

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Казань – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Кемалов Алим Фейзрахманович

**Официальные
оппоненты:** **Тюкилина Полина Михайловна,**
доктор технических наук, акционерное общество
«Средневолжский научно-исследовательский институт
по нефтепереработке» (г. Новокуйбышевск),
заместитель генерального директора по инженерно-
техническому сопровождению и внедрению;

Назаренко Максим Юрьевич,
кандидат технических наук, федеральное
государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Санкт-
Петербургский горный университет императрицы
Екатерины II», кафедра химических технологий и
переработки энергоносителей, доцент.

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Уфимский государственный нефтяной технический
университет»

Защита состоится «25» апреля 2024 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.06, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседания Ученого совета – каб. 330.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=483045>.

Автореферат разослан «__» февраля 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета 24.2.312.06,
к.т.н., доцент



Е.А. Емельянычева

Общая характеристика работы

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 (ПБВ), 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. Динамичное развитие дорожно-строительной отрасли вызывает необходимость расширения спектра различных модифицирующих добавок для асфальтобетонных покрытий. Результаты 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 модификаторов 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 учетом 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 расчеты по оценке экономической целесообразности разработанной комплексной технологии производства ЩМА.

Научная новизна.

- Экспериментально осуществлен научно-обоснованный выбор растворителя для СБС-полимера, определены подходы и технологические приемы 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 учетом данных реологических исследований и стандартных методов анализа установлены закономерности изменения структуры, состава и свойств полимерно- битумных вяжущих, полученные в ходе проведения исследований;

- Впервые для обеспечения устойчивости к расслаиванию и снижения колееобразования рекомендовано применение нефтяного кокса в составе стабилизирующей добавки для создания ЩМА 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 системы 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

колееобразование, 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 учетом 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 «Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке» (г. Новокуйбышевск) и дорожно-строительных испытательных лабораторий ОАО «Алексеевскдорстрой», ЗАО «Трест Камдорстрой», ООО «Татнефтор» 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 РГ 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 обеспечиваются за счет применения современных лабораторных методов, воспроизводимостью экспериментальных данных и их непротиворечивостью литературным данным, использованием современного 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 «Нижекамскнефтехим».

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 подготовки 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.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель и задачи работы, показана научная новизна, практическая значимость и реализация результатов исследования. Изложены основные положения, выносимые на защиту, приводится апробация результатов исследования, указано количество опубликованных работ.

В первой главе содержится аналитический обзор по теме диссертации. В данной главе представлены результаты анализа публикаций и сведений, касающихся современного представления о составе и структуре нефтяных битумов и их способы модификации. Изложены сведения об отечественном и зарубежном опыте применения полимерсодержащих модификаторов различного состава для производства ПБВ, приведены теоретические сведения, обосновывающие механизмы и закономерности изменения свойств битумов. Приведен анализ основных технологических решений, связанных с разработкой стабилизирующих добавок для ЩМА.

Вторая глава посвящена описанию методов и технологий, которые были использованы при выполнении диссертационной работы. Представлена характеристика сырьевых материалов и способов исследования битумных вяжущих и асфальтобетонных смесей, полученных на их основе.

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

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

Для исследования устойчивости к термической деструкции разработанных полимерно-битумных вяжущих применялся метод синхронного термического анализа (термогравиметрия/дифференциальная сканирующая калориметрия, ТГ/ДСК).

Для исследования структурообразования ЩМА использовалась рентгеновская компьютерная томография, которая представляет собой метод неинвазивного изучения строения объектов с определением структурных соотношений на основе разности распределения рентгеноконтрастных фаз с возможностью получения трехмерных моделей их текстуры

В третьей главе содержатся исследования и экспериментальные результаты работы.

Анализ отечественных и зарубежных публикаций и результаты собственных исследований по разработке качественных полимерно-битумных вяжущих позволили выделить полимер класса термоэластопластов, а именно, блоксополимер типа стирол-бутадиен-стирол марки СБС Л 30-01, создающий пространственную эластичную структурную сетку в битуме. СБС является термопластичным

эластомером, состоящим из стирол-бутадиен-стирольных тройных цепей с двухфазной морфологией жестких полистирольных доменов, являющихся дисперсной фазой, в гибкой полибутадиеновой матрице, структура которого приведена на рисунке 1.

