

На правах рукописи

Ивкин Алексей Сергеевич



**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БИТУМА С
МИНЕРАЛЬНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ
ПРОИЗВОДСТВА АСФАЛЬТОБЕТОННЫХ СМЕСЕЙ**

Специальность 05.17.07 – Химическая технология
топлива и высокоэнергетических веществ

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2019

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

Научный руководитель

доктор технических наук, старший научный сотрудник

Васильев Валентин Всеволодович

Официальные оппоненты:

Ицкович Вильям Абрамович

доктор химических наук, старший научный сотрудник, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», ведущий научный сотрудник кафедры технологии нефтехимических и углехимических производств

Урчева Юлия Александровна

кандидат технических наук, общество с ограниченной ответственностью «Газпромнефть-Битумные материалы», главный специалист

Ведущая организация – Акционерное общество «Институт нефтехимпереработки»

Защита состоится 6 ноября 2019 г. в 17 ч. на заседании диссертационного совета ГУ 212.224.15 Санкт-Петербургского горного университета по адресу:

199106, Санкт-Петербург, 21-я линия, дом 2, ауд. № 1171а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского горного университета и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 6 сентября 2019 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



САЛТЫКОВА
Светлана Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В соответствии с Транспортной стратегией Российской Федерации на период до 2030 года одним из основных направлений развития научного обеспечения в дорожном хозяйстве является проведение прикладных исследований, направленных на увеличение межремонтных сроков службы автомобильных дорог, и разработка энергосберегающих и ресурсосберегающих технологий.

За рубежом межремонтный период асфальтовых автомобильных дорог составляет 10-12 лет, в России – 3-4 года. В России значительную часть материальных, трудовых и энергетических ресурсов расходуют на ремонт и реконструкцию, а не на строительство новых дорог.

Известно, что основными причинами преждевременного разрушения дорожных покрытий являются: старение битума, малая водо- и морозостойкость асфальтобетона.

Вода проникает в поры и трещины асфальтобетона и при понижении температуры приводит к растрескиванию битума и минерального материала (ММ). В течение многих циклов оттаивания-замораживания происходит постепенная потеря прочности дорожного покрытия. Также структура асфальтобетона теряет прочность из-за вытеснения водой битума с поверхности минерального материала.

Воздействие динамических нагрузок от проезжающих автомобилей на участки дорожного покрытия с пониженной прочностью приводит к его разрушению.

Установление закономерностей влияния элементного и минерального составов заполнителей на их сцепление с дорожным битумом, а также изучение влияния порообразующих минералов на термоокислительное старение битума позволит подбирать битум, минеральный материал и адгезионные добавки для производства качественных асфальтобетонных смесей, обеспечивающих требуемую долговечность дорожных покрытий, что делает данную работу **актуальной**.

Цель работы – установление закономерностей взаимодействия битума с минеральными материалами в зависимости от их качества и условий подготовки поверхности.

Для реализации поставленной цели диссертационной работы необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Разработать методику оценки сцепления битума с минеральными материалами с минимальным влиянием субъективных факторов и относительной погрешностью не более 15 %;

2. С помощью разработанной методики установить тенденции влияния элементного и минерального составов материалов на их сцепление с битумом;

3. Установить влияние основных порообразующих минералов на термоокислительное старение битума;

4. Для нужд ГК ОАО «АБЗ-1» с помощью разработанной методики и установленных закономерностей определить заполнители (граниты, габбро и др.) из различных карьеров, которые имеют наилучшее сцепление с битумом;

5. Произвести сравнительную оценку эффективности действия различных адгезионных добавок и методов их введения в битумо-минеральные смеси.

Степень разработанности темы исследования. Проблемам качества нефтяных битумов, в том числе адгезионному взаимодействию битума с минеральными материалами посвящено большое количество работ отечественных и зарубежных авторов: Р. Б. Гуна, А. А. Гуреева, И. В. Королева, В. В. Ядыкиной, В. А. Золотарева, Л. Б. Гезенцвея, Н. В. Горельшева, Arno Hefer и Dallas Little и многих др.

Разработке и усовершенствованию методов оценки сцепления битума с минеральными материалами посвящены работы отечественных и зарубежных ученых: А. С. Колбановской, Т. С. Худяковой, В. А. Золотарева, С. В. Ефремова, Hanna Kallenn, Jun Yuan и соавт. и др. Данные исследования направлены на разработку способов количественной характеристики сцепления.

Научная новизна:

1. Разработана методика оценки сцепления битума с минеральными материалами, в которой впервые для определения степени покрытия поверхности минерального материала битумом используют не визуальную оценку по ГОСТ 11508-74, а компьютерные средства. Ее использование позволило впервые количественно оценить влияние на сцепление битума с промышленными минеральными материалами: качества битума, условий его нанесения, элементного состава минеральных материалов и эффективность действия адгезионных присадок.

2. Установлено, что с увеличением суммарного содержания кальция, магния, железа и алюминия (в пересчете на оксиды) в минеральных материалах их сцепление с битумом повышается за счет взаимодействия с ними кислотных компонентов битума с образованием на поверхности водонесываемой пленки, которая определяет сцепление битума с минеральным материалом. С увеличением суммарного содержания кремния (кремниевых кислот), калия, натрия и углерода (в пересчете на оксиды), не образующих на поверхности минеральных материалов водонесываемой пленки, их сцепление с битумом понижается.

3. Впервые на основе данных петрографического анализа установлено, что битум на поверхности горных пород после проведения оценки их сцепления по разработанной методике концентрируется на зернах определенных минералов: кальцита, биотита, роговой обманки и пироксенов, которые содержат большее количество кальция, магния, железа и алюминия по сравнению с кварцем, полевыми шпатами и др.

