

Я. Н. Ковалёв  
Т. А. Чистова

ТЕХНОЛОГИИ АКТИВАЦИИ  
СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Минск  
БНТУ  
2022

УДК 625.855.3  
К56

**Ковалёв, Я. Н.** Технологии активации строительных материалов / Я. Н. Ковалёв, Т. А. Чистова. – Минск : БНТУ, 2022. – 142 с. – ISBN 978-985-583-808-2

В монографии рассматриваются вопросы теории и практики активации компонентов асфальтобетона на основе местных кремнийсодержащих материалов и техногенных отходов промышленного производства. Технологические приемы активации компонентов асфальтобетона теоретически обосновываются положениями физико-химической механики дисперсных систем с использованием общепризнанных физических и химических эффектов, что позволяет считать полученные результаты исследований научно обоснованными.

Монография представляет несомненный интерес для исследователей (материаловедов и технологов), практиков строительного комплекса.

Табл. 15. Ил. 34. Библиогр. назв. 244.

Рекомендовано к зданию научно-техническим советом  
Белорусского национального технического университета  
(Протокол № 1 от 06.05.2022 г.)

**Р е ц е н з е н т ы:**

главный научный сотрудник ГП «БелдорНИИ»  
доктор технических наук *В. Н. Яромко*;  
член-корреспондент НАН Республики Беларусь,  
доктор химических наук, заведующий лабораторией ИОНХ  
НАН Беларуси *В. В. Шевчук*

**ISBN 978-985-583-808-2**

© Ковалёв Я. Н., Чистова Т. А., 2022

© Белорусский национальный  
технический университет, 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |           |
|--|-----------|
| <b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....  | <b>5</b>  |
| <b>ГЛАВА 1. НЕРЕАГЕНТНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ АКТИВАЦИИ КОМПОНЕНТОВ ДОРОЖНОГО АСФАЛЬТОБЕТОНА</b> .....   | <b>8</b>  |
| 1.1. История развития активационных технологий.....  | 8         |
| 1.2. Развитие механохимии твердых и жидких тел.....  | 11        |
| 1.3. Теоретические предпосылки усиления межфазных (адгезионных) контактов компонентов в системе кварц-органическое вяжущее «SiO <sub>2</sub> -ОВ»..... | 16        |
| 1.3.1. Основные концепции и технологические факторы, управляющие формированием стабильной структуры битумоминеральных материалов .....                 | 18        |
| 1.3.2. Усиления межфазных контактных связей в системе «SiO <sub>2</sub> -ОВ» .....   | 25        |
| 1.3.3. Приближенный квантово-механический анализ структурных связей SiO <sub>2</sub> .....   | 29        |
| 1.4. Краткий анализ основных направлений использования электроэнергии для активации компонентов асфальтобетона.....                                    | 37        |
| 1.5. Нереагентная активация компонентов асфальтобетона .....   | 59        |
| 1.5.1. Активация продуктов дробленых кислых горных пород .....   | 59        |
| 1.5.2. Активация битума и битумных эмульсий методом ультразвуковой обработки.....  | 60        |
| 1.6. Асфальтобетон с применением компонентов активированных нереагентными способами.....   | 62        |
| <b>ГЛАВА 2. РЕАГЕНТНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ АКТИВАЦИИ КАМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ КИСЛЫХ ГОРНЫХ ПОРОД, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ДОРОЖНОМ АСФАЛЬТОБЕТОНЕ</b> .....                | <b>69</b> |
| 2.1. Изучение гранитных пород месторождений Республики Беларусь.....   | 69        |
| 2.2. Анализ способов повышения адгезии органических вяжущих к минеральным материалам.....  | 72        |
| 2.3. Теоретические предпосылки повышения физико-химической активности минеральной поверхности материала из кислых горных пород.....                    | 77        |

|  |            |
|--|------------|
| 2.4. Изучение активированной поверхности минерального материала из кислых горных пород.....  | 83         |
| 2.4.1. Определение донорно-акцепторных свойств активированной поверхности гранита.....   | 83         |
| 2.4.2. Определение электрокинетического потенциала .....   | 88         |
| 2.5. Разработка эффективных составов для химической активации минеральных материалов из кислых горных пород и изучение их адгезионных характеристик..... | 89         |
| 2.6. Оценка качества асфальтобетона, приготовленного с использованием активированных минеральных материалов из кислых горных пород.....                  | 95         |
| 2.7. Изучение влияния активатора на старение асфальтобетона .....  | 101        |
| 2.8. Расчет коэффициента надежности и срока службы асфальтобетонного покрытия на активированном минеральном материале.....                               | 103        |
| <b>ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ МИНЕРАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ КИСЛЫХ ГОРНЫХ ПОРОД И ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В СОСТАВЕ АСФАЛЬТОБЕТОНА .....</b>  | <b>106</b> |
| 3.1. Технология приготовления активирующей добавки и экологическая оценка.....   | 106        |
| 3.2. Технология приготовления активированных минеральных материалов.....   | 108        |
| 3.3. Технология приготовления асфальтобетонной смеси с использованием активированного минерального материала .....                                       | 117        |
| 3.4. Внедрение результатов исследования и определение их экономической эффективности.....  | 118        |
| <b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>  | <b>120</b> |
| <b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>   | <b>122</b> |

## ВВЕДЕНИЕ

Для Республики Беларусь, входящей в единую транспортную систему Европы, дорожное строительство является приоритетным направлением развития народного хозяйства. Для выполнения работ по строительству и ремонту асфальтобетонных покрытий автомобильных дорог, требуется большое количество высококачественных минеральных материалов. В настоящее время сырьевая база прочных каменных материалов в республике ограничена лишь месторождениями гранитных пород на юге страны и доломита – на северо-востоке. Однако использование указанных минеральных материалов в дорожном строительстве встречает существенное препятствие: граниты (кислые минеральные материалы) не имеют достаточной адгезии к битумам – основному вяжущему материалу в асфальтобетоне.

Поскольку применение гранитных материалов позволяет получить прочный асфальтобетон, способный воспринимать воздействие современных транспортных нагрузок, то они являются наиболее востребованными в дорожных организациях. Проблема повышения коррозионной стойкости асфальтобетона, полученного с использованием кислых минеральных материалов, к воздействию погодноклиматических факторов и растворов противогололедных материалов остается пока до конца нерешенной и является актуальной для дорожного материаловедения.

В представленной работе, кроме анализа существующих методов нереагентных активационных технологий, рассмотрены также химические способы повышения активности поверхности гранитных каменных материалов по отношению к нефтяным дорожным битумам, что позволяет достигнуть требуемого уровня их сцепления и тем самым повысить устойчивость структуры асфальтобетона.

Наличие на территории Республики Беларусь крупнейшего в Европе предприятия по производству нерудных строительных материалов - РУПП «Гранит» позволяет наладить выпуск химически активированных каменных материалов для дорожного строительства в требуемых объемах. Данная продукция имеет экспортный потенциал, учитывая рост объемов строительства дорог в сопредельных странах.

В работах ряда исследователей: Гезенцевя Л. Б., Колбановской А. С., Алексеевой Е. А., Иваньски М. был установлен эффект

увеличения адгезии на границе фаз «битум – минеральный материал» в процессе обработки кварцевых материалов химическими реагентами. При этом использовались соли щелочных и щелочноземельных металлов, которые давали не высокий и не устойчивый положительный эффект. В работах Кучмы М. И., Ядыкиной В. В., Колбановской А. С. и других исследователей приводятся примеры, показывающие, что при условии наличия оксидов железа и алюминия на поверхности кислых минеральных материалов достигается удовлетворительное сцепление их с органическими вяжущими. Однако, как показали пробные исследования повышения адгезии битума к поверхности дробленых гранитов Микашевичского месторождения, применение таких химических соединений оказалось недостаточным. Поэтому целью данной работы являлось получение химически активированных минеральных материалов из кислых горных пород, обеспечивающих прочное и стабильное сцепление с нефтяными дорожными битумами, и их применение при строительстве и ремонте дорожных асфальтобетонных покрытий.

Считается, что основным носителем активности битумов являются асфальтены и смолы, которые наряду с содержащимися в битуме свободными поверхностно-активными кислородными, сернистыми и азотистыми соединениями способны активно взаимодействовать с минеральной поверхностью. Входящие в состав асфальтенов и смол ароматические полициклические структуры, включающие гетероциклы с азотом и серой, имеющие  $\pi$ -связи и атомы с неподеленными электронными парами, могут являться донорами электронов и взаимодействовать с электроноакцепторными кислотными центрами Льюиса на минеральной поверхности.

Исходя из этого, исследования проводились по следующим направлениям: изучение свойств поверхности минеральных материалов и обеспечение условий повышения ее активности по отношению к битуму путем создания дополнительных электроноакцепторных кислотных центров; проведение анализа свойств асфальтобетона с использованием активированных минеральных материалов; разработка технологий активации минеральных материалов в производственных условиях; создание нормативной базы для организации широкого внедрения нового технического решения.

Использование химически активированных кислых каменных материалов в асфальтобетоне позволяет получить коррозионно-устой-

чивый асфальтобетон и увеличить срок его службы в дорожном покрытии. В работе осуществлен мониторинг опытных участков асфальтобетонных покрытий, что позволило сделать окончательное заключение о достижении поставленной цели и определить экономическую эффективность проведенной работы.

# ГЛАВА 1. НЕРЕАГЕНТНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ АКТИВАЦИИ КОМПОНЕНТОВ ДОРОЖНОГО АСФАЛЬТОБЕТОНА

## 1.1. История развития активационных технологий

Давно замечено, что в природе постоянно идут естественные процессы активации и пассивирования поверхностей твердофазных материалов. Активация инициируется энергетическими факторами природной среды (солнце, воздух, вода, химические ингредиенты, механические факторы и т. д.). При этом мгновенно возникающие химически активные центры на поверхности материалов также мгновенно переводятся из этого термодинамически неустойчивого состояния в пассивное или устойчивое. Последнее происходит вследствие погашения поверхностных ненасыщенных химических связей компонентами природной внешней среды (пары воды, содержащей соли и кислоты, углекислый газ и др.).

Постоянный круговорот циклов «активация-пассивирование» стимулирует деформационные процессы, в которых превалирует увеличивающаяся энтропия разрушения структуры материалов, главным образом на границе раздела фаз структурных элементов. Поэтому без принятия специальных защитных мер наступают предельные состояния несущей способности различных инженерных сооружений, т. е. наступает момент, когда их нормальная техническая эксплуатация оказывается невозможной или экономически нецелесообразной. Это один из главных теоретических аспектов проблемы создания коррозионностойких материалов. Отсюда следует вывод, что для повышения долговечности строительных материалов и надежности инженерных сооружений необходимо усиливать прочность структурных связей между компонентами композитов на границе раздела их фаз [1].

Творчески используя противоречие «активация-пассивирование», можно целенаправленно и научно обоснованно создавать прочные коррозионностойкие дорожно-строительные материалы. Известно большое количество примеров создания природой прочных конгломератов, однако эволюционный процесс стабилизации структуры у таких материалов чрезвычайно продолжителен. Поэтому возникла необходимость в создании искусственных условий, резко сокращающих время образования прочных межфазных связей в композицион-



ных материалах. Решению этой проблемы в дорожном материаловедении могут существенно помочь активационные технологии, появившиеся сравнительно недавно и не получившие пока широкого распространения в практике производства дорожно-строительных материалов.

Активационные технологии (АТ) дорожных композиционных материалов – новое прогрессивно развивающееся научное направление, раскрывающее огромные возможности для повышения качества и снижения стоимости строительства и ремонта автомобильных дорог.

В настоящее время установлено, что все материалы, независимо от их агрегатного состояния, находящиеся в обычных условиях в химически пассивном состоянии, могут при комплексной обработке практически мгновенно стать химически активными, способными развивать значительные энергетические взаимодействия на границе раздела фаз при формировании искусственных конгломератов.

Мировой технологический опыт на протяжении более 207 лет использовал для этого следующие традиционные технологические приемы: варьирование температурой и давлением, применение механического и химического диспергирования (раздробление и растворение материалов), а также химический катализ. И только сравнительно недавно (около 50 лет назад) появились первые публикации об искусственной активации материалов, приводящей к увеличению их прочности и долговечности за счет инициирования хемосорбционных межфазных взаимодействий между структурными компонентами.

Взгляд в прошлое показывает, что классическая термодинамика ограничивалась лишь рассмотрением тепловых процессов, не вдаваясь в рассмотрение химических явлений. И только появление фундаментальных работ Д. Гиббса в 70-х годах прошлого столетия дало толчок развитию неравновесной термодинамики. Именно на ее основе стал развиваться термодинамический анализ сложных закономерностей химико-структурных превращений вещества. Как было показано [2], для проявления этих свойств и упрочнения структуры материала необходимо, чтобы в нем начал действовать сток массы дисперсионной среды: внешний (испарение в окружающую среду) или внутренний (химическое связывание). А ведь известно, что именно отвердевание составляет основу технологии многих строительных материалов. Следовательно, отвердевание как сложное явление

ние – это результат совместного развития и протекания в дисперсной системе совокупности химических и физико-химических процессов. При этом, если химические реакции (а также все превращения, связанные с изменением агрегатного состояния жидкой фазы) происходят на атомно-молекулярном уровне, то физико-химические процессы – это преимущественно изменения, идущие на уровне частиц и агрегатов, часто отличающихся по своему составу и строению, однако обладающих избытком поверхностной свободной энергии и, следовательно, минимальной энтропией. Именно этот фактор, как отмечается в [2], определяет возможность структурообразования дисперсий, их структурное упорядочение и саморегуляцию.

Теория самоорганизации, как новая область знаний о возникновении и развитии различных классов диссипативных структур в условиях, далеких от термодинамического равновесия, развита лауреатом Нобелевской премии профессором И. Пригожиным и его школой. Согласно этой теории, выделяются три аспекта взаимосвязанных между собой и определяющих поведение диссипативных структур материалов:

- функция, выражаемая химическими уравнениями;
- пространственно-временная структура, возникающая при наличии термодинамических неустойчивостей;
- флуктуации, «запускающие» неустойчивости.

Согласно теории И. Пригожина, именно взаимодействие между этими тремя аспектами приводит к формированию дисперсных структур в процессе отвердевания, независимо от вида применяемых вяжущих. Как отмечает автор этой теории, анализ изменения основного свойства подобных систем (прочности) дает основание предположить, что кинетика этого процесса протекает в режиме, близком автоколебательному. Это свидетельствует о том, что, например, диоксид кремния нельзя рассматривать как инертный наполнитель бетонов, поскольку он при определенных условиях может интенсивно участвовать в их твердении. В частности [3], ионообменные взаимодействия с активными поверхностными группами являются, по-видимому, одной из главных причин образования прочных адгезионных контактов цементирующих фаз с наполнителем.