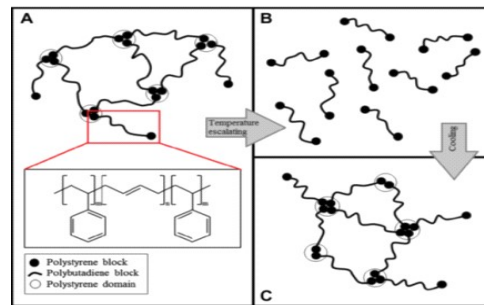


Рисунок 1 - Структура стирол-бутадиен-стирола (СБС) и схематическая иллюстрация поперечных связей в СБС

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, физико-химические и реологические свойства, а также необходимость использования пластификатора полимера.

Для исследования пригодности определенного продукта в качестве пластификатора полимера было проведено физико-математическое моделирование параметров растворимости. Рассчитанные параметры для пластификаторов и полимера, а также их мольный объем при 20°C приведены в таблице 1.

Таблица 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 (разветвленный)	344,3	19,2	20,7	3,8	1,4

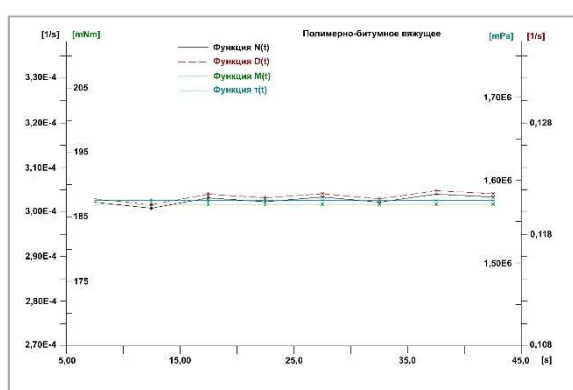
По результатам физико-математического анализа была выбрана тяжелая дистиллятная фракция (ТДФ) с интервалом кипения 360-550 °С, как наиболее подходящая в качестве пластификатора СБС, вызывая его интенсивное набухание, а также легко совмещаясь с битумом, что ускорит процесс смешения, сохраняя при этом температуру размягчения и улучшая пластичность полученного вяжущего.

Как показывает мировая практика реологические показатели битумов наиболее объективно и достоверно характеризуют их эксплуатационные характеристики. По этой причине в работе был сделан акцент на исследование реологических характеристик битумов. В первую очередь была определена зависимость динамической вязкости от количества введенного в битум блоксополимера типа СБС. Результаты испытаний приведены в таблице 2.

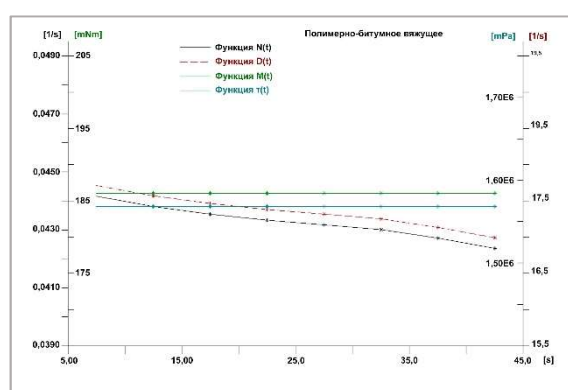
Таблица 2 – Динамическая вязкость ПБВ в зависимости от температуры и содержания СБС

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

Результаты испытаний приведены на рисунке 2. На графиках представлены кривые изменения динамической вязкости в зависимости от содержания СБС.



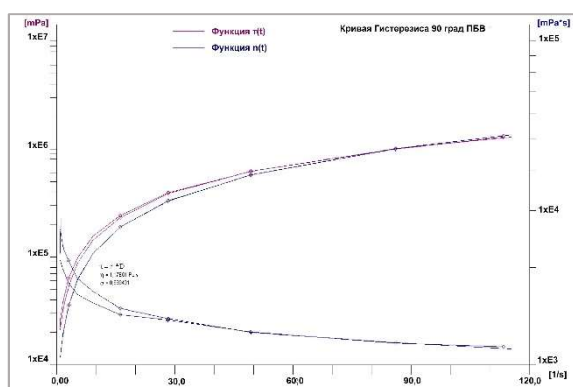
а)