4. Методом термогравиметрии с дифференциальной сканирующей калориметрией (ТГ-ДСК) в атмосфере воздуха при скорости нагрева $2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ впервые установлено, что термоокислительное старение битума начинается около 200°C с максимумом теплового эффекта экзотермической реакции в интервале $290\text{--}310^{\circ}\text{C}$, который значительно увеличивается относительно суммарного эффекта при контакте битума с минеральными материалами. При дальнейшем повышении температуры до 450°C происходит полное окисление битума. По величине теплового эффекта (в % относительно суммарного) в интервале $290\text{--}310^{\circ}\text{C}$ произведена оценка влияния минеральных материалов на скорость старения битума: без ММ – 1,7, с гранитом – 44,0, с кальцитом – 60,0, с калиево-натриевым полевым шпатом – 60,0, с роговой обманкой – 65,0, олигоклазом – 67,0, с мусковитом – 69,0, с кварцем – 74,0, ортоклаз-пертитом – 89,0;

5. Предложено использовать разработанную методику для количественной характеристики эффективности действия адгезионных добавок. Установлено, что по эффективности действия – величине сцепления гранита с БНД 50/70 (модифицированного 0,6 % по массе) исследованные добавки располагаются в следующий ряд, %: Zycosoil – 19, Cecabase RT 945 – 34, «Образец № 3» – 54, «Образец № 4» – 59, Iterlene PE 31 – 85, Stardope 130 P – 88 и АМДОР – 93;

6. Впервые проведена количественная сравнительная оценка эффективности способов введения адгезионных добавок в битумо-минеральные смеси: в массу битума и путем поверхностной обработки минерального материала водными растворами адгезионных добавок. Показано, что эффективность действия добавок при поверхностной обработке существенно зависит от их химического состава и концентрации водного раствора. Так сцепление БНД 50/70 с гранитом, содержащим $\sim 0,18$ г/м² поверхности добавки (в расчете на сухое вещество) составляет 80 % для АМДОР – на основе полиаминоамидов и имидазолинов, 59 % для Iterlene PE 31 – фосфорная кислота и продукты реакции с жирными спиртами. При содержании добавки 0,06 г/м² поверхности гранита сцепление составляет 33 % для АМДОР и 74 % для Iterlene PE 31. Предложено использовать ТГ-ДСК анализ для оценки термоокислительной устойчивости адгезионных добавок. Показано, что термическое разложение и окисление добавок начинается в интервале ~ 100 – 200 °С в зависимости от их химического состава. Поэтому в процессе получения асфальтобетонных смесей необходимо использовать термически устойчивые адгезионные добавки и вести процесс производства при температуре не более ~ 180 °С для сохранения эффективности действия добавок.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Теоретическая значимость заключается в предложенном комплексном подходе исследования взаимодействия битума с минеральными материалами (с использованием современных аналитических методов и разработанной методики), который позволил установить и обосновать влияние элементного и минерального составов заполнителей на их сцепление с битумом, а также влияние породообразующих минералов на термоокислительное старение битума;

2. Практическая значимость заключается в использовании методики, которая позволит производителям асфальтобетонных смесей выбирать минеральные материалы и нефтяной битум с наилучшими адгезионными свойствами, а также оценивать эффективность действия адгезионных добавок (патент № 2686340);

3. Для ГК ОАО «АБЗ-1» с помощью разработанной методики из 14 предоставленных образцов были установлены минеральные материалы с наилучшим сцеплением с БНД 60/90. Такими материалами являются: диорит с карьера «Щелейки» (сцепление 70 %), габбро с Западно-Каккаровского месторождения (сцепление 75 %) и габбро-диабаз с карьера «Чевжавара» (сцепление 85 %). Результаты проведенной работы зафиксированы актом внедрения;

4. С помощью разработанной методики предложено оценивать эффективность действия различных адгезионных добавок при введении их в битум и нанесении на поверхность минерального материала в виде водных растворов;

5. Предложено использовать ТГ-ДСК анализ для оценки термоокислительной устойчивости адгезионных добавок.

Методология и методы исследования. Для реализации поставленной цели диссертационного исследования использовалась современная лабораторная база кафедры химических технологий и переработки энергоносителей и Центра коллективного пользования Санкт-Петербургского горного университета. Использованы различные современные физико-химические методы исследований: синхронный термический анализ, инфракрасная спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, а также оптическая микроскопия, петрографический анализ, разработанная методика оценки сцепления битума с минеральными материалами.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработанная методика оценки сцепления битума с минеральными материалами с применением компьютерных средств для определения степени покрытия поверхности минерального материала битумом после проведения испытания.

2. Установленные закономерности влияния элементного и минерального составов заполнителей на их сцепление с битумом, а также влияние основных породобразующих минералов на термоокислительные превращения битума.

3. Результаты сравнительной оценки эффективности способов введения адгезионных добавок в битумо-минеральные смеси.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных результатов работы основана на применении современных физико-химических методов исследования и поверенных приборов, сходимости и воспроизводимости экспериментальных данных.

Апробация результатов. Основные положения и результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на следующих конференциях и конкурсах: Международном форуме-конкурсе молодых ученых «Проблемы недропользования» в 2016 г. (г. Санкт-Петербург); Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2016» в 2016 г. (г. Уфа); международной конференции «11 Freiberg – St. Petersburger Kolloquiumjunger Wissenschaftler» в 2016 г. (г. Фрайберг); III Международной научно-технической конференции «Наукоёмкие технологии функциональных материалов» в 2016 г. (г. Санкт-Петербург), получена грамота за 1 место; III Всероссийской научно-технической конференции «Инновационные материалы и технологии в дизайне» в 2017 г. (г. Санкт-Петербург); финале ежегодного всероссийского конкурса молодежных проектов по инновационному развитию бизнеса «Технократ» в 2017 г. (г. Москва); VIII Научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Неделя науки-2018» в 2018 г. (г. Санкт-Петербург); 73-ей Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ-2019» (Москва, 2019 г.). За научный проект в рамках диссертационной работы был получен грант компании BP (Великобритания).

Публикации. По теме работы опубликовано 16 печатных трудов, в том числе 4 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования России, 1 статья в журнале, индексируемом Scopus, 1 патент

на изобретение.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка терминов, списка литературы и двух приложений. Содержит 112 страниц машинописного текста, 40 рисунков, 27 таблиц и список литературы из 101 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследований, поставлена цель и задачи диссертационной работы, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлен анализ современной отечественной и зарубежной научно-технической и патентной литературы по проблеме, изучаемой в данной диссертационной работе. Описаны типы минеральных материалов, применяемых при производстве асфальтобетонных смесей. Приведен минеральный состав горных пород, которые используют в качестве заполнителей асфальта, химический состав основных порообразующих минералов, входящих в состав этих горных пород, характеристика битума как дисперсной системы.