С другой стороны, опыт показывает, что даже эмпирическая разработка и освоение новых интуитивно созданных технологических процессов стимулирует развитие и переход к новому этапу развития

науки о строительных материалах. Как отмечал академик РААСН, профессор В. И. Соломатов, на пороге тысячелетий быстро набирает силу и скорость процесс перехода к научному строительному материаловедению [4]. Современное строительное материаловедение (в том числе и дорожное) формируется на базе современных фундаментальных представлений физики твердого тела, механохимии, термодинамики неравновесных процессов, механики разрушения.

В условиях дефицита топливных и финансовых средств, выбор дорожностроительных материалов и технологий диктуется экономическими требованиями. Например, значительные транспортные расходы сдерживают применение традиционных каменных материалов, завозимых издалека. Поэтому особую актуальность приобретает применение местных материалов и техногенных продуктов – отработанных формовочных смесей, шлаков, зол, отходов лесопереработки и лесохимии (лигнина) и др. Однако эффективное использование вторичных продуктов производства требует их «облагораживания» - физико-химической модификации.

Таким образом, характерной особенностью прогресса в создании материалов на основе отходов производства является определяющее влияние новых технологических процессов. Сюда можно отнести: интенсивное турбулизируемое перемешивание ингредиентов, применение электро- и магнитных полей, трибоэлектризацию, электрогидравлику, дробление в зоне вихревого слоя в переменном магнитном поле и т. п. Таким образом, использование высоких и наукоемких технологий – насущная необходимость в дальнейшем развитии современного дорожного материаловедения. К таким известным теоретическим базисам активационного материаловедения относятся механохимия твердых и жидких тел, а также электрофизические методы обработки материалов (теория сильных электрических и магнитных полей).

## **1.2. Развитие механохимии твердых и жидких тел**

Механическая технология – более простая и более ранняя форма деятельности человека в области материаловедения. Химическая технология возникла позже, она использует механическую энергию как составную часть. Механические виды переработки сырья (например, измельчение, дробление и т. д.), как правило, выполняются перед его

химической обработкой. Было замечено, что при сообщении материалам значительных механических нагрузок они изменяют свою структуру, то есть механическая энергия является стимулятором протекания химических реакций, подобно воздействию электричества, радиации, тепла, света и др. Таким образом, диалектика развития научных исследований вызвала необходимость анализировать вопросы механики и химии совместно. Этот подход и обусловил зарождение такой науки, как механохимия. Впервые это понятие ввел В. Оствальд, который в начале XX века предложил выделить в общей классификации научных направлений физической химии особую область, где изучалось влияние механической энергии на химические реакции [5].

Механохимия – это область химии, изучающая химические и физико-химические изменения веществ во всех их агрегатных состояниях под влиянием механической энергии. Как область науки она исторически сформировалась сравнительно недавно, но ее теоретическое и прикладное значение возрастает с каждым годом. К сфере интересов механохимии относят процессы, происходящие как в момент механической обработки, так и после нее: разложение и синтез веществ, ускорение химических реакций, усиление каталитических свойств.

Объектом механохимии как науки являются исследования, ставящие цель выяснить, каким образом механическая энергия трансформируется в химическую. Происходит ли этот процесс непосредственно или механическая энергия сначала преобразуется в другие виды (тепло, свет и т. д.), а затем в химическую энергию. Значительный интерес в связи с этим вызывают следующие вопросы [6]:

– что является конкретным носителем избыточной механической энергии, аккумулированной твердым телом при его механической обработке?

– каковы закономерности накопления энергии и разрыва химических связей?

– каковы механизм и кинетика гетерогенных реакций, протекающих в момент механической обработки?

Согласно П. А. Ребиндеру, цель механохимии состоит в использовании или предотвращении тех химических реакций, которые вызываются или ускоряются механической активацией [7].

Интерес к механическим методам ускоренного инициирования химических реакций между твердыми телами начал проявляться давно. Еще Д. И. Менделеев указывал [8], что для того, чтобы между твердыми телами протекали реакции, «необходимо сколь возможно мелко измельчить и перемешать их между собой, через это взаимодействие значительно ускоряется». Широко использовал твердофазные реакции, протекающие при растирании порошков, вначале Ф. М. Флавицкий [9] и позднее Л. Паркер [10].

На первых этапах развития механохимия, по существу, представляла механохимию минеральных соединений. Однако научная оценка значимости механохимических явлений, раскрытия закономерностей и установление их специфики были сделаны позже на примере высокомолекулярных органических соединений. Начало было положено работой Л. Ванетига [11], где показано, что при помоле целлюлозы происходит механодеструкция ее молекул. Вслед за этой работой были выполнены значительные исследования и для других органических соединений. В 50-х годах многочисленные работы в области механохимии полимеров и высокомолекулярных соединений были обобщены в работах А. А. Берлина [12], Н. К. Барамбойма [13], А. К. Симионеску и К. Опреа [14].

В 60-е годы особенно интенсивно стала развиваться механохимия твердофазных соединений, получившая название «трибохимия». Трибохимия это область механохимии, изучающая химические и физико-химические изменения твердых веществ под влиянием механической энергии, возникающей при динамических контактных взаимодействиях.

Дифференциация механохимии как науки, происшедшая впоследствии, свидетельствует об углублении анализа процессов диссипации механической энергии в твердых телах с целью выяснения их физической сущности. К фундаментальным работам в этой области механохимии относятся работы В. В. Болдырева [15], Е. Г. Аввакумова [6], П. Ю. Бутягина [16], Б. В. Дерягина и Н. А. Кротовой [17], В. А. Каргина и Т. И. Соголовой [18], Г. Д. Слонимского [19], А. А. Берлина [20], П. Фокса [21], Р. Шредера [22], Г. Хайнике [23] и др.

В настоящее время установлено, что механически активируемые реакции не имеют единого механизма: их число настолько велико, что невозможно дать даже неполный их перечень. Знание иерархии

энергетических состояний имеет важное значение для химических реакций, инициируемых с помощью механической энергии. Это позволяет наметить пути управления ими и оптимизировать их энергетику. Согласно Г. Хайнике [23], можно выделить три основные группы таких реакций. К первой группе отнесены стохастические реакции, причиной которых являются короткоживущие высоко возбуждаемые энергетические состояния вещества, не находящиеся в тепловом равновесии с окружающей средой, т. е. осуществленные в ударной плазме. Причиной возбуждения реакций второй группы являются так называемые постплазменные состояния, имеющие различный «период жизни» и диссипатирующие свою энергию по различным механизмам. При этом в реализации процесса диссипации энергии большая роль отводится миграции фотонов и дислокаций. При изучении этих реакций используют положения термодинамики необратимых процессов. В третью группу включены реакции, протекающие за счет энергии, аккумулированной в твердом теле в форме дефектов кристаллической решетки, образующихся в процессе воздействия механической энергии (например, аморфизированный слой ювенильной поверхности кремнезема).

Необходимо отметить, что в основных монографиях, посвященных механохимии различных материалов [6, 23], рассматриваются активационные механизмы применительно к твердым телам, а вопросы механохимии жидких тел почти не затрагиваются.

В обширной монографии Г. Хайнике [23] обобщены сведения по механохимии строительных материалов. В качестве примера успешного использования механохимии в области строительства приведена технология получения эффективного строительного материала – силикальцита, полученного впервые И. А. Хинтом [24].

В СССР в дорожном материаловедении и, в частности, в асфальтобетонном производстве некоторые положения трибохимии были успешно применены в 60–70-х годах Л. Б. Гезенцевем и его сотрудниками [25]. Ими были апробированы методы активации минеральных порошков, песка и щебня. Широкую известность в СССР получили технологии активации минерального порошка и песка для асфальтобетона [26]. При этом наиболее полно разработана технология активации минеральных порошков и выявлена их структурообразующая роль в асфальтобетоне. Метод активации песков получил тогда

меньшее распространение ввиду несовершенства существующего оборудования.

Значительный интерес представляют работы по внедрению в технологические процессы таких механохимических методов, как ультразвуковая обработка. Интенсивное изучение химических реакций, инициируемых энергией ультразвука, началось в 20–30-х годах, однако механизм звукохимических реакций изучен еще недостаточно. В работах М. А. Моргулиса [27, 28] приведены результаты исследований в области динамики кавитационной полости и предложена кавитационно-диффузионная теория распространения радикалов. Здесь изложена новая электрическая теория химического и физико-химического действия ультразвука, описан эффект действия низкочастотных полей и др. Результаты исследований показали, что химические эффекты, вызываемые ультразвуком, связаны с превращениями энергии упругих колебаний в химическое взаимодействие, с этой точки зрения они являются одним из видов механохимических реакций. Однако, как отмечается в [29], элементарные процессы отдельных стадий звукохимических реакций близки радиолизу, фотолизу и реакциям, инициируемым электрическим разрядом.

Ультразвуковая кавитация весьма эффективна для локального концентрирования энергии упругих колебаний. Согласно [27], в результате «схлопывания» кавитационного пузырька внутри его образуется 101–105 радикальных пар, что на 3–5 порядков выше количества ионных или радикальных пар, образующихся при ионизирующих излучениях [30, 31]. Отсюда можно сделать вывод, что энергия ультразвуковых волн – мощный инструмент среди других физических воздействий на вещество. Так, например, при воздействии энергии ультразвуковых колебаний [32, 33] на коагуляционные структуры глинистых материалов в водной среде, происходит разрыв связей между частицами глинистых материалов, увеличивается их дисперсность, что и приводит, в конечном результате, к увеличению прочностных свойств песчаноглинистой смеси (до 28–30 %).

Почти все известные реакции, инициируемые ультразвуком, относятся к реакциям, протекающим в воде или водных растворах, и только в последнее время появились работы, где энергия ультразвука рассматривается как инициирующая реакции в органических соединениях (циклогексан, изопропилбензол и др.). Единственными работами, связанными с дорожным битумом, являются исследования,

проведенные в Харьковском автодорожном институте [34, 35]. Здесь установлено, что для избирательной механоактивации битумов можно эффективно применять ультразвуковую обработку. Она позволяет интенсифицировать процессы адгезионного взаимодействия битума с минеральной поверхностью и повысить водоустойчивость асфальтобетона.

К технологиям, основанным на механохимических методах, можно также отнести технологию, использующую механическое генерирование на поверхности частиц электрических зарядов (трибоэлектричество), величина которых зависит от свойств контактирующих поверхностей и режима происходящих контактов [36].

### **1.3. Теоретические предпосылки усиления межфазных (адгезионных) контактов компонентов в системе кварц-органическое вяжущее «SiO<sub>2</sub>-ОВ»**

В настоящее время известны различные методы экспериментального описания адгезионных свойств кварцевых минеральных материалов (SiO<sub>2</sub>) и органических вяжущих веществ (ОВ), а также межфазных процессов при их взаимодействии. Теоретические работы, выполненные в этой области, как правило, используют в основном представления коллоидной химии. Стремление подойти к этому вопросу с иных позиций наиболее характерно отражает работа Л. М. Гохмана [37], где автор рассмотрел роль органических вяжущих материалов в обеспечении работоспособности асфальтобетона на основе молекулярно-кинетической теории строения вещества. Вместе с тем, в описании межмолекулярных взаимодействий компонентов в системе «SiO<sub>2</sub>-ОВ» четкие числовые параметры процессов до сих пор отсутствуют.

Контактное взаимодействие между SiO<sub>2</sub> и ОВ энергетически весьма незначительно. Это может явиться, одной из серьезных причин образования многочисленных деформаций и разрушений дорожных асфальтобетонных покрытий, особенно в условиях критических сочетаний факторов внешней среды. Поиск путей усиления взаимодействия компонентов в системе «SiO<sub>2</sub>-ОВ» является актуальным объектом теоретического исследования.



В основу анализа усиления межфазных контактов в исходной системе «SiO<sub>2</sub>-OB» положена следующая комплексная рабочая гипотеза:

– надежная связь E между парой взаимодействующих материалов (кремнеземом и битумом) может быть обеспечена за счет активации одного из них (или обоих одновременно). В данном случае рассматривается бинарная система (рис. 1.1, а);

– при неудовлетворительном адгезионном контакте между взаимодействующими материалами их надежная связь может быть обеспечена непосредственно, а через промежуточный (буферный) слой в виде поверхно-активных веществ (ПАВ) или другого модификатора. В этом случае, анализируется тройная система «SiO<sub>2</sub>-ПАВ-OB» (рис. 1.1, б)

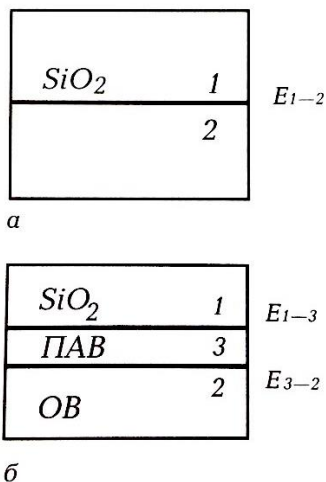


Рис. 1.1. Структурные схемы межфазных контактов в системе «SiO<sub>2</sub>-OB»: а – бинарная SiO<sub>2</sub>-OB; б – тройная SiO<sub>2</sub>-ПАВ; (или модификатор) OB (жирными линиями показаны границы раздела фаз)

При анализе взаимодействия указанных систем используется квантомеханический подход, позволяющий перейти от качественных оценок к приближенным количественным.

Для тройной системы «SiO<sub>2</sub>-ПАВ-OB» можно сформулировать следующие неравенства (см. рис. 1.1):

$$\left. \begin{array}{l} E_{1-3} > E_{1-2} \\ E_{3-2} > E_{1-2} \end{array} \right\}; \quad (1.1)$$

$$E_{3-2} > E_{1-3}. \quad (1.2)$$

Из неравенства (1.2) следует, что в тройной системе образуется некоторый дефицит энергии связи  $\Delta E$  между  $\text{SiO}_2$  и ПАВ.

$$E_{\Delta} = E_{3-2} > E_{1-3}. \quad (1.3)$$

Для обеспечения «равнопрочности» системы необходимо, чтобы величина  $\Delta E$  была сведена к минимуму  $\Delta E \rightarrow \min$ .