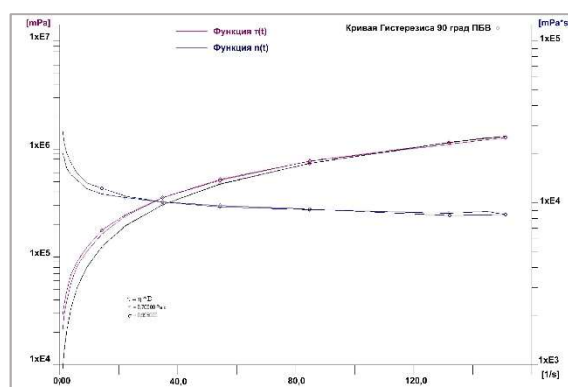
б)

Рисунок 2 – Динамическая вязкость полимерно-битумного вяжущего состава: СБС - 3% мас., ТДФ - 8% мас., БНД - 89%. (а); СБС - 4% мас., БНД - 96% мас. (б)

Помимо этого, проводилось исследование тиксотропных свойств по методу «петель гистерезиса» образцов ПБВ. Исследование заключалось в определении эффективной вязкости образцов до и после разрушения структуры при температуре 90 °С. Кривые вязкости и напряжения сдвига образцов битумных вяжущих показаны на рисунке 4.



а)



б)

Рисунок 3 – Кривые вязкости и напряжения сдвига ПБВ с составом: СБС - 4% мас., БНД - 96% мас. (а); СБС - 3% мас., ТДФ - 8% мас., БНД - 89%. (б)

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.

Исходя из полученных зависимостей релаксационных процессов битумных вяжущих следует, что при температуре 130 °С и напряжении сдвига 50 Н/м², приложенного для исходного битума и полимерно-битумных вяжущих, содержащих 3 и 4 % мас. СБС, скорость сдвига соответственно равна 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 °С, динамическая вязкость при 140 °С равна 56 Н·с/м², что говорит об оптимальных структурно-реологических свойствах. Следует отметить, что значение напряжения сдвига уменьшается с повышением температуры, характеризующейся процессом разрушения коагуляционной структуры битумного вяжущего и переходом в состояние ньютоновской жидкости.

Были исследованы ЭПР-спектры битумных вяжущих (рисунок 4), 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.

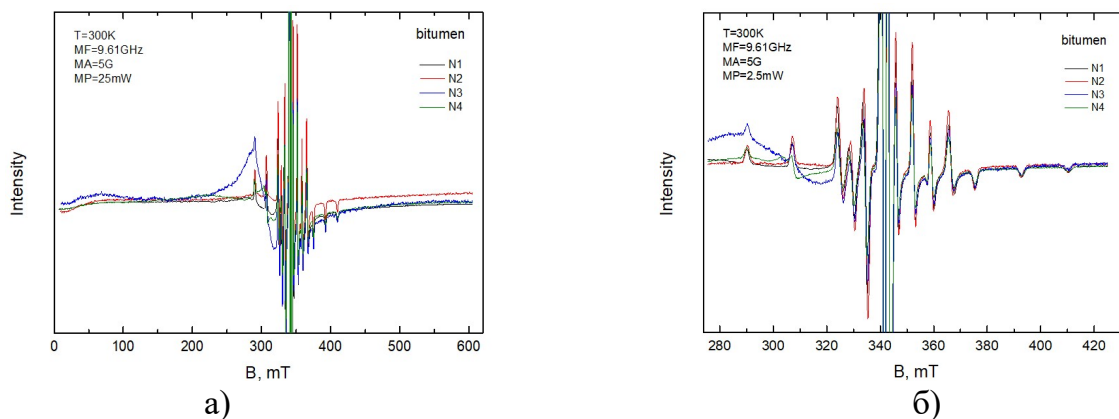


Рисунок 4 – Спектры ЭПР, развертка магнитного поля для наблюдения широких сигналов (а); для наблюдения линий ванадила (б)

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

Анализ проведенных исследований по определению 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 нефтяной дисперсной системе (НДС) стабильность и устойчивость структуры и свойств во времени. Это является, в свою очередь, неоспоримым доказательством долговечности и увеличения срока эксплуатации битумных вяжущих, используемых в дорожно-строительной отрасли.

На основании термогравиметрических кривых образцов битумных вяжущих (рисунок 5), показано что во всех образцах наблюдается наличие двух

эндотермических эффектов, что является характерным для термической деструкции битума. Температурный диапазон от 100 до 350 °С указывает на процессы размягчения и улетучивания мальтеновых углеводородов. Термогравиметрические кривые исходного битума и разработанного СБС-битумного вяжущего представлены на рисунке 5.

