапазоном эксплуатации, в первую очередь по причине того, что СБС создает пространственную эластичную структурную сетку в битуме. СБС представляет собой термопластичный эластомер, состоящий из тройных стирол-бутадиен-стирольных цепей, имеет двухфазное строение доменов жесткого полистирола и составляет дисперсную фазу в гибкой полибутадиеновой матрице, структура которого показана на рисунке 3.1.

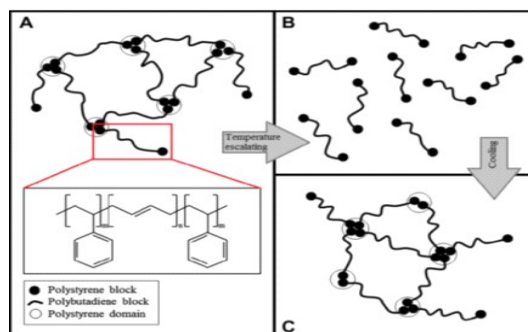


Рисунок 3.1 - Структура стирол-бутадиен-стирола (СБС) и схематическая иллюстрация поперечных связей в СБС

Согласно [80-83], структура СБС-модифицированного битумного вяжущего в значительной степени зависит от процентного содержания полимеров. В случае низкого содержания СБС в битуме, образцы демонстрируют диспергирование полимера в битумной дисперсной фазе. По мере увеличения концентрации СБС происходит фазоинверсия в структуре ПБВ, которая представлена в виде флуоресцентных изображений на рисунке 3.2.

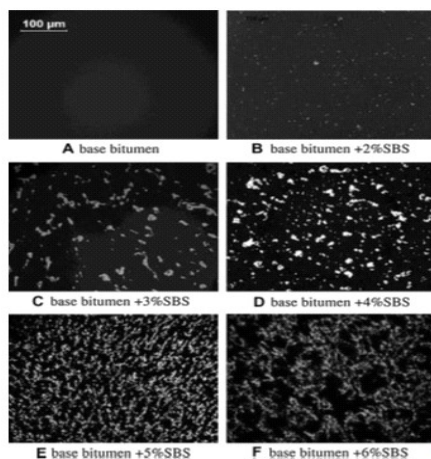


Рисунок 3.2 - Изображения СБС-модифицированного битума с различным содержанием СБС по массе битума

Неоднократно подтвержденная превосходная способность улучшать физико-химические и реологические свойства битума и относительно хорошая растворимость в нем, а также приемлемая стоимость позволили СБС стать наиболее эффективным модификатором для битума.

3.2 Исследование совместимости выбранного полимера с битумом

Наилучший эффект модификации битумных вяжущих, используемых в асфальтобетонной смеси достигается при условии полной совместимости и растворимости полимера в битуме. В связи с этим необходимо в первую очередь изучить параметры растворимости и совместимости выбранного блоксополимера СБС с вяжущим и влияние на его структуру, физики-химические и реологические свойства, а также необходимость использования пластификатора полимера.

На совместимость полимера и битумного вяжущего, а также свойства получаемого ПБВ значительное влияние оказывает компонентный состав обоих компонентов. Для обеспечения наилучшей совместимости битума и полимера необходимо, чтобы количество мальтенов битумного вяжущего было достаточно для растворения полимера [11]. Использование пластификатора, обогащенного ароматическими соединениями для предварительного растворения полимера и дальнейшее введение в процесс приготовления ПБВ позволит получить

вяжущее с улучшенными свойствами и обладающее повышенной стабильностью при хранении [12, 13].

Для исследования пригодности определенного продукта в роли пластификатора полимера были проделаны физико-математическое моделирование по определению параметров растворимости Хансена (δ – общий параметр растворимости, δ_d , δ_p , δ_h – параметры растворимости, отвечающие за дисперсионное, полярное взаимодействия и водородную связь выбранного полимера, пластификатора с битумом). Рассчитанные параметры для пластификаторов и полимера, а также их мольный объем при 20°C приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Параметры растворимости полимера и разных пластификаторов.

Наименование	V_{20} , см ³ /моль	δ , МПа ^{0,5}	δ_d , МПа ^{0,5}	δ_p , МПа ^{0,5}	δ_h , МПа ^{0,5}
н-Декан	195,87	15,7	15,7	0,5	0,2
о-Ксилол	121,19	14,0	13,8	0	0
Атмосферный газойль	203,3	15,2	16,9	3,8	2,1
Вакуумный газойль	320,3	19,6	19,9	6,5	1,3
Тяжелая дистиллятная фракция	307,8	19,3	20,3	4,4	1,6
СБС-Л (линейный)	287,9	19,8	20,7	4,7	1,7
СБС-Р (разветвлённый)	344,3	19,2	20,7	3,8	1,4

Исходя из данных таблицы 3.1 нет возможности определить степень совместимости рассматриваемых компонентов смеси. Для более наглядного и точного определения растворимости полимера в битуме и пластификаторе, необходимо каждый параметр привести в систему координат, называемую пространством Хансена.

Рассчитанные параметры растворимости, приведенные в пространство Хансена показаны на рисунке 3.3.

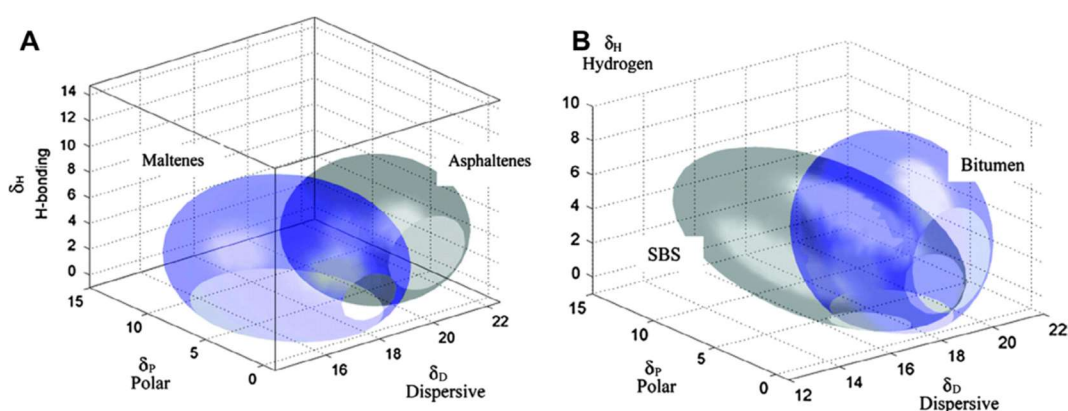


Рисунок 3.3 – Параметры растворимости в пространстве Хансена

Более наглядной может быть использование треугольной диаграммы, где распределение параметров растворимости в пространстве Хансена и отображение иллюстрации математической

модели на одной плоскости, представляющая собой равностороннюю треугольную диаграмму, каждая вершина которой соответствует одному из параметров Хансена, а числовые значения этих параметров откладываются на сторонах треугольника. Иллюстрация параметров растворимости показана на рисунке 3.4.

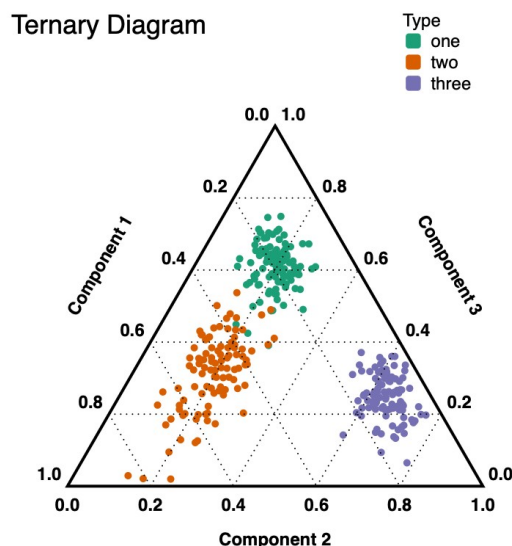


Рисунок 3.4 – Параметры растворимости полимера и некоторых пластификаторов

Как следует из рисунка 3.4, рассмотренный полимер СБС хуже всего растворяется в алканах и спиртах (на треугольной диаграмме расстояние между их параметрами растворимости сравнительно большое, что характеризует разное соотношение типов межмолекулярного взаимодействия). Максимальное взаимодействие (растворение) наблюдается при приблизительно равных величинах параметров растворимости полимера и растворителя, а именно при рассмотрении тяжелой дистиллятной фракции с широким интервалом кипения видно, что параметры растворимости схожи с параметрами полимера СБС.

По результатам анализов в качестве эффективного пластификатора был выбран тяжелая дистиллятная фракция с широким интервалом кипения (360-550 С), так как по данным физико-математического анализа оптимально подходит как пластификатор СБС, вызывает интенсивное набухание полимера, а также легко совмещается с битумом, что ускорит процесс смешивания, кроме этого, не ухудшит температуру размягчения, повысит низкотемпературные свойства и улучшит пластичность полученного вяжущего.

Для дальнейшего исследования стабильности полимерно-битумного вяжущего были приняты следующие составы, представленные в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Составы объектов исследования.

№ образца	Содержание битума БНД 70/100, % мас.	Содержание блоксополимера типа СБС, % мас.	Содержание пластификатора, % мас.
1	100	-	-
2	97	3	-
3	89	2,75	8,25
4	96	4	-

Для оценки достоверности проведенных физико-математических расчетов совместимости полимера и пластификатора, и полученного ПБВ была проведена традиционная методика определения изменений эксплуатационных свойств и структуры полимерно-битумного вяжущего в различных точках материала после длительного воздействия различных внешних факторов согласно ГОСТ EN 13399 «Определение стабильности модифицированных битумов при хранении». Данная методика основана на симуляции хранения битума в резервуаре. Для этого образец битума заливается в алюминиевый тубик диаметром 25 мм и длиной от 125 мм до 140 мм. Образец выдерживается при температуре 165 °С в течение 72 ч в вертикальном положении, после чего охлаждается и разрезается на три части. Для верхнего и нижнего слоев ПБВ определяют температуру размягчения и глубина проникания иглы. Этот способ позволяет оценить стабильность полимерно-битумного вяжущего от расслаивания полимера из смеси в процессе транспортировки и хранения.

Результаты испытания "верхних" и "нижних" частей трубки с образцами ПБВ по двум показателям наиболее ясно характеризующую структурную стабильность вяжущего: «глубина проникания иглы при 25 °С» и температура размягчения по «кольцу и шару» представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 - Результаты испытания "верхних" и "нижних" частей образцов ПБВ без пластификатора

№ образца	Наименование частей	Фактический результат	
		Глубина проникания иглы, 0,1 мм	Температура размягчения по КиШ, °С
1.	Верхний	61	55,8
	Нижний	25	75,2
2.	Верхний	71	49,9
	Нижний	30	70,4
3.	Верхний	85	57,4
	Нижний	65	55,7
4.	Верхний	62	55,9
	Нижний	28	69,5

Стабильность полимерно-битумных вяжущих оценивали по среднему стандартному отклонению температуры размягчения в различных точках образца битума. Согласно полученным экспериментальным данным таблицы 3.3, во всем объеме битума среднее стандартное отклонение температуры размягчения составило 15–20°C (24–36%), при этом стоит отметить, что у полимерно-битумного вяжущего с содержанием пластификатора, наблюдается более стабильное поведение, по которому отклонение температуры размягчения составило 1,7°C (3%).

Таким образом, полученные результаты комплексного статистического и инструментального методов анализа характеристик состава, свойств полимера и битумного вяжущего свидетельствуют о хорошей коллоидной и структурной стабильности полимерно-битумного вяжущего полученного предварительной пластификацией полимера. Применение в качестве пластификатора полимера тяжелой дистиллятной фракции с широким интервалом кипения от 360 до 550 °С, обеспечивает оптимальную совместимость с СБС, позволяет обеспечить требуемый температурный режим приготовления (не выше 160°C) и получить ПБВ с развитой пространственной структурной сеткой при минимальном содержании полимера, а также гарантирует высокую стабильность полученного полимерно-битумного вяжущего.

3.3 Исследование влияния блоксополимера типа СБС на физико-химические свойства полимерно-битумного вяжущего

Основными задачами исследований являются: изучение влияния полимерной добавки на физико-химические и эксплуатационные характеристики полученных образцов модифицированных битумов и определение оптимального количества полимерного модификатора в битуме.

Известно, что регулирование качественных показателей битумов осуществляется в соответствии с основными положениями физико-химической механики НДС, а именно регулированием коллоидно-химической структуры путём изменения размера частиц дисперсной фазы ССЕ. Модифицирующие добавки способны изменять фазовый состав, геометрические размеры частиц дисперсной фазы, скорость их коагуляции и пептизации. Используя выбранные добавки, можно значительно улучшить физико-химические и эксплуатационные свойства битума, как за счет изменения дисперсных свойств, так и группового химического состава вяжущего.

Исследования по улучшению физико-химических свойств и получения полимер-битумного, вяжущего начались с непосредственного введения СБС в битум в количестве 3% масс. (таблица 3.4).

Таблица 3.4 - Физико-химические свойства образцов ПБВ

№ п/п	Показатели	Требования ГОСТ Р 52056–2003 для ПБВ 40	Состав Битум-97% СБС- 3%	Состав Битум-96% СБС- 4%
1	Пенетрация, 0,1 мм			
	при 25°С	не менее 40	44	28
	при 0°С	не менее 25	37	22
2	Температура размягчения по кольцу и шару, °С,	не ниже 54	78,6	89,3
3	Растяжимость, см			
	при 0°С	не менее 15	56,5	39,1
	при 25°С	не менее 8	10,4	7,5
4	Температура хрупкости по Фраасу, °С	не выше -15	-17,7	-12,8

По результатам таблицы 3.4 видно, что при повышении концентрации СБС в битуме до 4% масс наблюдается некоторое повышение температуры размягчения, а именно с 78,6 до 89,3 °С, что влечет за собой понижение значения пенетрации. Однако при содержании СБС 3 % масс по отношению к битуму происходит повышение значений пенетрации до 44 0,1 мм, при этом улучшаются и низкотемпературные характеристики.

Проведенные исследования на предмет оптимального содержания полимера в битуме определили количество – от 2,5 до 3,0% масс. по отношению к массе битума. Физико-химические характеристики ПБВ, полученные при различном соотношении битум : СБС приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Физико-химические свойства образцов ПБВ полученные с предварительным пластифицированием СБС в тяжелой дистиллятой фракции (ТДФ).

№ п/п	Показатели	Требования ГОСТ Р 52056-2003 для марки ПБВ 90	Фактические результаты образцов ПБВ		
			Состав Битум-89 % СБС - 2,5 % ТДФ- 8,5 %	Состав Битум-89 % СБС - 2,75 % ТДФ- 8,25 %	Состав Битум-89 % СБС - 3 % ТДФ- 8 %
1	Пенетрация, 0,1 мм,				
	при 25°С	не менее 90	114	95	88
	при 0°С	не менее 40	78	61	56
2	Температура размягчения по кольцу и шару, °С	не ниже 51	49,5	53,6	56,8
3	Растяжимость, см				
	при 0°С	не менее 25	93,8	97,8	83,2
	при 25°С	не менее 15	24	19	15
4	Температура хрупкости по Фраасу, °С,	не выше -25	-26,1	-25,8	-24,3

Как видно из таблицы 3.5 у образцов ПБВ, полученные предварительной пластификацией наблюдается заметное снижение температура размягчения – с 78,6 до 53,6 °С, кроме этого отмечается увеличение показателя пенетрация – с 44 до 95 0,1 мм, также значительно улучшились низкотемпературные свойства. Полученный образец полимер-битумного вяжущего соответствует требованиям ГОСТ Р 52056–2003 марки ПБВ 90.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Блоксополимер типа СБС позволяет улучшить физико-химические и адгезионные свойства дорожного битума. При предварительном пластификации СБС в тяжелой дистиллятной фракции улучшаются низкотемпературные свойства ПБВ.

2. Для получения полимер-битумного вяжущего марки ПБВ 40, оптимальной концентрацией СБС является 3% масс на битум, а для получения марки ПБВ 90, необходимо предварительно пластифицировать СБС и добавить в следующих соотношениях: СБС - 2,75% масс., ТДФ - 8,25% масс., БНД - 89%.

3.4 Исследование реологических свойств разработанных составов полимерно-битумных вяжущих

Были изучены реологические свойства полимерно-битумных вяжущих, а именно определена прямая зависимость динамической вязкости от количества, введенного в битум

блоксополимера типа СБС. Результатом испытания является среднее арифметическое динамической вязкости (Па·с), измеренное за три последовательных временных интервала. Результаты испытаний приведены в таблица 3.6.

Таблица 3.6 – Динамическая вязкость ПБВ в зависимости от содержания СБС

Температура, °С	Динамическая вязкость ПБВ при 1,5 с ⁻¹ , Па·с					
	Битум БНД 70/100	Содержание СБС, % мас.			Битум-89% СБС- 3% ТДФ - 8%	Битум-84% СБС- 4% ТДФ- 12%
		3	4	5		
40	391.28	729.33	1776.67	1863.33	451.58	356.64
60	14.78	35.73	74.37	76.07	25.17	17.48
90	0.75	1.81	3.02	3.15	3.24	2.95
120	0.05	0.33	0.5	0.62	0.11	0.095

На рисунке 3.5 показана графическое измерение динамической вязкости Па*с.

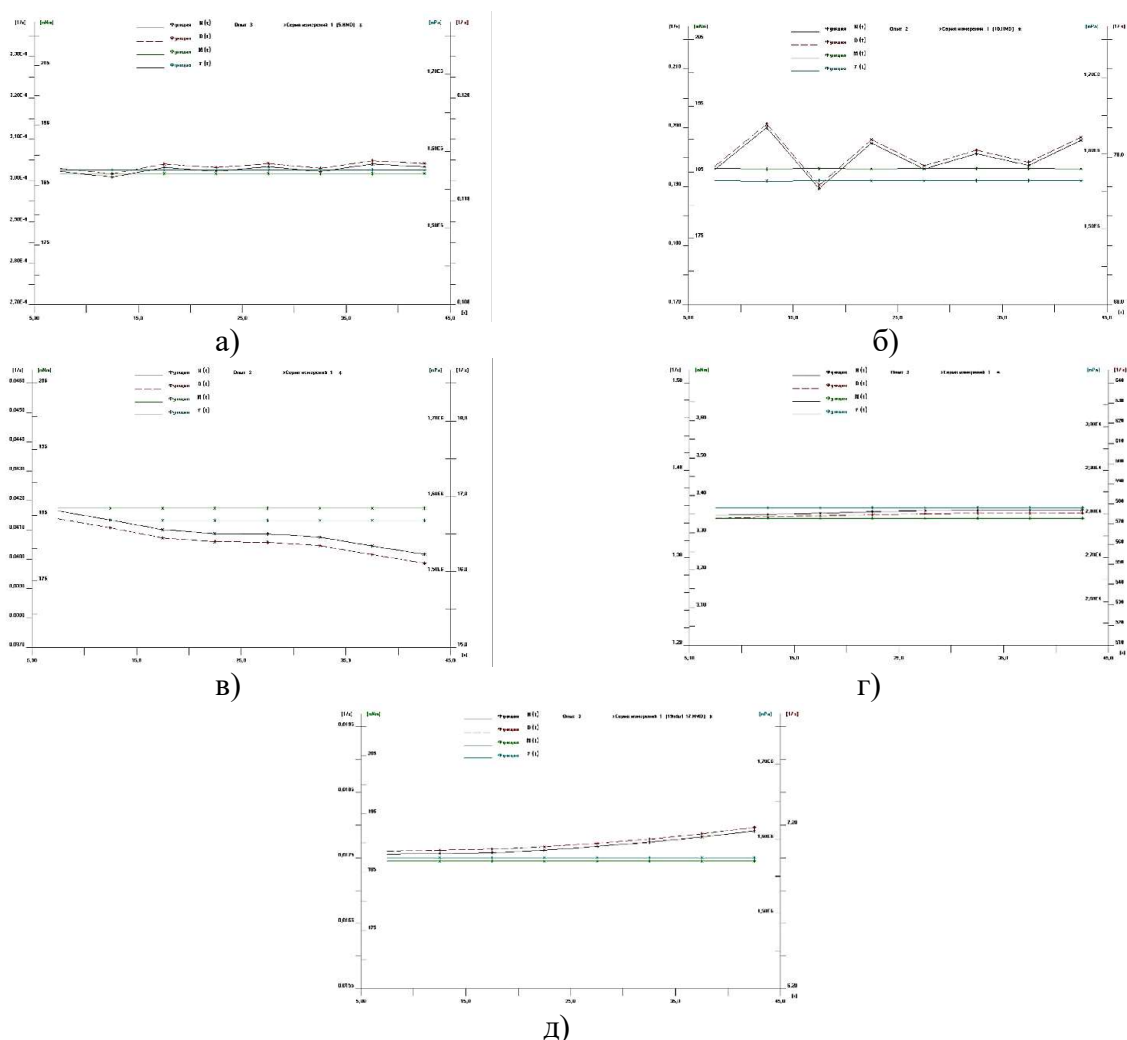


Рисунок 3.5 – Динамическая вязкость ПБВ с составом: Битум-97%, СБС - 3%. (а); Динамическая вязкость ПБВ с составом: Битум-96%, СБС - 4%. (б); Динамическая вязкость ПБВ с составом: Битум-89 %, СБС-2,75 %, ВГ- 8,25 %. (в); Динамическая вязкость ПБВ с составом: Битум-89%, СБС-2,5%, ВГ- 8,5%. (г); Динамическая вязкость ПБВ с составом: Битум-89%, СБС-3%, ВГ- 8%. (д).

Исходя из таблиц 3.6 видно, что динамическая вязкость ПБВ повышается при увеличении содержания полимера, это объясняется тем, что возрастает структурированность дисперсной системы. На рисунке 3.7 приведена зависимость изменения динамической вязкости ПБВ от содержания СБС и температуры.

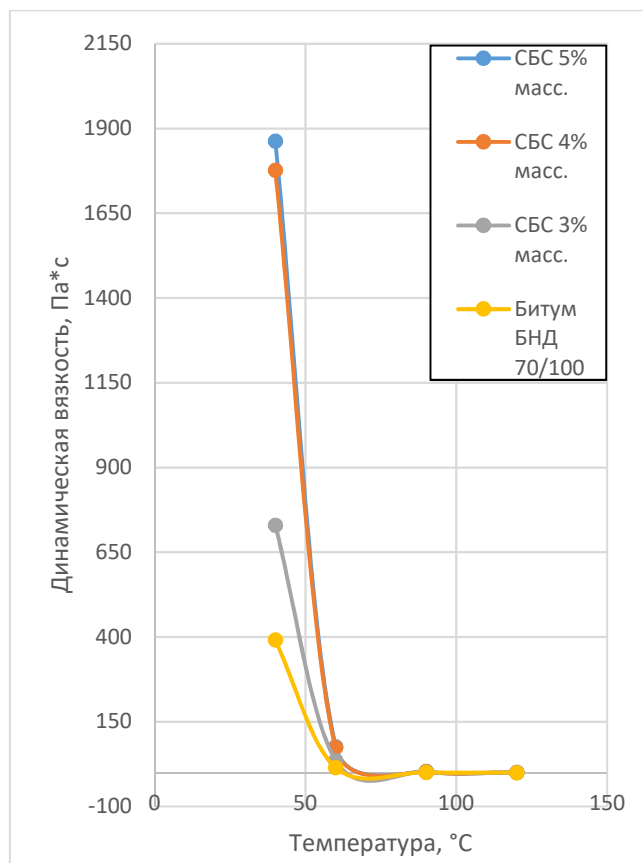


Рисунок 3.6 – Зависимость динамической вязкости ПБВ от содержания СБС и температуры.

Как показано на рисунке 3.6, значения динамической вязкости ПБВ в зависимости от температуры уменьшаются по экспоненциальной зависимости.

Анализ степенного закона вязкости на примере исследуемых образцов ПБВ свидетельствует об экстремальном реологическом поведении дисперсных систем ПБВ, так на начальном этапе вязкость снижается, в дальнейшем при увеличении температуры значения вязкости не изменяются.

Кроме этого проводилось исследование тиксотропных свойств по методу «петель гистерезиса» образцов ПБВ с содержанием СБС 4% мас., который соответствует требованиям для марки ПБВ 40 и ПБВ с содержанием СБС 2,5% мас. и ВГ 8,5% мас., который соответствует требованиям для марки ПБВ 90. Исследование заключалось в определении эффективной вязкости образцов до и после разрушения структуры при температуре 90 °C.

Результаты испытаний приведены на рисунке 3.7. На графиках представлены кривые изменения вязкости и напряжения сдвига от скорости сдвига в логарифмическом масштабе.

Слева на оси ординат представлена шкала единицы измерения напряжения сдвига, справа на оси ординат представлена шкала единицы измерения вязкости.

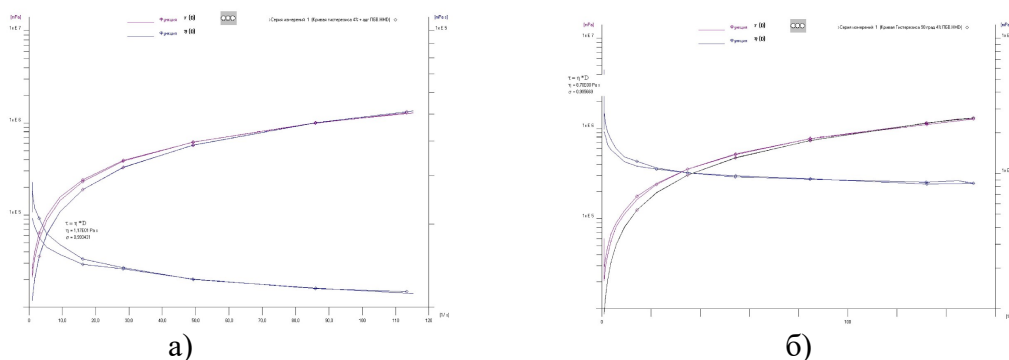


Рисунок 3.7 – Кривые вязкости и напряжения сдвига образца ПБВ с содержанием СБС (а) и Кривые вязкости и напряжения сдвига образца ПБВ с содержанием СБС предварительно пластифицированный в ТДФ (б)

Как показано на графиках, вязкость изменяется при изменении скорости сдвига, что характерно для неньютоновских жидкостей. Вязкость при увеличении скорости сдвига уменьшается, это является характерной особенностью псевдопластических жидкостей. Это вызвано наличием структурной вязкости у таких систем. Структурная вязкость вызвана наличием агрегатов коллоидных частиц или ассоциатов макромолекул – внутренних структур. При движении в потоке с градиентом скорости эти структуры разрушаются, что приводит к уменьшению вязкости, т. е. структурная вязкость – это дополнительная к ньютоновой вязкость систем, вызванная добавочным сопротивлением течению со стороны внутренних пространственных структур. В растворе полимера молекулярные цепи образуют флуктуационную сетку зацеплений вследствие перепутывания и переплетения цепей.

В диапазоне скоростей сдвига $1-30 \text{ c}^{-1}$ наблюдается «петля гистерезиса». Кривая обратного хода сливается с кривой прямого хода в диапазоне скоростей сдвига $30-120 \text{ c}^{-1}$.

Это объясняется тем, что ассоциаты и структуры, которые состоят из высокомолекулярных соединений (полимеры, асфальтены, смолы), после разрушения восстанавливаются с большой скоростью и возвращаются к первоначальному состоянию.

Происходит обратимая деформация с высокой степенью релаксации. В диапазоне скоростей $1-30 \text{ c}^{-1}$ при обратном ходе вязкость выше, чем при прямом ходе. Это объясняется тем, что структура с уменьшением скорости сдвига увеличивается за счет межмолекулярных взаимодействий, структура становится более связанной, чем была ранее.

В результате проведенных расчетов реологических характеристик образцов ПБВ определены показатели: текучесть n и коэффициент консистенции k для образцов ПБВ с содержанием СБС 4% мас и 5% мас. соответственно (таблицы 3.7 и 3.8).

Таблица 3.7 – Результаты испытаний образца ПБВ с содержанием СБС 4% мас.

Градиент сдвига, D, c^{-1}	Напряжение сдвига, τ, mPa	Вязкость, $\eta, mPa*s$
1.000	$2.04*10^4$	$2.04*10^4$
1.558	$2.93*10^4$	$1.88*10^4$
2.428	$3.96*10^4$	$1.63*10^4$
3.785	$5.67*10^4$	$1.50*10^4$
5.897	$8.18*10^4$	$1.39*10^4$
9.195	$1.12*10^5$	$1.22*10^4$
14.33	$1.63*10^5$	$1.14*10^4$
54.28	$5.12*10^5$	$9.43*10^3$
84.61	$7.69*10^5$	$9.09*10^3$
131.9	$1.14*10^6$	$8.64*10^3$
132.1	$1.11*10^6$	$8.38*10^3$
84.81	$7.74*10^5$	$9.12*10^3$
14.36	$1.77*10^5$	$1.23*10^4$
9.213	$1.23*10^5$	$1.33*10^4$
5.910	$9.01*10^4$	$1.52*10^4$
3.793	$6.76*10^4$	$1.78*10^4$
2.433	$4.92*10^4$	$2.02*10^4$
1.561	$3.68*10^4$	$2.36*10^4$
1.002	$2.84*10^4$	$2.84*10^4$

Таблица 3.8 - Результаты испытаний образца ПБВ с содержанием СБС 5% мас.