Это можно достичь, подвергая эффективной активации компоненты системы « $\text{SiO}_2$ -ОВ».

### ***1.3.1. Основные концепции и технологические факторы, управляющие формированием стабильной структуры битумоминеральных материалов***

Ввиду сложного характера деформирования битумоминеральных материалов создание общей теории их структурообразования и долговечности не завершено и отдельные ее положения подлежат дальнейшей разработке.

Большой вклад в решение этой проблемы на разных этапах и в различных аспектах (в основном на уровне макроструктуры) внесли П. В. Сахаров, Н. Н. Иванов, И. А. Рыбьев, В. В. Михайлов, Л. Б. Генценцвей, А. М. Богуславский, М. М. Волков, Г. К. Сьуньи, Б. И. Ладыгин, И. М. Руденская, Н. В. Горельшев, И. В. Королев, В. Н. Кононов, М. И. Волков, В. А. Золотарев, А. П. Платонов, М. Н. Першин и др.

Характерная черта современных исследований по асфальтобетону – стремление анализировать происходящие в нем процессы на микроструктурном уровне, что позволяет понять их физическую сущность и лучше регулировать физико-химические свойства данного материала. К таким работам можно отнести исследования по структуре битума и особенностям его поведения в тонких слоях, изучение возможностей регулирования процесса взаимодействия битума с минеральными материалами (В. В. Михайлов, А. С. Колбановская, И. М. Руденская, И. В. Королев и др.), а также ряд основополагающих работ по структурообразованию асфальтобетона и методам

регулирования его свойств (И. А. Рыбьев, М. И. Волков, Л. Б. Гезенцев, Н. В. Горельшев, В. А. Золотарев, А. П. Платонов, М. Н. Першин и др.).

Фундаментальные исследования, проведенные под руководством академика П. А. Ребиндера, привели к разработке эффективных способов получения строительных материалов с заранее прогнозируемыми свойствами и структурой. Составным элементом этого направления являются реологические исследования органических вяжущих и бетонов на их основе (А. М. Богуславский, И. М. Руденская, Я. Н. Ковалев, В. А. Золотарев, И. К. Яцевич, В. А. Веренько и др.).

Под руководством В. И. Соломатова развивалась исследования в области технологий промышленных полимербетонов (полеструктурная теория) [39, 40]. Результаты этих исследований оказали определенное влияние на развитие новых взглядов в области создания дорожных БММ. И. В. Рыбьев [41] сформулировал ряд теоретических положений, составляющих общую теорию асфальтобетона, которые могут быть распространены на весь класс битумоминеральных материалов. Им вскрыты две основные закономерности в свойствах материала с конгломератным типом структуры, которые известны как «две концепции» в структурообразовании искусственных строительных конгломератов (ИСК) [42]. К ним относятся так называемые «правило створа» и «закономерность» в общем виде между прочностными показателями искусственного конгломерата и его вяжущим веществом (при оптимальных структурах).

Основные общетеоретические концепции ИСК открывают перспективы для дальнейшего развития технологического аспекта теории ИСК применительно к БММ (битумоминеральный материал). В этой связи для определения основных требований к прочности и долговечности БММ, необходимо проанализировать основные технологические факторы, управляющие формированием стабильной структуры этих материалов.

Для БММ характерны следующие факторы, управляющие формированием их стабильной структуры: температурный (термический) фактор [43]; контракционный фактор (критическое объемное заполнение органического вяжущего микрозаполнителем), физико-химические и механические факторы [44]. Наиболее полное теоретическое обоснование роли концентрационного фактора в структурообразовании дисперсных систем с контракционным типом структуры

было дано Н. Б. Урьевым [45], а применительно к дорожным асфальтовым бетоном – И. А. Рыбьевым [41].

Ниже кратко рассмотрена роль и физическая сущность термического, контракционного, физико-химического и механического факторов в асфальтовых системах.

Термический фактор, как отмечает П. А. Ребиндер [43], температурный режим оказывает существенное влияние на формирование реологических свойств асфальтобетона, поскольку его твердение полностью определяется скоростью охлаждения. По мере снижения температуры с определенной скоростью микроструктура в битуме переходит в кристаллическое или криптокристаллическое состояние. В монографии [41] указано, что основным носителем потенциальных центров кристаллизации и появления новой твердой фазы в битуме, а также спонтанного укрупнения молекул в его среде при охлаждении, являются смолы. Таким образом, смолы являются источником дополнительного структурообразования в битумах при их охлаждении. Присутствие парафинов также увеличивает вязкость битума за счет их кристаллизации при охлаждении, что особенно сказывается на качестве уплотняемых смесей. Впоследствии в слое покрытия образуются структурные дефекты из-за температурных напряжений.

Учитывая специфику дорожного строительства, управлять структурообразованием асфальтобетона в покрытии путем регулирования процессов его охлаждения практически невозможно: охлаждение смеси при ее уплотнении носит случайный характер, зависящий от многих технологических и погодно-климатических факторов. В данном случае наиболее эффективным путем управления процессом структурообразования является оптимизация режима работы уплотняющих механизмов с учетом реологических свойств смеси и введение в нее определенных добавок ПАВ для снижения реологического сопротивления при уплотнении.

Концентрационный фактор. Этот фактор, применительно к микроструктуре асфальтобетона, означает прежде всего соотношение между битумной дисперсионной средой (С) и твердой фазой (Ф) – наполнителем (минеральным порошком), совокупность которых образует асфальтовязующее вещество.

В асфальтобетонах с оптимальной структурой (по И. А. Рыбьеву) С/Ф в асфальтовязующем веществе должно обеспечить минимальную,

усредненную толщину пленки битума, покрывающей непрерывно более крупные частицы заполнителя (песка и щебня).

Оптимальность структуры асфальтобетона определяется также особенностями технологии его производства: значения отношения С/Ф и другие параметры могут существенно отличаться в асфальтобетонах, приготовленных по различным технологиям, характеризующимся, например, предварительной модификацией исходных компонентов, характером перемешивания, уплотнения смеси и др. [46].

С точки зрения физико-химической механики, основой для эффективного управления структурообразованием таких высококонцентрированных систем, как асфальтобетон, является использование оптимального сочетания двух его особенностей: сильно развитой межфазной поверхности мелкодисперсной минеральной части и большой концентрации дисперсной фазы в жидкой (битумной) дисперсионной среде. Сочетание этих особенностей приводит к тому, что в подобных системах самопроизвольно возникают термодинамически устойчивые пространственные структуры, образуемые сцеплением частиц дисперсных фаз между собой [45].

Таким образом, роль концентрационного фактора применительно к созданию асфальтобетонных систем сводится прежде всего к оптимизации содержания исходных компонентов. Для битума – это оптимальное содержание смол, масел и асфальтенов, для асфальтовязущего вещества – битума и минерального порошка, а для асфальтобетона в целом – оптимальное содержание асфальтовязущего и заполнителя (песка и щебня). Оптимизация проводится с помощью специальных диаграмм (рис. 1.2).

Физико-химические факторы. К ним относятся различные методы модификации (активации) исходных компонентов асфальтобетона (битума и минеральных материалов, интенсифицирующих контактные связи на границе раздела фаз).

В настоящее время по контактными взаимодействиям битума с минеральной поверхностью каменных материалов имеется ряд крупных публикаций. В последние годы различные аспекты этого вопроса получили обобщение в работах [46–49].

Суть всех предпринимаемых практических мер по улучшению качества асфальтовых систем на основе использования физико-химических факторов сводится к усилению адгезионной связи на границе контакта битума и поверхности частиц минеральных компонентов

асфальтобетона. Как подчеркивает И. А. Рыбьев [41] в обычных условиях адсорбция битума является в основном аполярной, физической (опыты показывают, что часто можно достичь полной десорбции чистого битума из асфальтовых материалов).

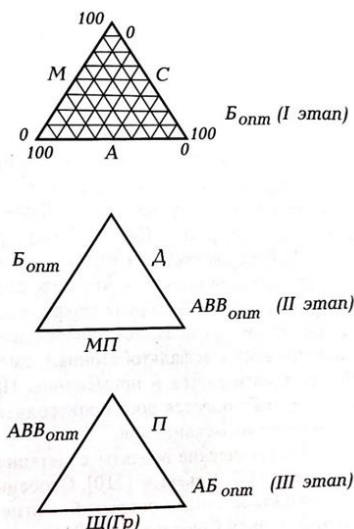


Рис. 1.2. Схема поэтапной оптимизации состава асфальтобетона:  
 I этап – оптимизация состава битума  $B_{opt}$  ( $M$  – масла,  $C$  – смолы,  $A$  – асфальтены);  
 II этап – оптимизация состава асфальтовязующего вещества  $ABV_{opt}$  ( $D$  – добавка,  
 $MP$  – минеральный порошок,  $B_{opt}$ ); III этап – оптимизация состава  
 асфальтобетона  $AB_{opt}$  ( $ABV_{opt}$   $\Pi$  – песок,  $\Psi$  – щебень,  $Гр$  – гравий)

Однако те же опыты подтверждают наличие обменной гетерополярной адсорбции, характеризующейся частичной необратимостью, медленно устанавливаемым равновесием, и даже хемосорбцией, при которой образуются полностью необратимые химические соединения, прочно связывающие минеральную матрицу с органическим вяжущим в пограничных слоях.

Для усиления адгезионной связи между минеральными компонентами и битумом в технологии производства асфальтобетонных смесей применяют различные ПАВ, условия применения которых наиболее полно отражены в монографии М. И. Кучмы [49]. Автором

обобщен обширный материал по применению ПАВ для улучшения свойств битумов и битумоминеральных материалов.

Теоретические основы активации минеральных материалов и применения ПАВ разработаны П. А. Ребендином [50], а позже развиты для дорожно-строительных материалов А. И. Лысиной [51], Л. Б. Гезенцевым [26], И. А. Рыбьевым [52], М. И. Кучмой [49] и другими исследователями.

ПАВ существенно изменяет условия смачивания поверхностей минеральных материалов битумом, что положительно сказывается на технологии строительства асфальтобетонных покрытий. Это проявляется, прежде всего, в ускорении процесса смешения минеральных компонентов с битумом, в повышении уплотняемости асфальтобетонных смесей, снижении их температуры на всех этапах производства и применения. При этом, кроме повышения качества покрытий, наблюдается рост производительности смесителей на АБЗ и линейных уплотняющих механизмов.

Теоретические аспекты сочетания ПАВ и механических воздействий рассмотрены Н. Б. Урьевым [53]. Особенности применения ПАВ при строительстве асфальтобетонных покрытий долгие годы регламентировались Инструкцией, разработанной СоюздорНИИ [54].

Эффективность применения ПАВ, и, в частности, их влияние на снижение температуры при приготовлении асфальтобетонных смесей (на 10–20 °С) отражено в ГОСТ 9128-2009 «Смеси асфальтобетонные дорожные, аэродромные и асфальтобетон. Технические условия».

Механический фактор. Необходимость механического воздействия на высококонцентрированные дисперсные системы вызывается спецификой их структурообразования. Вследствие увеличения концентрации и дисперсности минеральных частиц в асфальтовых системах возрастает свободная поверхностная энергия на границе раздела фаз и соответственно увеличиваются молекулярные силы сцепления между частицами.

Контактное взаимодействие частиц в микрогетерогенных системах (асфальтовязущем веществе) часто приводит к самопроизвольному возникновению трехмерных структур (агрегатов из дисперсных частиц), представляющих очаги микронеоднородностей асфальтобетонной смеси. В монографии [1] подчеркивается, что главный фактор, определяющий поведение таких структур в условиях воздействия на них внешних сил, есть соотношение между сцеплением час-

тиц дисперсных фаз в структуре и интенсивностью внешних механических воздействий на дисперсные системы. Это положение является одним из важнейших при оптимизации технологии получения однородных мелкозернистых асфальтобетонных смесей и их уплотнения в дорожном покрытии. Из него следует два вывода: во-первых, при разработке технологических процессов, применительно к асфальтобетонным смесям в условиях подвода энергии внешних механических воздействий, необходимо учитывать закономерности образования и разрушения пространственных структур; во-вторых, регулирование основных реологических свойств асфальтовых материалов и управление процессами структурообразования в них, должно основываться на тесном сочетании механических воздействий с физико-химическими методами. Именно такой подход в итоге позволяет регулировать прочность связей в контактных зонах, т. е. регулировать сцепление частиц дисперсных фаз в структуре образуемого асфальтового материала, как на стадии получения асфальтобетонной смеси – полуфабриката, так и на стадии формирования его готового продукта – дорожного покрытия.

Таким образом, роль механического фактора, сводится к обеспечению однородности асфальтобетонных смесей (разрушению микроагрегатов частиц) что достигается при использовании двухступенчатой технологии [55]. Исходя из теоретических положений, изложенных в работах Н. Б. Урьева [56], оптимальные технологии асфальтобетона, характеризующиеся удельными мощностями, должны применяться с учетом типа структуры обрабатываемого материала. Таким образом, управляющая технология должна быть основана на достоверной информации о прочности связей между частицами материала в любой момент технологического процесса.

Изменяя параметры деформации обрабатываемого материала при подведении энергии внешних механических воздействий различной интенсивности, можно эффективно управлять структурно-механическими (реологическими) свойствами таких высококонцентрированных твердофазных дисперсных систем, как асфальтобетонная смесь (в процессе ее получения и уплотнения на дороге).

Поскольку в реальных технологических процессах асфальтобетонного производства инструментальный контроль за подведением энергии внешних механических воздействий с «обратной связью» пока отсутствует, они не являются оптимальными с точки зрения физи-



ко-химической механики. В итоге возможны как перерасход (избыток) энергетических воздействий, так и их недостаток. В первом случае это может привести к снижению экономической эффективности технологического процесса (или операции), в другом – отразиться на качестве получаемой продукции. В заключение можно сформулировать основные требования к созданию прочных и долговечных БММ. Они сводятся к следующему:

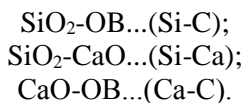
– проектируемые составы БММ должны быть оптимизированы по II и III этапу их оптимизации (рис. 1.2). Например, для песчаных асфальтобетонов все компоненты должны быть возможно более дисперсными с сильно развитой поверхностью, а для крупнозернистых должен соблюдаться принцип каркасности [57];

– технологические факторы, управляющие формированием стабильной структуры БММ (термический, концентрационный, физико-химические и механический) должны быть оптимальными применительно к конкретному их виду. При этом особенно перспективными представляются методы искусственной активации БММ, способствующие усилению межфазных адсорбционно-адгезионных контактов в системе « $\text{SiO}_2$ -ОВ».