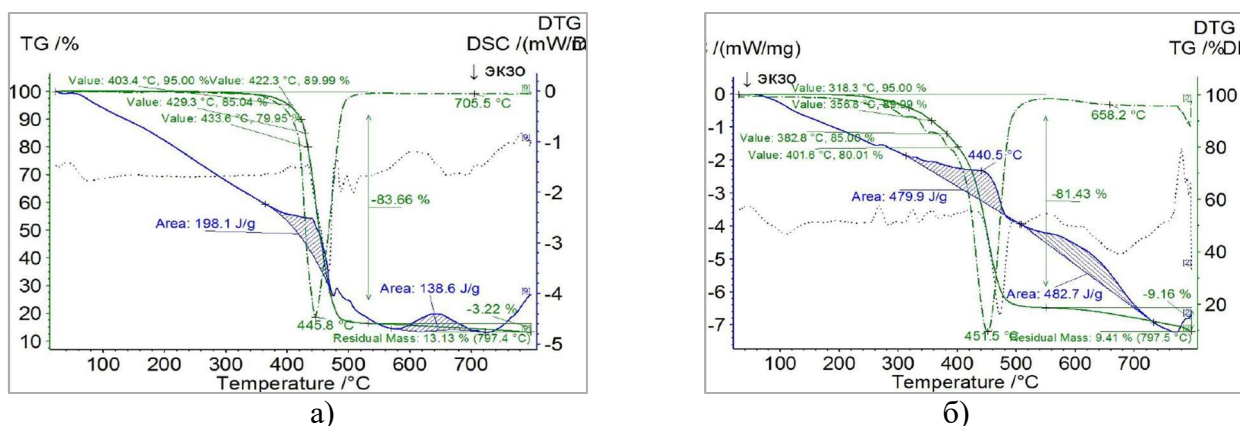


Рисунок 5 – Термогравиметрическая кривая исходного битума БНД 70/100 (а); СБС-битумного вяжущего (б);

Основная потеря массы (около 80%) происходит в температурном интервале от 200 до 550 °С, и эти потери в основном обусловлены улетучиванием легких составляющих битума (насыщенные и ароматические УВ), а также деструкцией полимерной составляющей и тяжелых компонентов битума. В диапазонах температур от 350 до 450 °С и от 450 до 750 °С регистрируются последовательно сменяющие друг друга эндотермические эффекты, соответствующие разложению остаточных карбоксил-карбонильных групп. Коксовый остаток (при 800 °С) составил в среднем 9-10% мас. В таблице 3 приведены термогравиметрические характеристики битумных вяжущих.

Таблица 3 – Данные ДСК образцов битума и ПБВ

Образец	Первая стадия деструкции			Вторая стадия деструкции			Коксовый ост., %
	Δm , %	T_{max1} , °С	ΔE_1 , Дж/г	Δm , %	T_{max2} , °С	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

По результатам исследований наиболее стойким к термической деструкции оказался ПБВ с содержанием СБС в количестве 4%. Для него была установлена повышенная термическая стабильность во всем интервале температур. Установлено, что из исследуемых ПБВ, полученных предварительной пластификацией полимера, наименьшее изменение термостойкости наблюдается у образца с содержанием пластификатора 8,25% мас.

Определение марки PG битумного вяжущего было проведено на примере разработанного СБС-битумного вяжущего. Исходя из полученных результатов

было определено, что разработанное СБС-битумное вяжущее соответствует марке РГ 64-34 по ГОСТ Р 58400.1–2019.

Для определения оптимального соотношения всех компонентов в составе стабилизирующей добавки для ЩМА необходимо было в первую очередь изучить влияние нефтяного кокса на свойства дорожного битума. Для иллюстрации математической модели состава смеси, состоящей из трех компонентов, построены объемные треугольные диаграммы, представленные на рисунке 6.