Градиент сдвига, D, c^{-1}	Напряжение сдвига, τ, mPa	Вязкость, $\eta, mPa*s$
1.000	$2.10*10^4$	$2.10*10^4$
1.743	$3.41*10^4$	$1.95*10^4$
3.044	$5.42*10^4$	$1.78*10^4$
5.306	$8.74*10^4$	$1.65*10^4$
9.257	$1.44*10^5$	$1.55*10^4$
16.16	$2.31*10^5$	$1.43*10^4$
28.19	$3.88*10^5$	$1.37*10^4$
49.22	$6.22*10^5$	$1.26*10^4$
85.86	$1.00*10^6$	$1.17*10^4$
115.2	$1.29*10^6$	$1.12*10^4$
86.04	$1.01*10^6$	$1.17*10^4$
49.35	$6.20*10^5$	$1.26*10^4$
28.28	$3.93*10^5$	$1.39*10^4$
16.21	$2.42*10^5$	$1.49*10^4$
9.291	$1.56*10^5$	$1.68*10^4$
5.325	$9.82*10^4$	$1.84*10^4$
3.051	$6.38*10^4$	$2.09*10^4$
1.748	$3.99*10^4$	$2.28*10^4$
1.002	$2.64*10^4$	$2.63*10^4$

При значении $n < 1$ вязкость уменьшается с повышением скорости сдвига, что соответствует псевдопластичному поведению ПБВ. Показатель текучести $n=1$ свидетельствует о наличии ньютоновских свойств текучести ПБВ, при значении $n > 1$ у образцов ПБВ наблюдаются дилатационные свойства текучести (вязкость увеличивается при повышении градиента скорости). С помощью коэффициента консистенции k , который в нашем случае составляет 19 и 20,8 Па·с соответственно проведены расчёты значений напряжения сдвига, скорости сдвига и эффективной вязкости. Мера определенности σ формул составляет 0,99 при максимально возможном значении 1. Показатель текучести n и коэффициент консистенции k не являются истинными константами вещества, так как это параметры приближенной математической модели.

Низкая прочность молекулярной решетки ПБВ может приводить к недостаточной деформационной прочности флуктуационной сетки вяжущего. В состоянии покоя эти материалы сохраняют нерегулярный внутренний порядок, именно поэтому они обладают значительным сопротивлением текучести, т.е. обладают высокой вязкостью (рисунок 3.8). По мере увеличения скорости сдвига частицы, взвешенные в жидкости, ориентируются в направлении потока, тем самым уменьшая сопротивление потоку и тем самым снижая вязкость раствора. Цепные молекулы полимера могут развязываться, вытягиваться и ориентироваться в направлении действия движущей силы. То, как частицы или молекулы расположены друг относительно друга, позволяет им более эффективно диффундировать друг относительно друга. Сферические частицы могут деформироваться в потоке [210-212].

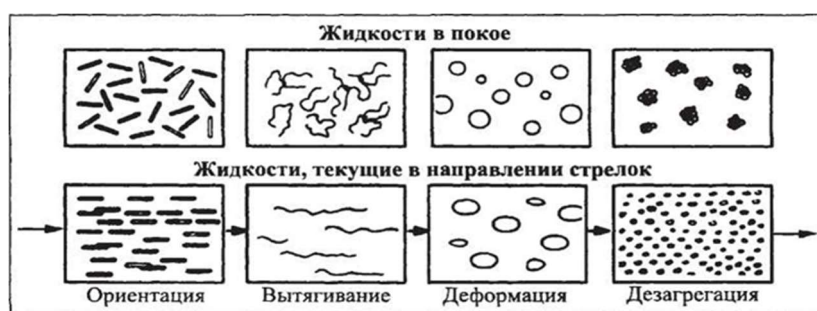


Рисунок 3.8 – Дисперсии ПБВ в покое и текущие в направлении стрелок

Полимерно-битумное вяжущее является полидисперсной системой, т.е. образованы из нескольких фаз, которые не взаимодействуют между собой химически и практически не смешиваются, но вместе с этим подвержены эффективной диффузии при наложении внешних факторов. Дисперсионной средой выступает мальтеновая группа веществ, а дисперсной фазой – асфальтены, а также высокомолекулярные частицы СБС. Основным структурирующим компонентом битума являются смолисто-асфальтеновые вещества, состоящие из молекул асфальтенов и некоторых масляных компонентов, образующие адсорбционно-сольватный слой. [14, 213, 214].

Помимо смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) в ПБВ должна формироваться пространственная эластичная структурная молекулярная сетка, иными словами сложная молекулярная ассоциативная структура, создаваемая за счёт высоко эффективной диффузии молекул САВ с частицами СБС.

Образовавшаяся новая ассоциативная дисперсия САВ – СБС в составе ПБВ должна с термодинамической точки зрения быть стабильной для обеспечения перехода битумного материала с типа «термопласт» в другой тип «термоэластопласт», обеспечивающий высокие деформационно-прочностные характеристики и стойкость к физико-химическому расслоению содержащихся в составе ПБВ фаз при высокой степени выдержки циклов различных физико-

механических нагрузок в различных температурных режимах, при необходимости сохранении адгезионно-прочностных характеристик ПБВ длительное время.

Высокая прочность полимерно-битумных вяжущих на растяжение обеспечивается физическими связями между жесткими полистирольными блоками. При высоких температурах эти связи разрываются из-за повышенной подвижности макромолекул, в результате чего полимер может необратимо деформироваться из-за приложенного напряжения.

Так же молекулы СБС могут взаимодействовать с асфальтенами и смолами за счет физических связей, возникающих между блоками полистирола СБС и полярных групп (кислород-, азот-, серосодержащих) асфальтенов и смол.

3.5 Изучение релаксационных характеристик битумных вяжущих

В отечественной и зарубежной практике структурно-механические свойства битумных вяжущих принято определять методами реологических исследований. Реология, как наука изучает поведение различных текучих и пластичных тел под действием внешних напряжений.

Для наиболее объективного регулирования свойств полимерно-битумных вяжущих следует определение таких характеристик, как динамическая вязкость, сдвиговая устойчивость, релаксация напряжений и т.д. Для изучения реологического поведения битумных вяжущих в основном используются вискозиметры, с помощью которых можно получить достаточно данных для описания структуры и механических моделей этих материалов. Кроме того, данные полного реологического анализа ПБВ необходимы для проектирования оборудования по их производству и транспортировке.

В данной работе для описания полной картины реологических особенностей, разрабатываемых полимерно-битумных вяжущих проводились релаксационные исследования ротационном вискозиметре «RHEOTEST» в интервале температур 90-120 °С. По полученным данным рассчитывались значения напряжения сдвига (δ) от скорости сдвига, характерные времена релаксации, дающие количественную оценку наиболее быстрых (T_N) и медленных (T_W) релаксационных процессов. Кроме этого, для определения температуры фазового перехода определяли энергию активации вязкого течения (U_a) и энергию объемов кинетических единиц (W).

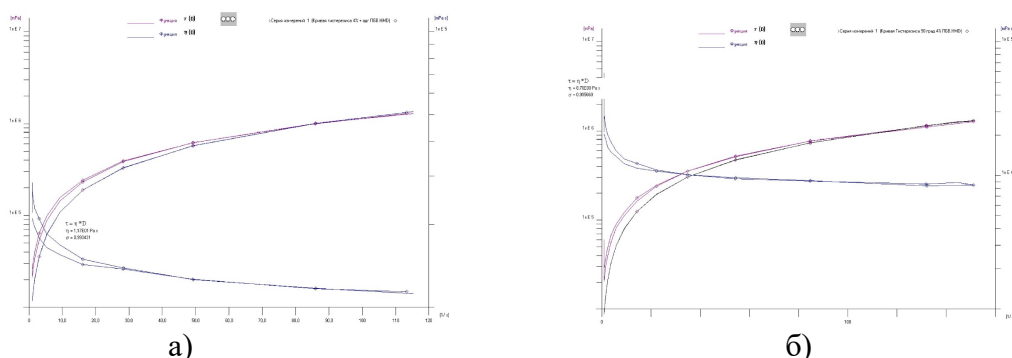


Рисунок 3.9 – Кривые вязкости и напряжения сдвига образца ПБВ с содержанием СБС (а) и Кривые вязкости и напряжения сдвига образца ПБВ с содержанием СБС предварительно пластифицированный в ТДФ (б)

По данным рисунка 3.9 наблюдается, что скорость релаксации напряжения в ПБВ с содержанием пластификатора (Образец 2) достаточно велика, в то время как более вязкий битум с содержанием СБС 4% мас. (Образец 4) момент релаксации протекает значительно медленнее.

Влияние содержания полимера в образцах ПБВ имеет как общий характер, так и индивидуальные особенности. Например, рост напряжения сдвига δ , энергии активации U_a , и время релаксации T_N и T_W наблюдается при введении блоксополимера типа СБС, монотонно увеличивающий описанные параметры. А в случае где ПБВ был получен предварительной пластификацией полимера наблюдается иная картина, по которому эти же параметры достигают экстремумов приложенных нагрузок, а далее "возвращаются" к исходным значениям с большей скоростью, чем те образцы полученные без пластификатора. Характеристики релаксационных процессов в исследованных битумных вяжущих приведена в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Характеристика релаксационных процессов в исследованных ПБВ

№ образца	Начальное напряжение сдвига δ , кПа	T_N , мин.	T_W , мин.	U_a , кДж/моль	W , мкм ³
1	0,29	0,0645	0,2864	54	4×10^{-3}
2	1,99	0,1936	0,6431	74	$5,1 \times 10^{-7}$
3	2,23	0,21065	0,9262	57	$9,7 \times 10^{-4}$
4	4,28	0,2802	1,0634	59	$4,3 \times 10^{-5}$

На основании полученных данных видно, что предварительная пластификация СБС в тяжелой дистиллятной фракции приводит к расширению зоны текучести, что, в свою очередь, свидетельствует о формировании коагуляционной структуры в полимерно-битумном вяжущем с наиболее развитыми реологическими и релаксационными свойствами. Следует отметить, что температура перехода вяжущего от неньютоновского состояния в ньютоновское увеличивается по мере увеличения содержания полимера в составе ПБВ. О структурных изменениях при

модификации битума можно судить по результатам реологических исследований, представленные на рисунке 3.10.

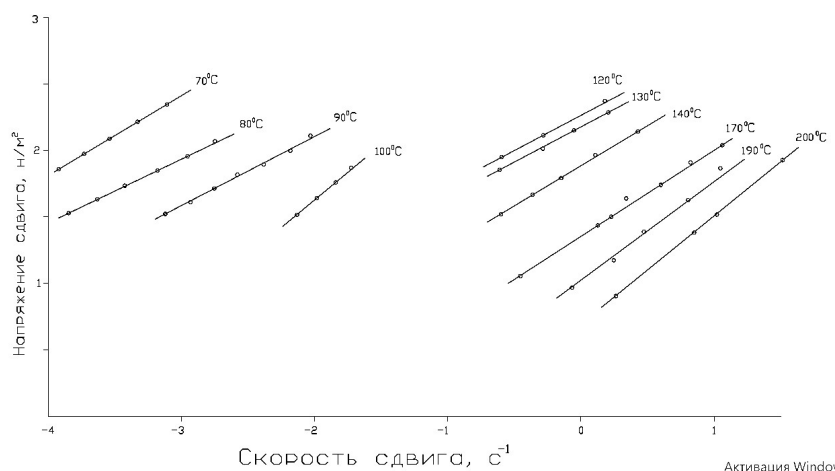


Рисунок 3.10 – Реологическая зависимость битумных вяжущих в логарифмических координатах

По данным из рисунка 3.10 видно, что все образцы битумных вяжущих обладают неньютоновскими свойствами ниже температуры размягчения. Объяснить это тем что в диапазоне температур до 70°C вяжущее обладает пространственной структурой, достаточно жесткой, чтобы сопротивляться любым сдвиговым напряжениям. По мере повышения температуры до 140°C и выше битум приобретает свойства ньютоновской жидкости.

Зависимость изменения динамической вязкости ПБВ от температуры показана на рисунке 3.11, по данным которого можно сделать вывод о том, что в температурном диапазоне 110-200°C ПБВ с содержанием СБС 4% мас. обладает наименьшей температурной чувствительностью [10-15].

По данным рисунка 3.11 характер кривых течения полимерно-битумных вяжущих сильно различаются в зависимости от температуры испытания, так например области с характерным ньютоновским течением вяжущего проявляются с меньшей степенью, в то время как область с неньютоновским течением значительно расширена, что указывает на процессы структурообразования в системе битум-полимер.

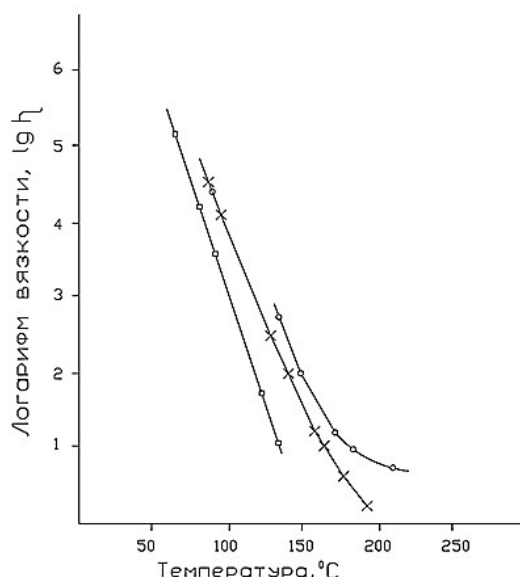


Рисунок 3.11 – Зависимость динамической вязкости полимерно-битумных вяжущих от температуры

Исходя из полученных зависимостей релаксационных процессов битумных вяжущих следует, что при температуре 130 °C и напряжении сдвига 50 Н/м² приложенного для исходного битума и полимерно-битумных вяжущих, содержащие 3 и 4 % мас. СБС, скорость сдвига соответственно равны 4,8; 0,31 и 0,16 с⁻¹. При тех же условиях полимерно-битумное вяжущее, полученное с применением пластификатора, имеет следующие показатели: переход из неньютоновского в ньютоновское состояние происходит при температуре 150 °C, дин. вязкость при 140 °C равна 56 Н·с/м², что говорит об оптимальных структурно-реологических свойствах. Следует отметить, что значение напряжения сдвига уменьшается с повышением температуры, характеризующийся процессом разрушения коагуляционной структуры битумного вяжущего и переходом в состояние ньютоновской жидкости.

Таким образом, с увеличением содержания полимера в битуме температура перехода из неньютоновского в ньютоновское состояние повышается.

3.6 Исследование зависимости физико-химических характеристик битумных вяжущих от их компонентного состава

В ранее проделанных исследованиях выявлены следующие соотношения и определены физико-химические показатели вяжущих, которые представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Состав и физико-химические показатели битумных вяжущих.

№ образца	Пенетрация 0,1 мм при 25 °С	Темп. хрупкости по Фраасу, °С	Темп. разм. по КиШ, °С
1	64	-20,3	48,0
2	44	-17,7	78,6
3	95	-24,6	53,6
4	28	-12,8	89,3

Для установления зависимости физико-химических характеристик, исследуемых образцов битумов от их компонентного состава, необходимо в первую очередь изучить их состав методом SARA-анализа. Результаты представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Результаты определения компонентного состава битумов методом SARA-анализа

№ п/п	Компонент	Содержание групп веществ, % мас.			
		Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
1	Насыщенные углеводороды (УВ)	20,20	23,18	22,99	24,36
2	Моноциклоароматические УВ	6,58	3,49	5,16	2,76
3	Бициклоароматические УВ	5,26	3,13	4,92	2,42
4	Полициклоароматические УВ	0,99	0,34	0,29	0,28
	Сумма ароматических УВ	12,83	6,96	10,37	5,46
5	Смолы бензольные	31,79	33,74	33,44	33,66
6	Смолы спиртобензольные	18,46	18,35	17,52	17,98
7	Асфальтены	16,72	17,77	15,68	18,54

Как известно, коллоидное строение битумов, а, следовательно, состав и его физико-химические свойства, определяются сочетаниями компонентов и от их количества. Исходя из этого в работе рассматривались зависимости физико-химических свойств от содержания и взаимного соотношения компонентов битума. Следует отметить, что при рассмотрении взаимосвязи между составом и свойствами битума, необходимо учитывать неоднородность нефтяной дисперсной системы (коллоидный характер), влияющую на точность корреляции рассматриваемых значений.

По данным анализа компонентного состава битум БНД 70/100 (Образец 1) характеризуется пониженным содержанием асфальтенов (16,72 мас. %) и повышенным содержанием смол (50,25 мас. %). В Образце 3 наблюдается увеличенное содержание асфальтенов и заниженное количество моно- и бициклических ароматических углеводородов по сравнению с исходным битумом (Образец 1). Интересно, что содержание бензольных смол при этом изменяется незначительно, в то время как спиртобензольные смолы увеличиваются почти в

1,5 раза. Содержание тяжелых ароматических углеводородов резко снижается, в то время как концентрация асфальтенов в битуме увеличивается [216].

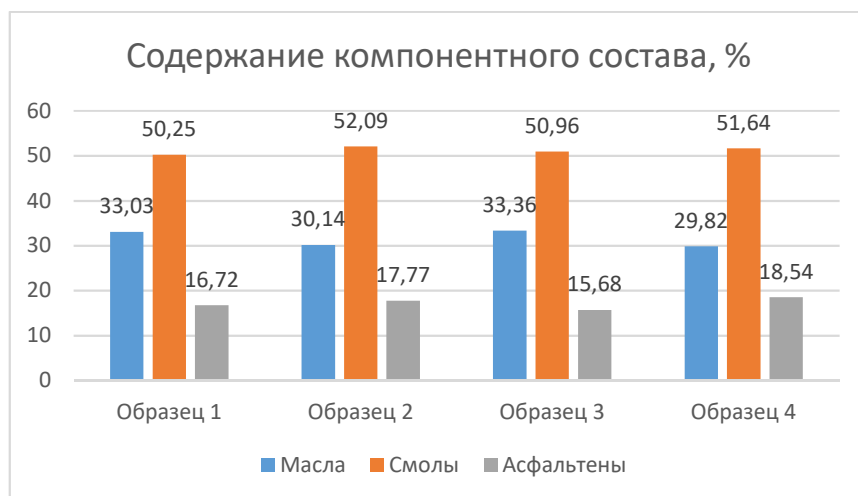


Рисунок 3.12 – Компонентный состав образцов битумных вяжущих

Установлено, что образец исходного битума БНД 70/100 (Образец 1) выделяется среди других рассматриваемых битумов по ряду технологических характеристик (температура размягчения по КиШ и пенетрация). По-видимому, структурные единицы битума, несмотря на невысокую концентрацию асфальтенов (16,72% мас.), не способны образовывать прочную коагуляционную структуру. Однако, при введении полимера в битум образуется пространственная сетка, узлами которой являются полистирольные блоки СБС [209]. Образующаяся таким образом физическая сетка способствует приданию полимерно-битумной композиции более структурированного состояния с увеличением температуры размягчения и пенетрации.

Наиболее значительное влияние на физико-химические свойства битума оказывает содержание асфальтенов, в виду того, что придают битуму более структурированное состояние, вместе с этим повышая твердость и теплоустойчивость. Повышенное количество асфальтенов в битуме приводит к снижению пенетрации и увеличению температур размягчения и хрупкости.

В результатах работы показано, что при увеличении содержания асфальтенов с 16,72 до 18,54% мас. наблюдается значительно изменение всех физико-химических характеристик: увеличиваются пенетрация, температура размягчения и хрупкости. Однако, реологические же показатели битумов, зависят не только от содержания асфальтенов, но и от свойств самих асфальтеновых молекул, определяющиеся размером частиц, молекулярной массой, гибкостью и разветвлённостью их отдельных звеньев.

Влияние масляной части битума имеет обратный эффект на физико-химические свойства битума в отличие от асфальтенов. Повышение концентрации масел способствует повышению

пенетрации, дуктильности и температуры хрупкости. Смолы придают битумам вязущие свойства и пластичность.

Исходя из полученных данных, были построены графики зависимостей физико-химических показателей битумов от их компонентного состава, представленные на рисунке 3.13.

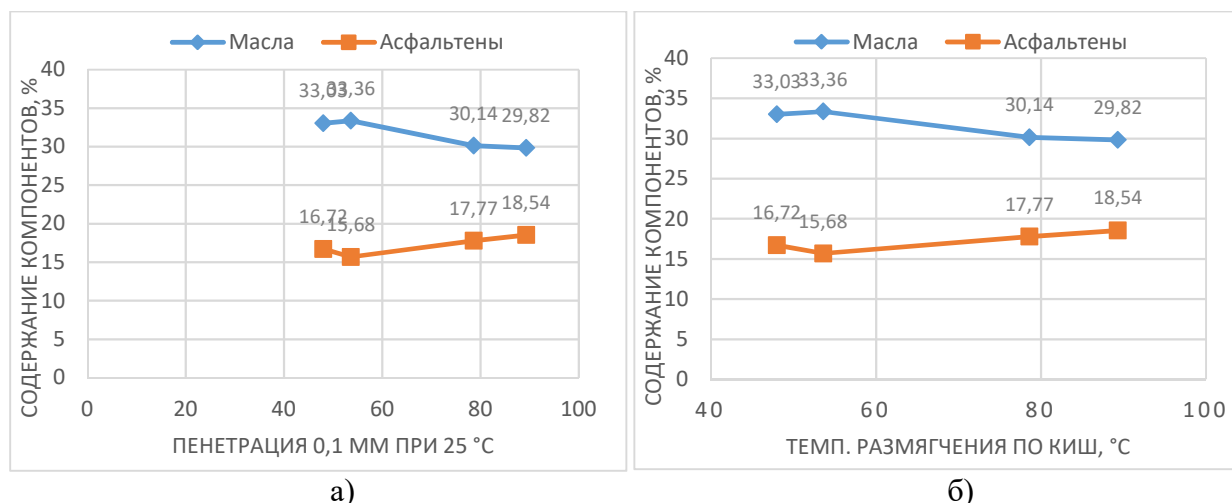


Рисунок 3.13 – Графики зависимости физико-химических показателей от содержания компонентного состава: Пенетрация 0,1 мм при 25 °С от содержания масел и асфальтенов (а) и температуры размягчения по КиШ от содержания масел и асфальтенов (б)

Интерпретация графиков на рисунке 3.13 свидетельствует о том, что низкотемпературные свойства главным образом зависят от парафинонафтовой части битума. Действительно, у образцов с повышенным содержанием парафинонафтовых углеводородов наблюдается низкие значения температуры.

Было обнаружено, что имеется обратно пропорциональная зависимость температуры размягчения и пенетрации при 25 °С в основном от содержания ароматических углеводородов. По мере уменьшения количества масел увеличивается температура размягчения и наоборот. Таким образом, значительное влияние на температуру размягчения и жесткость битумов определяется наличием ароматических углеводородов.

Следует отметить, что полученные зависимости физико-химических показателей от компонентного состава битума имеют недостаточно высокие коэффициенты корреляции. Для наиболее достоверного прогнозирования долговечности и стабильности физико-химических свойств битумных вяжущих недостаточно знание одного состава, вместе с этим необходимо учитывать и другие характеристики, влияющие на дисперсной структуре битумных вяжущих.

Подводя итоги необходимо подчеркнуть, что проведенный комплексный анализ с применением современных инструментальных методов анализа свидетельствуют о том, что совмещение битума с полимером происходит по различным механизмам в зависимости от

количества, вводимого СБС. При введении полимера формируется коагуляционную полимерная структура, о чем свидетельствует повышение интервала рабочих температур в 2 раза. Следует отметить, что формирование полимерной структуры не приводит к значительному перераспределению компонентов дисперсной фазы, а сама структура исходного битума практически не меняется.

В результате комплексных исследований инструментальными и стандартизованными методами анализа взаимосвязей состава и структуры образцов битумных вяжущих на их физико-химические свойства, подтверждены тенденции корреляций, описанных ранее в литературе. Сделано заключение, что в зависимости от состава композиции происходит трансформация её структуры на макро- и микроуровнях. Так, проведенный комплексный анализ данных показывает, что добавление полимера в битум приводит к изменению молекулярной ориентации молекул асфальтенов и смол [218].

3.7 ЭПР-спектроскопия для исследования интенсивности старения битумных вяжущих

С целью определения влияния парамагнитных центров и их количества на интенсивность старения битумного вяжущего, были проведены исследования спектроскопии электронного парамагнитного резонанса, основанные на определении содержания свободных стабильных (ССР) по амплитуде одиночной линии спектра ЭПР, а также ванадил-порфириновых комплексов по амплитуде наиболее интенсивной линии рядом с линией спектра в области слабого магнитного поля.

Эксперименты ЭПР проводились на стационарном ЭПР спектрометре ESP-300 фирмы Bruker, при комнатной температуре. Были исследованы ЭПР-спектры битумных вяжущих, при оценке интенсивностей линий учитывались массы образцов. Помимо известных линий ЭПР радикала и ванадила, при полной развертке магнитного поля наблюдались широкие несимметричные линии ЭПР ($\Delta B = 50-100$ мТл) в области g-факторов 2-2.4. Полученные спектры ЭПР битумных вяжущих представлены рисунке 3.14.

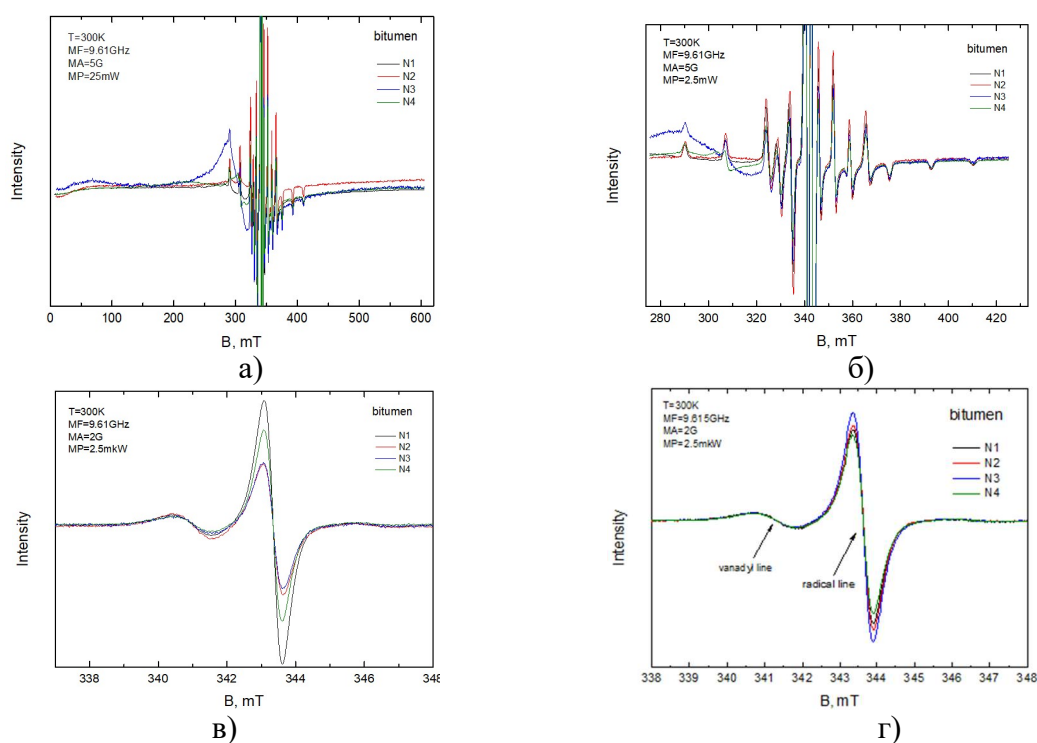


Рисунок 3.14 – Спектры ЭПР, развертка магнитного поля для наблюдения широких сигналов (а); линий ванадила (б); линий радикала при малой мощности СВЧ, т.е. в условиях отсутствия эффекта насыщения (в); линий радикала при малой мощности СВЧ, т.е. в условиях отсутствия эффекта насыщения (после старения образцов) (г)

Как видно из рисунка 3.14, в спектрах ЭПР при различных режимах развертки магнитного поля исследуемых объектов присутствуют сигналы двух типов – одиночный симметричный сигнал ССР с g -фактором равным 2.0 и мульти-компонентная структура, соответствующая ванадильным комплексам. Содержание ССР и ванадильных комплексов (ВК) в образце битумного вяжущего оценивалось по полученным значениям интенсивности спектров и приводилось к массе исследуемого объекта.

В ходе исследований было выявлено, что анализ ЭПР-спектров позволяет выявить общую характеристику изменения свойств парамагнитных центров (ПЦ) битумных вяжущих после их взаимодействия с полимерной добавкой и пластификатором. Наблюдается, что в образцах с содержанием СБС происходит увеличение содержания ССР с одновременным снижением количества ВК по сравнению с исходным битумом.

Производилась оценка относительных интенсивностей линий ЭПР ванадила, радикала, а также величины коэффициента, равного отношению интенсивностей радикала и ванадила. Так как производилось сравнение между образцами, за 1 были приняты значения относительных интенсивностей в образце «Битум БНД 70/100». Результаты представлены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Оценка относительных интенсивностей линий ЭПР ванадила, радикала и их отношения

№ Образцы	Интенсивность линий ванадила	Интенсивность линий радикала	Отношение интенсивностей радикал/ ванадил	Отношение интенсивностей радикал/ ванадил после старения образцов
1	1	1	1	1
2	1.21	0.53	0.44	1.05
3	0.81	0.51	0.62	1.18
4	0.72	0.77	1.07	0.92

Для исследования интенсивности старения образцов битумных вяжущих рассматривалось сравнение следующих стандартных физико-химических показателей по ГОСТ 33133-2014 до и после процесса старения методом RTFOT: глубина проникания иглы, температура размягчения, и температура хрупкости по Фраасу. Результаты представлены в таблице 3.13 и 3.14.