### ***1.3.2. Усиления межфазных контактных связей в системе « $\text{SiO}_2$ -ОВ»***

Исходя из квантово-механических представлений, для удобства анализа атомно-молекулярные взаимодействия упрощенно рассматриваются в виде взаимодействия двух силовых центров. Например, в качестве силового центра в молекуле ОВ можно выбрать атом углерода (С), в модификаторе (например, водный насыщенный раствор кальциевой извести) – атом кальция (Са), а в  $\text{SiO}_2$  – атом кислорода или кремния.

Поэтому для раскрытия неравенств (1.1) и (1.2) необходимо оценить величины анергий связи в системах (рис. 1.1, б) вида:



Анализ выражений (1.1)–(1.3) оправдывает применение извести в качестве активатора при модификации песков, что имеет широкое экспериментальное подтверждение [25].

Поскольку  $E_{1-3} > E_{3-2}$ , то для обеспечения «равнопрочности» тройной системы «SiO<sub>2</sub>-ПАВ-ОВ» необходимо, прежде всего, усилить химическую связь  $E_{1-3}$ .

Известно, что к основным типам химической связи относятся: ионная (электровалентная) и ковалентная (гомеополярная). Первая образуется путем переноса валентных электронов с одного атома на другой и стабилизируется электростатическим взаимодействием между возникающими при этом ионами. Наоборот, при обобществлении электронов парой соседних атомов между последними возникает ковалентная связь. Изменение энергии, в таком случае, описывается обменными интегралами, поэтому ковалентное взаимодействие иногда называют обменным взаимодействием. В зависимости от числа обобщенных электронных пар ковалентная связь может быть двойной или тройной. Однако в природе нет чисто ионных или чисто ковалентных связей, можно говорить о преимущественно ионном или ковалентном характере связи [58]. Для дипольных молекул необходимо также учитывать еще и диполь-дипольное взаимодействие.

Известно, что физическая связь обусловлена кулоновскими силами, однако описание этой связи только в рамках электростатики является некорректным, поскольку она не учитывает квантовый характер связи взаимодействующих частиц. Поэтому авторами выбран квантово-механический метод расчета, так как квантовая механика позволяет объяснить, практически любую особенность электрической структуры атомов.

Для рассмотрения контактных взаимодействия на границе раздела фаз дорожно-строительных материалов потребовалось разработать теоретическую модель таких процессов на уровне контактов химических элементов. Это позволило в первом приближении прогнозировать прочность адгезионной связи различных компонентов дорожных композитов. В качестве показателя сил межатомного сцепления принята энергия связи, которая удовлетворительно объясняет адгезионную прочность материалов [59]. Схема обменного взаимодействия между двумя элементами различных материалов, выражаемых в виде силовых центров, показана на рис. 1.3.

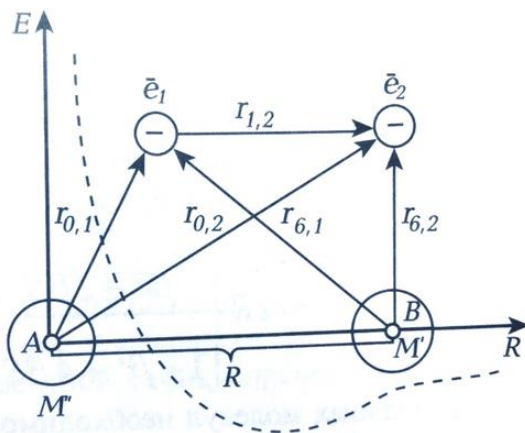


Рис. 1.3. Схема взаимодействия силовых центров А и В и зависимость энергии связи  $E$  от расстояния  $R$  между ними

В результате обменного взаимодействия между элементами  $M'$  и  $M''$  возникает энергия, которая обуславливает их притяжение. Эта обменная энергия является определяющей в общей энергии связи двух силовых центров (рис. 1.3).

Для выражения энергии ковалентной связи атомов в бинарном приближении ( $E_{\text{ков}}$ ) используется следующая формула при нулевой температуре [60].

$$E_{\text{ков}} = \frac{H_1 + H_2}{1 + S}, \quad (1.4)$$

где  $H_1$  – кулоновский интеграл, характеризующий электростатическое взаимодействие;

$H_2$  – обменный интеграл, характеризующий обобщение электронов в процессе взаимодействия атомов;

$S$  – интеграл перекрытия орбиталей взаимодействующих атомов определяемой согласно [60]:

$$S = \iint \Psi_{A3} \Psi_{B2} \Psi_{A2} \Psi_{B1} g_1 g_2, \quad (1.5)$$

где  $\Psi$  – волновая функция электронов  $e_{1,2}$  в поле ядер А, В (см. рис. 1.3);

$g_{\tau}$  – элемент конфигурационного пространства.

Энергия ионной связи определяется по формуле, приведенной в работе [61]:

$$E_{\text{ион}} = \Theta_{\text{ион}} \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 R}, \quad (1.6)$$

где  $e$  – заряд электрона;

$P_3$  – дипольный электрический момент;

$\epsilon_0$  – абсолютная диэлектрическая проницаемость;

$R$  – расстояние между силовыми центрами;

$\Theta_{\text{ион}}$  – доля ионного характера связи определяемая из выражения:

$$\Theta_{\text{ион}} = \frac{\beta^2}{1+\beta^2}, \quad (1.7)$$

где  $\beta$  – постоянная, значение которой характеризует асимметрию зарядного распределения, то есть полярный характер связи.

Величина  $\beta$  связана с дипольным электрическим моментом  $P_3$  соотношением приведенным в [62]:

$$P_3 = eR \left\{ \frac{\beta^2 + 2S \left( 2 + 2S^{\frac{1}{2}} \right)}{1 + \beta^2 + 4S \left( 2 + 2S^{\frac{1}{2}} \right)} \right\}. \quad (1.8)$$

Для дипольных молекул необходимо учитывать еще и диполь-дипольные взаимодействия. Согласно монографии [63], средняя энергия диполь-дипольные, взаимодействия  $E_{\text{дип}}$  определяется из выражения:

$$E_{\text{дип}} = \frac{2}{3KT} \frac{P_{31}^2 P_{32}^2}{16\pi \epsilon_0^2 R^6}, \quad (1.9)$$

где  $K$  – постоянная Больцмана;

$T$  – температура;

$P_{31}, P_{32}$  – дипольные моменты взаимодействующих веществ;

$R$  – расстояние между силовыми центрами.

Суммарная энергия связи между силовыми центрами  $E_{св}$  определяется по формуле:

$$E = E_{к} + E_{ион} + E_{дип}. \quad (1.10)$$

### ***1.3.3. Приближенный квантово-механический анализ структурных связей $SiO_2$***

Кристаллическая структура кварцевого песка определяется химическими связями, возникающими в структуре кремнезема ( $SiO_2$ ). Угол между связями Si-O с длиной  $1,509 \cdot 10^{-10}$  м равен примерно  $119^\circ$ . Удаление центра «тяжести» структурного комплекса иона (СКИ)  $SiO_2$  от поверхности составляет  $0,62 \cdot 10^{-10}$  м, а максимальное –  $2,097 \cdot 10^{-10}$  м (среднее – примерно  $1,404 \cdot 10^{-10}$  м) [8].

СКИ  $SiO_2$  обладает дипольным моментом, который формируется в основном атомами кислорода. Атом кислорода обладает заметным сродством к электрону, а, следовательно, и отличным от нуля дипольным электрическим моментом  $P_3$ , величина которого определяется из выражения (1.8).

Используя безузловые волновые функции Слэтера для атома кислорода и СКИ  $SiO_2$ , имеем  $P = 1,61$  Д (Дебая) [65], а для атома углерода –  $2,1$  Д [64].

Для определения энергии связи между СКИ  $SiO_2$  в кристаллическом состоянии необходимо знать среднее значение радиуса вандерваальсового взаимодействия  $r$ , м, которое определяется по формуле, приведенной в [66], исходя из плотности  $SiO_2$  ( $\rho = 2650$  кг/м<sup>3</sup>).

$$r = 2 \left( \frac{3M}{4\rho} \right) = 4,163 \cdot 10^{-10}, \quad (1.11)$$

где  $M$  – масса СКИ  $SiO_2$ .

Числовые значения  $P_3$  и  $r$  могут использоваться в приближенных расчетах энергии связи  $SiO_2$  с другими веществами (ПАВ, ОБ).

Квантово-механический расчет, выполненный для бинарного взаимодействия СКИ  $SiO_2$  при температуре  $25^\circ C$ . с учетом формулы (1.9), дает значение  $0,68$  эВ. Диполь-дипольное взаимодействие при

температуре 25 °С составляет несколько процентов от энергии ковалентной связи, определяемой по формуле (1.4).

Наиболее распространенные органические вяжущие вещества (битумы) включают высокомолекулярные углеводородные соединения типа:  $C_nH_{2n}$ . Углерод является основным элементом, определяющим размеры и состав молекул битума. Основная часть молекул битума состоит из остова, построенного 25–149 атомами углерода [67]. Доля основных элементов в битуме составляет согласно [68], в %: углерода 80–85; водорода 8,0–11,5; кислорода 0,2–4,0; серы 0,5–7,0; азота 0,2–0,5.

Атом углерода обладает дипольным моментом, равный 2,1 Д (Дебая) [62]. Радиус атома углерода равен 0,077 нм [69]. Средняя плотность битума составляет примерно 1000 кг/м<sup>3</sup>. Отсюда среднее расстояние между отдельными атомами углерода составляет 0,34 нм. Такое расстояние обеспечивает связь между атомами углерода по (4) приблизительно 0,8 эВ (на вандерваальсовом радиусе). Если учесть, что расстояние связи С-С составляет для многих циклических молекул около 0,153 нм [70], то энергия взаимодействия С-С составит примерно 1,6 эВ (на ковалентном радиусе), что соответствует данным, приведенным в других работах [71].

#### Определение энергии связи при физической адсорбции и адгезии в системе «SiO<sub>2</sub>-ОВ»

Обычно волновые функции молекулярной системы строятся в виде линейной комбинации атомных орбит, аппроксимированных по Дж. Слэтеру [72]. Это предположение оправдано в случае сложных молекул, когда расстояние между взаимодействующими центрами достаточно велико. В случае же отдельных атомов и простых молекул обменные взаимодействия играют решающую роль.

Частица вяжущего (М') наносится на поверхность SiO<sub>2</sub> (М"). При этом происходит адгезия М' к М" (рис. 1.3). В результате обменного взаимодействия обоих материалов возникает энергия, которая является причиной образующихся сил притяжения SiO<sub>2</sub> к ОВ. Эта обменная энергия, является доминирующей величиной общей энергии связи  $E_{св}$  двух силовых центров.

При расчете  $E_{св}$  будем придерживаться положения, что общая энергия связи «SiO<sub>2</sub>-ОВ» складывается из энергий бинарных взаимо-

действий отдельных пар атомов  $M'$  и  $M''$ . Тогда взаимодействие адгезива и подложки можно рассматривать как систему, состоящую из двух силовых центров (рис. 1.3). Такое положение соответствует квазихимической трактовке энергии кристаллов [73, 74] согласно которой энергия связи кристалла равна сумме: энергий разрыва всех парных связей.

Обозначим через  $\Psi_{a1}$ , волновую функцию электрона 1 в поле ядра А, а через  $\Psi_{b2}$ , – волновую функцию электрона 2 в поле ядра В;  $\Psi_{a2}$  – волновая функция электрона 2 в поле ядра А;  $\Psi_{b1}$  – то же, электрона 1 в поле ядра В. Каждый электрон взаимодействует с двумя силовыми центрами, поэтому результирующая волновая функция системы имеет вид:

$$\Psi = \Psi_{a1}\Psi_{b2} + \Psi_{a2}\Psi_{b1}, \quad (1.12)$$

Поскольку точный вид волновых функций не может быть найден прямым решением уравнения Шредингера, их подбирают приближенно. Так как волновая функция каждого электрона может быть с достаточной точностью аппроксимирована водородоподобной орбиталью [75], и учитывая, что согласно [76] при взаимодействии элементов обобщаются в основном S-электроны, то в первом водородоподобном приближении волновую функцию  $\Psi$  можно представить S-состоянием применительно к обоим силовым центрам [64]:

$$\Psi_a = \left(\frac{a^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \exp(-ar_a); \quad (1.13)$$

$$\Psi_a = \left(\frac{\beta^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \exp(-\beta r_b), \quad (1.14)$$

где  $r_a$  и  $r_b$  – радиусы атомов;

$$a = \sqrt{\frac{A_{ba}}{E_H}} \text{ и } \beta = \sqrt{\frac{A_b}{E_H}}, \quad (1.15)$$

где  $A_{ba}$  и  $A_{b\beta}$  – потенциалы ионизации взаимодействующих атомов;  
 $E_H$  – потенциал ионизации водорода.

## Энергия ковалентной связи при физической адсорбции

Расчет энергии ковалентной связи, обусловленной обменным взаимодействием между силовыми центрами, проводился по формуле (1.4). На основании положений, изложенных ранее, СКИ SiO<sub>2</sub>, вступаю в взаимодействие преимущественно с атомом углерода битума. При этом расчетные расстояния между их силовыми центрами  $R$  в зависимости от их взаимного расположения для неактивированной и активированной поверхностей зерен SiO<sub>2</sub>, составляют соответственно 0,36 и 0,21 нм.

Поскольку атом углерода обладает дипольным моментом, то необходимо учесть еще долю ионного характера связи, которая рассчитывается по формуле (1.6). Так как СКИ SiO<sub>2</sub> и атом углерода обладают дипольными электрическими моментами, то следует учесть еще и энергию диполь-дипольного взаимодействия, определяемого по выражению (1.9).

Суммарная энергия взаимодействия «SiO<sub>2</sub>-C» при  $R = 0,21$  и  $R = 0,36$  нм соответственно равна 3,28 и 0,51 эВ. Полученные значения энергии связи свидетельствуют о том, что в случае активированной поверхности SiO<sub>2</sub> циклические молекулы битума будут распадаться вблизи ее и образовывать «чисто углеродные» слои:

$$E_{\text{свс-с}} < E_{\text{с-сSiO}_2\text{-с}}; \\ (1,6 \text{ эВ}) < (3,28 \text{ эВ}).$$

В случае не активированной поверхности SiO<sub>2</sub> адсорбция битумов на ней не приводит к распаду самих молекул битума, поскольку и в данном случае возникает слабое вандерваальсовое взаимодействие:

$$E_{\text{свс-с}} < E_{\text{с-сSiO}_2\text{-с}}; \\ (1,6 \text{ эВ}) > (0,5 \text{ эВ}).$$

Полученные значения для энергии взаимодействия в системе «SiO-OB» могут быть использованы при расчетах режима так называемой «газовой» технологии асфальтобетона (предварительная активация дисперсных частиц SiO<sub>2</sub> в дымовом потоке сжигаемого OB).