Описано взаимодействие битума и заполнителя с точки зрения существующих теорий адгезии. Приведено описание и механизм действия применяемых в настоящее время адгезионных добавок.

Проведен анализ применяемых методов оценки сцепления битума с минеральными материалами в России и за рубежом, определены их преимущества и недостатки. Выявлены способы повышения точности и объективности оценки сцепления.

На основе литературных данных можно заключить, что влияние минеральных материалов на адгезионное взаимодействие с дорожным битумом до сих пор полностью не раскрыто.

Во второй главе для изучения влияния минеральных материалов на их сцепление с битумом и получения сопоставимых данных использован БНД 50/70 и минеральные материалы: граниты, гнейсы, габбро, диориты и др. Приведены характеристики объектов исследования: нефтяных вяжущих (БНД 50/70, БНД 60/90, гудрона и кровельного битума), образцов горных пород, которые применяют в качестве заполнителей асфальтобетонных смесей, и других минеральных материалов, а также различных адгезионных добавок.

Элементный и минеральный состав горных пород и других материалов был определен рентгенофлуоресцентным и петрографическим методами анализа. Влияние минеральных материалов на термоокислительное старение битумов и термическая стабильность адгезионных добавок определены методом ТГ-ДСК. Сцепление битума с минеральными материалами определено с помощью разработанной методики.

В третьей главе приведено описание разработанной методики количественной оценки сцепления битума с минеральными материалами. В отличие от ГОСТ 11508-74 (в котором сцепление оценивают визуально и только для мрамора и песка) сущность методики заключается в оценке степени покрытия

пластин минеральных материалов битумом после кипячения образцов в воде с помощью компьютерной программы-видеодециметра Sorbfil.

Сцепление рассчитывают для каждой пластины, используя формулу:

$$A = \frac{(D_t - D_0)}{(D - D_0)} \cdot 100 \%,$$

где D_t – интегральная оптическая плотность изображения пластины после испытания, усл. ед.;

D_0 – интегральная оптическая плотность изображения пластины до нанесения битума, усл. ед.;

D – интегральная оптическая плотность изображения пластины, полностью покрытой битумом после термостатирования, усл. ед.

В главе приведено влияние расхода битума на результаты оценки сцепления (рисунок 1). Как следует из рисунка 1 оптимальный расход битума для проведения оценки сцепления по разработанной методике – $0,003 \pm 0,001$ г битума на 1 см^2 поверхности пластины. Повышение содержания битума выше $0,003 \text{ г/см}^2$ практически не улучшает сцепления.

Установлена оптимальная температура термостатирования пластин минеральных материалов с нанесенным битумом – $90-150 \text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 2). При температуре ниже $90 \text{ }^\circ\text{C}$ не достигается равномерного растекания битума по поверхности минерального материала в ходе термостатирования, из-за чего понижается сходимость результатов оценки сцепления. При температуре выше $165 \text{ }^\circ\text{C}$ начинается процесс окислительного старения битума, что также влияет на результаты оценки сцепления.

Установлено, что в пределах шероховатости поверхности пластин минеральных материалов $R_z = 5-25 \text{ мкм}$ их сцепление с битумом практически не меняется (рисунок 3). Это позволяет заключить, что после изготовления пластин можно не производить операцию шлифовки их поверхности абразивными порошками, если степень шероховатости поверхности находится в указанном диапазоне.

Установлено, что при оценке сцепления горных пород на погрешность результата оказывает влияние размер минеральных зерен. Поэтому размер любого минерального зерна на поверхности пластины должен составлять менее $0,23 \%$ от площади поверхности пластины, на которую планируется наносить битум, при этом площадь поверхности пластины, на которую планируется наносить битум, не должна быть менее $17,5 \text{ см}^2$. Эти условия обеспечивают усреднение влияния минерального состава на сходимость оценки сцепления (при проведении не менее 3 параллельных экспериментов).

Разработанная методика позволяет определять сцепление битума с ММ с относительной погрешностью не более 15% .

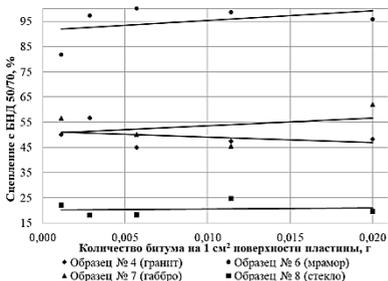


Рисунок 1 – Влияние содержания БНД 50/70 на поверхности пластин на его сцепление с минеральным материалом (термостатирование проводили при 150 °С; площадь грани пластин, на которую наносили битум, составляла 17,5 см²; R_z поверхности пластин составляла 4-10 мкм)

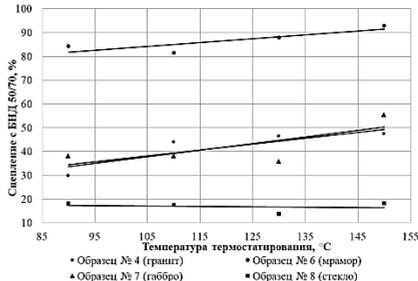


Рисунок 2 – Зависимость сцепления минеральных материалов с БНД 50/70 от температуры их термостатирования (наносили БНД 50/70 в количестве 0,003 г на 1 см² поверхности пластины; площадь грани пластины, на которую наносили битум, составляла 17,5 см²; R_z поверхности пластин составлял 4-10 мкм)

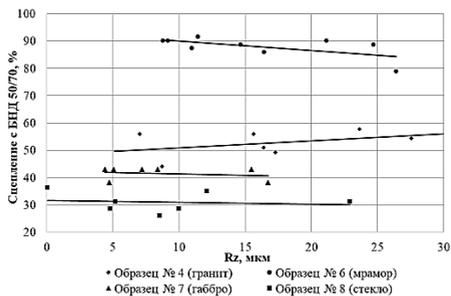


Рисунок 3 – Влияние параметра шероховатости поверхности R_z минеральных материалов на их сцепление с БНД 50/70 (термостатирование проводили при 150 °С, наносили БНД 50/70 в количестве 0,003 г на 1 см² поверхности пластин; площадь грани пластины, на которую наносили битум, составляла 17,5 см²)

В четвертой главе приведены установленные закономерности взаимодействия битума с различными минеральными материалами в зависимости от их элементного и минерального составов.