Таблица 3.13 – Физико-химические свойства битумных вяжущих

Показатели	Физико-химические свойства образцов битумных вяжущих, образец №			
	1	2	3	4
Глубина проникания иглы при 25 °С, 0,1 мм	64	160	28	95
Температура размягчения битума, °С,	48,0	36,2	89,3	53,6
Температура хрупкости по Фраасу, °С,	-20,3	-19,8	-12,8	-24,6

Таблица 3.14 – Физико-химические свойства битумных вяжущих после старения методом RTFOT.

Показатели	Физико-химические свойства образцов битумных вяжущих после старения методом RTFOT (№ образца)			
	1	2	3	4
Глубина проникания иглы при 25°С, 0,1 мм	53	124	22	81
Температура размягчения битума, °С,	54,7	41,1	91,9	55,2
Температура хрупкости по Фраасу, °С,	-18,1	-21,2	-11,9	-22,3

Анализ полученных экспериментальных данных согласно таблице 3.14 по оценке относительных интенсивностей линий ЭПР ванадила и радикала позволяет сделать вывод о том, что содержание радикалов в образце исходного битума и ПБВ 90 меняется от 1,0 до 0,77 усл. ед., что связано с процессами взаимного физико-химического превращения. Гистограмма относительной интенсивности линий ЭПР ванадила, радикала, а также величины коэффициента, равного отношению интенсивностей радикала и ванадила приведена на рисунке 3.15.

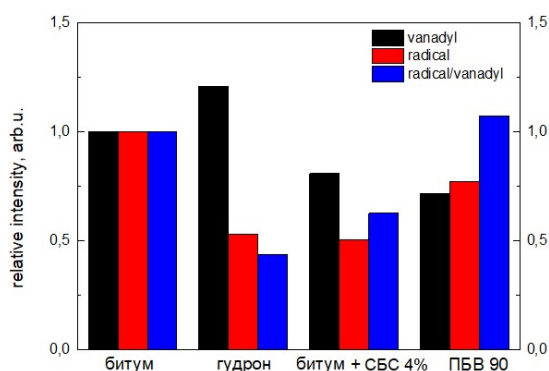


Рисунок 3.15 – Гистограмма относительной интенсивности линий ЭПР ванадила, радикала, а также величины коэффициента, равного отношению интенсивностей радикала и ванадила

Необходимо отметить, что в проводимых исследованиях важно не определение абсолютного содержания VO^{2+} и порфиринов, а понимание их поведения в ходе старения битума, свидетельствующие об изменениях структуры и свойств битума. При этом следует подразумевать, что наибольшее количество парамагнитных центров в исходном образце соответствует менее стабильной структуре битумного вяжущего, т.е. более подверженной старению.

Комплексное исследование образцов битумных вяжущих методом ЭПР-спектроскопии показало, что в процессе старения битумного вяжущего происходят изменения состава парамагнитных центров.

По данным спектров ЭПР образец ПБВ с содержанием СБС 4% мас. характеризуется высоким содержанием углеродного радикала, что свидетельствует о более развитой коагуляционной структуре по сравнению с исходным битумом (образец №1). Подтверждением этого является данные SARA-анализа.

Также в спектрах ЭПР образцов битумов, помимо характерных для данных нефтяных дисперсных структур линий поглощения ванадила и радикала, наблюдаются интенсивные несимметрично уширенные линии поглощения в области g-факторов 2.2-2.3. Наиболее интенсивные линии представлены в образце №2, затем №3, №4, практически не заметен данный сигнал в образце №1. Природа линий такого рода может быть предметом дальнейшего изучения.

Анализ проведённых исследований определения изменений концентрации парамагнитных центров в битумных вяжущих показал, что образцы полимерно-битумных вяжущих с блоксополимером типа СБС отличаются низкой концентрацией парамагнитных центров, тем самым, придавая НДС стабильность и устойчивость структуры и свойств во времени, а это является, в свою очередь, неоспоримым доказательством долговечности и увеличением срока эксплуатации битумных вяжущих используемых в дорожно-строительной отрасли.

Таким образом, проведенные исследования влияния ССР и их количества на интенсивность старения битумного вяжущего показали свою корректность. В дальнейшем, с

целью развития данных исследований, необходимо провести дополнительные исследования в направлении уточнения значений спектров парамагнетизма и интенсивностей пиков поглощения ССР исследуемых битумных вяжущих.

Следует отметить, что ЭПР-спектроскопия является относительно новым методом исследования интенсивности старения битумных вяжущих и требующее дальнейшего развития, но несмотря на это, результаты полученных исследований и их сравнительный анализ с традиционными методами определения устойчивости битумов к старению подтвердили свою информативность и оперативность.

3.8 Исследование устойчивости к термической деструкции битумных вяжущих

Для проведения исследований по оценке термической деструкции применяли метод синхронного термического анализа (термогравиметрия/дифференциальная сканирующая калориметрия, ТГ/ДСК) на приборе STA449-F3 (“NETZSCH”, Германия). Исследуемые образцы (14.0-28.2 мг) нагревали от комнатной температуры до 800°C в корундовых тиглях с перфорированной крышкой вместе с пустым тиглем в качестве образца сравнения при скорости нагревания 10 К/мин в потоке аргона 50 мл/мин. Обработка результатов проводилась с использованием программного обеспечения NETZSCH Proteus, с помощью которого были получены термогравиметрические кривые образцов битумных вяжущих представленные на рисунке 3.16.

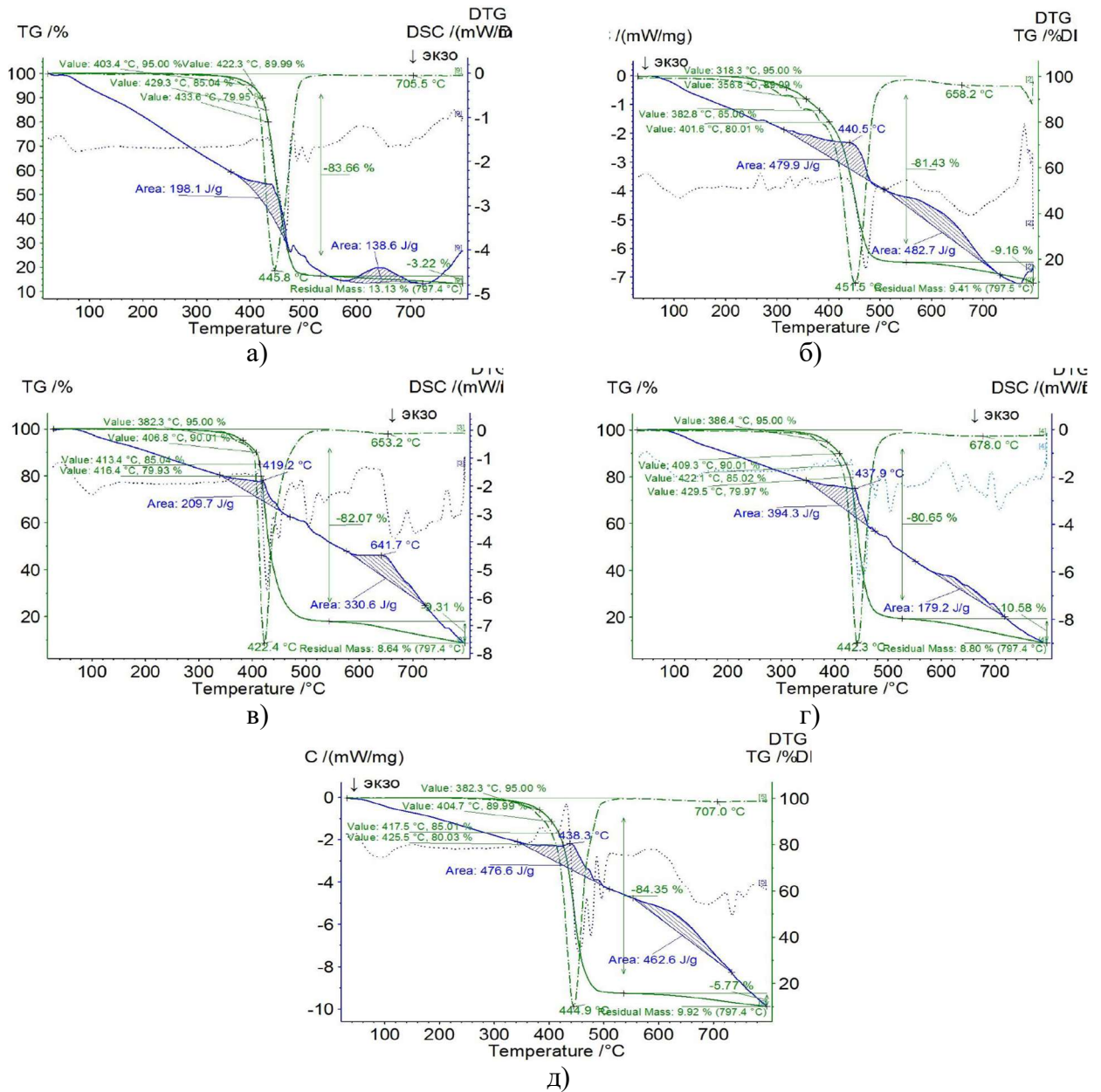


Рисунок 3.16 – Термогравиметрическая кривая образца 1 (а); термогравиметрическая кривая образца 2 (б); термогравиметрическая кривая образца 3 (в); термогравиметрическая кривая образца 4 (г); термогравиметрическая кривая образца 5 (д)

На основании термогравиметрических кривых, полученных из образцов ПБВ из рисунка 3.16 видно, что характеристикой всех битумных вяжущих является наличие двух эндотермических эффектов в соответствии с кривыми TGA/DSC, что является характерным для термического разрушения битума. Температурный диапазон от 100 до 350 °C указывает на процессы размягчения и улетучивания мальтеновых углеводородов. В диапазонах температур от 350 до 450 °C и от 450 до 750 °C регистрируются последовательно сменяющие друг друга эндотермические эффекты, соответствующие разложению остаточных карбоксил-карбонильных групп.

Полимерно-битумное вяжущее с СБС 4% мас. с добавлением пластификатора содержал в своем составе наименьшее количество смолисто-асфальтовых веществ, поэтому появление на кривой ТГА ступени с эндозэффектом при температуре 430°C указывает на превращение части масла в смолы и асфальтены.

Значительные эндотермические эффекты с минимумом в области 440°C наблюдаются на кривых ТГА всех исследованных объектов и относятся к реакциям уплотнения и более глубокой карбонизации (II стадия термической деструкции).

Сравнительный анализ кривых термической деструкции (рисунок 3.16) исходного битума БНД 70/100 и полимерно-битумных вяжущих на его основе показал, что введение полимера типа СБС не влияет на термическую стабильность битума в диапазоне температур от 0 до 300 °С. При дальнейшем повышении температуры до 350 °С термостойкость ПБВ без содержания пластификатора значительно выше, чем у исходного битума и ПБВ с содержанием пластификатора. В Диапазон температур 350-500°C наиболее термостойкой является ПБВ с содержанием СБС 4% по массе.

Как видно из анализа кривых потери массы (рисунок 3.16), наблюдается снижение термической стабильности ПБВ при введении пластификатора. Однако следует отметить повышенную стабильность этого состава в узком температурном диапазоне от 340 до 400 °С.

Было обнаружено, что содержание СБС 3 и 4 % мас. в одинаковой степени повышают термическую стабильность ПБВ до температуры 260 °С, тогда как при температуре (260-400 °С) ПБВ с СБС 3% мас. значительно больше дестабилизируется. При этом повышенная термостойкость наблюдается в диапазоне температур от 400 до 500 °С у обоих образцов.

Таким образом, из сравнения данных термограмм (рисунок 3.16) и оценки фазовых составляющих битумов происходит значительное повышение термостойкости в интервале температур 50-300°C битумных вяжущих с содержанием блоксополимера типа СБС. Данную устойчивость к термической деструкции можно объяснить тем, что полимерно-битумное вяжущее является полидисперсной системой, т.е. образованы из нескольких фаз, которые не взаимодействуют между собой химически и практически не смешиваются, но вместе с этим подвержены эффективной диффузии при наложении внешних факторов.

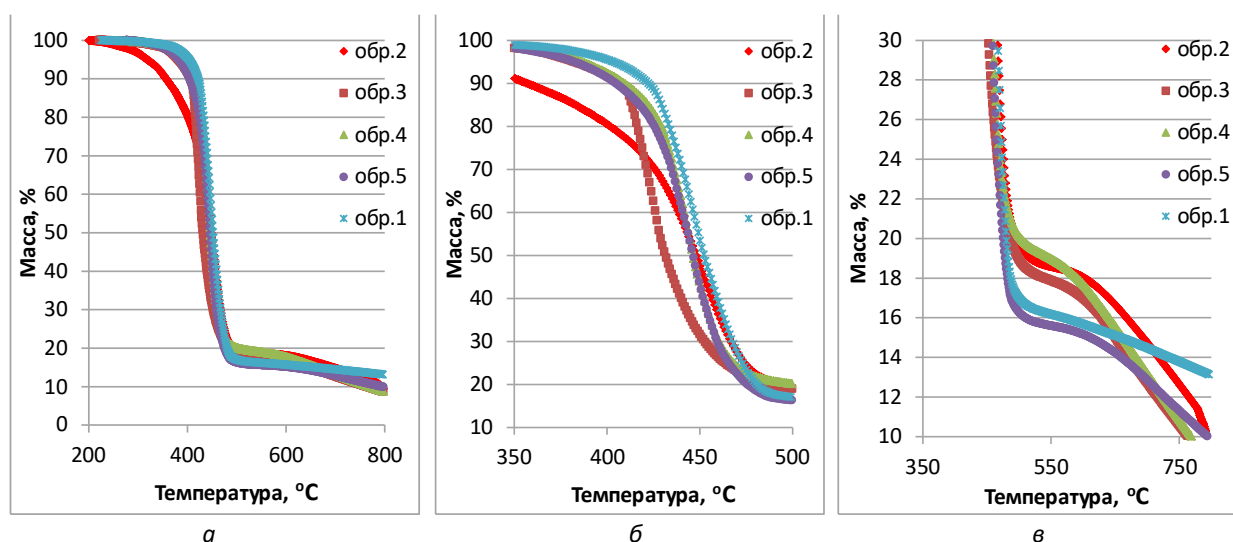


Рисунок 3.17 – Термогравиметрические кривые образцов 1-5 в различных температурных интервалах

Исходный битум при нагреве до 450 °C является наиболее термически устойчивым, так как отличается меньшими потерями массы в интервале 300-450 °C. Кроме того, фиксированные потери массы (5, 10, 15 и 20%) наблюдаются при более высоких температурах.

Битумы с содержанием СБС в количестве 4% мас. (образец 4 и 5) в температурном интервале 200-500 °C по термической устойчивости имеют схожий характер, но при сравнении их термогравиметрических кривых видно, что ПБВ с пластификатором является более устойчивым.

При температуре 400-450 °C термически неустойчивым является ПБВ с содержанием СБС 3% мас. и пластификатором (рисунок 3.17 б). Так, при температуре 450 °C потери массы для данного образца составляют 68% мас., что на 10% больше, чем у других битумных вяжущих.

Проведенный термический анализ показывает, что для всех образцов характерны 2 стадии термической деструкции, сопровождающиеся эндотермическими эффектами. Основная потеря массы (около 80%) происходит в температурном интервале от 200 до 550 °C, и эти потери в основном обусловлены улетучиванием легких составляющих битума (насыщенные и ароматические УВ), а также деструкцией полимерной составляющей и тяжелых компонентов битума [9]. На второй стадии (температурный интервал 550 – 800 °C) происходит деструкция тяжелых компонентов битума и полимера, потери массы составляли до 10%. Коксовый остаток (при 800 °C) составил в среднем 9-10% мас.

Таблица 3.15 – Данные ДСК образцов битума и ПБВ

Образец	Первая стадия деструкции			Вторая стадия деструкции			Коксовый остаток, %
	Δm , %	$T_{\max 1}$, °C	ΔE_1 , Дж/г	Δm , %	$T_{\max 2}$, °C	ΔE_2 , Дж/г	
1	83,7	445,8	198,1	3,2	705,5	138,6	13,1
2	81,4	451,5	479,9	9,2	658,2	482,7	9,4
3	82,1	422,4	209,7	9,3	653,2	330,6	8,6
4	80,7	442,3	394,3	10,6	678,0	179,2	8,8
5	84,4	444,9	476,6	5,8	707,0	462,6	9,9

где Δm – потеря массы; T_{\max} – температура, при которой наблюдается максимальная скорость разложения; ΔE – величина теплового (эндотермического) эффекта.

В таблице 3.15 приведены термогравиметрические характеристики битумных вяжущих. Поскольку термическая устойчивость компонентов, входящих в состав битума: масла, смолы и асфальтены отличны друг от друга, то при разности температур термического воздействия возникает возможность дать оценку фазового изменения структуры битумных вяжущих путем сопоставления их термических характеристик. В данном случае были выбраны значения потери массы, соответствующие интервалам температур термической деструкции, а также температура, при которой наблюдается максимальная скорость разложения.

Согласно таблице 3.15, ПБВ имеющие в своем составе пластификатор полимера (образцы 2 и 5) имеют схожие параметры термического анализа (за исключением величин тепловых эффектов). Эти образцы отличаются повышенными потерями массы на первой стадии (84% против 82% для других образцов), а также близкими температурами, при которых наблюдаются максимальные скорости деструкции на первой и на второй стадии деструкции. Причем, $T_{\max 2}$ (для второй стадии деструкции) на 30-50 °C выше по сравнению с другими образцами, представленные в таблице 3.15.

Полимерно-битумное вяжущее с содержанием СБС 3% мас. характеризуется наименьшими температурами, при которой наблюдается максимальной скорости деструкции на первой и второй стадиях деструкции, т.е., для данного образца максимальные скорости деструкции достигаются при меньших температурах по сравнению с другими рассматриваемыми образцами. Вместе с этим, для битумного вяжущего с тем же содержанием СБС, но с добавлением пластификатора (образец 2) максимальная скорость деструкции на первой стадии деструкции ($T_{\max 1}$) достигается при более высокой температуре.

Таблица 3.16 – Характеристика термической устойчивости битумных вяжущих по данным ДСК.

Образец	Значения температур, °С, при которых происходят потери массы, % мас.			
	5	10	15	20
1	403,4	422,3	429,3	433,6
2	318,3	356,8	382,8	401,6
3	382,3	406,8	413,4	416,4
4	386,4	409,3	422,1	429,5
5	382,3	404,7	417,5	425,5

Таблица 3.18 – Характеристика термической устойчивости битумных вяжущих по данным ДСК.

Образец	Потери массы, % мас., при температурах, °С						
	200	250	300	350	400	450	500
1	0	0,1	0,4	1,1	4,5	46,6	83,0
2	0,1	1,1	3,4	8,9	19,6	52,4	80,3
3	0	0,2	0,6	1,8	8,1	68,3	81,1
4	0	0	0,3	1,5	7,5	57,6	79,8
5	0	0	0,3	1,9	8,6	56,2	83,7

Согласно таблице 3.18 и рисунок 3.17 *а, б*, термически неустойчивым при нагревании от 200 до 400°С является образец ПБВ с содержанием СБС 3% мас., так как при температурах от 200 до 400 °С наблюдается повышенная потеря массы, по сравнению с другими образцами, кроме этого по данным таблицы 3.16 видно, что фиксированные потери массы (5, 10, 15 и 20%) происходят при более низких температурах нагревания.

Подобное поведение полимерно-битумного вяжущего, вероятно объясняется тем, что при введении СБС, помимо смолисто-асфальтовых веществ (САВ) в ПБВ формируется пространственная эластичная структурная молекулярная сетка, сложная молекулярная ассоциативная структура, создаваемая за счёт высокоэффективной диффузии совместно с молекулами САВ молекулы блоксополимера типа СБС.

Образовавшаяся новая ассоциативная дисперсия САВ – СБС в составе ПБВ с термодинамической точки зрения становится стабильной, обеспечивающий высокую устойчивостью к термической деструкции, что в свою очередь говорит о повышенных деформационно-прочностные характеристики и стойкость к физико-химическому расслоению содержащихся в составе ПБВ фаз при высокой степени выдержки циклов различных физико-механических нагрузок в различных температурных режимах, при необходимости сохранении адгезионно-прочностных характеристик ПБВ длительное время.

С помощью метода синхронного термического анализа проведено исследование процессов термической деструкции нефтяного дорожного битума БНД 70/100, полимерно-битумное вяжущее на основе данного битума с блокполимером типа СБС; а также полимерно-битумное вяжущее с применением пластификатора. По результатам исследований наиболее стойким к термической деструкции оказался ПБВ с содержанием СБС в количестве 4%, так как было установлено повышенная термическая стабильность битумного вяжущего во всем интервале температур проведения анализа. Установлено, что из исследуемых ПБВ, полученные предварительной пластификацией полимера, наименьшее изменение термостойкости битумного вяжущего наблюдается у образца с содержанием 8,25% мас. пластификатора.

Показано, что как исходный битум, так и рассматриваемые полимерно-битумные вяжущие имеют схожую термическую стабильность до 250°C. Существенные различия потери массы наблюдаются в температурном интервале 250-400°C, где исходный битум имеет самую низкую термическую устойчивость, тогда как наиболее термостабильной является ПБВ с содержанием СБС в количестве 4%.

Таким образом, исследования термического поведения полимерно-битумных вяжущих позволили выявить процессы, протекающие при термическом воздействии со структурными и фазовыми превращениями. Для исследуемых объектов были определены температурные интервалы термических превращений, которые позволили дать оценку фазово-структурным изменениям. Выявлено, что наиболее заметные структурные изменения битумных вяжущих достигаются при введении СБС. Метод термического анализа является весьма информативным методом исследования термической устойчивости битумных вяжущих, благодаря чему он находит широкое применение не только в фундаментальных дисциплинах – химии и физике, но и в нефтепереработке, а также в дорожно-строительной отрасли.

3.9 Определение температурного диапазона эксплуатации битумных вяжущих с учетом транспортных нагрузок

Подбор битумного вяжущего для конкретного участка автомобильной дороги с учетом температурного диапазона эксплуатации и уровня эксплуатационных транспортных нагрузок в соответствии с системой объемно-функционального проектирования «Supergrove», ГОСТ Р 58400.1-2020 и ГОСТ Р 58400.2-2020, является эффективным инструментом для контроля качества битумов для дорожно-строительной отрасли, основанный на определении реологических свойств. Испытание проводилось на динамическом сдвиговом реометре DSR.

Подбор марки PG битумного вяжущего по технологии Supergrove был проделан на примере разработанного полимерно-битумного вяжущего отвечающий требованиям ГОСТ 52056-2003

марки ПБВ 90 (образец 4). Результаты испытаний по ГОСТ Р 58400.1 и ГОСТ Р 58400.2 представлены в таблице 3.19.

Таблица 3.19 – Результаты испытаний по ГОСТ Р 58400.1 и ГОСТ Р 58400.2

Наименование показателя		Требование ГОСТ Р 58400.1 ГОСТ Р 58400.2	Фактиче ское значение
Показатели качества и требования для исходного битумного вяжущего			
Температура вспышки, °С		не ниже 230	>250
Динамическая вязкость при 135 °С, Па*с		не более 3	0,83
Сдвиговая устойчивость при 10 рад/с, кПа (до 0,01):		G*/sin δ ? 1,0	
При 58 °С			2,57
При 64 °С			1,38
При 70 °С			0,77
Крит. высокая температура, °С (до 0,1)			67,3
Показатели качества и требования для вяжущего, состаренного по методу RTFOT			
Изменение массы после старения, %		не более 1	0,7
Сдвиговая устойчивость после старения при 10 рад/с, кПа (до 0,01)		G*/sin δ ? 2,2	
При 58 °С			6,46
При 64 °С			3,68
Крит. высокая температура, °С (до 0,1)			69,6
Устойчивость при многократных сдвиговых деформациях для типа марки (J _{3,2} до 0,01) (J до 0,1)			
S	При 64 °С	J _{3,2} ? 4,5 кПа ⁻¹	1,39
		J ? 75%	141,9
Показатели качества и требования для вяжущего, подготовленного по методу PAV			
Сдвиговая устойчивость после старения при 10 рад/с, кПа (до 1)		G* sin δ ? 5000 (тип S)	
При 16 °С		G* sin δ ? 6000	3493
При 13 °С		(тип H, V, E)	4940
При 10 °С			6861
Крит. средняя температура (G* sin δ=6000 кПа), °С			5,3
Низкотемпературная устойчивость S (60), Мпа (до 0,1)			
Ползучесть m (до 0,001)			
При -24 °С		S (60) ? 300	149
		m ? 0,300	0,289
При -18 °С		S (60) ? 300	74
		m ? 0,300	0,312
Критическая низкая температура, °С, по жесткости S (до 0,1)			-30,0
Критическая низкая температура, °С, по параметру m (до 0,1)			-21,13
Марка по ГОСТ Р 58400.1-2019		PG 64-28	
Марка по ГОСТ Р 58400.2-2019		PG 64(H)-28	

Исходя из полученных результатов по таблице 3.19 видно, что разработанное ПБВ, полученное с предварительной пластификацией СБС соответствует марке PG 64-34 по ГОСТ Р 58400.1–2019 и имеет температурный диапазон эксплуатации равный 98 °С.

Следует отметить, что использование полимерных добавок позволяет увеличить верхний предел рабочей температуры вяжущего, тем самым улучшая его стойкость к образованию колея.

Отмечается, что показатель низкотемпературной устойчивости к растрескиванию битумного вяжущего в большинстве случаев ниже температуры хрупкости по методу Фрааса в среднем на 10-12°C, однако прямой зависимости между этими показателями пока не установлена.

В стандартизованных методах характеристики твердости и жесткости битумных вяжущих оценивают по показателю «глубина проникания иглы при 25°C», а в новых требованиях в соответствии с ГОСТ Р 58400.1 и ГОСТ Р 58400.2 условия сдвиговой устойчивости после старения являются основной характеристикой качества битумного вяжущего.

Битумное вяжущее, классифицированное по ГОСТ 33133-2014 может быть отнесено к нескольким маркам в соответствии со стандартами объемно-функционального проектирования «Superrave», основанный на реологических испытаниях. Использование битума по ГОСТ 33133-2014 без определения верхнего и нижнего предела температуры эксплуатации на определенном участке, приведет к быстрому образованию дорожных дефектов в процессе эксплуатации. По этой причине стандарты качества системы Superrave для определения эксплуатационных характеристик битумных вяжущих позволяют нам утверждать эффективность метода нормирования в соответствии с ГОСТ Р 58400.1 и ГОСТ Р 58400.2 и принимать во внимание климатические условия эксплуатации и транспортную нагрузку на дорожное полотно.

На рисунках 3.18 и 3.19 показаны зависимости устойчивости при многократных сдвиговых деформациях (MSCR), который заключается в прикладывании циклической нагрузки на битум (0.1 кПа и 3.2 кПа) при расчетной температуре для данного климатического региона.

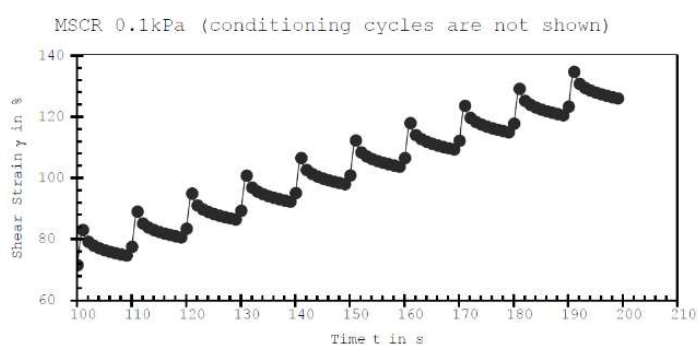


Рисунок 3.18 – Устойчивость при многократных сдвиговых деформациях (MSCR) 0,1 кПа при 64 °С (Образец 2)

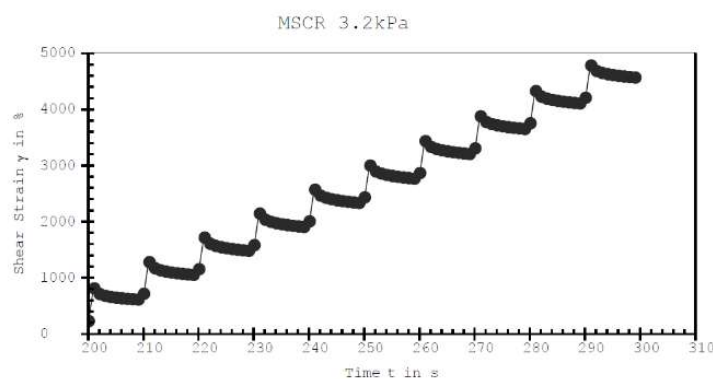


Рисунок 3.19 – Устойчивость при многократных сдвиговых деформациях (MSCR) 3,2 кПа при 64 °С (Образец 2)

Обзор современной научной и технической литературы показывает, что проблемы быстрого разрушения асфальтобетонных дорог по-прежнему актуальны. На основании изложенного становится понятным, что для повышения межремонтного срока эксплуатации автомобильных дорог необходимо существенно повысить качество вяжущего благодаря скрупулезному подбору марки битума для использования на определенных участках автомобильных дорог в зависимости от климатических условий и интенсивности движения.

3.10 Оценка влияния нефтяного кокса на изменение компонентного состава, структуры и физико-химических свойств битума

Для определения оптимального соотношения всех компонентов в составе стабилизирующей добавки для ЦМА, необходимо в первую очередь изучить влияние нефтяного кокса на свойства дорожного битума. Оценка основных физико-химических характеристик битумных вяжущих основана, как правило, на определении трех показателей согласно ГОСТ 33133-2014: пенетрации при 25°С (далее – P_{25}), температура размягчения по КиШ (далее – $T_{разм}$), а также температуры хрупкости по Фраасу (далее – $T_{хр}$).