В технологическом процессе приготовления качественной асфальтобетонной смеси важно знать, какое количество мономолекулярных слоев битума участвует в смачивании кремнеземистой поверхности, образуя на ней ту или иную толщину пленки. Вопрос определения толщины пленки битума на минеральной подложке получил свое отражение в работах Н. В. Горельшева, И. В. Королева и других исследователей. Однако представляет интерес рассмотреть его с позиций квантово-механического подхода.

Первый мономолекулярный слой при физической адгезии обладает сравнительно большой энергией связи углерода с поверхностью  $\text{SiO}_2$ . При этом вероятность того, что молекулы битума не связаны с поверхностью кремнезема прочной адгезионной связью определяется интегральным отношением, приведенным в [77].

$$P_1 = \int \phi(ET)dE, \quad (1.16)$$

где  $\phi(E, T)$  – нормированная функция распределения молекул адгезионной жидкости (ОВ') по энергиям при заданной температуре  $T$ .

С некоторым приближением эту (функцию можно аппроксимировать, согласно работе [78], максвелл-больцмановским распределением вида:

$$\phi(E, T) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (KT)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} \exp\left(-\frac{E}{KT}\right). \quad (1.17)$$

Для первого иономолекулярного слоя величина  $P$  (в силу большой энергии связи между  $\text{C}$  и  $\text{SiO}_2$ ) очень мала, и все молекулы этого слоя битума прочно связаны с поверхностью частиц кремнезема. Это подтверждается экспериментальными данными и соответствует общепринятым представлениям [76]. Схема образования диффузной структурированной оболочки битума на поверхности частиц наполнителя (при наличии и отсутствии объемного битума) показана на рис. 1.4 (согласно [44]).

Вязкость, плотность и прочность оболочки битума убывают по мере удаления от минеральной поверхности частиц наполнителя. Наибольшая вязкость битума наблюдается в слое, прилегающем непосредственно к поверхности частицы вследствие адсорбции на

ней высокомолекулярных соединений и адгезии коллоидных составляющих битума [44].

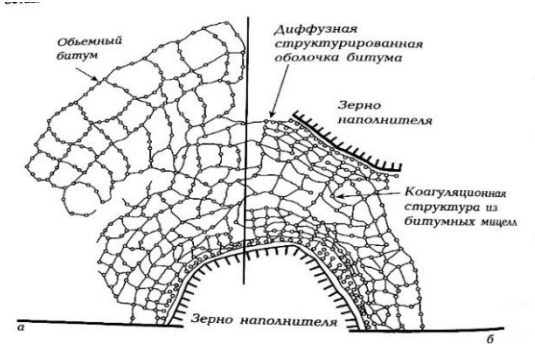


Рис. 1.4. Схема образования диффузной структурированной оболочки битума на частицах наполнителя: *а* – при наличии объемного битума; *б* – при отсутствии объемного битума

Второй мономолекулярный слой связан с первым уже диполь-дипольным взаимодействием, величина которого  $E_{\text{дип}} = 0,061$  эВ (определяется по формуле (1.9)).

Вероятность того, что атомы молекул битума второго мономолекулярного слоя не связаны с первым, равна:

$$P_2 = \int_{E_{\text{дип}}}^{\infty} \phi(E, T) dE. \quad (1.18)$$

Вероятность того, что выбранный атом углерода второго слоя связан с молекулами первого слоя, находится по формуле, приведенной в [77]:

$$P_2 = (1 - P_1)(1 - P_2). \quad (1.19)$$

Вероятность того, что выбранный атом углерода N-слоя связан с (N-1)-ым слоем, будет:

$$P_N = (1 - P_1)(1 - P_2)^{N-1}. \quad (1.20)$$

Если энергия диполь-дипольного взаимодействия N-слоя равна энергии теплового движения, то такая связь полностью нарушается и последующие слои битума не будут испытывать воздействие подстилающей поверхности частиц кремнезема. В этом случае реализуется неравенство:

$$(1 - P_1)(1 - P_2)^{N-1} E_{\text{дип}} < \frac{3}{2} kT. \quad (1.21)$$

Отсюда находим количество адсорбированных мономолекулярных слоев:

$$N = 1 + \frac{\ln \frac{3kT}{2E_{\text{дип}}(1-P_1)}}{\ln(1-P_2)}. \quad (1.22)$$

При малых температурах равенство (1.22) приобретает вид:

$$N = \frac{3 E_{\text{дип}}}{3 kTP_2}. \quad (1.23)$$

Приближенные расчеты показывают, что при температуре более 139 °С в адгезионном процессе участвует до трех мономолекулярных слоев битума (табл. 1.1), В этом случае физическая адгезия переходит в физическую адсорбцию. При этом объемный битум играет роль компенсационного фактора, обуславливающего «дрейф» сдвиговых пластических микродеформаций битумоинерального материала при высоких температурах.

В табл. 1.1 приведены данные расчета при условии, когда все электрические дипольные моменты SiO<sub>2</sub>, имеют упорядоченное направление, обеспечивая при этом минимальное расстояние между силовыми центрами. Однако в нормальных условиях этого не наблюдается. Чтобы получить полностью упорядоченное состояние слоя битума (искусственная ускоренная полимеризация), необходимо учесть, что электрические диполи приобретают строго ориентированное направление во внешнем электрическом поле. Отсюда следует важный практический вывод: поверхность твердых мелкодисперсных компонентов в системе. «SiO<sub>2</sub>-ОВ» должна быть искус-

ственно наэлектризована, что позволит не только упорядочить отдельные электрические диполи молекул битума, но и развернуть СКИ аморфизированного  $\text{SiO}_2$ , в поверхностном слое минеральных частиц таким образом, чтобы было обеспечено минимальное расстояние между силовыми центрами взаимодействующих компонентов в рассматриваемой системе. Таким образом, для усиления межфазных (адгезионных) контактов в системе « $\text{SiO}_2$ -ОВ» необходимо, прежде всего, подвергнуть электрической активации поверхность частиц  $\text{SiO}_2$  с частичной ее аморфизацией.

Таблица 1.1

Зависимость количества мономолекулярных слоев битума на поверхности  $\text{SiO}_2$  от температуры T

| № п/п | Температура |       | Количество монослоев битума |
|-------|-------------|-------|-----------------------------|
|       | T, К        | T, °C |                             |
| 1     |             | 40,0  | 19                          |
| 2     | 204,0       | -30,0 | 16                          |
| 3     | 253,0       | -20,0 | 14                          |
| 4     | 263,0       | -10,0 | 12                          |
| 5     | 273,0       | 0,0   | 11                          |
| 6     | 283,0       | 10,0  | 10                          |
| 7     | 293,0       | 10,0  | 9                           |
| 8     | 303,0       | 30,0  | 8                           |
| 9     | 313,0       | 40,0  | 7-1                         |
| 10    | 323,0       | 50,0  | 7                           |
| 11    | 333,0       | 60,0  | 6                           |
| 12    | 343,0       | 70,0  | 6                           |
| 13    | 353,0       | 80,0  | 5                           |
| 14    | 363,0       | 90,0  | 5                           |
| 15    | 373,0       | 100,0 | 4                           |
| 16    | 383,0       | 110,0 | 4                           |
| 17    | 393,0       | 119,0 | 4                           |
| 18    | 403,0       | 129,0 | 4                           |
| 19    | 413,0       | 139,0 | 3                           |
| 20    | 423,0       | 149,0 | 3                           |
| 21    | 433,0       | 159,0 | 3                           |
| 22    | 443,0       | 169,0 | 3                           |
| 23    | 453,0       | 180,0 | 3J                          |

Использование принципа частичного разрушения структуры минерала с одновременным химическим модифицированием деформированной поверхности представляется перспективным в практическом отношении, так как позволяет получить новые эффективные материалы.

Ряд исследователей также отмечают эффективность воздействия внешних электрических полей на процессы структурирования жидких компонентов твердеющих композиционных материалов [79]. Учитывая, что электролиты с трудно обменными ионами (например,  $Fe^{3+}$ ) формируют на поверхности песка прочно сцепленные с ней (оболочки [80]) (образование необменно-адсорбированного гидроксида железа), то, заряжая поверхность  $SiO_2$  отрицательно, можно предполагать, что искусственно наведенная электризация песков в присутствии такого вещества, как хлорное железо, будет значительно интенсифицировать процесс образования подобных оболочек на их поверхности и увеличивать прочность адгезионной связи.

С учетом ранее рассмотренного общего взаимодействия компонентов системы « $SiO_2$ -ОВ», имеющего электрическую природу, эффективным может также явиться электрическая активация органического вяжущего вещества.

Следует отметить, что, проводя анализ контактных взаимодействий между компонентами в системе « $SiO_2$ -ПАВ-ОВ» и квантово-механический анализ структурных связей в самих компонентах, не ставилась цель разработки теории этих взаимодействий и связей. Привлечение квантово-механических представлений понадобилось для обоснования методики экспериментальных исследований и выбора соответствующих режимов активации твердо- и жидкофазных компонентов битумо-минеральных материалов.

#### **1.4. Краткий анализ основных направлений использования электроэнергии для активации компонентов асфальтобетона**

В настоящее время в различных отраслях промышленности широкое распространение получили электрофизические и электрохимические методы обработки веществ и материалов – так называемые нереагентные методы.

Нереагентная обработка материала состоит в трансформации механической, электрической и других видов энергии в потенциальную

физико-химическую энергию. В работе [81] приведена классификация нереагентных способов обработки материалов, которая, однако, включает не все существующие способы обработки и их возможные комбинации. В частности, в перечне простых физических способов не учтено дробление и тонкое измельчение в различных аппаратах. В этой схеме отсутствуют и такие эффективные способы, как трибоэлектрический и активация в вихревом слое. Наиболее общая классификация различных методов приведена в БСЭ [82], которая включает почти все методы обработки материалов, однако и она в настоящее время уже не является полной.

Таким образом, целенаправленное осуществление электрофизических методов обработки исходных материалов с целью изменения их свойств и получения качественных продуктов известно давно. Задача на данном этапе состоит в том, чтобы выявить из этих методов наиболее перспективные применительно к производству дорожно-строительных материалов с использованием некондиционного минерального сырья.

Исходя из этой целевой установки, ниже кратко рассмотрено состояние вопроса по двум основным видам использования электричества: 1) электроразряды в жидкости и 2) внешние электрические и магнитные поля.

Импульсный электрический разряд в жидкости давно привлекал внимание исследователей. Впервые в 1759 году на наличие механического эффекта электрического разряда в воде указывал Дж. Пристли. Однако только в XX веке это явление получило практическую направленность. В 1984 году Г. И. Покровский [83] обосновал возможность использования энергии кумулятивных струй, образующихся под действием давления в результате электроразряда в жидкости. Чуть позже (1988 г.) Р. Фрюнгель впервые измерил электромеханический КПД разряда в воде [84]. Публикации Л. А. Юткина в 60-х годах [85–87] способствовали практическому применению электрических разрядов применительно к различным технологическим процессам. Например, показана экономическая эффективность электрогидравлического дробления прочных горных пород: при разрушении каменного негабарита. Так на глыбу объемом  $3,5 \text{ м}^3$  требуется затратить  $0,05 \text{ кВт}\cdot\text{ч}$  электроэнергии, что в 10 раз дешевле осуществления этой операции с помощью накладного взрывчатого вещества. [86].

Значительный вклад в развитие теории и практики, разрядно-импульсной обработки материалов – «разрядно-импульсной технологии» (РИТ) сделан специалистами КБ электрогидравлики АН УССР, в частности в области обработки минеральных сред [88].

Как показали исследования [89] применение электрического высоковольтного разряда для дробления горных пород позволяет управлять выходом фракций в широких пределах, то есть направленно управлять гранулометрией дробимых пород. При этом отмечается, что эффективность измельчения в 2 раза выше, чем в случае применения традиционных механических агрегатов. Все это подчеркивает экономическую перспективность использования энергии электрического разряда для усовершенствования процесса переработки каменных материалов. Кроме того, как показано в ряде исследований [90–92], при электроимпульсном разрушении поверхность дробленых частиц оказывается с более развитой микрогеометрией. Электроимпульсное разрушение горных пород существенно повышает химическую активность поверхности скола, смещая значение показателей рН поверхности кварца в сильно щелочную область. При дроблении горных пород в водной суспензии извести на поверхностях скола формируются стабильные адсорбционные центры, связывающие ионы кальция.

Несмотря на указанные положительные факторы применения электроимпульсного дробления прочных горных пород, следует признать, что существующие технические устройства пока не могут быть широко и эффективно использованы, так как они не удовлетворяют требованиям производства, главным образом по производительности [93].

Следует отметить, что практика разрядно-импульсной технологии значительно опережает теоретические исследования в этой области. Такое положение вначале [94] объясняли тем, что механизмы взрывов при электроразряде в воде и бризантных взрывчатых веществ идентичны, поскольку импульс электрической мощности, развивающийся при разряде, достигает 103–104 кВт (плотность энергии в канале разряда 107–108 Дж/м<sup>3</sup>), то есть примерно в тех же пределах, что и при взрыве бризантных взрывчатых веществ [95]. Однако дальнейшие исследования показали [96], что процесс разрушения материалов, осуществляемых на основе РИТ, содержит много новых сложных явлений: канал электрического разряда (КЭР) генерирует

мощную ударную волну с высоким давлением, при этом образуются пульсирующая после разрядная парогазовая полость с высокой температурой плазмы и световое излучение. Возникающий плазменный канал имеет температуру примерно 101 К, а ток при этом достигает десятков килоампер. Разогрев плазмы при протекании тока повышает давление КЭР, что приводит к его расширению в радиальном направлении и порождению в жидкости волны сжатия, сопровождающейся кавитационными процессами. Давление в КЭР в момент зарождения волны сжатия и на фронте ударной волны вблизи канала составляет 102–103 МПа [97].