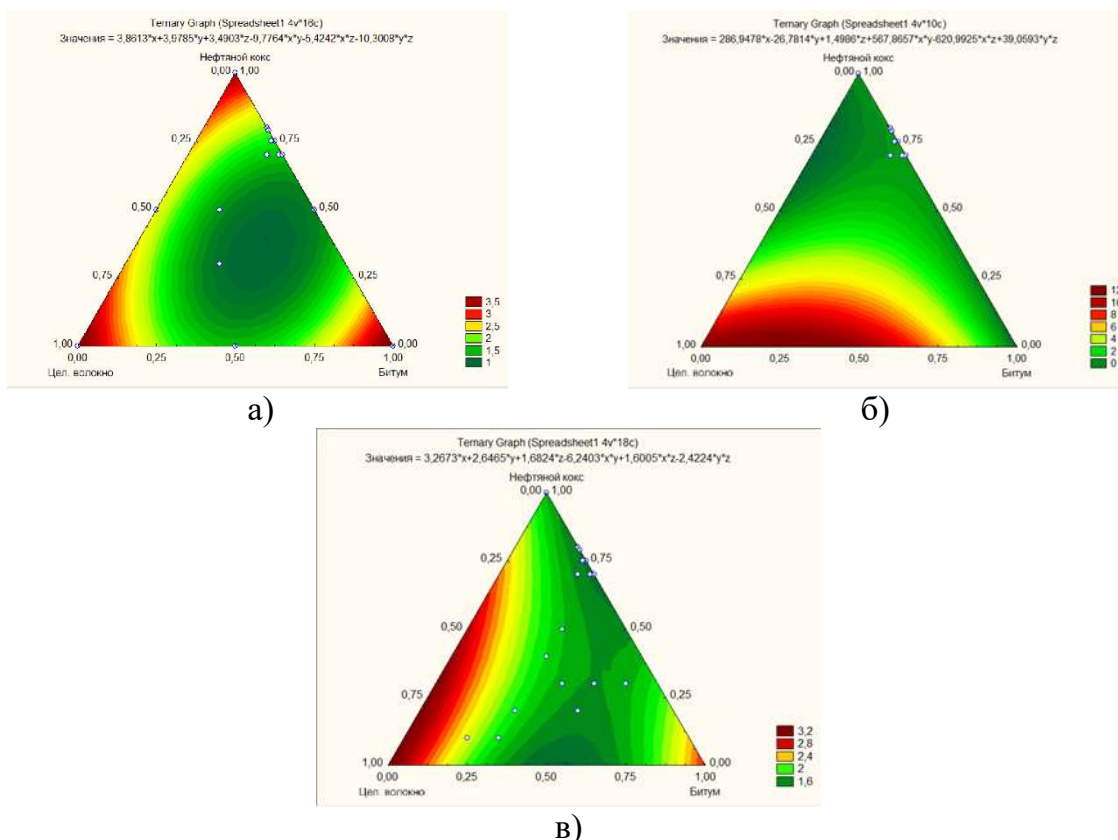


Рисунок 6 – Зависимость влияния содержания нефтяного кокса на физико-химические свойства битума – пенетрацию при 25 °С (а); температуру размягчения (б); температуру хрупкости по Фраусу (в)

Исходя из графических данных, полученных в программе «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 4.

Таблица 4 – 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

Характеристики образцов гранулированных стабилизирующих добавок для ЩМА приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Свойства стабилизирующей добавки для ЩМА

№	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, % мас.	0,18	Не более 0,2
4	Влажность % по массе	7,76	Не более 8,0
5	Термостойкость при те 220 °С, по изменению массы при перегреве в %	5,75	Не более 7,0

Для оценки влияния стабилизирующей добавки на свойства ЩМА в работе были проведены лабораторные испытания по определению физических и эксплуатационных показателей. Результаты испытаний ЩМА с использованием разработанных стабилизирующих добавок по ГОСТ Р 58406.1-2020 приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Результаты испытаний образцов щебеночно-мастичного асфальтобетона

№ 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.	2,51	2,49	2,58
2	Максимальная плотность асфальтобетона, г/см ³	не норм.	2,58	2,57	2,64
3	Содер. воздушных пустот, %	2,0-4,0	2,64	2,91	2,71
4	Стекание вяжущего, %	не более 0,20	0,08	0,15	0,13
5	Содержание вяжущего, > 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	2,31	3,17	2,78

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.

В области прогнозирования процесса образования колеи применяют различные методы, включая эмпирические и цифровые методы расчета с использованием современных инструментальных методов анализа, что позволяет совершенствовать прогнозирование поведения дорожного полотна во всем интервале эксплуатации.

Для определения стойкости, полученных щебеночно-мастичных асфальтобетонов к образованию колеи использовался метод прокатывания нагруженного колеса по ГОСТ 58406.3-2020. Зависимость глубины колеи от количества проходов колес и содержания стабилизирующей добавки показана на рисунке 7.