1. Установлено влияние элементного состава минеральных материалов на их сцепление с БНД 50/70. Элементный состав 30 образцов горных пород и других минеральных материалов приведен в таблице 16 диссертации. По разработанной методике определено сцепление этих образцов с БНД 50/70. Тенденции влияния суммарного содержания кальция, магния, железа и алюминия в пересчете на оксиды, а также кремния, натрия, калия и углерода в пересчете на оксиды на сцепление с БНД 50/70 приведены на рисунках 4 и 5.

С ростом суммарного содержания CaO, MgO, Fe₂O₃ и Al₂O₃ в минеральных материалах их сцепление с БНД 50/70 возрастает. С ростом суммарного содержания SiO₂, Na₂O, K₂O, CO₂ сцепление понижается.

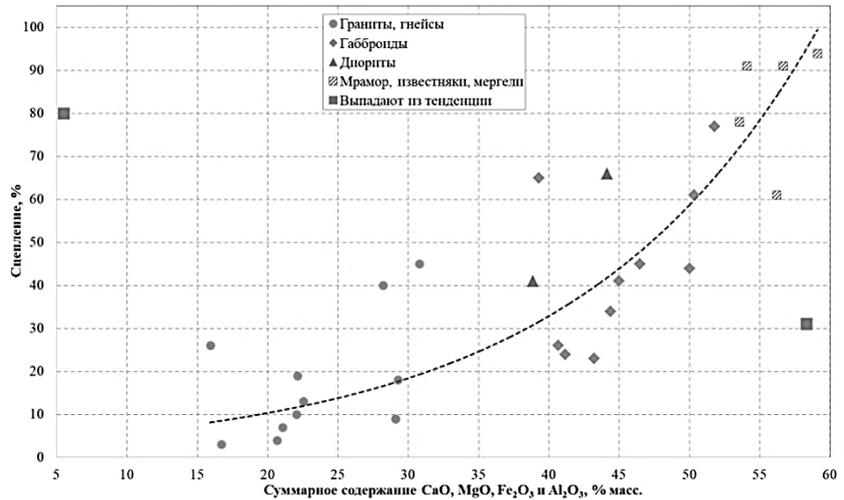


Рисунок 4 – Взаимосвязь суммарного содержания CaO, MgO, Fe₂O₃ и Al₂O₃ в образцах минеральных материалов и их сцепления с БНД 50/70

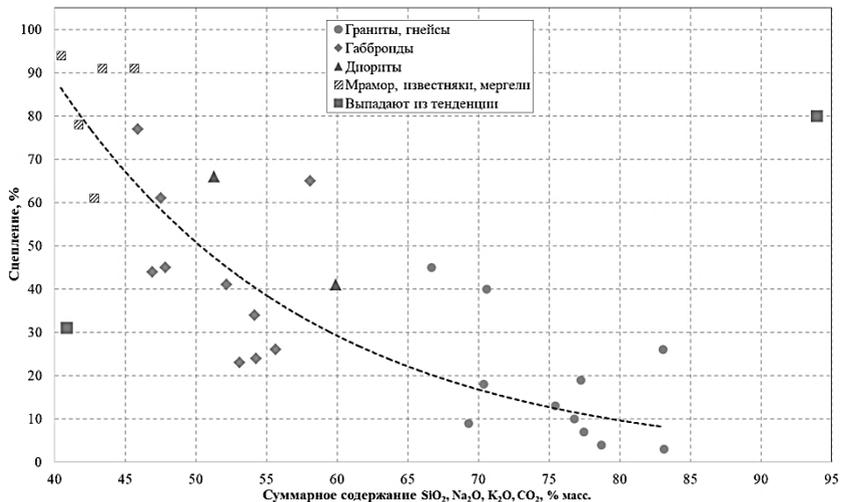


Рисунок 5 – Взаимосвязь суммарного содержания SiO₂, Na₂O, K₂O, CO₂ в образцах минеральных материалов и их сцепления с БНД 50/70

2. С помощью петрографического анализа установлено, что на поверхности пластин из горных пород после проведения оценки их сцепления по разработанной методике (после кипячения) битум концентрируется на зернах

определённых минералов: у гранитов и гнейсов это кристаллические зёрна биотита ($K(\text{Mg,Fe})_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}][\text{OH,F}]_2$), на поверхности габбро битум лучше удерживается зёрнами пироксенов ($(\text{Ca,Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$), на поверхности диоритов битум лучше удерживается на зернах роговой обманки ($\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe,Al})_5(\text{Al,Si})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$) и биотита. Концентрирование битума на поверхности данных минералов можно объяснить значительным содержанием в них кальция, магния, железа и алюминия по сравнению с кварцем, полевыми шпатами и др., что соответствует тенденциям, представленным на рисунках 4 и 5.

На основании современных теорий адгезии (слабых граничных слоев, механическая, электростатическая, химических связей) предложено объяснение процесса сцепления битума с минеральными материалами, которое включает диффузию компонентов битума к межфазной поверхности, физическую адсорбцию, поляризацию и перераспределение электронов на границе контакта адгезива и субстрата и хемосорбцию полярных компонентов битума на активных центрах и дальнейшем формировании пленки битума на поверхности минерального материала за счет когезии.

3. Исследовано влияние различных минералов и гранита на термоокислительное старение БНД 50/70. Для этого были приготовлены смеси битума с тонкодисперсными порошками породообразующих минералов и гранита (в соотношении 1:9 по массе). БНД 50/70 и полученные смеси анализировали методом ТГ-ДСК в среде воздуха при скорости нагрева 2 и 10 °С/мин.

На рисунках 6 и 7, в качестве примера, представлены результаты ТГ-ДСК БНД 50/70 и смеси БНД 50/70 с тонкодисперсным порошком гранита в среде воздуха при скорости нагрева 2 °С/мин.

В таблицу 1 сведены результаты ТГ-ДСК БНД 50/70 и всех смесей в среде воздуха при скорости нагрева 2 °С/мин. Для битума и смесей битума с минералами и гранитом первый экзотермический максимум находится в температурном интервале 290-310 °С. Последующие экзотермические максимумы для битума и всех смесей находятся в температурном интервале 350-480 °С.