Вследствие того, что определение влияния нефтяного кокса на свойства битума не является первоочередной задачей данной работы, были подобраны несколько составов, включающих битум БНД 70/100 с нефтяным коксом, в соотношениях 50:50, 30:70 и 70:30 масс. соответственно. Сравнительные данные исходного и модифицированного битумов нефтяным коксом приведены в таблице 3.20.

Таблица 3.20 – Физико-химические свойства битумов

Показатели	ГОСТ 33133–2014	Битум БНД 70/100	Соотношение битум:кокс, % мас.		
			30:70	50:50	70:30
Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм,	71-100	65	28	44	61
Температура размягчения по КиШ, °С	не ниже 47	48	78,6	66,6	72,3
Температура хрупкости, °С	не выше -18	-18,2	-8,3	-12,1	-16,7
Растяжимость при 25 °С, см	не менее 62	64	34	47	55

Из полученных данных согласно таблицы 3.20 видно, что при увеличении содержания механоактивированного кокса наблюдается повышение $T_{разм}$, а вместе с этим изменение показателей $T_{хр}$ и P_{25} . Введение нефтяного кокса в битум существенно повышает прочность и вязкость получаемой смеси. Установлено, что даже небольшое содержание (30% мас.) нефтяного кокса в составе битума увеличивает твердость, которая определяется по показателю P_{25} .

Влияние нефтяного кокса на свойства битум заключается в следующем: процессы структурообразования протекающие на границе раздела фаз битум (дисперсионная среда) : нефтяной кокс (дисперсная фаза), обеспечивают формирование плотной и прочной каркасной сетки, состоящий из тонкодисперсных частиц нефтяного кокса, которое обуславливает высокую прочность на сжатие. Вследствие этого, при высоких температурах с повышением подвижности макромолекул эти связи не разрушаются, позволяя нефтяному коксу необратимо деформироваться в пространственную структуру битумного вяжущего.

Высокоточное математическое моделирование оценки влияния на физико-химические свойства битумного вяжущего в зависимости от его состава, подбора рецептур стабилизирующей добавки для ЩМА и их влияние в конечном счёте на физико-механические характеристики асфальтобетонной смеси, выполнялись в статистической программной среде Statsoft «Statistica».

Для иллюстрации математической модели состава смеси, состоящий их трех компонентов построены объемные треугольные диаграммы (рисунок 3.20), представляющие собой равносторонние треугольные диаграммы, каждая вершина которой отвечает соответствующему компоненту, а концентрации этих компонентов откладываются на сторонах треугольника. Диаграммы данного вида применяются при экспериментальных исследованиях зависимостей определенного показателя функции от относительного содержания трех компонент.

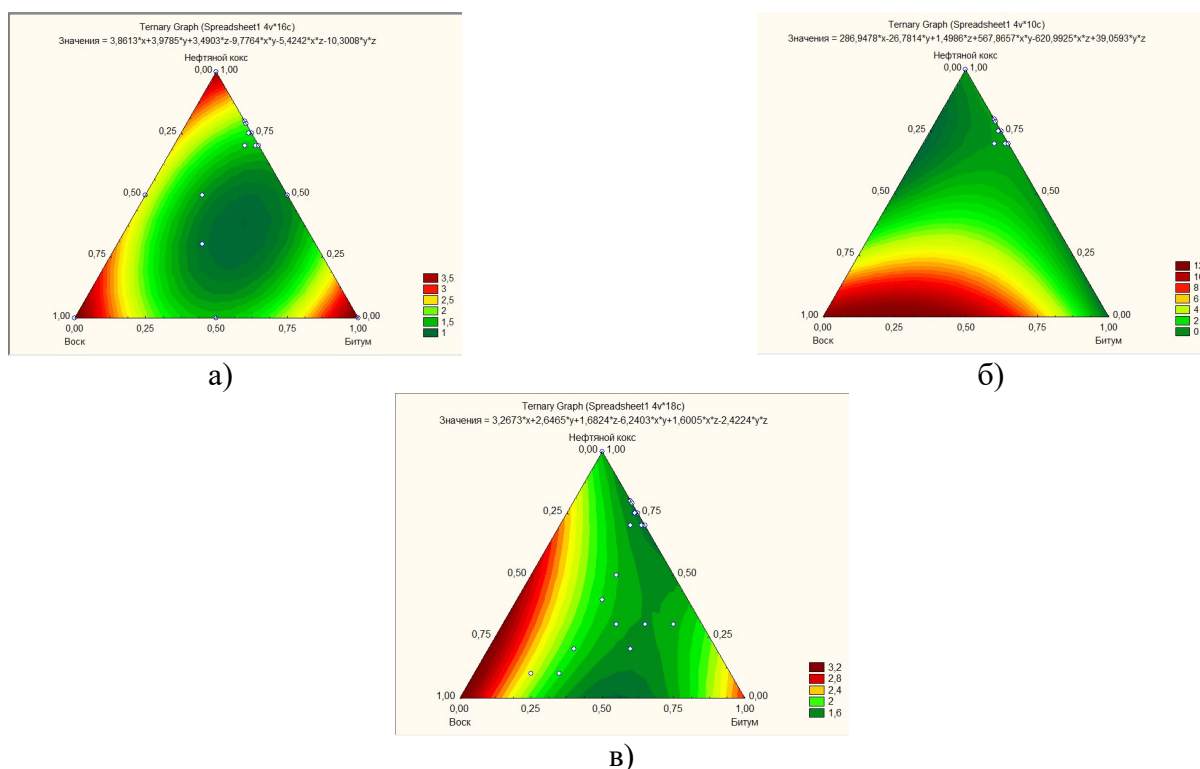


Рисунок 3.20 – Зависимость содержания компонентов на Π_{25} (а); Зависимость содержания компонентов на $T_{разм}$ (б); Зависимость содержания компонентов на $T_{хр}$ (в)

Полученные данные тернарных исследований, построенных в характеристических областях с применением математического моделирования с помощью объемных треугольных диаграмм свидетельствует о доминирующем влиянии нефтяного кокса в изменениях физико-химических характеристик битумного вяжущего, а именно, при повышении количества нефтяного кокса до 100% наблюдается значительное изменение высокотемпературных свойств битума ($T_{разм}$ повышается до 91 °С), по причине того, что нефтяной кокс находясь в составе битума способствует созданию надмолекулярной армирующей решетки. Необходимо отметить, что производство стабилизирующей добавки с 100% содержанием нефтяного кокса не представляется возможным, поскольку при таком количестве, наблюдается повышенное запыленность рабочей зоны, трудности с транспортировкой и загрузкой в реактор смешения.

Установлено, что влияние содержания нефтяного кокса на изменении физико-химических свойств битума характеризуется прямо пропорциональной зависимостью. Так, например, температура хрупкости битума ухудшается по мере увеличения содержания нефтяного кокса, также аналогичная зависимость наблюдается и для температуры размягчения.

Исходя из полученных графических данных в ПО Statsoft «Statistica» было подобрано 3 оптимальных состава стабилизирующей добавки для ЩМА с участием нефтяного кокса, целлюлозного волокна и нефтяного битума в качестве связующего. Состав образцов стабилизирующих добавок для ЩМА представлен в таблице 3.21:

Таблица 3.21 – Состав образцов стабилизирующих добавок для ЩМА.

Компоненты	Образцы стабилизирующих добавок, % мас.		
	1	2	3
Битум БНД 70/100	30	30	30
Нефтяной кокс	50	20	35
Целлюлозное волокно	20	50	35

Согласно данным таблицы 3.21 были подготовлены составы стабилизирующих добавок для передачи в лабораторию дорожной организации с целью независимой оценки стандартных показателей ЩМА.

3.11 Проведение испытаний, полученных образцов ЩМА, методом объемного проектирования "Superpave" по ГОСТ Р 58406.1-2020

Для оценки влияния стабилизирующей добавки на свойства ЩМА, в работе были проведены исследования, направленные на определение физических и эксплуатационных показателей. Характеристики образцов гранулированных стабилизирующих добавок для ЩМА в заданных соотношениях приведены в таблице 3.22.

Таблица 3.22 – Свойства стабилизирующей добавки для ЩМА.

п/п	Наименование показателя	Факт. знач.	Норма
1	Размер гранул*, мм: диаметр, длина	5 15	3-6 5-20
2	Насыпная плотность, кг/м ³	578	500-600
3	Показатель стекания вяжущего, % по массе*	0,18	Не более 0,2
4	Влажность % по массе	7,76	Не более 8,0
5	Термостойкость при температуре 220 С, по изменению массы при перегреве в %	5,75	Не более 7,0
6	Однородность по коэффициенту вариации содержания ВК в составе СД-НК, по массе	0,04	Не более 0,06

Результаты лабораторных испытаний ЩМА с использованием разработанных стабилизирующих добавок по ГОСТ Р 58406.1-2020 приведены в таблице 3.23:

Таблица 3.23 – Результаты испытаний образцов ЩМА

№ п/п	Наименование показателя	Требование ГОСТ Р 58406.1-2020	Стабилизирующая добавка для ЩМА, образец №		
			1	2	3
1	Объемная плотность асфальтобетона, г/см ³	не норм.	2,511	2,497	2,585
2	Максимальная плотность асфальтобетона, г/см ³	не норм.	2,581	2,577	2,647
3	Содержание воздушных пустот, %	2,0-4,0	2,64	2,91	2,71
4	Стекание вяжущего, %	не более 0,20	0,15	0,13	0,14
5	Содержание вяжущего, сверх 100%	5,7-6,5	6,0	6,1	6,0
6	Коэффициент водостойкости	не менее 0,85	0,98	0,99	0,96
7	Средняя глубина колеи, мм	не более 4,0	3,12	3,18	3,17

Результаты испытаний разработанных составов стабилизирующих добавок для ЩМА свидетельствуют, о том, что показатели асфальтобетонной смеси с использованием стабилизирующей добавки соответствуют требованиям ГОСТ Р 58406.1-2020, а по таким определяющим показателям каковыми являются стекание вяжущего с подложки минерального материала и средняя глубина колеи ЩМА свидетельствует о их достаточно высоких значениях по сравнению с требованиями действующего технического стандарта.

Известно, что нефтяной кокс состоит из карбенов – веществ, нерастворимых в бензоле, но растворимых в сероуглероде, и карбоидов, нерастворимых во всех растворителях. Карбены являются высокомолекулярными веществами, их среднечисловая молекулярная масса порядка 100 000 – 135 000. Карбоиды являются сшитым трехмерным полимером, значительная часть атомов углерода которого занята в конденсированных ароматических структурах.

Физические связи между жесткими блоками сшитого полимера и полидисперсной системы битумного вяжущего обеспечивают высокую прочность на растяжение. В следствие этого, при высоких температурах с повышением подвижности макромолекул эти связи не разрушаются, позволяя сшитому полимеру необратимо деформироваться в пространственную структуру битумного вяжущего, чем объясняется уменьшение стекания битумного вяжущего в образцах, содержащие в составе нефтяной кокс.

Уменьшение образования колеи объясняется тем, что ассоциаты и структуры, которые состоят из высокомолекулярных соединений карбенов и карбоидов, после разрушения термическим воздействием, восстанавливаются с большой скоростью и возвращаются к первоначальному состоянию.

При всех достоинствах традиционных стабилизирующих добавок состоящие только из целлюлозного волокна и вяжущего материала не в полной мере обеспечиваются требуемые

показатели качества ЩМА (стекание вяжущего, средняя глубина колеи). Однако, благодаря вышеописанным свойствам нефтяного кокса можно добиться улучшения эксплуатационных свойств дорожного полотна, что подтверждает положительный эффект содержания нефтяного кокса в составе стабилизирующей добавки и дальнейшее производство асфальтобетона на его основе, благоприятно сказывается на улучшении долговечности асфальтобетонного покрытия.

Анализ результатов проведенных исследований показал, что содержание нефтяного кокса в составе стабилизирующей добавки приводит к изменению структуры вяжущего, обуславливая тем самым изменение эксплуатационных свойств асфальтобетонной смеси.

Увеличение содержания нефтяного кокса в составе стабилизирующей добавки до 50% мас. сопровождается эффектом прироста стойкости к образованию колеи на 34,3% по сравнению с традиционным составом ЩМА, но при всем наблюдается увеличение показателя стекания вяжущего, что характеризует его не стабильное распределение слоя битумного вяжущего на поверхности минерального материала.

Установлено, что при введении образца 2 с более высоким содержанием нефтяного кокса, коэффициент температурной чувствительности снижается. Объясняется это уменьшением количества свободного битума в составе асфальтобетонной смеси, ввиду того, что нефтяной кокс адсорбирует на своей поверхности значительно большее количество вяжущего, чем целлюлозный аналог. Также следует отметить, что высокое содержание нефтяного кокса сопровождается переходом битумного вяжущего более структурированное состояние, по этой причине асфальтобетонное покрытие будет оставаться в упруго-пластичном состоянии в широком температурном диапазоне эксплуатации, и как следствие приведет к увеличению стойкости к образованию колеи.

3.12 Исследование влияние нефтяного кокса на устойчивость к расслаиванию ЩМА

Одним из важнейших требований предъявляемый к щебеночно-мастичному асфальтобетону, ввиду содержания повышенного количества битумного вяжущего является устойчивость к расслаиванию смеси по показателю стекания вяжущего, которая определяется согласно ГОСТ Р 58406.1-2020 [203].

Количество битума, адсорбированного на поверхности разработанной стабилизирующей добавки, состоящий из нефтяного кокса и целлюлозного волокна, было определено по разнице значений адсорбции и десорбции для различных концентраций битума, растворенного в бензоле.

Для сравнительной оценки адсорбирующей способности использовался битум БНД 70/100, разработанная стабилизирующая добавка с применением нефтяного кокса и VIATOP-66. Результаты исследований приведены в таблице 3.24.

Таблица 3.24 – Адсорбция и десорбция битума на поверхности стабилизирующих добавок

№ п/п	Стабилизирующая добавка	Содержание битума в бензольном растворе, %	Адсорбция, кг битума/кг волокна $\times 10^{-3}$	Десорбция, кг битума/кг волокна $\times 10^{-3}$
1	Стаб. добавка для ЩМА с применением нефтяного кокса	1	73,7	38,1
2		5	94,1	53,5
3		10	97,9	57,0
4	VIATOR-66	1	52,7	40,2
5		5	86,4	57,1
6		10	92,5	61,1

Сравнивая значения адсорбции и десорбции битума рассматриваемых стабилизирующих добавок по данным таблицы 3.24, можно сделать вывод о том, что адсорбирующая способность у образца с нефтяным коксом показал значительный рост по сравнению с известным аналогом VIATOR-66. Остаточное количество битумного вяжущего на поверхности разработанной стабилизирующей добавки при различных концентрациях битума в бензольном растворе колеблется от 73,7-97,9% мас., в то время как адсорбирующая способность VIATOR-66 при тех же концентрациях битума составляет от 52,7-92,5% мас.

Следует отметить, что начальные значения адсорбции битумного вяжущего не являются объективным показателем удерживающей способности на поверхности стабилизирующей добавки. Под воздействием внешних факторов молекулы битума, адсорбированные, в некоторых случаях, слабыми межмолекулярными связями на границе раздела фаз, могут разрушаться и отслаиваться с поверхности стабилизирующей добавки.

Значение десорбция битума с поверхности разработанной стабилизирующей добавкой так же показывает лучшие показатели, чем у аналога VIATOR-66. При концентрации 5% у образца с содержанием нефтяного кокса показатель десорбции на 4% меньше по сравнению с VIATOR-66, что в свою очередь говорит о более устойчивых межмолекулярных силах натяжения между нефтяным коксом и битумом. Количество битума, остающегося на поверхности стабилизирующей добавки после десорбции, показано на рисунке 3.21.

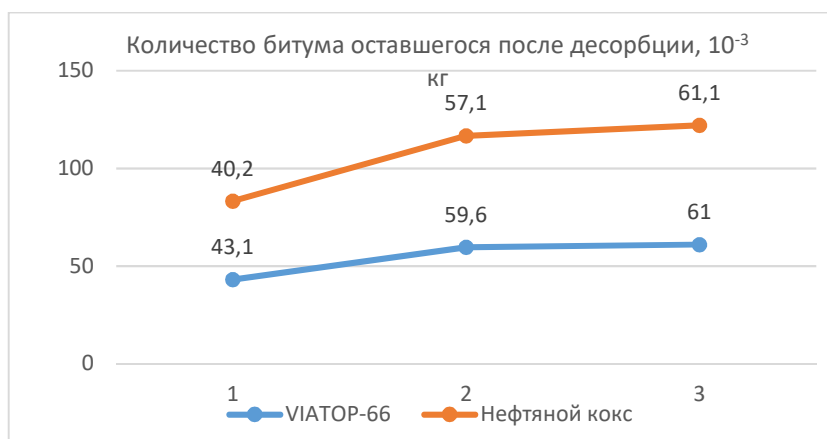


Рисунок 3.21 – Количество битума, оставшееся на поверхности стабилизирующих добавок после десорбции

Высокая адсорбционная способность нефтяного кокса связана с его химическим составом. Нефтяные коксы из тяжелых остатков сернистых нефтей имеют большую адсорбционную способность, чем малосернистые коксы. Здесь, вероятно, сказывается преобладание поверхностно-активных серосодержащих групп в составе коксов.

Для оценки адсорбционной способности разработанной стабилизирующей добавки, проводили исследование методом определения адсорбции по йоду, для этого использовали чистый механоактивированный нефтяной кокс.

Отбрали по 1 г навески кокса, высушили при 110 °С в сушильном шкафу. Поместили пробу в конические колбы на 250 мл, добавили 100 мл раствора йода в йодистом калии, закрыли пробками и поставили на механический встряхиватель на 15 минут при интенсивности 120 колебаний в минуту. Затем раствору дали отстояться, отбрали 10 мл образца, поместили в коническую колбу вместимостью 50 мл и титровали раствором тиосульфата натрия. Количество $Na_2S_2O_3$, пошедших на титрование пробы кокса $V_1 = 11,4$ мл.

По формуле $X = \frac{(V_1 - V_2 * 0,0127 * 100 * 100)}{10m}$, % рассчитали адсорбционную активность кокса по йоду (таблица 3.25).

Таблица 3.25 – Адсорбционная активность по йоду фракций –2+1 мм

№ п/п	Стабилизирующая добавка	Количество $Na_2S_2O_3$, пошедших на титрование раствора йода йодистого К V_2 , мл	Адсорбционная способность X, %
1	Стабилизирующая добавка для ЦМА с применением нефтяного кокса	14,20	17,7836
2	VIATOR-66	11,38	12,2761

Исследованиями установлено, что адсорбционная способность нефтяного кокса в 1,4 раза больше, чем у целлюлозных волокон VIATOR. Нефтяной кокс обладает высокой адсорбционной способностью (намного выше, чем у золы, она сопоставима с адсорбционной емкостью активированного угля), поэтому очень перспективным является применение нефтяного кокса в качестве адсорбента для разных сфер деятельности.

Таким образом, разработанная стабилизирующая добавка для ЩМА, с применением нефтяного кокса, отличается высокой адсорбирующей способностью удерживать на своей поверхности существенно большее количество свободного битума, чем известные импортные и отечественные стабилизирующие добавки. По результатам проведенных расширенных лабораторных испытаний есть убедительное основание предполагать, что нефтяной кокс более устойчив к расслаиванию смеси по показателю стекания вяжущего, а также положительно сказывается на повышении физических и эксплуатационных показателей щебеночно-мастичного асфальтобетона.

3.13 Оценка влияния нефтяного кокса на стойкость к колееобразованию ЩМА

В настоящее время наиболее остро прорабатывается вопрос обеспечения устойчивости асфальтобетонных покрытий к образованию колеи. В области прогнозирования процесса образования колеи применяют разные методы, включая эмпирические методы расчета и цифровые с использованием современных инструментальных методов анализа, что позволяет совершенствовать прогнозирование поведения дорожного полотна во всем интервале эксплуатации.

Были испытаны образцы вырубок щебеночно-мастичного асфальтобетона размером 40×320×260 мм. Для определения средней глубина образования колеи на образец многократно воздействовали приводными нагруженными колесами определенного размера и формы с постоянной вертикальной нагрузкой 0,7 МПа при температуре 60°C. Таким образом, процесс образования колеи был имитирован в реальных условиях эксплуатации асфальтобетонного покрытия. А также была исследована зависимость развития деформации (колеи) от количества циклов проката нагруженного колеса. Для этого были подготовлены 4 образцов ЩМА-11 с разным содержанием разработанной стабилизирующей добавки, а для сравнительной оценки степени улучшения устойчивости к образованию колеи в качестве аналога был использован ЩМА полученный с применением VIATOR-66. Составы исследуемых образцов представлены в таблице 3.26.

Таблица 3.26 – Составы образцов ЩМА.

Наименование показателя	Составы ЩМА, № образцов				
	1	2	3	4	VIATOR
Количество стабилизирующей добавки, % (сверх 100% минеральной части), %	0,3	0,4	0,5	0,6	0,3
Средняя глубина колеи, мм (после 20 000 прокатываний).	4,2	3,7	3,4	3,8	4,0

Для оценки полученных результатов были выполнены измерения глубины колеи, соответствующей 20 000 проходов колеса автомобиля. Зависимость глубины колеи от количества проходов колеса и стабилизирующей добавки показана на рисунке 3.22.

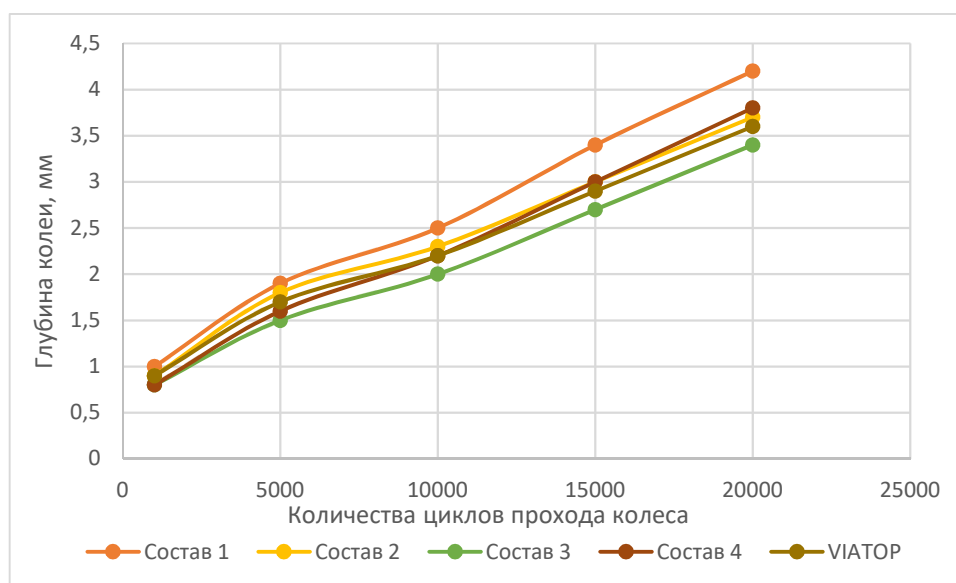


Рисунок 3.22 – Зависимость глубины колеи от количества проходов колеса и содержания стабилизирующей добавки

Согласно результатам испытаний по рисунок 3.22, скорость образования колеи у образца ЩМА с применением разработанной стабилизирующей добавки в количестве 0,6% мас. существенно ниже, чем у стандартного состава ЩМА с VIATOR-66, и составляет 2,0 мм / 10 000 циклов прохода колеса в первом случае и 2,2 мм / 10 000 циклов во втором случае. Следовательно, при эксплуатации ЩМА покрытия с содержанием нефтяного кокса, пластические деформации в верхнем слое будут образовываться значительно медленнее. Это обстоятельство позволяет нам гарантировать увеличение срока службы дорожного полотна.

Анализ результатов проведенных исследований показал, что содержание нефтяного кокса в составе стабилизирующей добавки приводит к изменению структуры вяжущего, обуславливая тем самым изменение эксплуатационных свойств асфальтобетонной смеси. Уменьшение образования колеи объясняется тем, что ассоциаты и структуры, которые состоят из высокомолекулярных соединений карбенов и карбоидов, после разрушения термическим

воздействием, восстанавливаются с большой скоростью и возвращаются к первоначальному состоянию.

Увеличение содержания нефтяного кокса в составе стабилизирующей добавки до 50% мас. сопровождается эффектом прироста стойкости к образованию колеи на 34,3% по сравнению с традиционным составом ЩМА, но при всем наблюдается увеличение показателя стекания вяжущего, что характеризует его не стабильное распределение слоя битумного вяжущего на поверхности минерального материала.

Дальнейшая оптимизация состава стабилизирующей добавки нецелесообразно поскольку увеличение стойкости к образованию колеи объясняется повышением количества элементов дисперсной фазы битума и высокими сорбционными качествами нефтяного кокса, входящего в состав стабилизирующей добавки, который приводит к сокращению объема пленочного битума в составе композита.

Установлено, что при введении образца 2 с более высоким содержанием нефтяного кокса, коэффициент температурной чувствительности снижается. Объясняется это уменьшением количества свободного битума в составе асфальтобетонной смеси, ввиду того, что нефтяной кокс адсорбирует на своей поверхности значительно большее количество вяжущего, чем целлюлозный аналог. Также следует отметить, что высокое содержание нефтяного кокса сопровождается переходом битумного вяжущего более структурированное состояние, по этой причине асфальтобетонное покрытие будет оставаться в упруго-пластичном состоянии в широком температурном диапазоне эксплуатации, и как следствие приведет к увеличению стойкости к образованию колеи.

Анализируя полученные данные, следует сделать вывод о том, что при введении образца 3 с оптимальным соотношением нефтяного кокса и целлюлозных волокон наблюдается повышение прочностных свойств асфальтобетонной смеси, сопровождающая увеличение стойкости к образованию колеи.

При всех достоинствах традиционных стабилизирующих добавок состоящие только из целлюлозного волокна и вяжущего материала не в полной мере обеспечиваются требуемые показатели качества ЩМА (стекание вяжущего, средняя глубина колеи). Однако, благодаря вышеописанным свойствам нефтяного кокса можно добиться улучшения эксплуатационных свойств дорожного полотна. Анализируя изменения основных механических и деформативных свойств асфальтобетонов, очевидно, что введение нефтяного кокса в состав стабилизирующей добавки и дальнейшее производство асфальтобетона на его основе, благоприятно сказывается на улучшении этих качеств.

3.14 Рентгенографический анализ особенностей структурообразования ЩМА

Оценку эффективности протекания процессов структурообразования проводили на образцах ЩМА-11 с добавлением разработанной стабилизирующей добавкой с применением нефтяного кокса по показателям свойств, которые характеризуют реакцию структуры материала на эксплуатационные воздействия, например, содержание воздушных пустот, сдвигоустойчивость и стойкость к колееобразованию. На основе ранее проделанных работ, было подобрано 3 оптимальных состава стабилизирующей добавки для ЩМА с участием нефтяного кокса, целлюлозного волокна и нефтяного битума в качестве связующего. Состав образцов стабилизирующих добавок для ЩМА представлен в таблице 3.27.

Таблица 3.27 – Состав образцов стабилизирующих добавок для ЩМА.

Компоненты	Образцы стабилизирующих добавок, % мас.		
	1	2	3
Битум БНД 70/100	30	30	30
Нефтяной кокс производства АО «ТАНЕКО»	50	20	35
Целлюлозное волокно	20	50	35

Для оценки эффективности действия разработанных стабилизирующих добавок с применением нефтяного кокса было решено провести сравнение с наиболее распространенными в РФ стабилизирующими добавками VIATOR-66 в ЩМА-11 на битуме марки БНД 70/100.

Для испытания ЩМА смеси и сравнение эксплуатационных характеристик были составлены рецептуры с разным составом стабилизирующей добавки. Согласно данных таблицы 3.30 были подготовлены составы для передачи в лабораторию дорожной организации с целью независимой оценки эксплуатационных показателей ЩМА. Составы полученных ЩМА приведены в таблице 3.28.

Таблица 3.28 – Составы щебеночно-мастичных асфальтобетонов

Наименование показателя	Показатели составов ЩМА, образец №			
	1	2	3	VIATOR
Количество щебня фракций 5..15 мм, %	75,0	75,0	75,0	75,0
Количество гранитного отсева 0...5 мм, %	10,0	10,0	10,0	10,0
Количество минерального порошка МП-1, %	15,0	15,0	15,0	15,0
Количество стабилизирующей добавки, % (сверх 100% минеральной части), %	0,7	0,7	0,7	0,3
Количество битума (сверх 100% минеральной части), %	6,0	6,0	6,0	6,0

Полученный таким образом, щебеночно-мастичный асфальтобетон марки ЩМА-11 был испытан в соответствии ГОСТ Р 58406.1-2020. Испытания проводились в аккредитованной испытательной лаборатории ведущей дорожной организации.