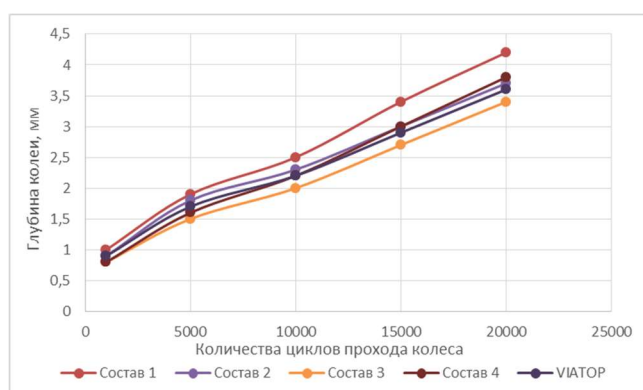


Рисунок 7 – Зависимость глубины колеи от количества проходов колеса и содержания стабилизирующей добавки

По представленным результатам (рисунок 7) глубина колеи после 20000 циклов испытаний в образце ЩМА-11 с разработанной стабилизирующей добавкой в количестве 0,5% мас. на 33,3% меньше, чем в образце ЩМА-16 на VIATOR-66, что закономерно. Уменьшение образования колеи объясняется тем, что ассоциаты в структуре ЩМА состоят из высокомолекулярных соединений карбенов и карбоидов и после разрушения под термическим воздействием восстанавливаются с большой скоростью, затем возвращаясь к первоначальному состоянию.

Томографические исследования образцов кернов ЩМА позволяют увидеть общую картину воздушных пустот, а также степень равномерности распределения нефтяного кокса во всем объеме ЩМА (рисунок 8).

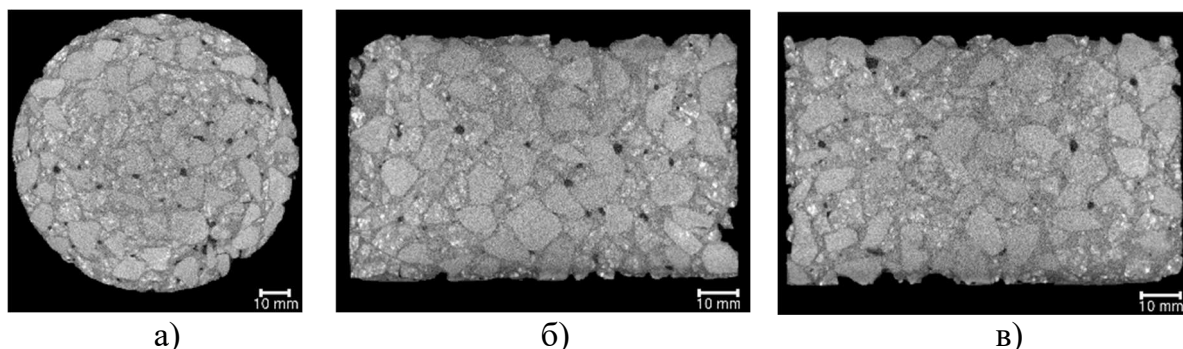


Рисунок 8 – Ортогональные срезы щебеночно-мастичного асфальтобетона с применением стабилизирующей добавки образца 2: ось X-Y (а); ось X-Z (б); ось Y-Z (в)

При исследовании образцов кернов ЩМА удалось обнаружить локализацию воздушных пор и неоднородностей состава. Привлечение метода рентгеновской томографии позволило наглядно продемонстрировать распределение во всем объеме керна воздушных пустот в 3D проекции, а также степень распределения нефтяного кокса в объеме керна ЩМА (рисунок 9).

В ходе исследования были зафиксированы совпадения количества воздушных пор, ранее определенных стандартными методами испытаний в соответствии с ГОСТ Р 58406.1-2020. Так, например, содержание воздушных пустот в образце ЩМА с применением нефтяного кокса, определенных рентгенографическим методом, составляет 2,14% об., традиционным методом – 2,64% об.