Особенностью электроразрядов в воде является то, что каждый из перечисленных факторов действует селективно, внося свой определенный вклад в процесс дробления тех или иных материалов. Так при грубом дроблении решающим фактором воздействия является ударная волна, при тонком диспергировании – кавитационные процессы. Разрушение горных пород происходит вследствие развития радиальных трещин. Причем скорость роста трещин при импульсном характере нагружения, составляет значительную величину (например, при разрушении алмазов – 700 м/с) [97]. В процессах мелкого дробления и особенно тонкого диспергирования (суспензий твердых веществ) наибольшую роль играют послеразрядные явления, которые являются следствием образования кавитационных полостей. При этом наблюдается взрывное вскипание жидкости во всем объеме и появление значительных градиентов напряжения. Перемещение частиц минерального материала в замкнутом объеме в высокоскоростной струе жидкости вызывает их истирание, дробление при ударах о стенки камеры.

### Использование электрической энергии для регенерации асфальтобетона

В современных условиях особую актуальность приобретает повторное применение старых асфальтобетонных покрытий при капитальных ремонтах автомобильных дорог. Известно, что вторичное применение ранее использованных асфальтобетонов (их регенерация) позволяет обеспечить высокое качество работ при сравнительно низкой стоимости и получить значительную экономию материальных ресурсов (в основном дефицитных битумов и щебня [98, 99].



Однако, существующие способы регенерации асфальтобетонного лома не обеспечивают получение из него качественных регенерированных смесей определенных составов и свойств. Причины следующие: одни из них исходят из осреднения состава и свойств асфальтобетонного лома, что не соответствует действительности; другие при декомпозиции асфальтобетонного лома на составляющие его минеральные частицы [100], при этом из-за их вязкости забиваются грохоты, дозаторы, практически не выделяется песчаная составляющая.

Потенциальную возможность получения качественной регенерированной смеси любого вида и состава несет в себе разрядно-импульсная технология (РИТ) регенерации, основанная на холодном способе разделения асфальтобетонного лома на составляющие его минеральные фракции с последующим отбором последних в требуемых соотношениях и окончательным нагревом подобранной смеси до требуемой температуры (рис. 1.5). Однако пути широкого внедрения такой технологии в настоящее время лишь едва очерчены из-за отсутствия оборудования для холодной композиции асфальтобетонного лома. Тем не менее перспектива в этом направлении отчетливо просматривается.

Электрогидравлический способ дробления и обработки материалов, который использует в качестве средства воздействия на материал энергию высоковольтного электрического разряда, хорошо известен. При многократном мгновенном воздействии волн высокого давления, дробление происходит из-за значительной разности их масс и упругих свойств его частиц.

Вследствие этого, на межфазных контактах будут возникать значительные градиенты ускорений, что вызовет в этих местах большие напряжения растяжения и сдвига, которые приводят, прежде всего, к разрушению вяжущего, скрепляющего минеральные частицы, и, в конечном итоге, – к разделению асфальтобетона на составляющие его крупные и мелкие минеральные исходные компоненты.

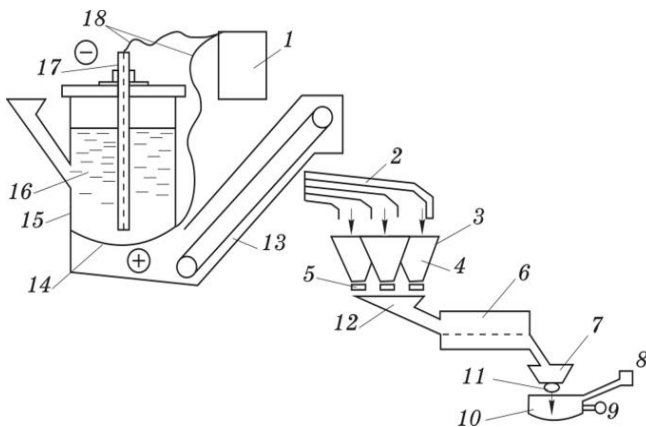


Рис. 1.5. Технологическая схема переработки старого асфальтобетона:  
 1 – генератор импульсы-токов (ГИТ); 2 – грохот; 3 – бункер; 4 – отсек для хранения, 5 – дозатор; 6 – нагреватель (сушильный барабан); 7 – накопитель горячей минеральной смеси; 8 – дозатор вяжущих материалов; 9 – дозатор минерального порошка; 10 – смеситель; 11 – дозатор горячей минеральной смеси; 12 – загрузочная воронка; 13 – ковшовый элеватор; 14 – электрод-катод в виде сита; 15 – разрядная камера с рабочей жидкостью; 16 – рабочая жидкость (вода); 17 – электрод-анод; 18 – высоковольтные шлейфы для включения электродов к цепи ГИТ

### Экспериментальные исследования. Дезинтеграция асфальтобетонного лома

В 1955 г. в БНТУ были разработаны А. П. Одерихо и переданы в УДМСИБ г. Минска рабочие чертежи промышленной установки по переработке старого асфальтобетона. При этом соблюдали главный принцип: «не дробить ничего лишнего», т. е. мощность электрического разряда была подобрана такой, чтобы исключалось дробление крупных каменных частиц (щебня, гравия), содержащихся в старом асфальтобетоне.

Для проведения исследований была разработана и изготовлена экспериментальная электрогидравлическая установка (рис. 1.6) [101] состоящая из трех основных блоков: 1) управления, сигнализации и блокировки, 2) генератора импульсных токов, 3) технологического блока, в котором непосредственно осуществлялась дезинтеграция проб асфальтобетонного лома. В качестве генератора импульсных

токов был использован серийный аппарат ГИТ 50-5/4С с номинальной потребляемой мощностью 25 кВт, оснащенный четырьмя конденсаторами И.КГ-50-1 емкостью по 1,0 мкФ каждый. Для варьирования энергии разряда дополнительно имелось 10 конденсаторов емкостью по 0,1 мкФ и два конденсатора емкостью по 3,0 мкФ. что позволяло получать батареи конденсаторов с суммарной емкостью от 0,1 до 11,0 мкФ с минимальным шагом варьирования 0,1 мкФ.

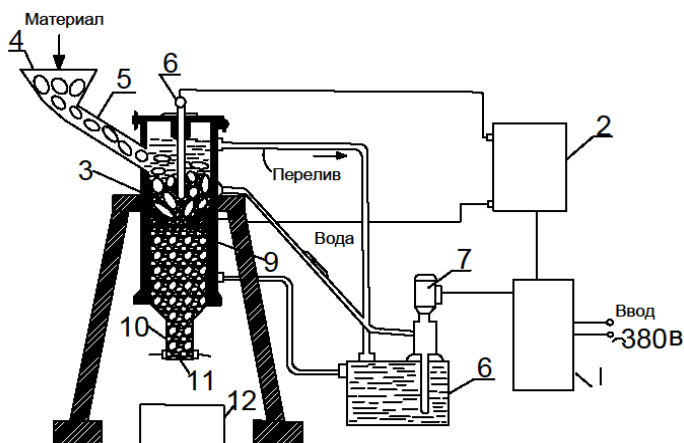


Рис. 1.6. Схема экспериментальной электрогидравлической установки для дезинтеграции асфальтобетонного лома:

- 1 – пульт управления; 2 – ГИТ; 3 – емкость для дробления кусков старого асфальтобетона; 4 – загрузочный бункер для кусков асфальтобетона; 5 – лоток; 6 – водяной бак; 7 – насос; 8 – высоковольтный электрод; 9 – сетка-анод; 10 – накопительная емкость для дезинтегрированных частиц старого асфальтобетона; 11 – заглушка; 12 – емкость для выгрузки дезинтегрированных частиц старого асфальтобетона

Конструкция генератора импульсных токов позволяла регулировать напряжение зарядки конденсатора до 50 кВ. Частоту следования импульсов регулировали с помощью автотрансформатора. Мощность, потребляемая генератором при различных режимах его работы, контролировалась на пульте управления.

Основными электрическими параметрами, используемыми в работе электрогидравлической установки, являлись: напряжение зарядки

конденсаторов, кВ; индуктивность разрядного контура, Гн; межэлектродный промежуток, мм; емкость конденсаторов, мкФ.

Согласно [102, 103], оптимальная величина напряжения для установок электрогидравлического разрушения минеральных материалов составляет 50 кВ. Эта величина напряжения была принята в данном исследовании.

В качестве рабочей жидкости использовали техническую воду. В рассматриваемом случае удельное электрическое сопротивление воды составляло 85–90 Ом. Длина межэлектродного промежутка  $l$  и емкость конденсаторов  $C$  варьировались с целью выбора оптимальной величины. Значение изменяли от 10,0 до 100,0 мм, а  $C$  от 0,3 до 4,0 мкФ.

Методика проведения экспериментальных исследований состояла в следующем. Вначале оптимизировали межэлектродный промежуток по удельной производительности разрушения. Для этого при определенном постоянном значении емкости рабочий межэлектродный промежуток изменяли в указанных выше пределах.

В каждом опыте контролировали: количество разрядов  $n$  с помощью электромагнитного счетчика импульсов; потребляемую генератором мощность - по показаниям вольтметра и амперметра на пульте управления; вес разрушенного материала. Энергию в импульсе  $W$  определяли по формуле:

$$W = \frac{C U^2}{2}, \quad (1.24)$$

где  $C$  – емкость конденсаторов, мкФ;

$U$  – напряжение, кВ.

Величина удельной производительности разрушения кусков старого асфальтобетона определялась как отношение массы разрушенного материала к суммарной энергии обработки ( $W$ ).

Увеличение значения межэлектродного промежутка  $l$  при постоянной величине емкости конденсаторов  $C$  вели до достижения максимума удельной производительности. После этого опыты прекращали, увеличивали емкость  $C$  и опять начинали варьировать значением до достижения максимума удельной производительности.

После проведения данного этапа последований выбирались режимы, обеспечивающие наибольшую и ближайшие большие величины удельной производительности разрушения. Затем эти режимы проверялись на оптимальность по критерию максимума раскрытия кусков-конгломератов на составляющие их минеральные частицы. Степень раскрытия кусков определяли путем сравнения гранулометрических составов исходного и дробленого, продуктов. В первую очередь отбраковывались режимы, приводящие к переизмельчению самих минеральных частиц и имеющие поэтому повышенную энергоемкость процесса разрушения. Из оставшихся режимов выбирали режимы, обеспечивающие разделение старого асфальтобетона на составляющие его минеральные частицы без заметного переизмельчения последних.

Результаты исследования оптимальных значений  $l$  и  $C$  приведены на рис. 1.7 и 1.8 [101]. Цифры в скобках в подрисуночном тексте на рис. 1.7 это энергия в импульсе разряда для соответствующего значения емкости  $C$  при напряжении  $U$  50 кВ.

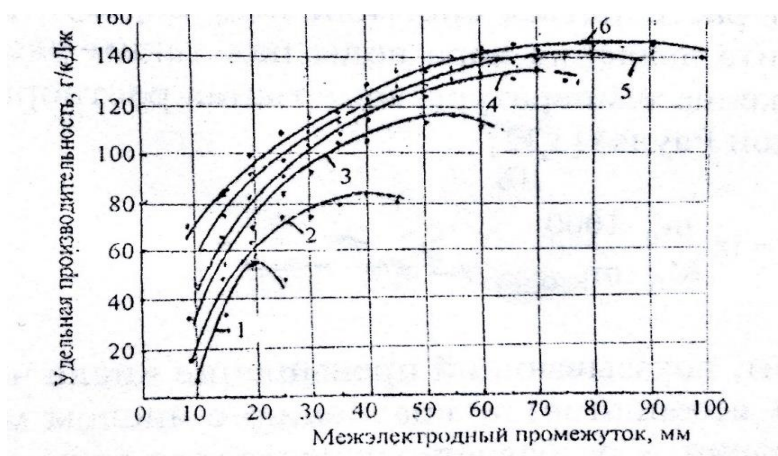


Рис. 1.7. Зависимость удельной производительности разрушения от межэлектродного промежутка для различных значений емкости: 1 – 0,3 мкФ (0,375 к/Дж); 2 – 0,6 (0,75); 3 – 1,0 (1,75); 4 – 2,0 (2,50); 5 – 3,0 (3,75 к/Дж); 6 – 4,0 мкФ (5,00 к/Дж)

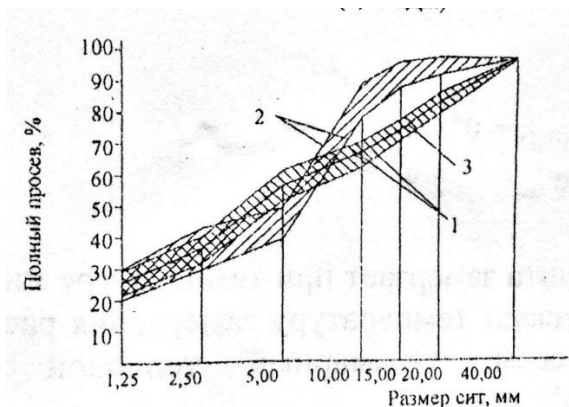


Рис. 1.8. Гранулометрические составы продуктов дробления при различных значениях энергии импульса:

1 – область грансоставов продуктов дробления в режимах 1,25–2,50 кДж; 2 – то же в режимах 3,75–5,00 кДж; 3 – грансостав исходного продукта

Анализ результатов исследований позволяет сделать следующие выводы:

- режимы обработки с энергией в импульсе до 1,25 кДж нецелесообразны из-за недостаточной мощности разряда, о чем свидетельствует соответствующая им низкая удельная производительность процесса разрушения кусков старого асфальтобетона (рис. 1.7);

- увеличение энергии в импульсе свыше 2,5 кДж не дает существенного повышения удельной производительности разрушения (рис. 1.6) и приводит к значительному переизмельчению самих минеральных материалов (в основном щебня), содержащихся в кусках-конгломератах (область 2 на рис. 1.8);

- оптимальными являются режимы обработки с энергией в импульсе 1,25–2,50 кДж ( $U = 50$  кВ,  $C = 1,25$ – $2,50$  мкФ). При таких режимах достигнуто эффективное разделение кусков-конгломератов на составляющие их минеральные частицы (область 1 на рис. 1.8) при сохранении высокой производительности процесса дезинтеграции. Энергозатраты составляют 8 кВт ч/т.

Типичным представителем дорожных органических вяжущих являются битумы. Они представляют собой сложную систему углеводородных соединений и относятся к полимерным материалам [104].