Ранее полученные результаты лабораторных испытаний ЩМА с использованием разработанных стабилизирующих добавок по ГОСТ Р 58406.1-2020 приведены в таблице 3.29:

Таблица 3.29 – Результаты испытаний образцов щебеночно-мастичного асфальтобетона

№ п/п	Наименование показателя	Требование ГОСТ Р 58406.1-2020	Стабилизирующая добавка для ЩМА, образцы			VIATOR-66
			1	2	3	
1	Объемная плотность асфальтобетона, г/см ³	не норм.	2,511	2,644	2,585	2,478
2	Максимальная плотность асфальтобетона, г/см ³	не норм.	2,581	2,710	2,647	2,513
3	Содержание воздушных пустот, %	2,0-4,0	2,04	1,4	2,11	2,87
4	Стекание вяжущего, %	не более 0,20	0,15	0,09	0,14	0,14
5	Средняя глубина колеи, мм	не более 4,0	3,12	2,8	3,17	3,2

Результаты испытаний составов ЩМА свидетельствуют, о том, что показатели асфальтобетонной смеси с использованием разработанных стабилизирующих добавок с нефтяным коксом соответствуют требованиям ГОСТ Р 58406.1-2020, а по таким определяющим показателям, как стекание вяжущего с поверхности минерального материала и средняя глубина колеи ЩМА свидетельствует о их достаточно высоких значениях по сравнению с образцом ЩМА с применением общепринятой стабилизирующей добавкой VIATOR-66.

В настоящей работе представлены результаты рентгеновского томографического исследования нескольких образцов керна щебеночно-мастичного асфальтобетона. Томографические исследования полноразмерных образцов керна ЩМА позволяют увидеть общую картину зон трещин и воздушных пустот, а также макронеоднородностей керна. При исследованиях стандартных образцов керна ($d = 80$ мм) возможно более детальное и точное изучение свойств структуры дорожного полотна, различных микропустот, кроме этого данный метод исследования дает возможность изучения свойств неоднородностей до и после различного внешнего воздействия (рисунок 3.23 и 3.24).

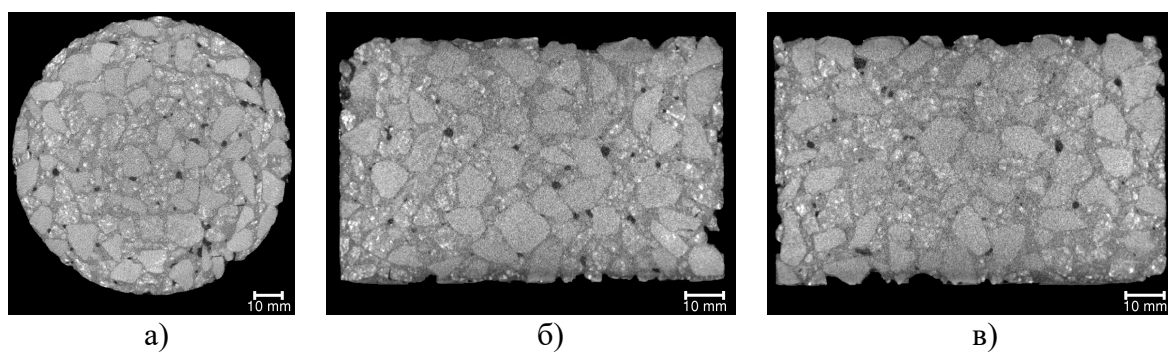


Рисунок 3.23 – Ортогональные срезы ЩМА с применением стабилизирующей добавки образца 2: Ось X-Y (а); ось X-Z (б); ось Y-Z (в)

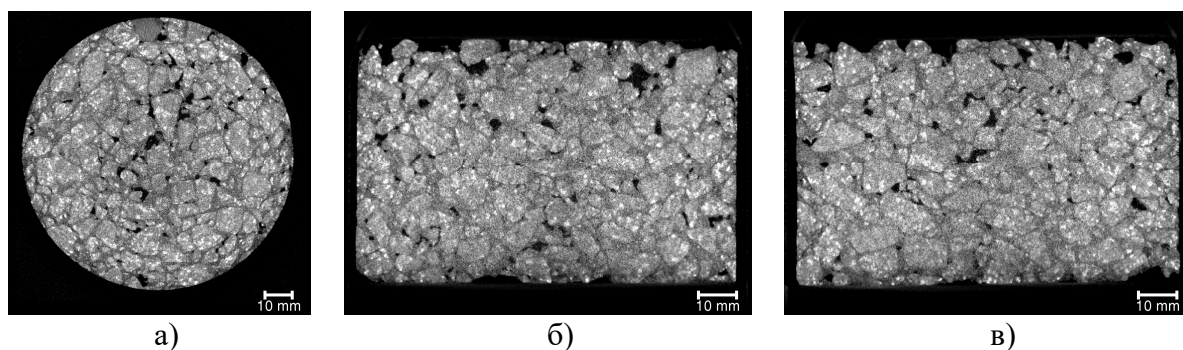


Рисунок 3.24 – Ортогональные срезы ЩМА с применением стабилизирующей добавки VIATOR-66: Ось X-Y (а); ось X-Z (б); ось Y-Z (в)

При исследовании образцов кернов ЩМА удалось обнаружить локализацию воздушных пор и неоднородностей состава. Воздушные пустоты, как правило, были очень узкими (диаметр менее 0,1 мм), редко попадались и широкие с максимальной шириной раскрытия 1,5 мм.

В ходе исследования были зафиксированы совпадения количества воздушных пустот, определенных ранее стандартными методами испытания в соответствии ГОСТ Р 58406.1-2020. Привлечение метода рентгеновской томографии позволило наглядно продемонстрировать распределение во всем объеме керна воздушных пустот в 3D проекции, так если в образце ЩМА с применением нефтяного кокса содержание воздушных пустот составляет 1,24% об., а в образце ЩМА с применением VIATOR-66 составляет 2,91% об. (рисунок 3.25 и 3.26). Следует отметить, что трещины во всех образцах значительно меньше каверн, раскрытость их среднем около 1 мм.

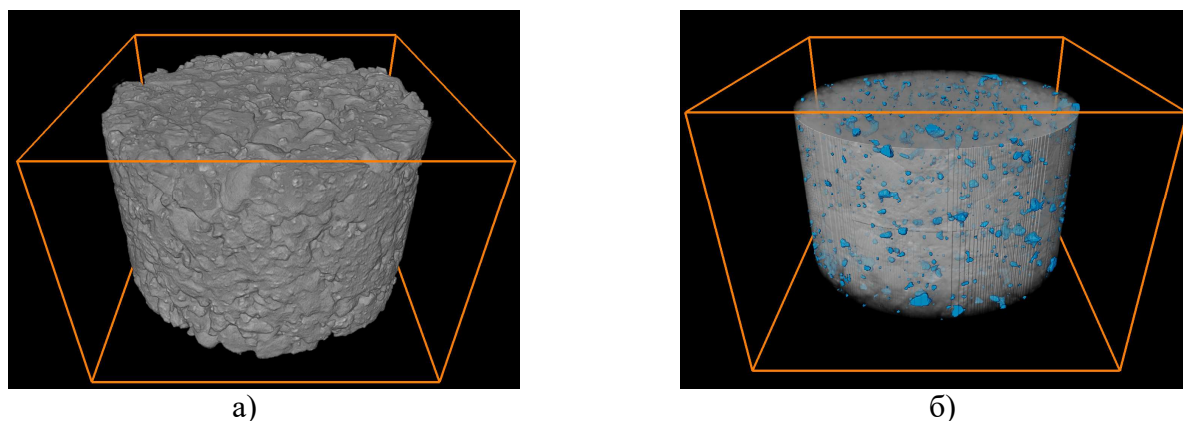


Рисунок 3.25 – 3D визуализация щебеночно-мастичного асфальтобетона с применением стабилизирующей добавки образца 2 (а); 3D визуализация воздушных пустот (б)

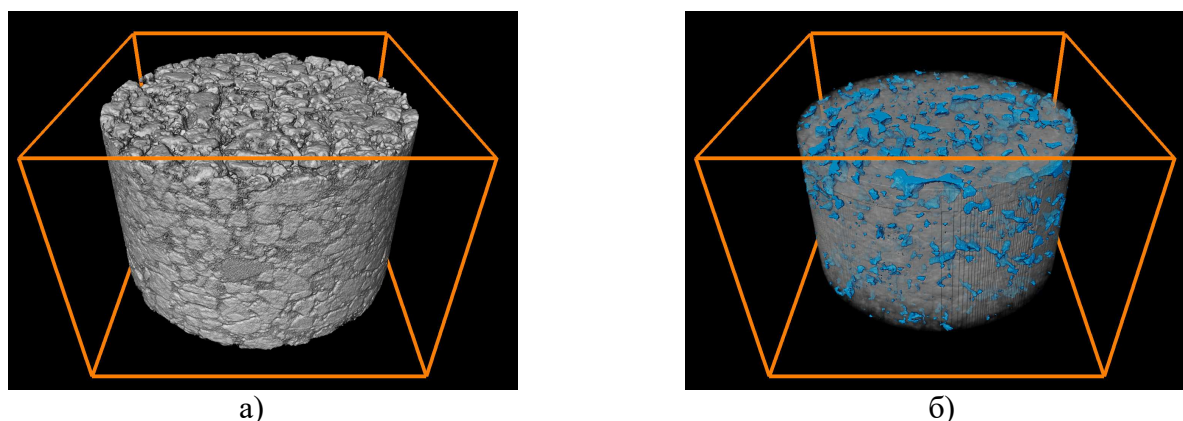


Рисунок 3.26 – 3D визуализация щебеночно-мастичного асфальтобетона с применением стабилизирующей добавки VIATOR-66 (а); 3D визуализация воздушных пустот (б)

Результатами рентгеновской томографии являются не только цифровые значения некоторых свойств ЩМА, но и представление в пространстве самого образца, трещин и их расположения. В ходе томографических исследований было выявлено, что Образец 2 имеет содержание воздушных пустот 1,24% об., а образец ЩМА с VIATOR-66 имеет содержание воздушных пустот 2,91% об., которые были автоматически подсчитаны программным обеспечением компьютерного томографа (таблица 3.30). При визуализации 3D-моделей внутри образцов были обнаружены различные неоднородности, а также степень гомогенизации нефтяного кокса в объеме ЩМА.

Таблица 3.30 – Результаты рентгеновской томографии образцов ЩМА

№ п/п	Наименование показателя	Стабилизирующая добавка для ЩМА Образец 2	Аналог VIATOR-66
1	Объемная плотность асфальтобетона, г/см ³	2,644	2,435
2	Содержание воздушных пустот, %	1,24	2,91

Суть метода определения свойств ЩМА рентгеновской томографией состоит в разности распределения рентгеноконтрастных фаз, иными словами рентгеновские лучи теряют мощность при прохождении сквозь определенный материал пропорционально ее плотности и регистрируются на матрице приемника. Тем самым если в интерфейсе программного обеспечения томографа указать плотности рентгеноконтрастных фаз, можно получить 3D-визуализации, а также качественной и количественной информации по различным типам данных.

В исследованиях образцов ЩМА большой интерес представляет степень распределения нефтяного кокса в объеме зерна, и то как она влияет на эксплуатационные характеристики дорожного покрытия. Полученные снимки томографические снимки зерен ЩМА показали, что нефтяной кокс распределен равномерно по всему объему образца, о чем свидетельствует рисунок 3.23.

В ходе сравнения установлено, что результаты испытаний ЩМА полученные стандартным лабораторным методом и рентгеновской компьютерной томографией различаются не значительным образом, так, например, показатель содержания воздушных пустот, определенный по ГОСТ равен 1,4% об. когда как компьютерный томограф автоматически посчитала значение 1,24% об., погрешность между этими значениями равняется 10%. В соответствии с ГОСТ 8.549-86, при арбитражной перепроверке принятых измерений погрешность не должна превышать 30% погрешности измерения, допускаемой при приемочном контроле. Это означает, что полученные показания компьютерной томографии можно считать действительными и корректными.

Анализ результатов проведенных исследований показывает, что содержание нефтяного кокса в составе стабилизирующей добавки приводит к изменению структуры вяжущего, обуславливая тем самым изменение эксплуатационных свойств асфальтобетонной смеси.

Увеличение содержания нефтяного кокса в составе стабилизирующей добавки до 50% мас. сопровождается эффектом прироста стойкости к образованию колеи на 34,3% по сравнению с традиционным составом ЩМА, но при всем наблюдается увеличение показателя стекания вяжущего, что характеризует его не стабильное распределение слоя битумного вяжущего на поверхности минерального материала.

Дальнейшая оптимизация состава стабилизирующей добавки нецелесообразно поскольку увеличение стойкости к образованию колеи объясняется повышением количества элементов дисперсной фазы битума и высокими сорбционными качествами нефтяного кокса, входящего в состав стабилизирующей добавки, который приводит к сокращению объема пленочного битума в составе композита.

В работе проведены исследования характеристик образцов ЩМА с применением нефтяного кокса в составе стабилизирующей добавки и дана сравнительная оценка

характеристик ЩМА с наиболее распространенной стабилизирующей добавкой VIATOR-66. Выявлено влияние нефтяного кокса на эксплуатационные характеристики ЩМА.

Использование рентгеновской томографии обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными методами определения эксплуатационных характеристик ЩМА, например, для определения количества воздушных пустот в соответствии с ГОСТ Р 58401.8-2019, необходимо предварительное определение объемной и максимальной плотности образца, на которые тратится в среднем до 3 часов времени, а также многоступенчатые математические расчеты приводят к увеличению погрешности конечного значения. По этой причине авторы работы, убеждены в том, что применение рентгеновской компьютерной томографии для исследования щебеночно-мастичного асфальтобетона имеет большое прикладное значение.

С помощью томографии могут изучаться различные свойства образца ЩМА: объемная плотность, распределение пор по объему зерна, содержание воздушных пустот и др. Рентгеновская томография обеспечивает воссоздание изображений и их объемную визуализацию с определением количества каждой рентгенофазной зоны, а также расчет некоторых эксплуатационных свойств за короткий интервал времени.

Таким образом, рентгеновская томография – новый перспективный метод для исследования эксплуатационных свойств дорожных покрытий. Метод позволяет решать огромное разнообразие прикладных и фундаментальных задач. С помощью данного метода исследования можно полностью визуализировать в 3D-изображении и проанализировать все ее свойства, выделить воздушные пустоты, разного рода включения и неоднородности состава.

ГЛАВА 4. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВА СТАБИЛИЗИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ ДЛЯ ЩМА НА ОСНОВЕ НЕФТЯНОГО КОКСА

4.1 Комбинированная принципиальная технологическая схема производства полимерно-битумного вяжущего и ЩМА

В ходе выполнения работы была выпущена лабораторная партия полимерно-битумного вяжущего и стабилизирующей добавки для ЩМА с целью проведения расширенных лабораторных испытаний в аккредитованных испытательных центрах дорожно-строительных предприятий.

Для организации комбинированного производства полимерно-битумного вяжущего и стабилизирующей добавки для ЩМА требуется следующее оборудование:

1. Для производства полимерно-битумного вяжущего:

- реактор с рубашкой для нагрева (не ниже 250 °С) и мешалкой для перемешивания вязких жидкостей – 2 шт.;
- блок автоматической подачи полимера в реактор;
- блок подачи и нагрева битума;
- емкости для хранения исходного сырья – 3 шт.;
- насосы для перекачивания жидкостей – 4 шт.;
- теплоноситель, позволяющий достичь в реакторе температуру более 200 °С.

2. Для производства стабилизирующей добавки для ЩМА:

- Бункеры для приема сырья – 2 шт.
- Сушильные барабаны.
- Силос накопительный – 2шт.
- Дезинтеграторная установка для механоактивации нефтяного кокса до размеров частиц 1- 5 мкм;
- Реактор с рубашкой для нагрева (не ниже 250 °С) и мешалкой для перемешивания вязких жидкостей;
- Емкости для хранения исходного сырья – 3 шт.;
- Конвейер ленточный скребковый – 3 шт.;
- Пресс-грануляторы для получения гранул из трудногранулируемого сырья;
- Силос для длительного хранения гранул стабилизирующей добавки
- Блок охлаждения предназначен для охлаждения гранул, поступающих от гранулятора.

Описание технологической схемы комбинированного производства полимерно-битумного вяжущего и стабилизирующей добавки для ЩМА.

Согласно разработанной принципиальной технологической схеме на рисунке 4.1, для получения полимерно-битумного вяжущего с расширенным температурным диапазоном эксплуатации, необходимо сначала приготовить полимерный концентрат, для этого в реактор с помощью насоса - 1 подают предварительно нагретый вакуумный газойль, после чего осуществляют порционное дозирование блоксополимера типа стирол-бутадиен-стирол при интенсивном перемешивании и поддержании нагрева до 120 °С. После полного добавления СБС продолжают интенсивное перемешивание в течение 2 часов. После того, как полимерный концентрат достигает однородного состояния, с помощью насоса - 2 перекачивают в реактор смешения – 8, куда одновременно перекачивают битум из емкости - 3. Температура перекачиваемых компонентов для получения полимерно-битумного вяжущего в реактор смешивания должна быть более 150°С. В конструкции реактора предусмотрена замерная установка и сигнализация предупреждающая о переливании. После того, как завершена загрузка всех компонентов, включается электрический привод мешалки реактора. При перемешивании постоянно поддерживается температура нагрева не ниже 150°С, снижение температуры ниже данной отметки приводит к значительному увеличению времени равномерного распределения полимерного концентрата во всем объеме битума. По истечении времени перемешивания, получают полимерно-битумное вяжущие с расширенным температурным диапазоном эксплуатации, и в зависимости от назначения, направляют в резервуар для хранения, в битумовозы, или в следующий реактор смешения на блок получения стабилизирующей добавки для ЩМА.

Для получения стабилизирующей добавки для ЩМА, необходимо для начала провести предварительную модификацию нефтяного кокса, для этого товарный нефтяной кокс и его нецелевую фракцию с размером частиц менее 30 мм пропускают через сушильный барабан – 16, после чего измельчают в дезинтеграторной установке - 18 при температуре 50 °С и скорости соударения частиц 200 м/с, процесс механоактивации проводят до тех пор пока размер частиц не достигнет интервала от 1 до 5 мкм, в результате получают механоактивированный коксовый порошок, после чего направляют через конвейерные ленты в бункер накопитель - 20. Битум, необходимый в качестве связующего для приготовления стабилизирующей добавки забирается насосом - 2 из реактора смешивания блока получения полимерно-битумного вяжущего и подается в реактор для перемешивания вязких жидкостей - 8. Далее в реактор смешения, из накопителей механоактивированного нефтяного кокса и целлюлозного волокна, оснащёнными шнековыми дозаторами, подаются одновременно

расчетное количество механоактивированного нефтяного кокса и целлюлозного волокна. При перемешивании постоянно поддерживается температура нагрева не ниже 150°C, снижение температуры ниже данной отметки приводит к значительному увеличению времени гомогенизации смеси. По истечении времени перемешивания, полученную смесь направляют на гранулирование в гранулятор, для предотвращения склеивания и слеживания гранул предусмотрена охлаждающая установка, после которой товарный продукт направляется в парк хранения.

Технологическая схема комбинированного производства представлена на рисунке 4.1.

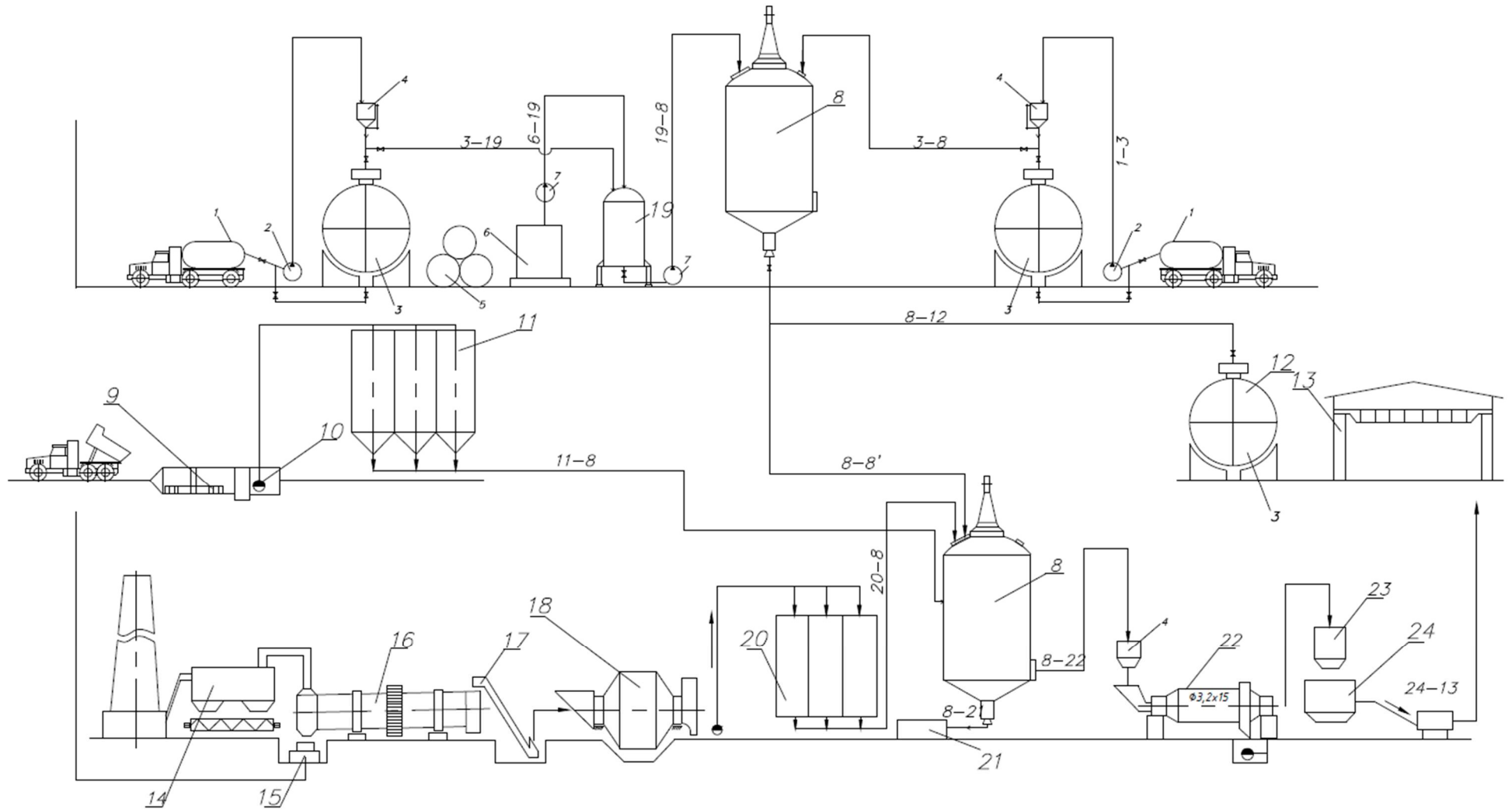


Рисунок 4.1 – Технологическая схема комбинированного производства полимерно-битумного вяжущего и стабилизирующей добавки для ЦМА

Основные технологические параметры процесса комплексного производства полимерно-битумного вяжущего и стабилизирующей добавки для ЩМА контролируются и автоматически регулируются. Расход подачи исходного сырья в реакторы смешивания, а также соотношение сырья и полимерного концентрата на входе в реактор смешения поддерживаются постоянными и регистрируются расходомерами. Температурный режим процесса перемешивания в реакторе осуществляется с помощью регулирования температуры теплоносителя, показания которых регистрируются приборами. Уровень продуктов смешивания в реакторе регулируется замерной установкой.

Битум и другие используемые продукты нефтехимпереработки могут самопроизвольно воспламениться при нагревании до высоких температур из-за присутствия кислорода в воздухе. Химические реакции протекаемые в сырье, а также высокие температуры нагрева могут вызвать возгорание внутри оборудования, внезапное повышение давления и привести к поломке технологических узлов и аппаратуры. По этой причине, в дополнение к обычным мерам по герметизации оборудования и тщательному контролю технической системы, при монтаже также необходимо использовать аварийные предохранители. Следовательно, расход подачи битума и полимерного концентрата, подаваемого в реактор, регистрируется через клапан регулирования расхода, расположенный на каждом из питающих трубопроводов реактора. После регулирующего клапана устанавливаются запорный клапан, который прекращает подачу в реактор битума и полимерного концентрата при срабатывании затвора по одному из параметров : уровень жидкости в реакторе превышен и/или температура смеси превысила более чем на 200°C. Давление в реакторе смешения контролируется специальным устройством для измерения давления. Когда давление превышает 1,2 кгс/см², подается звуковой и световой сигнал.

4.2 Расчет ожидаемого экономического эффекта в производстве ЩМА полученного на основе разработанных ПБВ и стабилизирующей добавки

Целесообразность разработки и промышленного применения любого продукта помимо технических, технологических и эксплуатационных характеристик определяется, главным образом, по экономическим показателям. При расчете ожидаемого экономического эффекта применения разработанных продуктов для создания щебеночно-мастичного асфальтобетона необходимо учитывать следующие показатели: себестоимость всех применяемых компонентов, стоимость устройства дорожного полотна, а также совокупные затраты на эксплуатацию.

Если для сравнительного анализа взять себестоимость традиционно применяемого плотного асфальтобетона типа Б марки II, полученный с применением полимерно-битумного

вяжущего и модифицирующих добавок, то себестоимость производства щебеночно-мастичного асфальтобетона будет примерно выше на 20%.

Ключевыми показателями экономической эффективности в данном случае являются затраты, связанные с устройством дорожного покрытия и его эксплуатацией:

- ЩМА укладывают более тонким слоем, чем обычный асфальтобетон (40-45 мм вместо 50-60 мм), что позволяет экономить до 30% стоимости материала;
- затраты на содержание покрытия из ЩМА в 2-3 раза меньше, чем в случае применения традиционного асфальтобетона;
- долговечность покрытия с ЩМА в 2-3 раза выше покрытия из асфальтобетона.

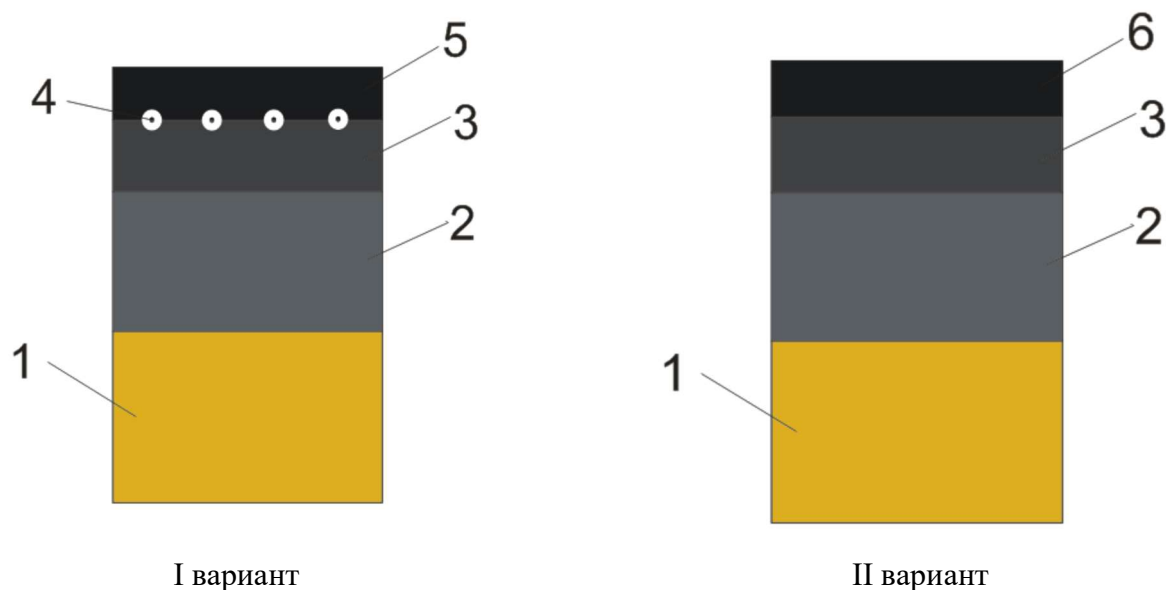
При расчете ожидаемого экономического эффекта применения разработанных продуктов и апробации их результатов исследований для улучшения эксплуатационных и физических характеристик ЩМА.

Для сравнения экономической эффекта от применения разработанных продуктов и устройства дороги из щебеночно-мастичного асфальтобетона были проанализированы два варианта дорожного полотна:

I вариант, состоящий из (по расположению слоев снизу вверх): Щебеночно-песчаная смесь С-5 толщиной 0,20 м; фракционированный щебень уложенный по способу заклинки толщиной 0,15 м; однослойное покрытие из пористой крупнозернистой асфальтобетонной смеси типа А марки II толщиной 0,07 м, полученный с применением битума БНД 70/100 с армированием Армдор-100; однослойное покрытие из плотной мелкозернистой асфальтобетонной смеси типа Б марки II толщиной 0,05 м, полученный с применением битума БНД 70/100.

II вариант, состоящий из (по расположению слоев снизу вверх) Щебеночно-песчаная смесь С-5 толщиной 0,20 м; фракционированный щебень уложенный по способу заклинки толщиной 0,15 м; однослойное покрытие из пористой крупнозернистой асфальтобетонной смеси типа А марки II толщиной 0,07 м, полученный с применением разработанного битума PG 64-34; однослойное покрытие из щебеночно-мастичного асфальтобетона ЩМА-11 толщиной 0,05 м с применением разработанного битума PG 64-34 и стабилизирующей добавки

Варианты устройства дорожного полотна представлены на рисунке 4.2., сметная стоимость вариантов по ценам 2023 года в таблицах 4.1 и 4.2.



1 – ЩПС С-5 (толщина 19 см); 2 – фракционированный щебень, уложенный по способу заклинки (толщина слоя 15 см); 3 – крупнозернистый пористый асфальтобетон (толщина слоя 7 см); 4 – Геосетка «Армдор-100»; 5 – мелкозернистый асфальтобетон тип Б, марки II (толщина слоя 5 см); 6 – щебеночно-мастичный асфальтобетона марки ЩМА-11 (толщина слоя 5 см).