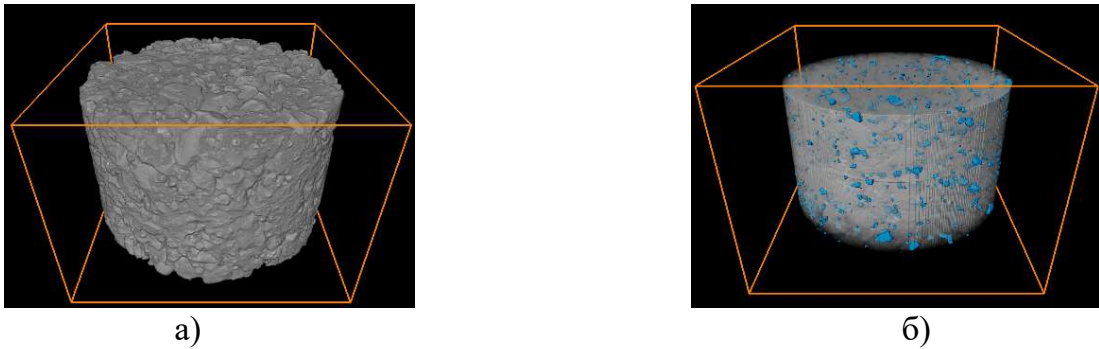


Рисунок 9 – 3D визуализация щебеночно-мастичного асфальтобетона с применением стабилизирующей добавки образца 2 (а); 3D визуализация воздушных пустот (б)

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, полученный с использованием разработанной стабилизирующей добавки имеет содержание воздушных пустот 2,14% об., что меньше, по сравнению с образцом ЩМА с VIATOR-66 (2,91% об.). Представленная визуализация 3D-моделей образцов позволяет выявлять неоднородности, а также степень гомогенизации нефтяного кокса в объеме ЩМА.

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.

В четвертой главе представлена принципиальная технологическая схема комбинированного производства полимерно-битумного вяжущего и стабилизирующей добавки для ЩМА (рисунок 10), а также проведен расчет экономической эффективности предлагаемой технологии.

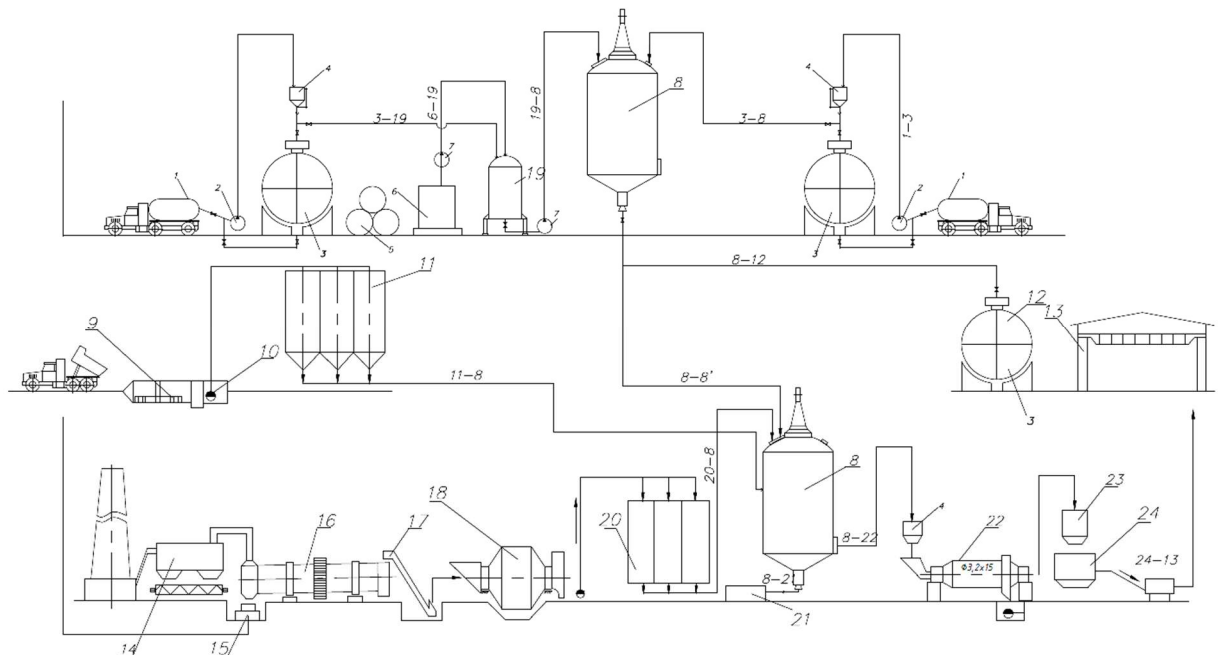


Рисунок 10 – Принципиальная технологическая схема комбинированного производства полимерно-битумного вяжущего и стабилизирующей добавки для ЩМА.

Пояснение к рисунку 10.: 1 – автоцистерны; 2, 7, 10 – насосы; 3, 12 – емкость для хранения битума; 4 – измерительное устройство; 5 – бочки; 6 – поддоны; 8 – смесительный реактор; 9 – рукавный фильтр; 11 – силос накопительный; 13 – склад хранения; 14 – фильтр; 15 – транспортер; 16 – барабан сушильный; 17 – электроподъемник; 18 – дезинтеграторная установка; 19 – реактор смесительный; 20 – силос накопительный; 21 – накопитель отходов; 22 – гранулятор; 23 – система охлаждения; 24 – машина упаковочная.