По результатам ТГ-ДСК анализа смесей основных породообразующих минералов и гранита с битумом можно заключить, что при контакте минерального материала с битумом существенно увеличивается скорость термоокислительного старения битума.

По величине теплового эффекта (в % относительно суммарного) в интервале 290-310 °С можно оценить влияние минеральных материалов на скорость старения битума: без ММ – 1,7, с гранитом – 44,0, с кальцитом – 60,0, с калиево-натриевым полевым шпатом – 60,0, с роговой обманкой – 65,0, олигоклазом – 67,0, с мусковитом – 69,0, с кварцем – 74,0, ортоклаз-пертитом – 89,0.

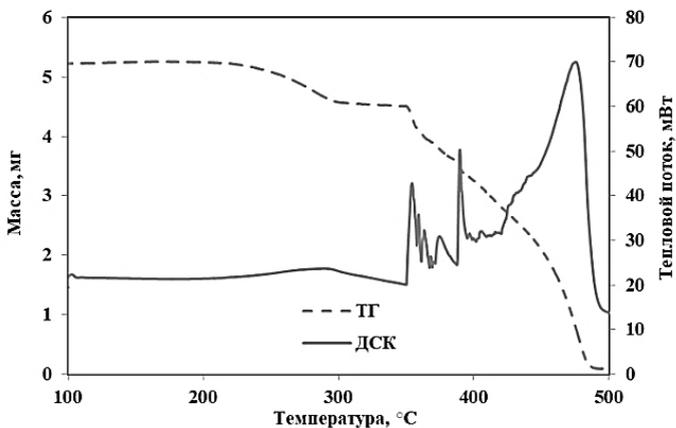


Рисунок 6 – Результаты ТГ-ДСК анализа БНД 50/70 в атмосфере воздуха при скорости нагрева 2 °С/мин

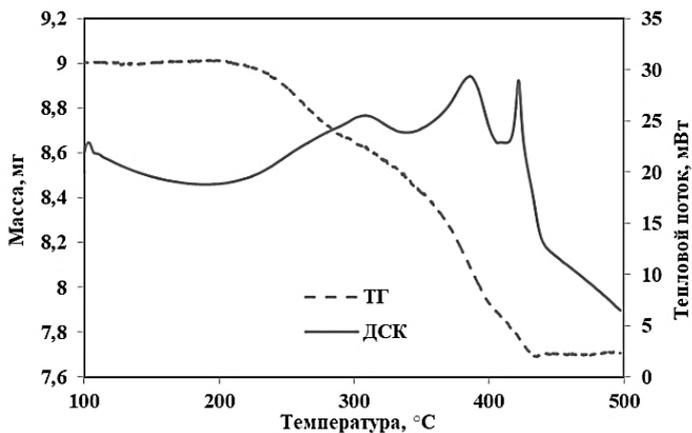


Рисунок 7 – Результаты ТГ-ДСК анализа смеси (1:9) БНД 50/70 с гранитным порошком в атмосфере воздуха при скорости нагрева 2 °С/мин

Таблица 1 – Результаты ТГ-ДСК анализа БНД 50/70, смесей БНД 50/70 с гранитом и минералами в атмосфере воздуха при скорости нагрева 2 °С/мин

№ экзотермического максимума	Параметр	Температурный интервал 290-310 °С									
		БНД 50/70	БНД 50/70 + гранит (образец № 3)	БНД 50/70 + кварц	БНД 50/70 + кальцит	БНД 50/70 + роговая обманка	БНД 50/70 + олигоклаз	БНД 50/70 + ортоклаз-перлит	БНД 50/70 + калиево-натриевый полевой шпат	БНД 50/70 + мусковит	
1	Температура, °С	290,87	304,09	307,15	306,44	297,14	305,06	308,61	305,81	303,53	
	Потеря массы битума, %	13,0	40,0	59,5	56,0	54,6	56,4	71,8	48,8	47,8	
	Тепловой эффект экзотермической реакции окисления, % от общего	1,7	44,0	74,0	60,0	65,0	67,0	89,0	60,0	69,0	
Температурный интервал 350-415 °С											
2	Температура, °С	354,32	385,79			366,16	391,47	411,76	395,43	385,18	
	Потеря массы битума, %	12,0	46,0			45,4	43,6	28,2	51,2	52,2	
	Тепловой эффект экзотермической реакции окисления, % от общего	1,5	46,2			35,0	33,0	11,0	40,0	31,0	
3	Температура, °С	374,49									
	Потеря массы битума, %	6,0									
	Тепловой эффект экзотермической реакции окисления, % от общего	0,1									
4	Температура, °С	389,72									
	Потеря массы битума, %	9,0									
	Тепловой эффект экзотермической реакции окисления, % от общего	0,5									
Температурный интервал 416-450 °С											
5	Температура, °С		421,91	441,52	433,26						
	Потеря массы битума, %		14,0	40,5	44,0						
	Тепловой эффект экзотермической реакции окисления, % от общего		9,8	26,0	40,0						
Температура > 450 °С											
6	Температура, °С	475,86									
	Потеря массы битума, %	60,0									
	Тепловой эффект экзотермической реакции окисления, % от общего	96,2									

В пятой главе была проведена сравнительная оценка эффективности действия различных адгезивов и способов их введения в битумо-минеральные смеси.

1. На примере Ca(OH)₂, полиэтиленполиамин (ПЭПА) и олеиновой кислоты рассмотрена возможность хемосорбции этих веществ на поверхности ММ. Хемосорбированная пленка данных веществ будет способствовать адсорбции

компонентов битума на поверхности ММ, что приведет к улучшению их сцепления. Результаты оценки сцепления гранитных пластин с БНД 50/70, обработанных водными растворами данных адгезивов и их смесей, представлены в таблице 2. Как следует из таблицы 2 все адгезивы улучшили сцепление относительно необработанного ММ, при этом самый высокий результат показала смесь олеиновой кислоты и ПЭПА. Наилучшие результаты среди индивидуальных веществ показали щелочные реагенты ПЭПА и $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Таблица 2 – Результаты оценки сцепления БНД 50/70 с гранитными пластинами, обработанными водными растворами адгезивов

Адгезив	Минеральный материал	Расход адгезива (сухое вещество) в расчете на 1 м ² поверхности пластины, г	Термостатирование		Сцепление, %
			Температура, °С	Время, мин	
-		-	-	-	43
Олеиновая к-та : $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 4:1$	Гранит (образец № 4)	6	150	45	50
Олеиновая к-та $\text{Ca}(\text{OH})_2$					54
Олеиновая к-та : $\text{Ca}(\text{OH})_2 : \text{ПЭПА} = 4:1:3$					60
ПЭПА					73
Олеиновая к-та : $\text{ПЭПА} = 4:3$					74
					80

2. Для определения влияния условий обработки ММ адгезивами было изучено влияние температуры и продолжительности термостатирования (сушки) и расхода адгезивов. На рисунках 8-10 представлены полученные результаты экспериментов.