Рисунок 4.2 - Варианты конструкции дорожной одежды

В работе была проведена сравнительная оценка стоимости работ по устройству покрытия из мелкозернистой асфальтобетонной смеси тип Б марки II и с устройством покрытия из щебеночно-мастичного асфальтобетона марки ЩМА-11 с использованием традиционной стабилизирующей добавки VIATOR-66 и разработанной стабилизирующей добавки с применением нефтяного кокса.

Расчет экономического эффекта производился в трех вариантах. В таблице 4.1 представлены исходные данные сырьевой стоимости для расчета экономической эффективности от применения щебеночно-мастичного асфальтобетона и разработанных полимерно-битумного вяжущего и стабилизирующей добавки. Расчет экономической эффективности выполнен в соответствии с отраслевыми нормами и расценками на основе данных, полученных от Министерства транспорта и дорожного хозяйства Республики Татарстан.

Калькуляция стоимости материалов в ценах по состоянию на 01.01.2023 год

Таблица 4.1 – Стоимость мелкозернистой асфальтобетонной смеси тип Б марки П из расчета на 100 т смеси

Наименование материалов	Ед. Изм.	Кол-во, %	Цена за ед. измерения, руб.	Стоимость (с НДС), руб.
Щебень фр. 5-20 мм	т.	55,1	1 015,00	55 926,50
Песок отсев	т.	18,0	900,00	16 200,00
Мин. порошок	т.	5,0	2 890,00	14 450,00
Песок	т.	17,0	1 500,00	25 500,00
Битум БНД 70/100	т.	4,9	24 000,00	117 600,00
			Итого:	229 676,50
			Зарплата:	4 486,60
			Механизмы:	9 711,45
			Всего:	243 874,60

Таблица 4.2 – Стоимость ЦМА-11 с применением VIATOR-66 из расчета на 100 т смеси

Наименование материалов	Ед. Изм.	Кол-во, %	Цена за ед. измерения, руб.	Стоимость (с НДС), руб.
Щебень фр. 5-11 мм	т.	66,97	1 015,00	68 187,00
Песок из отсева дробления	т.	14,83	900,00	12 717,00
Мин. порошок	т.	12,72	2 890,00	37 830,00
Стаб. Добавка VIATOR-66	т.	0,39	45 000,00	18 900,00
Битум БНД 70/100	т.	5,09	24 000,00	122 400,00
			Итого:	260 034,8
			Зарплата:	5 079,63
			Механизмы:	10 995,10
			Всего:	276 109,50

Таблица 4.3 – Стоимость ЦМА-11 с применением разработанного полимерно-битумного вяжущего и стабилизирующей добавки из расчета на 100 т смеси

Наименование материалов	Ед. Изм.	Кол-во, %	Цена за ед. измерения, руб.	Стоимость (с НДС), руб.
Щебень фр. 5-11 мм	т.	67,18	1 015,00	68 187,70
Песок из отсева дробления	т.	14,13	900,00	12 717,0
Мин. порошок	т.	13,09	2 890,00	37 830,10
Стабилизирующая добавка с нефтяным коксом	т.	0,42	27 800,00	11 676,00
ПБВ 90	т.	5,1	26 500,00	135 150,00
			Итого:	265 560,8
			Зарплата:	5 187,58
			Механизмы:	11 228,76
			Всего:	281 977,1

Прямые затраты на укладку 1 км асфальтового покрытия складывается из:

- 1) Подготовка участка дороги для укладки – 10 554 руб.
- 2) устройство покрытия толщиной 5 см из щебеночно-мастичного асфальтобетона марки ЩМА-11 (ср. плотность – 2,5-2,9 т/м³, измеритель – 1000 м² покрытия) – 54 731,93 руб.
- 3) Итого – 65 286,00 руб.

В таблице 4.4 представлена отчетная калькуляция себестоимости приготовления 100 т мелкозернистой асфальтобетонной смеси (базовый вариант) и ЩМА (новый вариант).

Таблица 4.4 - Отчетная калькуляция себестоимости приготовления 100 т ЩМА

Наименование затрат	Ед. изм.	Стоим. ед. изм., руб.	Базовый вариант		Новый вариант	
			Норма расхода	Сумма, руб.	Норма расхода	Сумма, руб.
Прямые затраты:						
Основная заработная плата рабочих- строителей	чел.-ч	201,34	22,75	4580	22,75	4580
Основная заработная плата машинистов	чел.-ч	39,33	56,55	2224	56,55	2224
Итого ФОТ:				6805		6805
Затраты на эксплуатацию комплекта машин и оборудования: АБЗ производительностью (50 т/ч)	маш.-ч	10900	3,76	40984	10900	40984
Автопогрузчик (5 т)	маш.-ч	400	3,91	1564	400	1564
Материалы: Щебень	м3	1936	28,2	54592	28,8	55754
Битум БНД 70/100	т	12000	5,92	71040	4,6	55200
Песок строительный	м3	642	31,1	19981	13,33	8564
Порошок минеральный	т	548	8,54	4681	8	4385
Итого прямых затрат (ПЗ):				*207697		178888
Накладные расходы (НР 133% от итого ФОТ)				9050		9050
Итого себестоимость (ПЗ+НР) (С _{1,2} ^П)				*216747		187939
Прибыль 95% от ФОТ				6464		6464
Итого стоимость ПЗ+НР+Прибыль				*223211		194403
НДС 20% от итого стоимости				*40178		34993

*- ЩМА с применением стабилизирующей добавки «VIATOR-66».

Экономический эффект определяется по формуле (4.2):

$$\mathcal{E} = [(Z_1 + Z_{c1}) \times \varphi + \mathcal{E}_\mathcal{E} - (Z_2 + Z_{c2})] \times A_2 \quad (4.2)$$

Приведенные затраты на приготовление ЩМА (Z_1 и Z_2) состоят из себестоимости, учитывающей изменение расхода вяжущего, энергоресурсов и производительности АБЗ в расчете на 100 т смеси ($C_{1,2}^{\text{П}}$), а также капитальных вложений в основные фонды АБЗ ($K_{1,2}^{\text{П}}$) (таблица 4.4, 4.5), руб.:

$$* Z_1 = C_1^{\text{П}} + E_{\text{Н}} \cdot K_1^{\text{П}} = 216746,86 + 0,15 \cdot 21595,23 = 219\,986 \quad (4.3)$$

$$Z_2 = C_2^{\text{П}} + E_{\text{Н}} \cdot K_2^{\text{П}} = 187938,54 + 0,15 \cdot 21595,23 = 191\,178 \quad (4.4)$$

Приведенные затраты на строительство 1 км верхнего слоя покрытия, учитывающие изменяющиеся статьи затрат (на укатку), составят, руб.:

$$Z_{c1} = C_1^{\text{С}} + E_{\text{Н}} \cdot K_1^{\text{С}} = 3720,62 + 0,15 \cdot 204668,97 = 34\,421 \quad (4.5)$$

$$Z_{c2} = C_2^{\text{С}} + E_{\text{Н}} \cdot K_2^{\text{С}} = 3720,62 + 0,15 \cdot 204668,97 = 34\,421$$

Коэффициент φ , учитывающий увеличение срока службы покрытия с применением разработанного ПБВ и стабилизирующей добавки. Для сроков службы по базовому варианту, равному 4 годам до среднего ремонта (до перекрытия верхнего слоя покрытия), и новому варианту, равному 16 годам, коэффициент составит:

$$\varphi = \frac{p_1 + E_{\text{Н}}}{p_1 + E_{\text{Н}}} = \frac{0,1296 + 0,15}{0,1054 + 0,15} = \frac{0,2796}{0,2554} = 1,307$$

Экономия в сфере эксплуатации автомобильной дороги ($\mathcal{E}_\mathcal{E}$) состоит из приведенных затрат на выполнение текущего и среднего ремонтов покрытий, руб.:

$$\mathcal{E}_\mathcal{E} = \frac{I_1^{\text{I}} - I_2^{\text{I}}}{p_2 + E_{\text{Н}}}$$

где $I_{1,2}^{\text{I}}$ – среднегодовые затраты на текущий и средний ремонты покрытия по вариантам на 1 км, руб.

$$I_1^{\text{I}} = \frac{C_1^{\text{ТР}} \times N_1^{\text{ТР}} + C_1^{\text{ТР}}}{T_{\text{С1}}} = \frac{2405560 \times 2 + 65285,73}{6} = 812\,734,$$

$$I_2^{\text{I}} = \frac{C_2^{\text{ТР}} \times N_2^{\text{ТР}} + C_2^{\text{ТР}}}{T_{\text{С2}}} = \frac{2105470 \times 1 + 65285,73}{7} = 310\,108,$$

Таким образом, экономия в сфере эксплуатации дороги составляет, руб.:

$$\mathcal{E}_\mathcal{E} = \frac{(812734,29 - 310107,96)}{0,2554} = 1\,967\,997 \text{ руб.}$$

Для приведения в сопоставимый вид показателей, используемых в расчетной формуле, необходимо затраты на приготовление смеси умножить на коэффициент 7, учитывающий расход смеси на 1 км покрытия в объеме 700 т.

Годовой экономический эффект составит, руб.:

по сравнению со стабилизирующей добавкой «VIATOR-66»:

$$* \Delta = [(219986 + 34421) \times 1,095 + 1967997 - (191178 + 34421)] \times 1 = 2\,020\,974 \text{ руб}$$

Экономия ресурсов:

- битума, тонн

$$(5,92 - 4,6) \times 7 \times 10 = 92,4$$

По второму варианту расчет производился следующим образом:

Укладка мелкозернистый плотный асфальтобетон типа «Б», марка II на 1000 м²:

расход смеси на 1000 м² толщиной 5 см - 121 т

стоимость 1 т а/б – 5 266,33 руб.

стоимость а/б - 121 * 5 266,33 = 637 225,93 руб.

стоимость укладки (работы) – 34 796,8 руб.

ИТОГО: 672 022,73 руб.

Укладка ЩМА-11 с добавкой VIATOR на 1000 м²:

расход смеси на 1000 м² толщиной 4 см - 97 т

стоимость 1 т ЩМА – 5 347,60 руб.

стоимость смеси – 97 * 5 347,60 = 518 717,46 руб.

стоимость укладки (работы) – 34 796,80 руб.

ИТОГО: 553 514,27 руб.

Укладка ЩМА -11 с добавкой разработанного ПБВ и стабилизирующей добавки на 1000 м²

расход смеси на 1000 м² толщиной 4 см - 97 т

стоимость 1 т ЩМА – 5 282,59 руб.

стоимость смеси - 97 * 5 282,59 = 512 410,87 руб.

стоимость укладки (работы) – 34 796,80 руб.

ИТОГО: 547 202,80 руб.

Таким образом, экономический эффект от использования щебеночно-мастичного асфальтобетона с применением разработанных продуктов в качестве верхнего слоя дорожного покрытия вместо мелкозернистого плотного асфальтобетона типа Б марки II составляет 124 819,93 руб./1000 м², а по сравнению покрытия из ЩМА с применением стабилизирующей добавки VIATOR-66 составляет 6 311,47 рубля/1000 м².

Сравнительная оценка стоимости работ по устройству покрытий из ЩМА с использованием разработанного полимерно-битумного вяжущего и стабилизирующей добавки обеспечивает экономическую целесообразность.

4.3 Определение расчетного срока службы ЩМА с применением разработанного ПБВ и стабилизирующей добавки

Для определения расчетного срока службы дорожного полотна используются критерии устойчивости асфальтобетонного полотна к пластическим деформациям как наиболее объективный и достоверный метод определения. Суть данного метода заключается в определении ряда критериев характеризующие устойчивость к пластическим деформациям, на основе которых рассчитать можно расчетный срок службы определенного участка дорожного полотна с учетом транспортных нагрузок, рассчитывается по формуле:

$$T_{\text{пласт}} = (K_{\text{усл}} * H_{\text{кр}}) / (H_1 * I_{\text{расч}} * T_{60})$$

где $K_{\text{усл}}$ – коэффициент интенсивности автомобильного движения; $H_{\text{кр}}$ – средняя глубина колеи, определяется, как максимальная допустимая глубина колеи для отдельной марки ЩМА в соответствии с ГОСТ Р 58406.10-2020; H_1 – глубина колеи после одного цикла проката нагруженного колеса при температуре 60 °С; $I_{\text{расч}}$ – интенсивность движения автомобилей по полосе, авт./ч; T_{60} – количество часов в году с температурой дорожного полотна 60°С и выше, ч/год.

Для определения расчетного срока службы ЩМА с применением разработанного ПБВ и стабилизирующей добавки, а также для сравнительной оценки увеличения срока службы по сравнению с традиционными вариантами асфальтобетонного покрытия были приняты следующие коэффициенты по критерий устойчивости к пластическим деформациям, представленные в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Критерии устойчивости к пластическим деформациям

Наименование коэффициента	Варианты устройства дорожного полотна		
	Вариант № 1	Вариант № 2	Вариант № 3
$K_{\text{усл}}$	1,3	1,3	1,3
$H_{\text{кр}}$, м	0,05	0,05	0,05
H_1 , м	$28 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-8}$
$I_{\text{расч}}$, авт/ч	250	250	250
T_{60} , ч/год	230	230	230
$T_{\text{пласт}}$, ГОД	4	14	16

Таким образом, исходя из расчета коэффициентов критерий устойчивости к пластическим деформациям был определен расчетный срок службы щебеночно-мастичного асфальтобетона, который составил 16 лет.

4.4 Расчет условного экономического эффекта от увеличения срока межремонтных работ дорожного полотна из ЩМА, приготовленного на основе разработанного ПБВ и стабилизирующей добавки

Согласно расчету, произведенному в п. 4.3, установлено, что расчетный срок службы покрытия автомобильной дороги, выполненной с устройством мелкозернистой асфальтобетонной смеси типа Б марки II, составляет 4 года; с устройством щебеночно-мастичного асфальтобетона с применением стабилизирующей добавки VIATOR-66, составляет 14 лет, а с устройством щебеночно-мастичного асфальтобетона с применением стабилизирующей добавки с применением нефтяного кокса, составляет 16 лет. Соответственно по истечению указанных сроков необходим ремонт покрытия автомобильной дороги.

Приведенные затраты на ремонт автомобильных дорог можно вычислить по формуле:

$$H_{\text{прив.}} = H * K_{\text{кат}}$$

где H – установленный норматив денежных затрат на ремонт 1 км автодороги III категории для Республики Татарстан; $K_{\text{кат}}$ – коэффициент учитывающий дифференциацию стоимости работ, по ремонту автомобильных дорог III категории для Республики Татарстан

$$H_{\text{прив.}} = 239\,783,43 * 1,46 = 350\,083,81 \text{ руб./км}$$

Годовые затраты на ремонт при использовании традиционной плотной асфальтобетонной смеси типа Б марки II:

$$H_{\text{прив.вар№1}} = 350\,083,81 : 4 = 87\,520,95 \text{ руб./км}$$

Годовые затраты на ремонт при использовании щебеночно-мастичного асфальтобетона с применением стабилизирующей добавки VIATOR-66:

$$H_{\text{прив.вар№2}} = 350\,083,81 : 16 = 21\,825,49 \text{ руб./км}$$

Годовые затраты на ремонт при использовании щебеночно-мастичного асфальтобетона с применением разработанного СБС-битумного вяжущего и стабилизирующей добавки с участием нефтяного кокса:

$$H_{\text{прив.вар№3}} = 350\,083,81 : 14 = 25\,005,98 \text{ руб./км}$$

Условный экономический эффект от увеличения межремонтных работ от использования щебеночно-мастичного асфальтобетона с применением разработанного СБС-битумного вяжущего и стабилизирующей добавки с участием нефтяного кокса:

$$\mathcal{E} = H_{\text{прив.ф}} - H_{\text{прив.№3}} = 87\,520,95 - 21\,825,49 = 65\,695,46 \text{ руб./км}$$

Таким образом, в ходе выполнения работы доказана технико-экономическая эффективность производства и укладки щебеночно-мастичного асфальтобетона на основе разработанных ПБВ и стабилизирующей добавки с участием нефтяного кокса, заключающаяся в

продлении расчетного срока службы асфальтобетонного покрытия с 4 до 14-16 лет по сравнению с традиционным плотным асфальтобетоном. Экономическая эффективность от внедрения разработанной комплексной технологии в производстве ЩМА составит – 65 695,46 руб./км.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема улучшения качества асфальтобетона, его долговечности во многом связана с компонентным составом и содержанием твердых парафинов в битумном вяжущем и его соответствие требованиям технического стандарта. Соблюдение этих требований в достаточной степени отвечает качеству создаваемого полимерно-битумного вяжущего с определением выбора полимера, рационального технологического приема и условий совмещения заданного полимера с битумным вяжущим.

Важным обстоятельством в создании щебеночно-мастичного асфальтобетона улучшенного, с заданными эксплуатационными характеристиками является совершенствование технологии производства стабилизирующей добавки, которая на данный момент во многом ограничивается только содержанием битумного вяжущего и волокнистого материала.

Результаты проведенных исследований ЩМА, основанные на применении стабилизирующей добавки известного состава, не в полной мере решают проблему обеспечения качества ЩМА, в частности, по таким показателям как расслаивание смеси по показателю стекания вяжущего и сопротивление к колееобразованию.

По этой причине прикладной задачей работы явилась разработка комплексной технологии производства ЩМА улучшенного, основанная:

- на получении СБС-полимерно-битумного вяжущего путем введения полимера в битумное вяжущее через стадию предварительного совмещения полимера с тяжелой газойлевой фракцией (ТГФ). Разработанный технологический прием получения полимерного концентрата позволил расширить температурный диапазон эксплуатации СБС – битумного вяжущего и улучшить его упругопластические свойства.
- Экспериментально установлены оптимальные количества компонентов в полимерном концентрате СБС: ТГФ при массовом соотношении 30:70 соответственно, а в СБС-битумном вяжущем марки PG 64-34 (ГОСТ Р 58400.1-2019) содержание компонентов, % мас. составило: СБС-2,75; ТГФ-8,25; БНД 70/100 -89.
- на создании стабилизирующей добавки с использованием нефтяного кокса, позволившей улучшить важные эксплуатационные и физические свойства ЩМА, такие как стекание вяжущего (показатель составил 0,08 % мас., при норме не более 0,2 % мас.), средняя глубина колеи (показатель составил 2,31 мм., при норме не более 4,0 мм.) и содержание воздушных пустот в ЩМА (показатель составил 2,06 % об., при норме 2,0 – 4,0 % об.).

Улучшение характеристик ЩМА обусловлено особенностями состава и структуры поверхности высокодисперсных частиц (после механоактивации) нефтяного кокса, которые

обладают высоко развитой шероховатой поверхностью, повышенной адсорбционной способностью и значительным количеством различных по размерам и форме пор. При этом определено оптимальное количество вводимой стабилизирующей добавки (0,06 %мас.) сверх массы минерального материала в составе ЩМА.

С привлечением метода компьютерной рентгеновской томографии разработана оперативная методика определения содержания воздушных пустот в керне ЩМА. Применение рентгеновской томографии позволило существенно повысить достоверность полученных данных и сократить время проведения испытания по оценке количества и размеров воздушных пустот.

Разработана принципиальная технологическая схема производства ЩМА улучшенного, с включением блока получения полимерного концентрата и на его основе СБС-битумного вяжущего соответствующего марке PG 64-34 по ГОСТ Р 58400.1-2019, а также блока предварительной подготовки нефтяного кокса с получением высокоэффективной стабилизирующей добавки.

Приведено технико-экономическое обоснование производства ЩМА улучшенного, суть которого заключается в увеличении срока службы асфальтобетонного покрытия с 4 до 14-16 лет по сравнению с традиционным асфальтобетоном (тип Б марки II по ГОСТ 9128-2013). Ожидаемый экономический эффект от внедрения разработанной комплексной технологии производства ЩМА улучшенного составит 65 695,46 руб./км по состоянию на 01.01.2023 г.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы состоят в исследованиях в области технологического регулирования производства полимерно-битумных вяжущих с расширенным температурным диапазоном эксплуатации, а также в направлении расширения сырьевой базы пластификаторов для полимера.

Разработанная и испытанная научно-обоснованная технология производства стабилизирующей добавки для щебеночно-мастичного асфальтобетона с применением нефтяного кокса открывает перспективу его использования на всех дорогах общего пользования на территории Российской Федерации.

В соответствии с Постановлением Правительства РФ от 24 декабря 2021 г. № 2442 «О внесении изменений в государственную программу Российской Федерации "Развитие транспортной системы» в стране ведется активная разработка и внедрение новых эффективных импортозамещающих дорожно-строительных материалов, требующие прогрессивных технологий получения разного рода модификаторов и добавок. В связи с чем, использование разработанной комплексной технологии технологического регулирования производства СБС-битумного вяжущего и стабилизирующей добавки для получения щебеночно-мастичного асфальтобетона улучшенного – залог качественных и долговечных дорожных покрытий.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гуреев, А. А. Нефтяные вяжущие материалы / А. А. Гуреев. – Москва : Недра, 2018. – 242 с. – ISBN 978-5-8365-0484-7.
2. Сафиева, Р. З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти / под ред. проф., д-ра хим. наук В. Н. Кошелева. - Москва : Химия, 1998. – 446 с. – ISBN 5-7245-1106-1.
3. Унгер, Ф. Г. Использование магнитронных устройств для омагничивания жидких сред / Ф. Г. Унгер, Л. Н. Андреева, Э. Р. Гейнц [и др.]. // Электрон. и электромеханические системы и устройства: сб. науч. тр. – Томск: научно-производственный центр «Полюс». – 1997. – С. 179–183.
4. Туманян, Б. П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем / Б. П. Туманян. – Москва : Техника, 2000. – 336 с.
5. Глаголева, О. Ф. Регулирование фазовых переходов в нефтяных системах с целью углубления переработки нефти: (на примере перегонки и коксования) : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.17.07. / Глаголева Ольга Федоровна. - Москва, 1997. – 48 с.
6. Глаголева, О. Ф. Регулирование агрегативной устойчивости сырьевых смесей и товарных нефтепродуктов (обзор) / О. Ф. Глаголева, В. М. Капустин, И. В. Пискунов [и др.]. // Нефтехимия. – 2020. –Т. 60, № 5. – С. 577–585.
7. Капустин, В. М. Технология переработки нефти. Учебное пособие. В 4 частях. Часть 1. Первичная переработка нефти ; под ред. О. Ф. Глаголевой. – Москва : КолосС, 2012. – 456 с. – ISBN 978-5-9532-0826-0.
8. Ребиндер, П. А. Физико-химическая механика – новая область науки / П. А. Ребиндер. – Москва : Знание, 1958. – 64 с. – Библиогр.: с. 64.
9. Сергиенко, С. Р. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти : смолы и асфальтены / С. Р. Сергиенко, Б. А. Таимова, Е. И. Талалаев. – Москва : Наука, 1979. - 270 с.
10. Гун, Р. Б. Нефтяные битумы / Р. Б. Гун. – Москва : Химия, 1973. – 432 с.
11. Колбановская, М. А. Дорожные битумы / М. А. Колбановская, В. В. Михайлов. – Москва : Транспорт, 1973. – 284 с.
12. Розенталь, Д. А. Нефтяные окисленные битумы : учебное пособие / Д. А. Розенталь ; Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета. – Ленинград, 1973. – 47 с.
13. Руденская, И. М. Органические вяжущие для дорожного строительства / И. М. Руденская, А. В. Руденский. – Москва : Транспорт, 1984. – 228 с.
14. Сюняев, З. И. Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев, Р. З. Сюняев, Р. З. Сафиева. – Москва : Химия, 1990. – 224 с. – ISBN 5-7245-0573-8.

15. Евдокимова, Н. Г. Разработка научно-технологических основ производства современных битумных материалов как нефтяных дисперсных систем : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.17.07. / Евдокимова Наталья Георгиевна ; Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина – Москва, 2015. – 54 с.
16. Современные методы исследования нефтей / Н. Н. Абрютина, В. В. Абушаева, О. А. Арефьев [и др.] / под ред. А. И. Богомолова, М. Б. Темяко, Л. И. Хотинцевой. – Ленинград : Недра, 1984. – 431 с. : ил.
17. Колбановская, А. С. Химический состав и свойства дорожных битумов / А. С. Колбановская, О. К. Головкина // Химическая и технология топлив и масел. – 1962. – № 2. – С. 31–36.
18. Thompson, C. J. Analyzing heavy ends of crude. / C. J. Thompson, J. E. Dooley, J. W. Vogh, D. E. Hirsch // Hydrocarbon Processing Catalog. – 1974. – Vol. 53 – № 8. – P. 93–98.
19. Hunter, R. N. The Shell Bitumen Handbook / R. N. Hunter, A. Self, J. Read. – London : ICE Publishing, 2014. – 808 p. – ISBN 978-0-7277-5837-8.
20. Розенталь, Д. А. Изучение процесса образования битумов при окислении гудронов : дис. ... д-ра техн. наук : 02.00.13 / Розенталь Дмитрий Александрович ; Ленинградский технологический институт им. Ленсовета. – Ленинград, 1972. – 298 с.
21. Камьянов, В. Ф. Исследование структуры нефтяных асфальтенов и продуктов их озонолиза / В. Ф. Камьянов, В. С. Елисеев, Ю. Г. Кряжев // Нефтехимия. – 1978. – Т. 18 – № 1. – С. 138–144.
22. Ботнева, Т. А. Особенности состава ароматических углеводородов как критерий генетического сопоставления нефтей / Т. А. Ботнева, Э. М. Грайзер, Н. С. Шулова // Труды ВНИГРИ. – Ленинград : ВНИГРИ, 1976. – Т. 196. – С. 133–141.
23. Куклинский, А. Я. Ароматические углеводороды высококипящих фракций нефтей / А. Я. Куклинский, Р. А. Пушкина, В. Л. Говорова // Нефтехимия. – 1976. – Т. 16 – № 1. – С. 28–37.
24. Pfeiffer, J. P. Asphaltic bitumen as colloid system / J. P. Pfeiffer, R.N.J. Saal // Journal of physical chemistry. – 1940. – Vol. 44 – № 2. – P. 139–149.
25. Хойберг, А. Дж. Битумные материалы (асфальты, смолы, пеки) / под ред. А. Дж. Хойберга ; пер. с англ. С.Ш. Абрамович. – Москва : Химия, 1974. – 248 с.
26. Руденская, И. М. Нефтяные битумы / И.М. Руденская. – Москва : Высшая школа МАДИ, 1964. – 40 с.
27. Черножуков, Н. И. О влиянии нефтяных асфальто-смолистых веществ на окисление масел / Н. И. Черножуков, И. Л. Лужецкий // Нефтяное хозяйство. – 1947. – № 5. – С. 30–35.

28. Schmets, A. On the existence of wax-induced phaseseparation in bitumen / A. Schmets, N. Kringos, T. Pauli [et al.] // *International Journal of Pavement Engineering*. – 2010. – № 11. – P. 555-563.
29. Edwards, Y. Rheological Effects of Waxes in Bitumen / Y. Edwards, P. Redelius // *Energy & Fuels*. – 2003. – Vol. 17. – №3. – P. 511-520.
30. Edwards, Y. Effects of commercial waxes on asphalt concrete mixtures performance at low and medium temperatures / Y. Edwards, Y. Tasdemir, U. Isacsson // *Cold Regions Science and Technology*. – 2006. – Vol. 45. – P. 31-41.
31. Lu, X. Effect of bitumen wax on asphalt mixture performans / X. Lu, Redelius P. // *Construction and Building Materials*. – 2007. – Vol. 21. – P. 1961-1970.
32. Покровский, А. В. Применение дефлегматоров / А. В. Покровский, Н. В. Майданова // *Автомобильные дороги*. – 2014. – № 2. – С. 120-122.
33. Ребиндер, П. А. Физико-химическая механика – новая область науки / П. А. Ребиндер. – Москва : Знание, 1958. – 64 с.
34. Сыроежко, А. М. Взаимосвязь структурно-группового состава гудронов и битумов из нефтей различной природы с их эксплуатационными параметрами / А. М. Сыроежко, О. Ю. Бегак, В. В. Федоров // *Журнал Прикладной химии*. – 2004. – Т. 77 – № 4. – С. 661–669.
35. Schaffler, H. *Baustoffkunde: Aufbau und Technologie, Arten und Eigenschaften, Anwendung und Verarbeitung der Baustoffe* / H. Schaffler, E. Bruy, G. Schelling. – Wurzburg : Vogel Verlag, Kamprath-Reihe, 1993. – 228 p. – ISBN 978-3-8023-1476-6.
36. Золотарев, В. А. От природного битума до искусственного асфальтобетона / В. А. Золотарев, Р. Сотрэ, Я. И. Пыриг // *Автомобильные дороги*. – 2014. – № 5. – С. 66–72.
37. Гохман, Л. М. Комплексные органические вяжущие материалы на основе блоксополимеров типа СБС : учебное пособие / Л. М. Гохман. – Москва : Экон-Информ, 2004. – 585 с.
38. Битумы нефтяные, состав, структура и свойства [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.materialsworld.ru/8/bitum.php>, свободный.
39. Абдуллин, И.А., Композиционные материалы с полимерной матрицей. Учебное пособие / И.А. Абдуллин и др. - Казань: Изд-во КГТУ. – 2006. – 144 с.
40. Morgan, P. *The Shell bitumen industrial handbook*. / Morgan P, Mulder A. // Surrey: Shell Bitumen. – 1995.
41. Битумы, полимерно-битумные вяжущие, асфальтобетон, полимерасфальтобетон: метод, пособие для слушателей ГОУ ДПО ГАСИС / сост.: Л.М. Гохман. - Москва: Изд-во ГОУ ДПО ГАСИС, 2008. -94 с.
42. Унгер, Ф.Г. *Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов* /

Ф.Г. Унгер. Л.Н Андреева - Новосибирск: Наука, 1995. – 192 с.