Таким образом, в ходе выполнения работы дана оценка технико-экономической эффективности применения щебеночно-мастичного асфальтобетона с использованием разработанных продуктов, заключающаяся в продлении расчетного срока службы дорожного полотна, рассчитанного по предельным пластическим деформациям, с 4 до 16 лет. Экономическая эффективность от внедрения полимерно-битумного вяжущего и стабилизирующей добавки разработанных составов для ЩМА в покрытие автомобильной дороги составит – 65695,46 руб./км.

В заключении подводятся итоги диссертационного исследования, излагаются его основные результаты.

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 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 работ, опубликованных по теме диссертации:

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций:

1. Брызгалов Н.И. Влияние бутадиен-стирольного термоэластопласта на физико-химические показатели полимер-битумных вяжущих / Н.И. Брызгалов, А.Ф. Кемалов, Р.А. Кемалов // Вестник технологического университета. – 2022. – №9. – С. 76-84.
2. Брызгалов Н.И. Исследование реологических свойств полимерно-битумных вяжущих / Н.И. Брызгалов, А.А. Ахметзянов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2023. – №5. – С. 6-11.
3. Брызгалов Н.И. Нефтяной кокс и его нецелевые фракции в производстве стабилизирующей добавки для щебеночно-мастичного асфальтобетона / Н.И. Брызгалов, А.Ф. Кемалов, Р.А. Кемалов // Технологии нефти и газа. – 2023. – №4(147). – С. 13-20.
4. Брызгалов Н.И. Метод рентгеновской томографии в исследовании особенностей структурообразования щебеночно-мастичного асфальтобетона с использованием нефтяного кокса в качестве компонента стабилизирующей добавки / Н.И. Брызгалов, А.Ф. Кемалов, Р.А. Кемалов // Технологии нефти и газа. – 2023. – №5(148). – С. 22-27.

Прочие публикации:

1. Брызгалов Н.И. Особенности система объемного проектирования асфальтобетонной смеси по технологии Supergrave и определение марки PG битумного вяжущего / Н.И. Брызгалов, А.Ф. Кемалов // Вестник Сибирского государственного автомобильно-дорожного университета. – 2023. – №2(90). – С. 278-290.

Патенты на изобретения:

1. Патент №2748791 РФ, МПК С04В 26/26, С08L 95/00. Модификатор асфальтобетонной смеси и способ его получения / Кемалов А.Ф., Брызгалов Н.И., Кемалов Р.А. и др.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет». – 2020137788; заявл. 18.11.2020; опубл. 31.05.2021. Бюл. №16.
2. Патент №2754902 РФ, МПК С04В 26/26, С08L 95/00. Нефтяной кокс для асфальтобетонной смеси / Кемалов А.Ф., Брызгалов Н.И., Кемалов Р.А. и др.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет». – 2020134517; заявл. 21.10.2020; опубл. 08.09.2021. Бюл. №25.
3. Патент 2762558 РФ, МПК С08L 95/00, С09D 195/00. Битумная мастика / Кемалов А.Ф., Брызгалов Н.И., Кемалов Р.А. и др.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет». – 2021110890; заявл. 19.04.2021; опубл. 21.12.2021. Бюл. №16.
4. Патент №2786861 РФ, Полимерно-битумное вяжущее и способ его получения / Кемалов А.Ф., Брызгалов Н.И., Кемалов Р.А. и др.; заявитель и

патентообладатель ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет». – 2021136025; заявл. 08.12.2021; опубл. 26.12.2022. Бюл. №36.

5. Патент №2795652 РФ, Стабилизирующая добавка для щебеночно-мастичного асфальтобетона / Кемалов А.Ф., Брызгалов Н.И., Кемалов Р.А.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет». – 2022131685; заявл. 05.12.2022; опубл. 05.05.2023. Бюл. №13.

6. Патент №2803697 РФ, Способ определения содержания воздушных пустот в щебеночно-мастичном асфальтобетоне / Кемалов А.Ф., Брызгалов Н.И., Кемалов Р.А.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет». – 2023114294; заявл. 31.05.2023; опубл. 19.09.2023. Бюл. №26.