Битумы, в отличие от большинства полимеров, не имеют единой структурной единицы, степень их полимеризации колеблется в весьма широких пределах. Определяющей характеристикой в этом случае является интенсивность взаимодействия и строение структурных единиц.

### Экспериментальные исследования. Активация битума

Структурные единицы битума содержат полярные группировки атомов, что обуславливает их взаимное притяжение. Наиболее сильно этот эффект проявляется в смолисто-асфальтеновых веществах. Асфальтены – наиболее высокомолекулярные гетероорганические соединения нефти, в которых находится преобладающая доля кислородо-, серо- и азотосодержащих соединений нефти, металлы, зольные компоненты [105]. Смолы являются низкомолекулярными аналогами асфальтенов, их различие носит количественный характер [104].

Смолисто-асфальтеновые ассоциаты находятся в нейтральной масляной оболочке, которая не позволяет проявить реакционную способность химически активных функциональных групп, входящих в смолисто-асфальтеновые глобулы.

Кроме реакционноспособных групп в нефтяных асфальтенах присутствуют устойчивые радикалы, концентрация которых составляет  $1,2 \dots 4,8 \cdot 10^{18}$  парамагнитных центров в каждом грамме [106]. Подобные радикалы могут вступать в химическое взаимодействие при условии отсутствия масляного экрана.

Таким образом, наиболее активные компоненты битума находятся в смолисто-асфальтеновых глобулах, покрытых химически нейтральной масляной оболочкой. В связи с этим основная химическая активность такого битума заключается в асфальтогеновых кислотах и их ангидридах, поэтому битумы хорошо взаимодействуют с веществами, имеющими основной характер, и практически нейтральны к кислым материалам. О присутствии асфальтогеновых кислот и их ангидридов судят по кислотному числу (0,5–1,0 мг КОН) и числу омыления (10–30 мг КОН) [107]. Для создания условий взаимодействия битума с наиболее распространенными кислыми кварцевыми минеральными материалами необходимо вскрыть активность надмолекулярных асфальтеновых соединений.

Наиболее распространенным способом приведения вяжущих материалов в рабочее состояние перед их смешиванием с минеральными компонентами является нагрев. При нагревании усиливается тепловое хаотическое движение молекул и надмолекулярных образований битума, при этом возможен разрыв химических связей, приводящий к повышению их физико-химической активности [108]. Однако степень нагрева битума ограничена вследствие испарения и выгорания легких фракций и, как результат, интенсивного старения вяжущего при высоких температурах [109]. Повышение активности вяжущего возможно и без применения очень высоких температур в случае использования каталитических способов их приготовления [110]. Влияние температуры на свойства битумов и асфальтобетонов на их основе хорошо изучено и активно применяется в дорожном строительстве [111].

Также часто применяются при приготовлении битумоминеральных смесей периодические давления, которые возникают в процессе перемешивания в асфальтосмесителях или при помоле в мельницах при получении обработанных битумом активированных минеральных порошков. Названные способы воздействия на вяжущие являются механоактивацией в силовых полях. При этом растет количество свободных радикалов в составе органического вяжущего [112]. Интенсивное механическое воздействие вызывает дробление молекул вяжущего (образуются свободные радикалы) и деформирование асфальтовых ассоциатов (на поверхность глобулы выходят реакционноспособные функциональные группы). Недостаток механоактивации – низкий коэффициент полезного действия смесительных агрегатов и мельниц.

Для приготовления органических вяжущих в окислительных установках используют процесс продувки воздуха через разогретое органическое сырье, т. е. барботаж [48]. Этот способ получения битумов малоэффективен с точки зрения повышения активности вяжущих, поэтому барботаж было предположено дополнять гидродинамической виброкавитацией [113]. Полученный по данному способу битум обладает повышенной адгезией к кислым горным породам.

Интенсификация разрушения и деформации надмолекулярных образований, имеющих в дорожных битумах, может быть достигнута применением ультразвуковой обработки [114]. Эффективность



данного способа обусловлена тем, что частота ультразвуковых колебаний больше скорости релаксации обрабатываемых структурных элементов [14]. Ультразвуковая обработка битума вызывает, наряду с диспергированием (механокрекингом) смолисто-асфальтовых ассоциатов, снижение вязкости обрабатываемого материала, повышение его однородности, что положительно сказывается на процессах взаимодействия битума с минеральными материалами [115]. К недостаткам ультразвуковых способов обработки следует отнести невозможность определения необходимой частоты ультразвуковых колебаний, которая бы позволила производить активацию большинства компонентов такой полидисперсной системы как битум. Осуществление поличастотного ультразвукового воздействия затрудняется в практическом плане.

Современное развитие электронно-ионной технологии обработки материалов позволило разработать ряд новых способов воздействия на вязущее без промежуточных преобразований электрической энергии в механическую или другие виды энергии [116]. Известно, что в растворах полимеров, к которым относится битум, при наложении внешнего электрического поля происходит переориентация звеньев и полярных групп, входящих в состав молекул. В связи со значительным временем релаксации и большой жесткостью связей в смолисто-асфальтовых ассоциатах битума после снятия электрического поля в течение сравнительно длительного времени может сохраняться их ориентированное положение. Такое положение молекул будет неустойчивым и активным, поскольку ионогенные группы  $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{SO}_3$  и др., входящие в их состав, будут стремиться реализовать свой физико-химический потенциал. Но следует учитывать в жестких смолисто-асфальтовых комплексах для раскручивания полимерных глобул потребуется применение полей с высокой напряженностью, что в свою очередь вызывает рост энергозатрат.

Колебательное движение полярных групп, вызываемое действием переменного электрического поля, способствует разрыву существующих внутри глобул водородных связей, что значительно облегчает разрыхление и раскручивание макромолекулярного клубка и придает ему неустойчивое фибриллярное состояние, характеризующееся высокой физико-химической активностью [117]. Однако, в силу ограниченности технических возможностей для реализации широкого диапазона частот переменных электрических полей, невозможно ис-

пользовать резонансные явления во всех полидисперсных структурных единицах битума. Это снижает эффективность данного вида нереагентной обработки. Использование магнитного поля для активации битумных вяжущих также весьма перспективно [118] но имеет аналогичный недостаток.

Комбинирование различных способов обработки позволяет объединить преимущества каждого из них и уменьшить их отдельные недостатки. Так, соединение ультразвуковой обработки с воздействием постоянных электрических полей позволит снизить высокий уровень энергозатрат на создание мощного электрического поля, связанный с трудностью «раскручивания» высокомолекулярных глобул. Ультразвуковая обработка снижает вязкость вяжущего, разрушает надмолекулярные комплексы и тем самым улучшает условия действия электрических полей. Комбинирование способов значительно интенсифицирует процесс активации, но требует усложнения оборудования и суммарных энергозатрат на осуществление нескольких различных способов обработки. В связи с этим особый интерес представляют способы, которые вызывают ряд сопутствующих им явлений, как новых достаточно мощных факторов нереагентной обработки. Наиболее представительным примером таких способов обработки является электрогидравлический эффект.

Электрогидравлическая обработка основана на использовании комплекса явлений, сопровождающих электрический разряд в жидкости. При воздействии на органические вещества в этот комплекс входит: ионизация и разложение молекул в плазме канала разряда и возле него, световое излучение канала разряда, ударные волны, интенсивное ультразвуковое излучение, пульсация газового пузыря, кавитационные процессы, импульсные магнитные поля [119]. Было установлено, что при такой обработке происходят существенные изменения группового состава битумов [120]. При этом в результате воздействия большой мощности всех энергетических факторов и широкого спектра звуковых и ультразвуковых колебаний разрушаются молекулы битума независимо от их размеров и особенностей. Активность вяжущего в этом случае повышается за счет образования свободных радикалов и ионизации молекул. При воздействии электрических разрядов не наблюдается заметного общего разогрева жидкости, следовательно, основная полезная энергия расходуется на разру-

шение и деформирование молекулярных и надмолекулярных образований вязущего, т. е. на приведение их в активное, возбужденное состояние.

Для битумов, которые можно рассматривать как разбавленный полимер, высокомолекулярные соединения которого находятся в среде более низкомолекулярной мальтеновой части [121]. Было предложено асфальтены освободить от масляной оболочки и активировать путем разрушения и деформирования их с помощью электрогидравлической обработки [122]. Предложенный способ заключается в том, что битум нагревают выше температуры плавления и пропускают через специально разработанное устройство [123], где осуществляют в течение 15–25 секунд электрогидравлические разряды с частотой 0,9–1,1 Гц при напряжении на электродах 23–27 кВ. Установка для электрогидравлической обработки представлена на рис. 1.9.



Рис. 1.9. Установка для электрогидравлической обработки

Степень активации битума оценивали по величине его относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , которая, по данным [124], при частоте 1 кГц характеризует поляризацию компонентов битума, т. е. освобождение и выход на поверхность из высокомоле-

кулярных глобул содержащихся внутри них полярных реакционно-способных групп. Измерение проводили в специальной ячейке трех-зажимного типа (рис. 1.10), которая позволяет получить более точные и стабильные результаты в сравнении с плоскими конденсаторами.

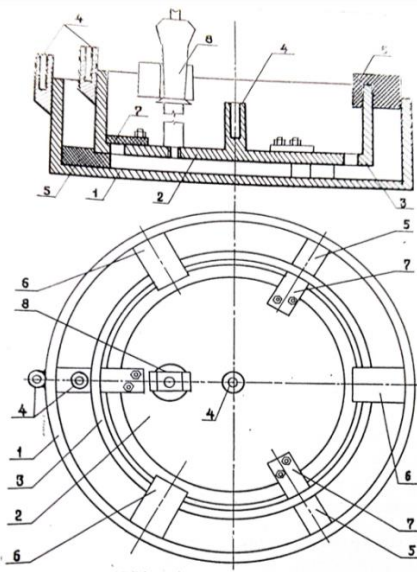


Рис. 1.10. Ячейка для измерения диэлектрической проницаемости:  
 1 – нижний измерительный электрод; 2 – верхний измерительный электрод;  
 3 – охранный измерительный электрод; 4 – штекеры подключения;  
 5 – изоляционные подкладки; 6 – изоляционные прокладки; 7 – изоляционные упоры; 8 – датчик Вольтера В7-27 А/1

Относительная диэлектрическая проницаемость определялась по формуле:

$$\varepsilon = \frac{C_x}{C_0}, \quad (1.25)$$

где  $C_x$  – емкость измерительной ячейки заполненной битумом, пФ;  
 $C_0$  – емкость измерительной ячейки заполненной воздухом, пФ.

По данным эксперимента построены графики зависимости диэлектрической проницаемости битума от температуры (см. рис. 1.11).

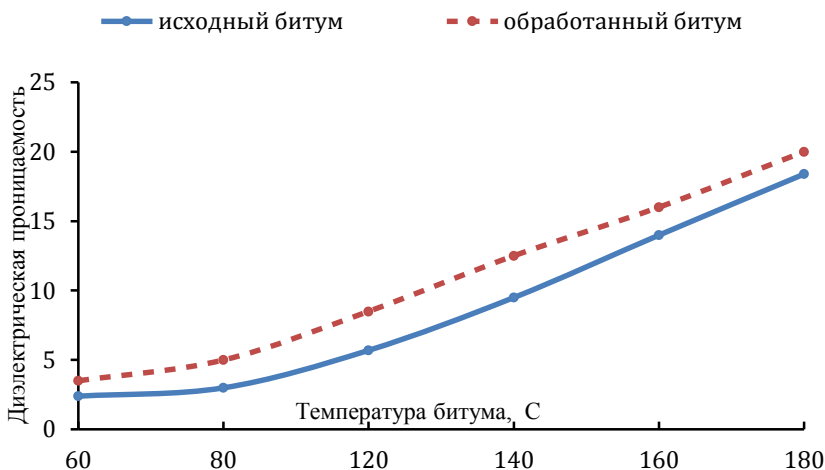


Рис. 1.11. Зависимость проницаемости битума от температуры

Приведенные результаты измерений свидетельствуют о том, что электрогидравлическая обработка приводит к росту диэлектрической проницаемости вяжущего, а, следовательно, к повышению его физико-химической активности [125]. С увеличением температуры битума растет его диэлектрическая проницаемость, причем при определенных значениях наблюдается перегиб в графиках.

Рост диэлектрической проницаемости объясняется уменьшением вязкости битума при нагреве и увеличением подвижности его структурных элементов.

Перегиб обусловлен освобождением структурных элементов, способных колебаться с частотой близкой к частоте электрического поля, задаваемого регистрирующим прибором (в нашем случае — 1 кГц). Можно заметить, что для электрогидравлически обработанного битума перегиб в графике смещен в область более низких температур в сравнении с исходным битумом, т. е. при меньшем нагреве освобождаются структурные элементы, способные колебаться с частотой 1000 Гц. На подобное снижение вязкости битума, обработанного с помощью ультразвука, указывается в работе [115].

Нагрев вяжущего выше температуры, при которой наблюдается перегиб графика, ведет к освобождению новых более мелких структурных элементов. Вследствие этого диэлектрическая проницаемость вяжущего растет, однако следует заметить, что по мере увеличения температуры графики исходного и обработанного битума сближаются. Это явление объясняется термоактивацией вяжущего при повышении его температуры, за счет чего активность исходного битума заметно возрастает и приближается к активности обработанного. Сближение графиков при низких температурах является следствием повышения вязкости битумов и снижения эффективности электрогидравлической обработки.

Количественную оценку повышения активности битума необходимо проводить в точках перегиба графиков, поскольку в этот момент вяжущее имеет одинаковую степень подвижности исследуемых структурных элементов, способных колебаться с частотой порядка 1 кГц. В нашем случае исходный битум имеет перегиб графика при температуре близкой 88 °С и диэлектрическую проницаемость около 3,20, а обработанный битум имеет перегиб графика при температуре около 75 °С и диэлектрическую проницаемость 4,00. Здесь отмечается явный рост полярности исследуемых структурных элементов вяжущего.

Объяснение роста полярности асфальтовых комплексов вяжущего при его электрогидравлической обработке следует искать в образовании свободных радикалов и появлении активных полярных групп на их поверхности. Наличие свободных радикалов характеризуется парамагнитными показателями вяжущего [126], а появление химически активных групп можно зарегистрировать с помощью инфракрасной спектроскопии [127]. Концентрация парамагнитных центров в исследуемых пробах битума вычислялась по формуле:

$$K_x = \frac{K_3 I_x H_x^2}{m_3 I_3 H_3^2}, \quad (1.26)$$

где  $K_3$  – концентрация парамагнитных центров в эталоне;

$I_x$  – интенсивность сигнала для исследуемой пробы, мм;

$I_3$  – то же для эталона;

$H_x$  – ширина сигнала для исследуемой пробы, мм;

$H_0$  – то же для эталона;

$m_x$  – масса исследуемой пробы, г.