43. Хойдберг, А.Д. Битумные материалы. Асфальтены, смолы, пеки / А.Д. Хойдберг. - М.: Химия, 1974. – 247с.

44. Сюняев, З.И. Прикладная физико-химическая механика нефтяных дисперсных систем / З.И. Сюняев. М: МИНХ и ГП им. И.М. Губкина, 1982. – 99 с.

45. Сюняев, Р.З Коллоидные структуры асфальтенов / Р.З. Сюняев, Р.З Сюняева - М.: Нефть и газ, 1994. – 49 с.

46. Богомолов, А.И. Современные методы исследования нефтей А.И. Богомолов, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцевой. - Л.: Недра, 1984, – 431с.

47. Гуреев, А, А. Технология органических вяжущих материалов / А.А. Гуреев, Л.М. Гохман, Л.П. Гилязетдинов. -М.: МИНХ и ГП, 1986. –112 с.

48. Сюняев, З.И. Физико-химическая механика нефтяных дисперсных систем / З.И. Сюняев. - М.: Химия, 1981. - 89 с.

49. Ребиндер, П.А Высокмолекулярные дисперсные системы / П. А. Ребиндер, И.Н. Влодавец // Поверхностные явления в дисперсных системах Коллоидная химия. - М.: Наука, 1978. - С. 61-73.

50. Ребиндер, П.А Поверхностные явления в дисперсных системах/ П.А. Ребиндер. - М.: Наука, 1978. – С. 294-298.

51. McNally, T. Polymer modified bitumen / T. McNally // Properties and characterization Edited. – Woodhead Publishing Limited, 2011. – 412 с.

52. Золотарев, В.А. Реологические свойства асфальто- и асфальтополимербетонов на основе остаточных и окисленных битумов / В.А. Золотарев // Наука и техника в дорожной отрасли. – 2012. – № 4. – С. 8-11.

53. Волкова, Е.Р. Исследование кинетики набухания сшитых эластомеров при малых деформациях полимерной матрицы / Е.Р. Волкова, Е.Я. Денисюк // Пластические массы. – 2008. – № 3. – С. 8-10.

54. Дезорцев, С.В. Влияние пластификаторов на адгезию битумполимерных систем / С.В. Дезорцев [и др.] // Пластические массы. – 2008. – № 8. – С. 40-42.

55. Сыроежко, А.М. Расчет констант скоростей термokatалитического распада гидропероксидов: метод указания / ЛТИ им. Ленсовета. – Л. – 1990. – 43 с.

56. Гохман, Л.М. Расчет состава полимерно-битумного вяжущего // Наука и техника в дорожной отрасли – 2008. – № 4. – С. 33-34.

57. Zhang, F. Influence of aging on thermal behaviour and characterization of SBR compound-modified asphalt / F. Zhang, C. Hu // Journal of Analysis and Calorimetry. – 2014. – Vol.115. – P. 1211–1218.

58. Руководство по применению комплексных органических вяжущих (КОВ), в том числе ПБВ, на основе блоксополимеров типа СБС в дорожном строительстве : введено в действие распоряжением Минтранса РФ от 11.03.2003 № ОС-134-р. – Москва : [б. и.], 2003. – 100 с.

59. Худякова, Т. С. Особенности структуры и свойств битумов, модифицированных полимерами / Т. С. Худякова, А. Ф. Масюк // Дорожная техника 2003: каталог-справочник / Ред. Р. Погребняк. Санкт-Петербург : Транслайн; Славутич, 2003.

60. Polymer Modified Bitumen Market By Product (Thermoplastic Elastomers, Plastomers), By Application (Road Construction, Roofing) And Segment Forecasts To 2022 – 2016. – 91 p. – Report ID: 978-1-68038-756-8

61. Современные битумные вяжущие и асфальтобетоны на их основе : учеб. пособие / Ш. Х. Аминов, Ю. А. Кутьин, И. Б. Струговец, Э. Г. Теляшев. - Санкт-Петербург : Недра, 2007. – 333 с. : ил. – Библиогр.: с. 213-218. - ISBN 5-94089-093-8.

62. Behnood, A. Morphology, Rheology and Physical Properties of Polymer-Modified Asphalt Binders / A. Behnood, M. Modiri Gharehveran // European Polymer Journal. – 2019. – Vol. 112. – P. 766–791. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.10.049>

63. Sharma, V. Addition polymers from natural oils – A review / V. Sharma, P. P. Kundu // Progress in Polymer Science. – 2006. – Vol. 31 – № 11. – P. 983–1008.

64. Podolsky, J. H. Effect of corn and soybean oil derived additives on polymer-modified HMA and WMA master curve construction and dynamic modulus performance / J. H. Podolsky, R.C. Williams, E. Cochran // International Journal of Pavement Research and Technology. – 2018. – Vol. 11 – № 6. – P. 541–552.

65. Kosma, V. Bitumen nanocomposites with improved performance / V. Kosma, S. Hayrapetyan, E. Diamanti [et al.] // Construction and Building Materials. – 2018. – Vol. 160. – P. 30–38.

66. Zhu, J. Polymer modification of bitumen: Advances and challenges / J. Zhu, B. Birgisson, N. Kringos // European Polymer Journal. – 2014. – Vol. 54. – P. 18–38. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.02.005

67. McNally, T. Polymer Modified Bitumen: Properties and Characterization / T. McNally. – U. K. : Woodhead Publishing Limited, 2011. – p. 424 – ISBN 978-0-081-01674-9.

68. Oner, J. Investigation of the rheological properties of elastomeric polymer-modified bitumen using warm-mix asphalt additives / J. Oner, B. Sengoz, S. F. Rija, A. Topal // Road Materials and Pavement Design. – 2017. – Vol. 18 – № 5. – P. 1049–1066. DOI:10.1080/14680629.2016.1206484

69. Munera, J. C. Polymer modified bitumen: Optimization and selection / J. C. Munera, E. A. Ossa // Materials and Design. – 2014. – Vol. 62. – P. 91–97.

70. Жданюк В. К., Исследование влияния модифицирующих добавок в битум на физико-механические свойства и колееустойчивость мелкозернистого асфальтобетона / В. К. Жданюк, О. А. Макарьев, Р. Б. Шрестха [и др.] // Вестник Харьковського національного автомобільно-дорожного університету. – 2012. – Вып. 58. – С. 130–133.
71. Аюпов Д. А., Исследование особенностей взаимодействия битумов с полимерами / Д. А. Аюпов, Л. И. Потапова, А. В. Мурафа [и др.] // Известия КазГАСУ. Строительные материалы и изделия. – 2011. – Т. 15. – № 1. – С. 140–146.
72. Porto M., Bitumen and Bitumen Modification: A Review on Latest Advances / M. Porto, P. Caputo, V. Loise [et al.] // Applied Sciences. – 2019. – Vol. 9 – № 4. – P. 742. DOI:10.3390/app9040742
73. Золотарев, В. А. Битумы, модифицированные полимерами и асфальтополимербетоны / В. А. Золотарев // Дорожная техника. – 2009. – №1. – С. 16–23.
74. Золотарев, В. А. Реологические свойства асфальтобетонов на основе битумов с большим содержанием полимера / В. А. Золотарев, А. С. Лапченко // Наука и техника в дорожной отрасли. – 2009. – № 3. – С. 23–27.
75. Polacco, G. A review of the fundamentals of polymermodified asphalts: Asphalt/polymer interactions and principles of compatibility / G. Polacco, S. Filippi, F. Merusi, G. Stastna // Advances in Colloid and Interface Science. – 2015. – Vol. 224. – P. 72–112.
76. Hou, X. Identification of asphalt aging characterization by spectrophotometry technique / X. Hou, F. Xiao, J. Wang, S. Amirkhanian // Fuel. – 2018. – Vol. 226. – P. 230–239.
77. Pérez-Lepe, A. High temperature stability of different polymer-modified bitumens: A rheological evaluation / A. Pérez-Lepe, F. J. Martínez-Boza, C. Gallegos // Journal of Applied Polymer Science. – 2007. – Vol. 103. – № 2. – P. 1166–1174.
78. Diab, A. Investigating the mechanisms of rubber, styrene-butadiene-styrene and ethylene-vinyl acetate in asphalt binder based on rheological and distress-related tests / A. Diab, Z. You, S. Adhikari [et al.] // Construction and Building Materials. – 2020. – Vol. 262. – P. 120744.
79. Varanda, C. Influence of Polyphosphoric Acid on the Consistency and Composition of Formulated Bitumen: Standard Characterization and NMR Insights / C. Varanda, I. Portugal, J. Ribeiro[et al.] // Journal of Analytical Methods in Chemistry. – 2016. – Vol. 2016. – P. 1–16. DOI: 10.1155/2016/2915467\$
80. Behnood, A. Rheological properties of asphalt binders modified with styrene-butadiene-styrene (SBS), ground tire rubber (GTR), or polyphosphoric acid (PPA) / A. Behnood, J. Olek // Construction and Building Materials. – 2017. – Vol. 151. – P. 464–478.
81. Kanabar, N. Comparison of ethylene terpolymer, styrene butadiene and polyphosphoric acid type modifiers for asphalt cement : a thesis submitted to the Department of Chemistry in conformity

with the requirements for the degree of Master of Science / N. Kanabar ; Queen's University Kingston. – Ontario, Canada, 2010. – 117 p.

82. Галдина, В. Д. Модифицированные битумы : учебное пособие. – Омск: СибАДИ, 2009. – 228 с. – ISBN 978-5-93204-454-4.

83. Гохман, Л. М. Дорожный полимерасфальтобетон / Л. М. Гохман. – Москва: Экон-Информ, 2017. – 477 с.

84. Блажеёвский, К. Битумный справочник / К. Блажеёвский, Я. Ольшанцкий, Х. Печаковский. – Плоцк : ОРЛЕН асфальт, 2014. – 142 с.

85. Almusawi A., Comparison between zero shear viscosity and steady shear flow methods to determine mixing and compaction temperatures of PMB / A. Almusawi, B. Sengoz, A. Topal, J. Oner // Eurasian Journal of Civil Engineering and Architecture. – 2019. – Vol. 3. – № 2. – P. 1–8.

86. Киндеев, О. Н. Влияние вида пластификатора на свойства битума и полимерно-битумных вяжущих / О. Н. Киндеев, М. А. Высоцкая, С. Ю. Шеховцова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2016. – № 1. – С. 26–31.

87. Высоцкая М. А., Пластификатор при производстве полимерно-битумных вяжущих – как необходимость / М. А. Высоцкая, Д. А. Кузнецов, Д. П. Литовченко [и др.] // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2019. – № 5. – С. 16–22. DOI: 10.34031/article_5cd6df466bb9e0.32764094

88. Зиновьева Л. В., Получение высококачественных полимерно-битумных вяжущих / Л. В. Зиновьева, С. В. Котов, В. А. Погуляйко, П. М. Тюкилина, О. С. Фалина // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт : научно-информационный сборник. – 2013. – № 8. – С. 34–37.

89. Тюкилина П. М., Исследование возможности получения полимерно-битумных вяжущих на базе дорожных битумов производства ОАО «НК «Роснефть» / П. М. Тюкилина, С. В. Котов, В. А. Погуляйко, Л. В. Зиновьева : материалы VI Международной научно-практической конференции «Нефтегазовые технологии». – Самара : СамГТУ, – 2014. – С. 74–76.

90. Тюкилина П. М., Применение пластификаторов различного углеводородного состава в получении полимерно-битумных вяжущих / П. М. Тюкилина, С. В. Котов, В. А. Погуляйко, Л. В. Зиновьева : материалы 10 Международного Форума ТЭК – Санкт-Петербург, – 2010.

91. Печеный, Б.Г. Битумы и битумные композиции / Б.Г. Печеный –М.: Химия, 1990. – 256 с.

92. Rubingh D.N., Cationic surfactants: physical chemistry (surfactant science series); edited by D.N. Rubingh, P.M. Holland. - New York and Basel: Marcel Dekker Inc., – 1990. – p. 544

93. Платонов А.П., Применение активных добавок при производстве окисленных битумов / А.П. Платонов, Л.Р. Литвиненко, И.А. Рахимова // Автомобильные дороги. – 1992. – №4. – С. 10-12.

94. Бембель, В.М. Модификация нефтяных битумов / В.М. Бембель, В.В. Леоненко, Г.А.

Сафонов // Тезисы докладов Международной конференции по химии нефти. – Томск. – 1991. – С. 307.

95. Кулик, Е.П. Влияние адгезионных добавок на основе криптоанионных ПАВ на сцепление дорожного битума с минеральными материалами / Е.П. Кулик // Вестник ХНАДУ. – 2005. – № 30. – С. 51-52

96. Кудряшов, П.А. Исследование термостабильности адгезионных добавок / П.А. Кудряшов, В.Г. Гермашев, В.А. Мартынов // Сборник докладов ежегодной научной сессии Ассоциации Исследователей Асфальтобетона МАДИ (ГТУ). – М. – 2011. – С. 23-31

97. Кортянович, К.В. Диэлектрическая проницаемость как показатель, характеризующий адгезионные свойства битумов / К.В. Кортянович, Н.Г. Евдокимова, Б.С. Жирнов // Нефтегазовое дело. – 2006. – Т.4. – №1. – С. 1-9.

98. Опыт использования адгезионных присадок [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://amdor.spb.ru/articles1>, свободный.

99. Применение адгезионных присадок к битумам в дорожном строительстве России [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.roads.ru/forum/index.php?showtopic=20576>, свободный.

100. Бабаев, В.И. Технические поверхностно-активные вещества из вторичных ресурсов в дорожном строительстве / В.И. Бабаев, И.В. Королев, А.М. Гридчин, В.И. Шухов, под ред. И.В. Королева. – М.: Транспорт, 1991. – 144 с.

101. Рыбьев, И.А. Закономерности в структурно-механических свойствах асфальтового бетона // Сб. тр. ВЗИСИ. – М. –1957. – Т. 1. – С. 78-95.

102. Ребиндер, П.А. Михайлов Н.В. Научные основы технологии производства новых строительных материалов // Вестник АН СССР. – М.: Изд-во АН СССР – 1961. – №10. – С. 70-77.

103. Ковалев, Я.Н. Активационные технологии дорожных композиционных материалов (научно-практические основы). – Мн.: Беларуская Энцыклапедыя, 2002. – 334с.

104. Рыбьев, И.А. Асфальтовые бетоны. – М.: Высшая школа, 1969. – 399 с.

105. Рыбьев, И.А. Строительное материаловедение / И.А. Рыбьев – М.: Высшая школа, 2004. – 701 с.

106. Васильев, Ю.Э., Евгеньев Г.И., Котлярский Э.В., Толоконников С.С. Разработка принципиальной концепции единой общей методической основы испытаний дорожно-строительных материалов и конструкций на примере асфальтобетонных смесей, асфальтобетона и асфальтобетонных конструкций дорожной одежды. // Методы и средства повышения надежности материалов и сооружений на автодорогах с учетом транспортных воздействий. Сб. научн. трудов МАДИ. – М. – 1996. – С. 187-194

107. Гегелия, Д.И. Закономерности изменения некоторых расчетных параметров асфальтобетонов при длительном воздействии воды и знакопеременных температур. // Сб. науч. тр. Союздорнии. - Балашиха. – 1981. – №100 – С. 113-121.
108. Урьев, Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. — М.: Химия, 1980. — 319 с.
109. Урьев, Н.Б. Физико-химическая механика в технологии дисперсных систем. – М.: Знание, 1975. – 64 с
110. Соломатов, В.И. Элементы общей теории композиционных материалов / В.И. Соломатов // Изв. вузов. Строительство и архитектура. – 1980. – №8. – С. 61-70.
111. Королев, И.В. Дорожный теплый асфальтобетон / И.В. Королев. – Киев: Высш. шк. – 1975. – 155 с.
112. Горельшев, Н.В. Без дефектов и ремонтов / Н.В. Горельшев // Дороги России 21 века. – 2002. – № 3. – С. 56–57.
113. Гезенцвей, Л.Б. Дорожный асфальтобетон / Л.Б. Гезенцвей, Н.В. Горельшев, А.М. Богуславский. – М.: Транспорт. – 1985. – 350 с.
114. Богуславский, А. М. Зависимость реологических свойств асфальтобетона от его состава и структуры / А.М. Богуславский, И.А. Сархан, Л.Г. Ефремов // Автомобильные дороги. – 1977. – № 8. – С. 22–24.
115. Борисова, Н.Н. Устойчивость резин на основе различных каучуков к биологическим воздействиям / Н. Н. Борисова, В. Г. Ребизова, А. С. Косенкова // Микроорганизмы и низшие растения – разрушители материалов и изделий. – М.: Стройиздат. – 1979. – С. 96–104.
116. Глозман, Е. П. Свойства асфальтенов различного происхождения и их влияние на свойства битумов / Е. П. Глозман, Р. С. Ахметова // Повышение качества дорожных битумов: Тр. СоюздорНИИ. – М. – 1975. Вып. 80. – С. 47–54.
117. Смирнов, В.М. Структура и механические свойства асфальтового бетона / В.М. Смирнов // Труды ХАДИ. – Харьков – 1954. – Вып.17. – С. 59-68.
118. Волков, М.И. Исследования минеральных порошков для асфальтовых бетонов / Волков М.И., Борщ И.М. // Труды ХАДИ. – 1956. – Вып.18. – С. 12-17.
119. Горельшев, Н.В. Взаимодействие битума и минерального порошка в асфальтовом бетоне / Горельшев Н.В. // Труды ХАДИ. – 1955. – Вып.16. – С. 10-23.
120. Рыбьев, И.А. Опыт построения структурной теории прочности и деформационной устойчивости асфальтобетона / Рыбьев И.А. // Труды МАДИ. – 1958. – Вып.23. – С. 26-29.
121. Броницкий Е.И., Использование щебеночно-мастичной асфальтобетонной смеси при капитальном ремонте участков автомобильной дороги Москва - Санкт - Петербург (км 29 - км

62, км 72 км - 85) / Броницкий Е.И., Гуменюк И.А., Комиков А.В. // Новости в дор. деле: Науч.-техн. информ. сб. – М.: Информавто-дор., – 2003. – Вып. 1. – С. 22-32.

122. Стебаков, А.П. Щебеночно-мастичным асфальтобетон – будущее дорожных покрытий / А.П. Стебаков, Г.Н. Кирюхин, О.Б. Гопии // Строительная техника и технологии. – 2002. – №3. – С. 25-29.

123. ГОСТ 31015-2002. Смеси асфальтобетонные и асфальтобетон щебеночно-мастичный. Техн. условия. - Изд. офиц.; Введ. 2003-05-01. -М.: Госстрой России, ГУП ЦПП, 2003. – 21с.

124. ГОСТ 12801-98 Материалы на основе органических вяжущих для дорожного и аэродромного строительства. Методы испытаний. - Введ. 1999- М.: Госстрой России, ГУП ЦПП, 1999. – 36 с.

125. Кирюхин, Г.Н. Контроль плотности покрытия из щебеночно-мастичных асфальтобетонов/ Г.Н. Кирюхин // Наука и техника в дорожной отрасли. – 2005. – №1. – С. 15-17.

126. GroBhans, D. Ursachen fur Verformungen in Asphaltbefestigungen mit Splittmastixasphaltdeckschichten am Beispiel des Autobahnnetzes in Brandenburg / GroBhans D., Pohlmann P., Reuter H-R. // Bitumen. – 1998. – № 2. – S. 50-59.

127. Ларина, Т.А. Влияние температурного фактора на технологические процессы и долговечность асфальтобетонных покрытий / Т.А. Ларина // Доркомстрой. – 2005. – №5. – С. 77-80.

128. Махмудов, Я. Исследование прочности и деформативной устойчивости асфальтобетонных покрытий при высоких температурах в условиях сухого и жаркого климата Узбекской ССР: Автор, дис. ... к-та техн. наук. - М., 1973. – 24с.

129. Раилхольд, Дитер. Щебеночно-мастичный асфальт / Дитер Раинхольд // Автомобильные дороги. – 2002. – №3. – С. 80.

130. Першин, М.Н., Использование вспененных битумов в дорожном строительстве / Першин М.Н., Гуральник Д.С. [и др.] // Автомобильные дороги. – 1984. – №6. – С. 9-10.

131. Планирование эксперимента и применение вычислительной техники в процессе синтеза резины: Под. ред. В.Ф. Евстратова - М.: Химия, 1970. – 255 с.

132. Повышение устойчивости дорожных покрытий, устраиваемых с применением органических вяжущих материалов. Труды СоюздорНИИ – 1977. – Вып. 99 –С.147.

133. Полетаев А.В., Пути повышения сдвигоустойчивости асфальтобетонных покрытий для условий Средней Азии / Полетаев А.В., Абрэцкая Е.Г. // СоюздорНИИ. – 1971. – Вып. 44. – С. 4-17.

134. Полимерные материалы в строительстве покрытий автомобильных дорог. Труды СоюздорНИИ. -М., – 1981. – С. 105.

135. Илиополов, С.К. Эффективный модификатор-стабилизатор для щебеночно-мастичных смесей / С.К. Илиополов, И.В. Мардиросова // Автомобильные дороги. – 2005. – №5. – С. 19-22.
136. Рекомендации по применению полимерно-дисперсного армирования асфальтобетонов с использованием резинового термоэластопласта (РТЭП). Росавтодор. - М., 2006.
137. Амброс, Р.А. Об исследовании влияния химических добавок на сцепление битума с каменными материалами / Р.А. Амброс // Тр. Таллиннского политехнического инст.: - Эстонгосиздат. – 1956. – Серия А. – №69. – С. 74-77.
138. VIATOR. Первокласное волокно для первокласных дорог. Рекламный проспект J. Rottenmair & Sohne GMBH + CO. – 15с.
139. Technocel 1004 и Topcel. Рекламный проспект GFF Cellulose – Fullstoff – Fabrik. – 1997.
140. ГОСТ 9128-97. Смеси асфальтобетонные дорожные, аэродромные и асфальтобетон. Технические условия. - Ввел. 1998-01-01. – М.: Стандартинформ, 1998. – 28 с.
141. Benesi, H.A. An infrared study of water- silicagel system. / Benesi H.A., Jones A.C. // J. Phys. Chem. – 1959. – Т. 63. – №2. – Р. 179-182.
142. Бугров С.В., Хризотоп: путь к совершенствованию ЦМАС / С.В. Бугров, С.И. Булдаков // Дороги и мосты. Доркомстрой. -М. – 2006. – Вып.10. – №16. – С. 46-47.
143. Сайт журнала «Строительство и недвижимость». Дисперсно-армированный асфальтобетон в конструкциях дорожных одежд [Электронный ресурс] URL: http://www.nestor.minsk.by/sn/1998/44/sn_84421.html.
144. СТО 72376975-001-2009. Гранулированный стабилизатор «Хризотоп» для щебеночно-мастичных асфальтобетонных смесей. Технические условия. – Введ. 01.07.2009; Введ. взамен ТУ 5718-011-0281476-2004. – 17 с.
145. СТО 26431298-001-2013 Стабилизирующая добавка «Стилобит» для щебеночно-мастичных асфальтобетонных смесей. Технические условия. – Введ. 01.09.2013; Введ. взамен ТУ 5718-011-0281476-2004. – 17 с.
146. Соломенцев, А.Б. Оценка возможности использования волластонитового минерального порошка в качестве стабилизирующей добавки для щебеночно-мастичного асфальтобетона / А.Б. Соломенцев, И.А. Баранов, Ю.Б. Жаринов // Строительство и реконструкция. – 2011. – Т. 33. – №1. – С. 70-75.
147. Стабилизирующая добавка из хлопковой целлюлозы для щебенемастичного асфальтобетона (статья). Сборник докладов научно-практической конференции «Особенности проектирования и технологии строительства автомобильных дорог». – Москва, 2009. – С. 43-47.

148. Dr. Ing. K.H. Kolb, Spliltmastixasphalt / Dr. Ing. K.H. Kolb, die I lerren H. Erhard, F. Hoggenmuller, O. Kast und andere // LEITFADEN. Deutscher Asphaltverband (DAY). – 2000. – с. 27
149. Кирюхин, Г.Н. Строительство дорожных и аэродромных покрытий из щебеночно-мастичных асфальтобетонных смесей / Г.Н. Кирюхин, Е.А. Смирнов // Автомоб. дороги и мосты: Обзорн. информ. Информавтолог -М. – Вып. 2. – 2003. – с. 96
150. Первые результаты внедрения щебеночно-мастичных асфальтобетонных смесей в России / Росавтодор, - Щебеночно-мастичные асфальтобетонные смеси в дорожном строительстве. Тематическая подборка. - М. – 2004. – с. 80
151. Алиев, А.М. Асфальтобетон в условиях жаркого климата / А.М. Алиев – Баку: Азербайджан, 1980. – 112 с.
152. Королев, И. Б. Тонкие слои покрытий из битумопесчаных и битумощебеночных мастик для ремонта дорог / И. Б. Королев // Автомобильные дороги. – 1993. – №2. – С. 14-16.
153. ГОСТ 22989-78 «Коксы нефтяные малосернистые». – М.: Стандартиформ, 1978. – 28 с.
154. Vitichus, B. Calcined Coke from Crude Oil to Customer Silo / Vitichus B., Cannova F., Childs H. // Light Metals – 2001. – P. 589-596.
155. ГОСТ 26132-84 Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры. – М.: Стандартиформ, 1984. – 23 с.
156. Красюков, А.Ф. Нефтяной кокс / А.Ф. Красюков – М.: Химия, 1966. – 224 с.
157. Sadler, B.A. Anode Cosumption Mechanisms – a Practical Review of the Theory and Anode Property Consideration / Sadler B.A. and Welch B.J. // Seventh Australasian Aluminium Smelting Technology Conference and Workshop. – 2001 – P. 41
158. Зеленкин, В.Г. Графитированные электроды для электросталеплавильных печей высокой мощности / Зеленкин В.Г., Молоток Н.П. // – М.: ЦНИИцветмет экономики и информации, 1982. – 48 с.
159. Литвинов, Е.В. Влияние структурных параметров кокса на эксплуатационные свойства анодной массы / Литвинов Е.В., Товстенко А.Ф. // Труды ВАМИ. – 1983. – С. 43-48.
160. Хьюм, Ш. Реакционная способность анода / Пер. П.В. Полякова – Красноярск: ООО «Классик центр», 2003. – 457 с.
161. Pysz, R.W. Terminology for the structural evaluation of coke via scanning electron microscopy / Pysz R.W., Hoff S.L., Heintz E.A. // Carbon N. Y. – 1989. – Vol. 27, – № 6. – P. 935–944.
162. Predel, H. Petroleum Coke / Predel, H. // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 2014. – Vol. 37 – № 6. – P. 1–21.

163. Гимаев, Р.Н. Нефтяной кокс / Гимаев Р.Н., Кузеев И.Р., Абызгильдин Ю.М. – М.: Химия, 1992. – 80 с.
164. Ахметов, А.Ф. Деметаллизация тяжелых нефтяных остатков – основная проблема глубокой переработки нефти / Ахметов А.Ф., Красильникова Ю.В. // Башкирский Химический Журнал. – 2011. – Т. 18. – № 2. – С. 93–98.
165. Ахметов, М.М. Закономерности перехода серы из смесей нефтей Западно-Казахстанского региона в сырье установки коксования и в нефтяные коксы / Ахметов М.М., Кайрлиева Ф.Б., Буканова А.С., Теляшев Э.Г., Карпинская Н.Н. // Башкирский Химический Журнал. – 2009. – Т. 16. – № 2. – С. 119–122.
166. Захаров, Н.М. Новое направление использования таблетированного кокса / Захаров Н.М., Захаров А.Н., Газиев Р.Р. // Нефтегазовое дело. – 2005. – Вып. 2. URL: <http://www.ogbus.ru>.
167. Уфимцев, В.М. Применение нефтекокса в производстве вяжущих материалов / Уфимцев В.М., Капустин Ф.Л., Пьячев В.А. // АЛИТИнформ - Цемент. Бетон. Сухие смеси. – 2008. – Т. 3. – № 2. – С. 23-28.
168. Борисов, И.Н. Нефтяной кокс – альтернативное топливо для цементной вращающейся печи [Электронный ресурс] / Борисов И.Н., Мандрикова О.С., Мишин Д.А. // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 6. – Режим доступа: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=16660>.
169. Хайрутдинов, И.Р. Аспекты применения сернистого нефтяного кокса в производстве цемента / Хайрутдинов И.Р., Жирнов Б.С., Арпишкин И.М. // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т. 19. – № 4. – С.215-219.
170. Patent 4515601 US. Carbonaceous briquette : № US 06/373878; заявл. 03.05.1982, опубл. 07.05.1985. / Charters John E.
171. Патент 2540554 Российская Федерация. Способ составления и подготовки угольной шихты для получения металлургического кокса : № 2013112886/05; заявл. 22.03.2013; опубл. 27.09.2014. / Степанов Е.Н., Мельников И.И., Мезин Д.А., Буланович О.А.
172. Патент 2150514 Российская Федерация. Шихтовый брикет для производства высококачественной стали и способ его получения : № 99114161/02; заявл. 05.07.1999; опубл. 10.06.2000. / Дорофеев Г.А.
173. Гордиенко, А.И. Использование нефтекоксовой мелочи в шихте для коксования / Гордиенко А.И., Саенко А.К., Казаков В.В., Батула Ф.И, Кафтан Ю.С., Торяник Э.И., Донской Д.Ф. // Углекимический журнал. – 2005. – № 1-2. – С. 58-62.
174. Гусейнова, А.Р. Разработка технологии получения топливных брикетов с применением коксовой мелочи / Гусейнова А.Р., Салимова Н.А., Гусейнова Л.В. // Труды РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина. –2012. – Т.269. – № 4. – С. 106-111.