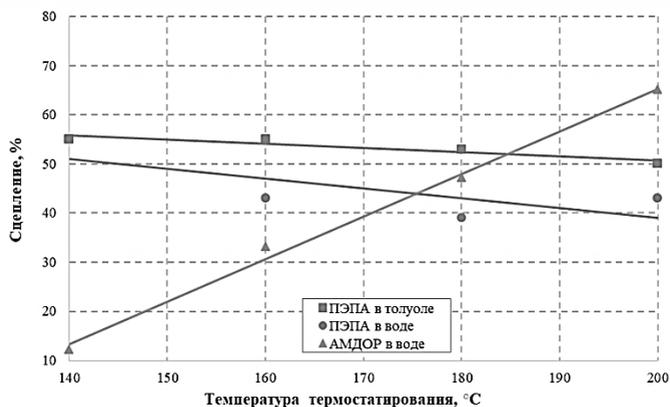


Рисунок 8 – Влияние температуры термостатирования гранитных пластин, обработанных водными растворами адгезивов, на их сцепление с БНД 50/70 (термостатирование проводилось в течение 30 мин, расход адгезива составлял 0,06 г/м²)

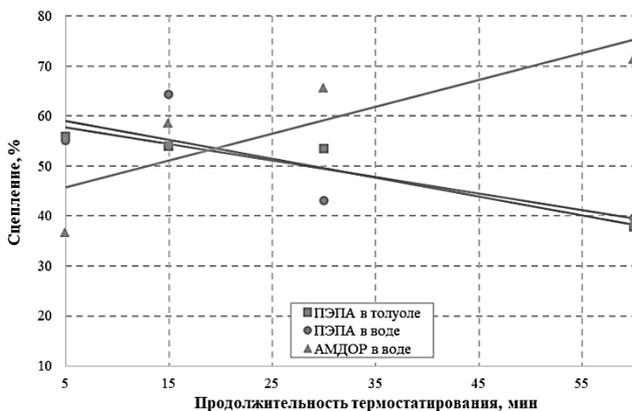


Рисунок 9 – Влияние продолжительности термостатирования гранитных пластин, обработанных водными растворами адгезивов, на их сцепление с БНД 50/70 (термостатирование проводилась при 200 °С, расход адгезива составлял 0,06 г/м²)

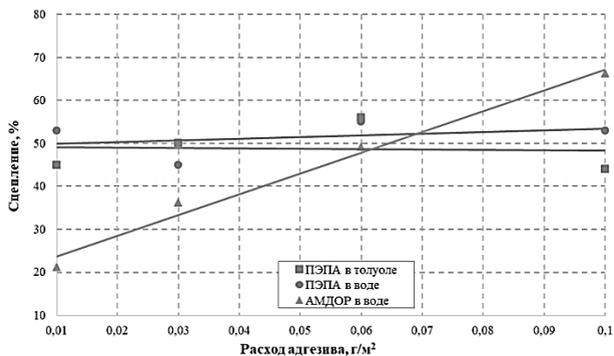


Рисунок 10 – Зависимость сцепления БНД 50/70 с гранитными пластинами, обработанными водными растворами адгезивов, от расхода адгезивов (термостатирование проводилось в течение 5 мин при 200 °С)

Для растворов ПЭПА и АМДОР получены разнонаправленные тенденции. Для АМДОР увеличение расхода, продолжительности и температуры термостатирования положительно сказывается на сцеплении. Для ПЭПА увеличение температуры и продолжительности термостатирования отрицательно сказывается на сцеплении. Увеличение расхода адгезива в исследуемом интервале практически не влияет на сцепление.

Замена экологически безопасной воды органическим растворителем не приводит к улучшению сцепления.

Методом ТГ-ДСК в атмосфере воздуха установлено, что как ПЭПА, так и АМДОР подвергаются термическому разложению. Понижение сцепления для ПЭПА при увеличении температуры и продолжительности обработки можно

объяснить тем, что процесс термического разложения для этой добавки начинается при температуре ~150 °С. Для АМДОР этот процесс начинается при температуре выше 200 °С.

3. Разработанная методика была использована для оценки эффективности действия промышленных адгезионных добавок при введении их в битум и на поверхность ММ. На рисунках 11 и 12 представлены результаты сравнительной оценки эффективности действия промышленных адгезионных добавок.

Как следует из рисунков 11 и 12 отечественная присадка на основе смеси полиаминоамидов и имидазолинов АМДОР оказалась наиболее эффективной среди исследованных добавок для улучшения сцепления ММ с битумом, полученном из остатков парафинистых западно-сибирских нефтей.

Добавки Zucosoil и Cescabase RT 945 показали больший эффект при поверхностной обработке, чем при модификации битума. Для остальных добавок модификация вяжущего оказалась более эффективной, чем поверхностная обработка. Однако поверхностная обработка для некоторых добавок позволила обеспечить высокое сцепление гранита с БНД 50/70 при меньшем расходе, чем при модификации битума. Особенно это заметно для добавки Cescabase RT 945, для которой эффективность поверхностной обработки оказалась практически в два раза больше, чем модификация битума при трехкратном снижении расхода. Для добавки Iterlene PE 31 при трехкратном снижении расхода при поверхностной обработке наблюдается практически сопоставимый с модификацией битума эффект. В то время как для АМДОР при уменьшении расхода в три раза по сравнению с модификацией битума поверхностная обработка оказалась менее эффективной.

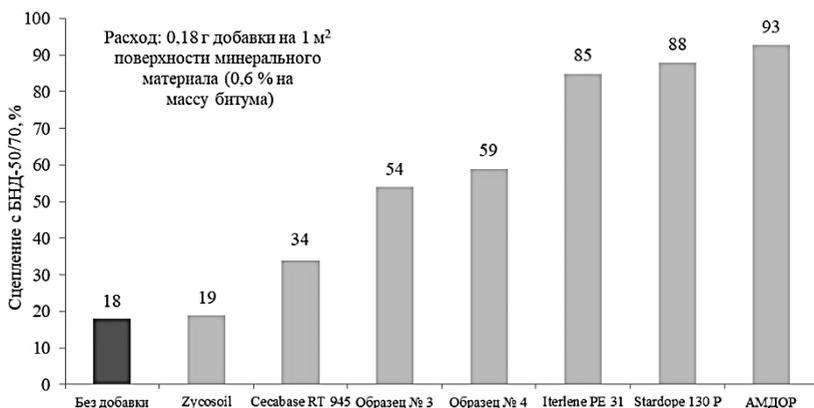


Рисунок 11 – Результаты определения сцепления гранита (образец № 3) с БНД 50/70, модифицированного различными адгезионными добавками

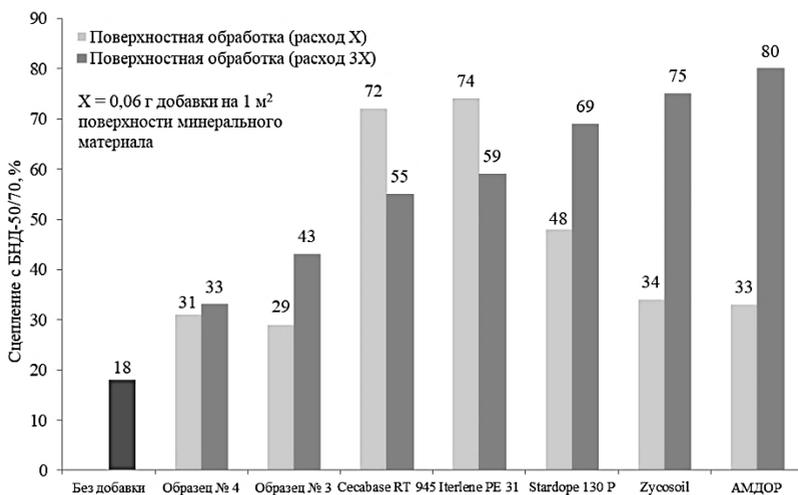


Рисунок 12 – Результаты определения сцепления БНД 50/70 с гранитом (образец № 3), обработанным водными растворами различных адгезионных добавок

4. Для оценки термической стабильности присадок предложено использовать метод ТГ-ДСК. По результатам анализа установлено, что термическое разложение и окисление добавок начинается в интервале $\sim 100-200$ °С в зависимости от их химического состава. Поэтому в процессе получения асфальтобетонных смесей необходимо использовать термически устойчивые адгезионные добавки и вести процесс производства при температуре не более ~ 180 °С для сохранения эффективности действия добавок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Установлены закономерности взаимодействия битума с минеральными материалами при температурах производства асфальтобетонных смесей: влияние элементного и минерального составов, условий подготовки поверхности минеральных материалов на их сцепление с битумом, влияние породообразующих минералов на термоокислительное старение битума. Установленные закономерности были получены с использованием оригинальной разработанной методики количественной оценки сцепления битума с минеральными материалами, которая в отличие от визуальной оценки по ГОСТ 11508-74, позволила получить результаты с минимальным влиянием субъективных факторов и относительной погрешностью не более 15 %;

2. Установлено, что с ростом суммарного содержания CaO, MgO, Fe₂O₃ и Al₂O₃ в минеральном материале увеличивается его сцепление с битумом. Это можно объяснить взаимодействием кислотных компонентов битума с основными компонентами минерального материала с образованием на межфазной поверхности

водонесываемой адсорбционной пленки, которая определяет сцепление битума с минеральным материалом. Увеличение суммарного содержания кремния (кремниевых кислот), калия, натрия и углерода (в пересчете на оксиды) в минеральных материалах не приводит к образованию водонесываемой пленки на межфазной поверхности, поэтому их сцепление с битумом уменьшается;

3. Шероховатость поверхности минеральных материалов в интервале $Rz = 5-25$ мкм не оказывает существенного влияния на их сцепление с битумом;

4. При увеличении температуры термостатирования с 90 до 150 °С сцепление битума с минеральными материалами в среднем возрастает примерно на 20 процентных пунктов;

5. Впервые на основе данных петрографического анализа установлено, что битум на поверхности горных пород после проведения оценки их сцепления по разработанной методике концентрируется на зернах определенных минералов: кальцита, биотита, роговой обманки и пироксенов, которые содержат большее количество кальция, магния, железа и алюминия по сравнению с кварцем, полевыми шпатами и др.;

6. Для ГК ОАО «АБЗ-1» с помощью разработанной методики из 14 предоставленных образцов были установлены минеральные материалы с наилучшим сцеплением с БНД 60/90: диорит с карьера «Щелейки» (сцепление 70 %), габбро с Западно-Каккаровского месторождения (сцепление 75 %) и габбро-диабаз с карьера «Чевжавара» (сцепление 85 %);

7. Методом ТГ-ДСК в атмосфере воздуха при скорости нагрева 2 °С/мин впервые установлено, что термоокислительное старение битума начинается около 200 °С с максимумом теплового эффекта экзотермической реакции в интервале 290-310 °С, который значительно увеличивается относительно суммарного эффекта при контакте битума с минеральными материалами. При дальнейшем повышении температуры до 450 °С происходит полное окисление битума. По величине теплового эффекта (в % относительно суммарного) в интервале 290-310 °С можно оценить влияние минеральных материалов на скорость старения битума: без ММ – 1,7, с гранитом – 44,0, с кальцитом – 60,0, с калиево-натриевым полевым шпатом – 60,0, с роговой обманкой – 65,0, олигоклазом – 67,0, с мусковитом – 69,0, с кварцем – 74,0, ортоклаз-пертитом – 89,0;

8. Впервые проведена количественная сравнительная оценка эффективности способов введения адгезионных добавок в битумо-минеральные смеси: в массу битума и путем поверхностной обработки минерального материала водными растворами адгезионных добавок. Показано, что эффективность добавок при поверхностной обработке существенно зависит от их химического состава и концентрации водного раствора. Так сцепление БНД 50/70 с гранитом, содержащим ~0,18 г/м² поверхности добавки (в расчете на сухое вещество), составляет 80 % для АМДОР и 59 % для Iterlene PE 31. При содержании добавки 0,06 г/м² поверхности гранита сцепление составляет 33 % для АМДОР и 74 % для Iterlene PE 31. Предложено использовать ТГ-ДСК анализ для оценки термоокислительной устойчивости адгезионных добавок. По результатам анализа установлено, что термическое разложение и окисление добавок начинается в интервале ~100-200 °С в зависимости от их химического состава, поэтому необходимо в процессе получения

асфальтобетонных смесей использовать термически устойчивые адгезионные добавки и вести процесс производства при температуре не более ~180 °С для сохранения эффективности действия добавок.