175. Гусейнова, А.Р. Разработка технологии получения топливных брикетов с применением коксовой мелочи / Гусейнова А.Р., Салимова Н.А., Гусейнова Л.В. // Литье и металлургия. – 2012. – Т.67. – № 3. – С. 325-327.

176. Алушкина, Т.В. К вопросу использования коксовой мелочи в качестве компонента защитных покрытий / Алушкина Т.В., Захаров Н.М., Воробьев М.О. // Наука и технология углеводородных дисперсных систем: Матер 2 Междунар. симп. Уфа: Реактив. – 2000. – Т. 1. – С. 271-273.

177. Захаров, Н.М. Технология получения защитных покрытий / Захаров Н.М., Алушкина Т.В. // Наука и технология углеводородных дисперсных систем: Матер 2 Междунар. симп. Уфа: Реактив. – 2000. – Т. 1. – С. 274-280.

178. ГОСТ Р 58400.1-2019. Дороги автомобильные общего пользования. Материалы вяжущие нефтяные битумные. Технические условия с учетом температурного диапазона эксплуатации : национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 2019-07-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. – Изд. официальное. – Москва : Стандартинформ, 2019. – 11 с.

179. ГОСТ Р 58400.2-2019. Дороги автомобильные общего пользования. Материалы вяжущие нефтяные битумные. Технические требования с учетом уровней эксплуатационных транспортных нагрузок : национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 2019-07-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. – Изд. официальное. – Москва : Стандартинформ, 2019. – 11 с.

180. ОДМ 218.4.036-2017 Методические рекомендации по приготовлению асфальтобетонных смесей, их укладке, а также приемке выполненных работ, основанные на методологии SUPERPAVE : утверждены Федеральным дорожным агентством от 15.05.2017 г. № 967-р. – Москва : [б. и.], 2017 – 68 с.

181. Паршукова, О. Р. Исследование корреляций свойств нефтяных дорожных битумов по методологии Суперпейв / О. Р. Паршукова, А. Г. Егоров, А. А. Андреев, П. М. Тюкилина, Р. В. Карпеко // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2020. – № 11. – С. 9–16.

182. ГОСТ Р 58400.10-2019. Дороги автомобильные общего пользования. Материалы вяжущие нефтяные битумные. Метод определения свойств с использованием динамического сдвигового реометра (DSR) : национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 2019-07-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. – Изд. официальное. – Москва : Стандартинформ, 2019. – 9 с. ; 29 см.

183. ГОСТ Р 58400.5-2019. Дороги автомобильные общего пользования. Материалы вяжущие нефтяные битумные. Метод старения под действием давления и температуры (PAV) : национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 2019-07-01 / Федеральное

агентство по техническому регулированию и метрологии. – Изд. официальное. – Москва : Стандартинформ, 2019. – 7 с.

184. Lui, S. Analysis and application of relationships between low-temperature rheological performance parameters of asphalt binders / S. Lui, W. Cao, S. Shang, [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2010. – Vol. 24. – P. 471–478.

185. ГОСТ Р 58400.6-2019. Национальный стандарт российской федерации. дороги автомобильные общего пользования материалы вяжущие нефтяные битумные метод определения упругих свойств при многократных сдвиговых нагрузках (MSCR) с использованием динамического сдвигового реометра (DSR) : национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 2019-07-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. – Изд. официальное. – Москва : Стандартинформ, 2019. – 7 с.

186. Anderson, M. Using the Multiple-Stress Creep-Recovery (MSCR) Test / M. Anderson, J. Bukowski // *Materials of Association of Modified Asphalt Producers Annual Meeting*. – Savannah, GA, – 2010.

187. Hossain, Z. Use of the Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Test Method to Characterize Polymer-Modified Asphalt Binders / Z. Hossain, D. Ghosh, M. Zaman, K. Hobson // *Journal of Testing and Evaluation*. – 2016. – Vol. 44 – № 1. – P. 507–520.

188. ASTM D7405-10a. Standard Test Method for Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR) of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010. – 10 p.

189. D'Angelo, J. A. The Relationship of the MSCR Test to Rutting / J. A. D'Angelo // *Road Materials and Pavement Design*. – 2009. – Vol. 10. – P. 61–80.

190. Desrues, J. Advances in X-ray Tomography for Geomaterials. / Desrues J., Viggiani G., Bésuelle P. // *Korolev: John Wiley & Sons*. – 2010. – P. 80–87.

191. Аввакумов, Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Новосибирск: Наука, 1986. – 306 с.

192. Болдырев, В.В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. – Новосибирск: Наука, 1983. – 65 с.

193. Каказей, Н.Г. ЭПР-спектроскопия в решении проблем порошковой технологии // Тез. докл. "Применение магнитного поля в народном хозяйстве": Всесоюз. конф., – 22-24 июня. Казань, 1988. – 120 с.

194. Молчанов, В.И. Технические средства активации минеральных веществ при измельчении / Молчанов В.И., Селезнева О.Г. // *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*. – 1979. – № 6. – С. 60-75.

195. Ходаков, Г.С. Тонкое измельчение строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1972. – 289 с.
196. Ребиндер, П.А. Физико-химическая механика. Новая область науки. – М.: Знание, 1958. – 64 с.
197. Хинт, А.А. УДА-технология. Проблемы и перспективы. – Таллин.: Валгус, 1981. – 36 с.
198. ГОСТ Р 58406.1-2020 Смеси щебеночно-мастичные асфальтобетонные и асфальтобетон : национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 2019-07-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. – Изд. официальное. – Москва : Стандартинформ, 2019. – 7 с.
199. Berilin, A. Experience using Superpave standards / Berilin A., Nikolskiy V., Krasotkina I. // M.: Roads. – 2016. – № 3. – P. 73–80.
200. Radovskiy, B.S. Superpave: Stone Material Requirements / Radovskiy B.S. // Roads. – 2014. – № 7. – P. 56–67.
201. Radovskiy, B.S. The current state of development of the American method of designing asphalt concrete mixtures Superpave / Radovskiy B.S. // Road machinery. – 2008 – P. 12–22.
202. Belyaew, N.N. American Superpave system: checking on Russian roads. / Belyaew N.N. // Car roads. – 2014. – № 6. – P. 62–64.
203. Брызгалов, Н.И. Влияние бутадиен-стирольного термоэластопласта на физико-химические показатели полимер-битумных вяжущих / Брызгалов Н.И., Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А. // Вестник технологического университета. – 2022. – Т.25. – №9. – С. 76-85.
204. Котов, С. В. Дорожные битумы с модифицирующими добавками / Котов С. В., Тимофеева Г. В., Леванова С. В. [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 2003. – №3. – С. 52–53.
205. Глуховская, В.С. Термоэластопласты на основе бутадиена, пиперилена и стирола / Глуховская В.С. // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2008. – №4. – С. 13-15.
206. Котенко, Н. П. Влияние полимерных и функциональных добавок на свойства битума и асфальтобетона / Котенко Н. П., Щерба Ю. С., Евфорицкий А. С. // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2019. – № 1. – С. 94–99. DOI: 10.17213/0321-2653-2019-1-94-99
207. Сайдахмедов Э.Э. Разработка технологии получения битумов на основе местного вторичного сырья: дис. ... док. философии: 02.00.08. –Ташкент, 2018. – 124 с.
208. Обухов, А.Г. Влияние компонентного состава на качество ПБВ / Обухов А.Г., Высотская М.А. // Новая наука: От идеи к результату. – 2015. – №2. – С. 97-101.

209. Кемалов А.Ф. Интенсификация производства окисленных битумов и модифицированные битумные материалы на их основе : Дис. ... д-ра. техн. наук : 02.00.13 / Кемалов Алим Фейзрахманович. – Казань, 2005. – 363с.
210. Кемалов Р. А. Получение окисленных битумов на основе модифицированного гудрона / Р. А. Кемалов, С. М. Петров, А. Ф. Кемалов, // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. – № 7. – С. 21.
211. Pfeiffer, J. Ph. Asphaltic Bitumen as Colloid System / J. Ph. Pfeiffer, R. N. J. Saal // J. Phys. Chem. – 1940. – Vol.44. – №2. – P.139-149.
212. Ho R.-M. Microstructure of triblock copolymers in asphalt oligomers / R.- M. Ho, A. Adedeji, D.W. Giles, D.A. Hajduk, Ch.W. Macosko, F.S. Bates // Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. – 1997. – Vol.35. – P.2857- 2877.
213. Гезенцвея, Л.Б. Дорожный асфальтобетон: учебник; под общ. ред. Л.Б. Гезенцвея. – 2-ое изд., перераб. и доп. – М.: Транспорт, 1985. – 350 с.
214. Гуреев, А.А. Производство нефтяных битумов: уч. пособие / А.А. Гуреев, Е.А. Чернышева, А.А. Коновалов, Ю.В. Кожевникова. – М.: Нефть и газ, 2007. – 102 с.
215. Эмануэль Н.М., Кузьмин М.Г. Экспериментальные методы химической кинетики: учебн. пособие. – М.: Изд-во Московского университета, 1985. – 51 с.
216. Sonibare, O. O. Thermo-oxidative reactions of Nigerian oil sand bitumen / O. O. Sonibare, R. Egashira, T. A. Adedosu // J. Thermochim. Acta-2003. – Vol. 405/2. – P. 195-205.
217. Yoshiki Karen, S. Kinetics of the thermo-oxidative and thermal cracking reactions of athabasca bitumen / S. Yoshiki Karen, R. Philips Colin // J. Fuel. – 1985. – Vol. 64/11. – P. 1591-1598.
218. Уэндланд, У. Термические методы анализа / У. Уэндланд. – М.: Мир, 1978. – С. 54-70.
219. Broido, A. A. Simple. Sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data / A. A. Broido // J. Polym. Sci. – 1969. – PtA-2. – Vol. 7. – № 10. – P. 1761-1773.
220. Zhang, F. The research for low-temperature rheological properties and structural characteristics of high-viscosity modified asphalt / Zhang, F., C. Hu, and W. Zhuang. // J. Therm. Anal. Calorim. – 2018. – Vol.131. – №2. – P. 1025–1034.
221. Юсупова, Т.Н. Использование термического анализа при идентификации нефтей Татарстана / Т.Н. Юсупова, Л.М. Петрова, Г.В. Романов // Нефтехимия. – 1999. – №4. – с. 254-259
222. Иваньски, М. Исследование процессов старения ЩМА / М. Иваньски, Н. Б. Урьев // Наука и техника в дорожной отрасли. – 2002. – №4. – С. 26-29.

223. Арутюнов, В.Г Первый опыт строительства покрытий из щебеночно-мастичного асфальтобетона в России / В. Г. Арутюнов, Г.Н. Кирюхин, В.М. Юмашев // Дороги России XXI века. – 2002. – № 3. – С. 58-61.

224. Кирюхин, Г.Н. Сдвигоустойчивость асфальтобетона в покрытиях дорог / Г.Н. Кирюхин // Вопросы проектирования и стр-ва автомоб. дорог. - М. – 1993. – С.79-91.

225. Кирюхин, Г.И. Повышение сдвигоустойчивости асфальтобетона добавками полимеров / Г.Н. Кирюхин, В.М. Юмашев // Автомобильные дороги. – 1992. – №7-8. – С. 12-14.

226. Папандопуло, Г.А. Состояние и перспективы улучшения дорожных покрытий из асфальтового бетона в условиях сухого и жаркого климата Узбекистана / Г.А. Папандопуло // УЗНИИНТИ: Обзорная информация. – Ташкент. – 1983. – С. 24

227. Рекомендации по применению битумных шламов для устройства защитных слоев износа на автомобильных дорогах с интенсивным движением. - М.: ГипрсдорНИИ, 1982. – 59 с.

228. Кирюхин, Г.И. Повышение сдвигоустойчивости асфальтобетона добавками полимеров / Г.Н. Кирюхин, В.М. Юмашев // Автомобильные дороги. – 1992. – №7-8 – С. 12-14.

229. ГОСТ Р 58406.3-2020 Дороги автомобильные общего пользования. Смеси асфальтобетонные дорожные и асфальтобетон. Метод определения стойкости к колееобразованию прокатыванием нагруженного колеса : национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 2019-07-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. – Изд. официальное. – Москва : Стандартинформ, 2019. – 7 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1



**АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«СРЕДНЕВОЛЖСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ПО
НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ»
(АО «СвНИИ НП»)**

Место нахождения: Российская Федерация, Самарская область, город Новокуйбышевск
Почтовый адрес: ул. Научная 1, город Новокуйбышевск, 446200
Телефон: (846-35) 3-59-00 Факс: (846-35) 3-59-70. E-mail: sekret@svniinp.ru
ОКПО 00151911, ОГРН 1026303117510, ИНН/КПП 6330000352/633001001

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора
по инженерно-техническому сопровождению и
внедрению

Ю.И. Тюкилина
Т.И. Тюкилина

Протокол испытаний № 16

«17» ФЕВРАЛЯ 2022 года

Лист № 1. Общее число листов 1.

Название, марка продукта	ПБВ-90 (КиШ=55 °С) (БНД 70/100 ТАИФ+ Вакуумный газойль ТАИФ + СБС НКНХ 330 Р)
Дата и место отбора	24.01.2022, г. Казань, Казанский Федеральный университет
Дата поступления образца	26.01.2022
Дата проведения испытания	26.01 – 28.01.2022
Наименование заказчика	Казанский Федеральный университет
Адрес заказчика	РТ, г. Казань, ул. Саидашева д.12 корп. 3

Наименование показателя	Требование ГОСТ Р 58400.1, ГОСТ Р 58400.2	Фактическое значение	Метод испытания		
Показатели качества и требования для исходного битумного вяжущего					
Температура вспышки, °С	не ниже 230 °С	>250	ГОСТ 33141		
Динамическая вязкость при 135 °С, Па·с	не более 3 Па·с	0,83	ГОСТ 33137		
Сдвиговая устойчивость при 10 рад/с, кПа	При 58 °С	2,57	ГОСТ Р 58400.10-2019		
	При 64 °С	1,38			
Критическая высокая температура, °С	G* sin δ ≥ 1,0 кПа	67,3			
Показатели качества и требования для битумного вяжущего, состаренного по методу RTFOT					
Изменение массы после старения, %	не более 1 %	0,7	ГОСТ 33140		
Сдвиговая устойчивость после старения при 10 рад/с, кПа	При 58 °С	6,46	ГОСТ Р 58400.10-2019		
	При 64 °С	3,68			
Критическая высокая температура, °С		69,6			
Устойчивость при многократных сдвиговых деформациях для типа марки (J _{3,2} до 0,01) (J до 0,1)	Н	При 64 °С	J _{3,2} < 4,5 кПа ⁻¹	1,39	ГОСТ Р 58400.6-2019
			ΔJ _{0,1-3,2} < 75%	141,9	
	V	При 58 °С	J _{3,2} < 1,0 кПа ⁻¹	0,57	
			ΔJ _{0,1-3,2} < 75%	152,5	
	E	При 52 °С	J _{3,2} < 0,5 кПа ⁻¹	0,20	
			ΔJ _{0,1-3,2} < 75%	501,3	
Показатели качества и требования для битумного вяжущего, подготовленного по методу PAV					
Усталостная устойчивость после старения при 10 рад/с, кПа	При 10 °С	G* sin δ ≤ 5000 кПа (тип S)	3493	ГОСТ Р 58400.10-2019	
	При 7 °С	G* sin δ ≤ 6000 кПа (тип H, V, E)	4940		
Критическая средняя температура, (G* sin δ ≤ 5000 кПа), °С			6,65		
Критическая средняя температура, (G* sin δ ≤ 6000 кПа), °С			5,32		
Низкотемпературная устойчивость жесткость S (60) ползучесть m	При -18 °С	S (60) не более 300 МПа	69,7	ГОСТ Р 58400.8-2019	
		m не менее 0,300	0,318		
При -24 °С	S (60) не более 300 МПа	149			
	m не менее 0,300	0,289			
Критическая низкая температура, °С, по жесткости S			-29,5		
Критическая низкая температура, °С, по параметру m			-21,7		
Марка по ГОСТ Р 54800.1-2019			PG 64-28		
Марка по ГОСТ Р 54800.2-2019					

Результаты вышеперечисленных тестов действительны только в отношении образцов проб, подвергнутых испытаниям. Полная или частичная переписка протокола без письменного разрешения запрещена. Ответственный за испытания: Егоров А.Г.

А.Г. Егоров

<p>Аттестат аккредитации Испытательной лаборатории № РОСС RU.0001.21АС10 ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО АККРЕДИТАЦИИ (РОСАККРЕДИТАЦИЯ)</p>	<p>Испытательная лаборатория АО «Трест Камдорстрой» 423802 Республика Татарстан, г. Набережные Челны, БСИ тел/факс (8552) 46-64-93, E-mail: ti@kamdorstroy.ru, Сайт: www.kamdorstroy.ru</p>
<p>Протокол испытаний образцов асфальтобетонной смеси от 21.01.2021 г.</p>	<p>«УТВЕРЖДАЮ» Начальник ИЛ А.Ф. Колчерина » 01 2021 г.</p> 

Организация-производитель работ	АО «Трест Камдорстрой» Испытательная лаборатория
Наименование и адрес заказчика	
Основание для проведения испытания	подбор асфальтобетонной смеси, приготовленной на гранулированном коксе (образец № 1)
Место отбора пробы	
Дата отбора пробы	20.01.2021г.
Дата испытания	21.01.2021 г.
Наименование объекта испытания	Мелкозернистая плотная асфальтобетонная смесь тип Б марка II Состав № 5-6
Назначение материала	определение физико - механических свойств
Метод отбора/план отбора	ГОСТ 9128-2013
Нормативный документ регламентирующий требования к продукции	ГОСТ 9128-2013
Нормативный документ на методику испытания	ГОСТ 9128-2013
Условия проведения испытаний	Температура воздуха, 20°C; относительная влажность воздуха, 55 %.

1. Результаты определения физико-механических показателей

№ п/п	Наименование показателей	Требование ГОСТ 9128-2013	Фактические показатели
1.	Средняя плотность, г/см ³	не нормируется	2,51
2.	Водонасыщение, %	От 1,5 до 4,0	1,6
3.	Предел прочности при 20°C МПа	не менее 2,2	6,3
4.	Предел прочности при 50°C МПа	не менее 1,0	2,1
5.	Предел прочности при 0°C МПа	не более 12,0	8,0
6.	Водостойкость	не менее 0,85	0,90
7.	Длительная водостойкость	не менее 0,75	-
8.	Остаточная пористость, %	св. 2,5 до 5,0	4,6
9.	Пористость минеральной части смеси, %	от 14 до 19	15,0
10.	Сдвигустойчивость : сцепление при сдвиге при t 50° С МПа коэффициент внутреннего трения	не менее 0,35 не менее 0,81	0,50 0,92
11.	Трещиностойкость по пределу прочности на растяжение при расколе при t 0° С и скорости деформирования 50мм/мин (МПа)	3,0 - 6,5	6,0
12.	Сцепление битума с минеральной частью смеси	Соответствие требов. ГОСТ 12801, п.24- выдерживает	-

Применяемые средства измерения и оборудование: Весы лабораторные электронные Меркурий-315, 2014г; ил. №725, зая. №237292 свидетельство о поверке № 9005052 от 17.04.2020 г.; весы лабораторные электронные ARS-120 ил. №180, зая. № 1121011618, свидетельство о поверке № 9005055 от 17.04.2020 г.; машина для испытания асб. материалов ЛТС-06-50/100 ил. № 403, зая. № 21, свидетельство о поверке № 9005025 от 17.04.2020 г.; гидравлический пресс П-50 ил. № 102, зая. №4253, свидетельство о поверке № 9004953 от 17.04.2020 г.; микроцилиндрический ШС-80 зая. № 855, ил. №291, протокол о поверке № 1449 от 07.02.2020 г.; секундомер механический СОС пр-2а-2-010 ил. №724, зая. №7514, свидетельство о поверке № 9003972 от 25.03.2020 г.; термометр ТЛ-4 ил. № 926, зая. №752, клеймо 27.09.2019 ОАО «Термометрбор», эталонизировать ШИЛ-250 ил. № 515, зая. № 104170127, свидетельство о поверке № 9925820 от 29.03.2020 г.; лабораторная электрическая печь SNOL 40/1180, зая. №0306, ил. №438, протокол о поверке № 1481 от 07.02.2020 г.; термостат ТВБ-18, ил. № 832, зая. №159, протокол № 1362 от 06.09.2020 г.; стандартный набор сит ЛО 251/1 ил. №928, зая. №22, сертификат № 990 от 05.11.2020 г.

Мелкозернистая асфальтобетонная смесь соответствует требованиям ГОСТ 9128-2013 тип Б марка II.

Протокол испытаний не может быть частично воспроизведен без письменного разрешения ИЛ.

Испытатель: ведущий инженер ИЛ



И.Г. Копанева

Общество с ограниченной ответственностью
«Татнефтедор»
ул. Полевая, д.1а, г. Альметьевск,
Альметьевский район, Республика Татарстан,
423450



Жаваплылыгы чикланган жангыяты
«Татнефтедор»
Полевая ур.,1а, Әлмәт ш.,
Әлмәт районы, Татарстан Республикасы,
423450

телефон: 800 234 85 66

телефон: +7(8553)37-12 40

факс: +7(8553)37-12 41

е-mail: tatneftdor@tagras.ru

сайт: www.tatneftdor.ru

« 20 » 01 2022 г. № 102/Исх-ТНД

О возможности применения
нефтяного кокса в составах
асфальтобетонных смесей

Заведующему кафедрой ВВН и ПБ
института геологии и нефтегазовых
технологий КФУ, профессору, д.т.н.
А.Ф. Кемалову

Уважаемый Алим Фейзрахманович!

Настоящим письмом сообщаем, что в целях изучения эффективности применения нефтяного кокса, а также модификаторов битума, нами был разработан состав щебеночно-мастичной асфальтобетонной смеси марки ЦМА-11 по ГОСТ Р 58406.1-2020 с применением инертных материалов ООО «Сангалыкский диоритовый карьер». Базовый состав изготавливался с применением битума марки БНД 70/100 АО «Таиф-НК» и стабилизирующей добавки марки СД-3 ГБЦ. Количество воздушных пустот в подобранной смеси составило 2,71 %, глубина колеи - 3,97 мм.

В качестве экспериментальных были применены добавки на основе модификатора Бипласт W135 в комплексе с нефтяным коксом оптимального соотношения, а также стабилизирующая добавка битума на основе натуральной целлюлозы. С целью оптимизации состава в экспериментальном составе было увеличено содержание битума на 0,1 %. Количество воздушных пустот в экспериментальном составе составило 2,63 %, глубина колеи в среднем - 2,61 мм. Согласно полученным данным установлено, что снижение глубины колееобразования экспериментального состава по сравнению с базовым составляет 34,3 %.

С уважением,
Директор

Р.Г. Гарифуллин



**ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«АЛЕКСЕЕВСКОРСТРОЙ»**

Дорожно-строительная испытательная лаборатория
Республика Татарстан, Алексеевский муниципальный район, Булдеровское
с/п, юго-западнее н.п. Булдеровка, АБЗ, зп. 2. Тел/факс (84341) 2-70-47
Аттестат признания компетентности лаборатории № ГОСТ. RU.22119
Дата выдачи 16.12.2020 г., действителен до 16.12.2023 г.

Протокол №1
результатов испытаний щебеночно-мастичной асфальтобетонной смеси
от 08.02.2023 год

Место отбора проб: лабораторный подбор
Назначение: для устройства верхнего слоя покрытия
Вид асфальтобетонной смеси: щебеночно-мастичная асфальтобетонная смесь ЦМА-11
на БНД 70/100
Дата отбора: 07.02.2023 г.
Дата испытания 07.02.2023 г.-08.02.2023 г.

Стабилизирующая добавка в количестве 0,7 %

1. Физико-механические свойства асфальтобетонной смеси -

№ п/п	Наименование показателя	Ед. изм.	Требования ГОСТ Р 58406.1-2020	Фактические значения
1	2	3	4	5
1.	Объемная плотность асфальтобетона	г/см ³	не нормируется	2,644
2.	Максимальная плотность асфальтобетонной смеси	г/см ³	не нормируется	2,710
3.	Содержание воздушных пустот	%	2,0-4,0	2,4
4.	Степень вязущего	%	не более 0,20	0,09
5.	Средняя глубина колеи	мм	не более 4,0	2,8
6.	Сцепление битумного вяжущего с поверхностью щебня		не ниже четырех баллов	Хорошее четыре балла

Технические условия ГОСТ Р 58406.1-2020

Методы испытаний: ГОСТ Р 58401.15-2019, ГОСТ 33029-2014 п.9,10; ГОСТ Р 58401.10-2019; ГОСТ Р 58401.16-2019;
ГОСТ Р 58401.8-2019; ГОСТ Р 58406.10-2020, ГОСТ Р 58406.3-2020; ГОСТ Р 58401.18-2019, ГОСТ Р 58406.2-2020 п. Г4

Начальник лаборатории ОАО «Алексеевскдорстрой»:

Исполнитель лаборант:

Студенцов Е.С.

Зимняков Е.А.





**ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«АЛЕКСЕЕВСКОДОРСТРОЙ»**

Дорожно-строительная испытательная лаборатория
Республика Татарстан, Алексеевский муниципальный район, Бултеровское
с/п, юго-западнее и.п. Бултеровка, АБЗ, зд. 2. Тел/факс (84341) 2-70-47
Аттестат признания компетентности лаборатории № ГОСТ. RU.22119
Дата выдачи 16.12.2020 г, действителен до 16.12.2023 г.

Протокол №3
результатов испытаний щебеночно-мастичной асфальтобетонной смеси

от 03.05.2023 год

Назначение: лабораторный подбор

Вид асфальтобетонной смеси: щебеночно-мастичная асфальтобетонная смесь ЦМА-11 по
ГОСТ Р 58406.1-2020 на БНД 70/100 по ГОСТ 33133-2014

с добавлением стабилизирующей добавки в количестве 0,6 % производства КФУ

Дата отбора: 02.05.2023 г.

Дата испытания 03.05.2023 г.

Входящий номер №3

1. Физико-механические свойства асфальтобетонной смеси

№ п/п	Наименование показателя	Ед. изм.	Требования ГОСТ Р 58406.1-2020	Фактические значения
1	2	3	4	5
1.	Объемная плотность асфальтобетона	г/см ³	не нормируется	2,660
2.	Максимальная плотность асфальтобетонной смеси	г/см ³	не нормируется	2,730
3.	Содержание воздушных пустот	%	2,0-4,0	2,6
4.	Стекание вяжущего	%	не более 0,20	0,20

Технические условия ГОСТ Р 58406.1-2020

Методы испытания: ГОСТ Р 58401.10-2019; ГОСТ Р 58401.16-2019; ГОСТ Р 58401.8-2019; ГОСТ Р 58406.10-2020

Закключение: Асфальтобетонная смесь по испытанным показателям соответствует требованиям
ГОСТ Р 58406.1-2020.

Начальник лаборатории:

 туденцов Е.С.



	ОАО «Каздорстрой» ул.Журналистов 56 г.Казань Республика Татарстан, 420088, Тел./факс (843)273-28-06	Аттестат признания компетентности лаборатории № ГОСТ. RU.22007 Зарегистрирован в реестре системы 27.05.2022г.
	ПРОТОКОЛ № 13/07-1И испытание щебеночно-мастичной асфальтобетонной смеси на сопротивление колееобразования	ГОСТ Р 58406.1-2020 ГОСТ Р 58406.3-2020

Заказчик	ФГАОУ ВО КФУ
Наименование материала	Щебеночно-мастичная асфальтобетонная смесь ЩМА-16 (с добавлением стабилизирующей добавки на основе нефтяного кокса)
Назначение материала	Верхний слой покрытия
Место отбора	Проба приготовлена в лаборатории
Дата поступления пробы	12.07.2023
Дата испытания	12.07.2023-13.07.2023

Приборы и вспомогательное оборудование:

Прибор, оборудование	Серийный №
MATEST Smart Tracker B038A - установка определения сопротивления колееобразования	B038AP132/BZ/0006
MATEST Roller Compactor B039 - Вальцовый компактор форм для испытания сопротивления колееобразования	B039P145/BZ/0010

Показатели сопротивления колееобразования:

№	Показатели			Требования ГОСТ Р 58406.1-2020, по глубине колеи, мм	Фактические значения глубины колеи, мм
	Вид испытания	Температура испытания, °С	Количество проходов		
1	суховоздушный с постоянной температурой	60	20000	Не более 4	2,59

Заключение: Щебеночно-мастичная асфальтобетонная смесь ЩМА-16 (с добавлением стабилизирующей добавки на основе нефтяного кокса) по показателю стойкости к колееобразованию, соответствует требованиям ГОСТ Р 58406.1-2020

Исполнитель

Магистрант ФГАОУ ВО КФУ

Додоев К.И.

Ведущий инженер лаборатории ОАО "Каздорстрой"

ОАО «КАЗДОРСТРОЙ»
 ЦЕНТРАЛЬНАЯ ДОРОЖНО-СТРОИТЕЛЬНАЯ
 СПЫТАТЕЛЬНАЯ
 ЛАБОРАТОРИЯ

Фадеева Р.В.

Начальник лаборатории ОАО "Каздорстрой"

Николаев В.И.