**Список работ, опубликованных по теме диссертации
В изданиях из перечня рецензируемых научных изданий ВАК Минобрнауки
РФ:**

1. Ивкин, А. С. Закономерности распределения битума на поверхности минерального материала / А. С. Ивкин, В. В. Васильев, Н. К. Кондрашева, К. Г. Суханова // Известия СПбГТИ (ТУ). - 2017. - № 38 (64). - С. 81-85.

2. Васильев, В. В. Совершенствование методов определения сцепления битума с минеральными материалами / В. В. Васильев, А. С. Ивкин, Е. В. Саламатова, Н. В. Майданова // Известия СПбГТИ (ТУ). -2018. - № 42 (68). - С. 58-61.

3. Васильев, В. В. Влияние химического состава минеральных материалов на их сцепление с дорожным битумом / В. В. Васильев, А. С. Ивкин, Е. В. Саламатова и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2018. - № 12. - С. 34-38.

4. Ивкин, А. С. Влияние условий обработки гранитного материала адгезионными присадками на его сцепление с битумом / А. С. Ивкин, В. В. Васильев, Е. В. Саламатова и др. // Известия СПбГТИ (ТУ). - 2019. - № 48 (74). - С. 91-95.

В издании, цитируемом международной базой Scopus:

5. Vasil'ev, V. V. The patterns of bitumen distribution onto surfaces of different mineral materials / V. V. Vasiliev, A. S. Ivkin, E. V. Salamatova et al. // Innovation-Based Development of the Mineral Resources Sector: Challenges and Prospects: Proceedings of the 11th Russian-German Raw Materials Conference. – Potsdam: CRC Press/Balkema, 2018. - P. 353-358.

Патент:

6. Пат. 2686340 РФ, МПК51 G01N 33/42, G01N 19/04. Способ оценки сцепления битума с минеральными материалами / Ивкин А. С., Васильев В. В., Саламатова Е. В., Майданова Н. В., Кондрашева Н. К. ; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский горный университет. - № 2018128829 ; заявл. 06.08.2018 ; опубл. 25.04.2019, Бюл. № 12. – 14 с.

Прочие публикации:

7. Ивкин, А. С. Оценка сцепления битума с минеральными материалами / А. С. Ивкин // Проблемы недропользования: Сб. науч. тр. международного форума-конкурса молодых ученых. – СПб: РИЦ Горного университета, 2016. - С. 212-213.

8. Кондрашева, Н. К. Оценка сцепления минеральных материалов с дорожным битумом / Н. К. Кондрашева, В. В. Васильев, А. С. Ивкин, Г. С. Гивировский // Нефтегазопереработка-2016: Материалы Международной научно-практической конференции. – Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2016. - С. 63.

9. Кондрашева, Н. К. Определение сцепления дорожного битума с минеральным наполнителем / Н. К. Кондрашева, В. В. Васильев, А. С. Ивкин,

Г. С. Гивировский // Академический журнал Западной Сибири. - 2016. – Т. 12 – № 2 (63). - С. 18-19.

10. Ivkin, A. S. Assessment of the adhesion between the mineral fillers and the road bitumen / N. K. Kondrasheva, V. V. Vasil'ev, A. S. Ivkin, G. S. Givirovskiy // Scientific Reports on Resource Issues 2016. – Freiberg: Medienzentrum der TU Bergakademie Freiberg, 2016. - Vol. 1. - P. 342-346.

11. Кондрашева, Н. К. Закономерности распределения битума на поверхности минерального материала / Н. К. Кондрашева, В. В. Васильев, А. С. Ивкин, Г. С. Гивировский // Научно-технические технологии функциональных материалов: Тезисы докладов III международной научно-технической конференции. – СПб: СПбГИКиТ, 2016. - С. 83-84.

12. Ивкин, А. С. Совершенствование способов оценки адгезии битума к минеральным материалам / А. С. Ивкин, В. В. Васильев // Инновационные материалы в технологии и дизайне: Тезисы докладов III Всероссийской научно-технической конференции с участием молодых учёных. – СПб: СПбГИКиТ, 2017. - С. 60.

13. Ивкин, А. С. Влияние толщины битумной плёнки на результаты оценки сцепления по ДСТУ Б В.2.7-81-98 / А. С. Ивкин, В. В. Васильев // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XXI Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых учёных, посвященного 130-летию со дня рождения М. И. Кучина. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2017. - Т. 2. - С. 239-241.

14. Ивкин, А. С. Закономерности сцепления минеральных материалов с нефтяными вяжущими / А. С. Ивкин, В. В. Васильев // Научно-технические технологии функциональных материалов: Тезисы докладов IV Международной научно-технической конференции. – СПб: СПбГИКиТ, 2017. - С. 35-36;

15. Ивкин, А. С. Сцепление минеральных материалов различного химического состава с дорожным битумом / А. С. Ивкин, В. В. Васильев, В. П. Наумов // Неделя науки-2018: Сборник тезисов VIII научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, в рамках мероприятий, посвященных 190-летию со дня основания Технологического института (с международным участием). – СПб: Изд-во СПбГИ (ТУ), 2018. - С. 135.

16. Наумов, В. П. Поверхностная обработка минеральных материалов адгезивами для улучшения сцепления с битумом / А. С. Ивкин, В. П. Наумов // Нефть и газ-2019: Тезисы докладов 73-ей международной молодежной научной конференции. - М. : РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, 2019. - С. 141–142.