Для исследований использовались парамагнитный анализатор РЭ-1291 и спектрофанометр UR-20. Эксперимент проводился на исходном битуме, имеющем концентрацию парамагнитных центров равную  $6,7 \cdot 10^{17} \text{ г}^{-1}$ . Данный битум обрабатывался электроразрядами в условиях различной степени его нагрева. Регистрация парамагнитных центров проводилась после резкого охлаждения битума до температуры  $+20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Результаты эксперимента представлены на рис. 1.12.

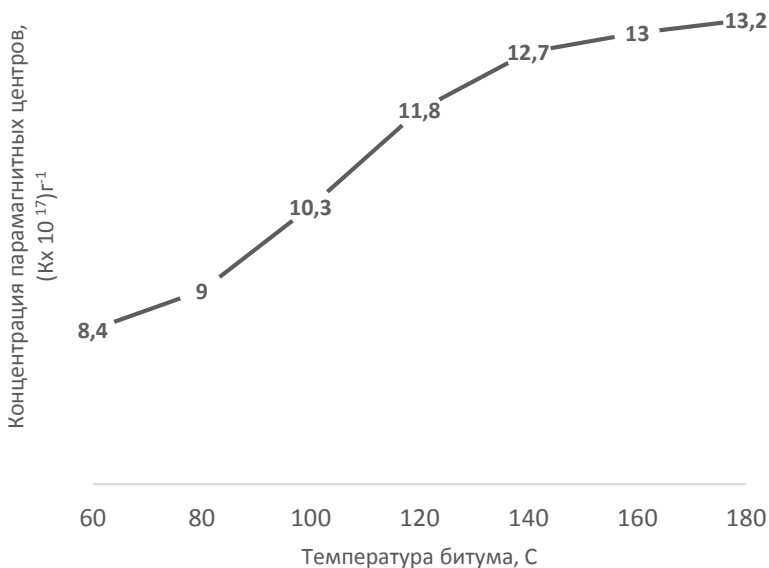


Рис. 1.12. Зависимость концентрации парамагнитных центров от температуры

Анализ приведенных данных свидетельствует о том, что электрогидравлическая активация битума вызывает увеличение интенсивности сигнала ЭПР.

Подобное явление указывает на образование свободных радикалов во время обработки битума электрическими разрядами, при этом необходимо заметить, что повышение температуры битума во время

его обработки интенсифицирует процесс возникновения парамагнитных центров. При температурах ниже 80 °С подвижность структурных единиц битума ограничена и распространение ударных и кавитационных процессов заторможено, а, следовательно, невысока и эффективность обработки. При повышении температуры вяжущего до 139–159 °С подвижность макромолекул достигает достаточного уровня, чтобы обеспечить высокую степень активации обрабатываемого материала, дальнейший нагрев не дает заметного положительного эффекта.

С целью регистрации группового состава вяжущего в процессе электрогидравлической обработки был применен метод инфракрасной спектроскопии. Анализу был подвергнут исходный битум и битум, обработанный электрогидравлически при температуре в камере 159 °С. Испытания проводили через три часа после обработки при комнатной температуре. Снятые на спектрофотометре UR-20 спектры поглощения инфракрасных лучей в диапазоне длин волн 700–3400 см<sup>-1</sup> оказались совершенно идентичными (см. рис. 1.13), что указывает на отсутствие каких-либо заметных химических изменений в структуре вяжущего. Следовательно, битум не претерпевает необратимых изменений в ходе воздействия электрогидравлического эффекта, т. е. качественные показатели битума сохраняются. Это объясняется рекомбинацией свободных радикалов и химически активных групп вяжущего после прекращения электрогидравлической обработки.

Практический интерес представляет время сохранения эффекта активации после обработки вяжущего. Данный вопрос был изучен путем непрерывного измерения диэлектрической проницаемости обработанного битума, содержащегося в измерительной ячейке при 159 °С в течение 30 минут. Результаты измерений, представленные на рис. 1.14 показывают, что повышенная активность вяжущего сохраняется только в течение 10–15 минут после обработки. За это время необходимо активный битум привести во взаимодействие с минеральной поверхностью. В противном случае будет происходить рекомбинация свободных радикалов и освободившихся химически активных групп. Битум при этом теряет свою активность.



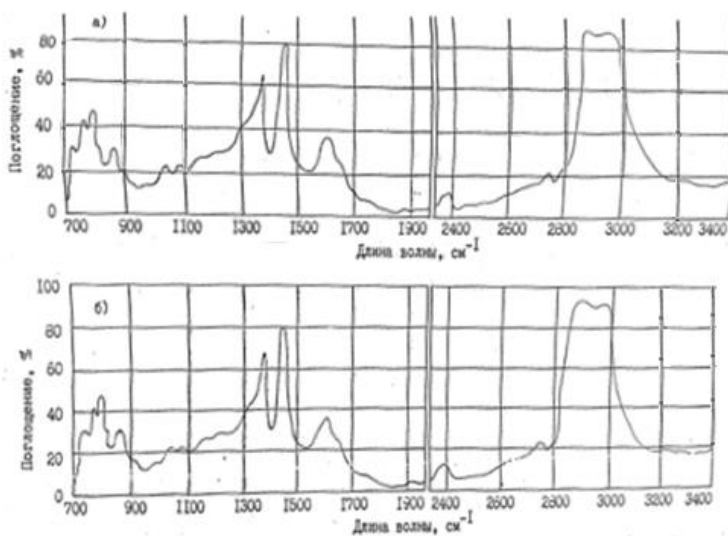


Рис. 1.13. Инфракрасные спектры поглощения для битума:  
*а* – исходного, *б* – обработанного

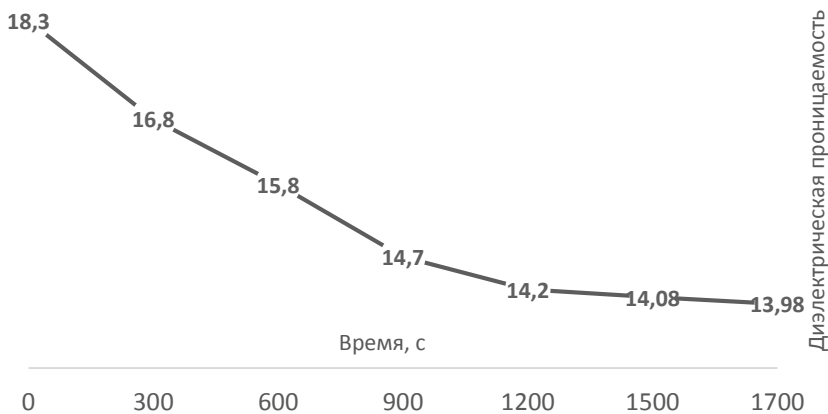


Рис. 1.14. Зависимость диэлектрической проницаемости от времени

Из сказанного следует, что для получения максимального эффекта усиления адгезии битума к минеральной поверхности необходимо электрогидравлическую обработку вяжущего вести при температуре 139–159 °С и объединять его с минеральными материалами не позже чем через 10–15 минут после окончания электрогидравлического воздействия, т. е. активацию битума следует проводить непосредственно перед его смешиванием с минеральным материалом.

Применение активированного электрогидравлической обработкой битума в составе асфальтобетона, включающего не активированный минеральный порошок, кварцевый песок и гранитный щебень, позволило существенно повысить его качественные показатели (см. табл. 1.2). Повышение водостойкости свидетельствует об усилении адгезионной связи вяжущего с кислыми минеральными компонентами.

Таблица 1.2

Физико-механические свойства асфальтобетона, приготовленного с использованием электрогидравлически активированного битума

| Показатели свойств  | На необработанном битуме | На активированном битуме в течение, с |      |      |
|---|--------------------------|---------------------------------------|------|------|
|   |                          | 15                                    | 20   | 25   |
| Водонасыщение, % по объему                                | 2,0                      | 1,5                                   | 1,4  | 1,3  |
| Набухание,  | 0,15                     | 0,15                                  | 0,14 | 0,15 |
| Предел прочности на сжатие (МПа) при температуре:         |                          |                                       |      |      |
|   | +20 °С                   | 5,50                                  | 6,01 | 6,32 |
| +50 °С  | 0,85                     | 1,04                                  | 1,09 | 1,05 |
| Коэффициент водостойкости                                 | 0,83                     | 1,00                                  | 1,00 | 1,00 |
| Коэффициент водоустойчивости при длительном водонасыщении | 0,52                     | 0,84                                  | 0,93 | 0,90 |

Эксперименты по электрогидравлической активации вяжущих выявили ряд трудностей осуществления данной обработки в связи с высокой электрической прочностью битума. Для осуществления раз-

ряда в этом случае требуется малый зазор между электродами, поэтому малый объем вязущего подвергается интенсивной обработке всеми вышеуказанными факторами, возникающими при разряде в жидкости. Поэтому для практической реализации предложенного технического решения были разработаны специальные устройства [128, 129], позволяющие обрабатывать вязущее непрерывно в потоке в малых зазорах между электродами.

## **1.5. Нерагентная активация компонентов асфальтобетона**

### ***1.5.1. Активация продуктов дробленных кислых горных пород***

Известно, что электрический разряд является мощным инструментом воздействия на вещество. Его потенциальные энергетические возможности огромны и далеко не раскрыты в отношении практического использования в асфальтобетонном производстве.

Высоковольтный импульсный разряд – «электрогидравлический эффект (ЭГ-эффект), предложенный и широко популяризованный в СССР Л. А. Юткиным [87], представляет собой преобразование электрической энергии в механическую с высоким коэффициентом полезного действия. Одним из способов практического использования ЭГ-эффекта является дробление горных пород [88, 130, 131].

Совмещение электрогидравлического дробления горных пород с их одновременной обработкой в среде органических вязущих (физико-химический активацией) дало возможность получить готовый продукт в виде черного щебня [132]. Такой подход позволяет широко использовать различные водные растворы ПАВ и эмульсий. При этом максимально реализуется высокая химическая активность, присущая вновь образованным поверхностям, которые активно взаимодействуют с веществами, в среде которых производится электрический разряд.

Проведенные исследования показали, что каменные материалы, обработанные с помощью электрического разряда в битумных эмульсиях, имели значительно более высокие показатели сцепления, чем те же материалы, обработанные эмульсией в обычных условиях. Для кислых материалов (кварц, гранит) наилучшее сцепление получено при их дроблении в катионоактивных эмульсиях. Было установлено, что загрязненность каменного материала, используемого для получе-

ния черного щебня по обычной технологии, снижает степень сцепления поверхности его частиц с битумом. Этот недостаток полностью исчезает при электрогидравлическом способе получения черного щебня. Кроме того, получаемый при электрогидравлической обработке щебень имеет минимальное количество частиц лещадной формы, что позволяет легче регулировать его зерновой состав. Л. Б. Гезенцев квалифицирует рассматриваемый способ получения черного щебня и активацию продуктов дробления как новую и наиболее эффективную технологию приготовления этих материалов [26].

Следует отметить, что в литературе, посвященной дорожно-строительным материалам, не обнаружено работ, описывающих применение электрогидравлического эффекта для модификации органических вяжущих и эмульсий на их основе.

### ***1.5.2. Активация битума и битумных эмульсий методом ультразвуковой обработки***

Одним из путей активации органических вяжущих является метод их ультразвуковой обработки. Мощность современных источников ультразвука может достигать тысяч ватт, а интенсивность – сотен Вт/см<sup>2</sup>. При передаче жидкостям механических колебаний таких больших энергий в них возникают упругие волны высокой частоты, которые способны вызвать у частиц жидкости ускорения, превышающие в 10–10<sup>5</sup> раз ускорение силы свободного падения. Столь высокие ускорения способствуют разрыву межмолекулярных связей в жидкости и инициируют процессы эмульгирования, диспергирования и растворения.

Известно [13], что вероятность разрыва связей в вязких жидкостях определяется соотношением энергии химической связи в основной цепи и суммы энергий межмолекулярных взаимодействий на этом участке. Как показал В. А. Золотарев [34], основными носителями парамагнитных центров в битуме являются асфальтены. В обычных условиях они образуют в битуме надмолекулярные структуры в виде ассоциированных комплексов [133]. Однако потенциальные энергетические возможности асфальтобетонов (наличие в них полярных групп и ненасыщенных связей) заблокированы наружной углеводородной обкладкой, состоящей из смол и масел. При обычной техно-

логии приготовления асфальтобетонной смеси, активность асфальтенов реализуется недостаточно, поскольку температурный фактор не способен разрушить надмолекулярные комплексы и дать возможность ненасыщенным связям асфальтенов активно участвовать в адгезионных контактах с минеральной поверхностью

Как отмечается в работе, [134] разрушение надмолекулярных образований возможно путем воздействия на них мощных силовых полей, в частности ультразвуковых. Экспериментальные исследования, выполненные в Харьковском автомобильном-дорожном институте, показали, что обработка битумов ультразвуком позволяет существенно усилить их сцепление с поверхностью основных (в 1,4 раза), так и кислых (в 2,2 раза) материалов и достичь высокой водоустойчивости асфальтобетона [135]. Суть метода заключалась в том, что обезвоженный и разогретый до требуемой температуры битум обрабатывали в течение 5 мин при частоте 15–35 кГц с акустической мощностью 50–60 Вт/см.

Ультразвуковая обработка битума показала, что у асфальтобетона при этом наблюдается резкое увеличение показателя прочности после длительного водонасыщения (в 1,5–2 раза) и коэффициента длительной водоустойчивости (в 1,3–3,5 раза).

Необходимо остановиться на выполненных недавно работах, посвященным методам электроактивации битумов и битумных эмульсий [136, 137]. Один из таких методов [138] комментируется ниже.

Приготовление асфальтовяжущих на электроактивированных битумах позволяет улучшить качество асфальтобетонов и снизить расход дефицитных материалов. Однако, производственная проверка выявила ряд узких мест в этой технологии. Основные из них связаны со сравнительно небольшим эффектом, достигаемым при уменьшении расхода битума на 5–10 % от его общей масс.

Для устранения риска нарушений в дозировках воды разработаны два способа. Первый заключается в увеличении степени вспенивания при малом количестве воды путем введения химических реагентов и интенсивных механических воздействий на асфальтобетонную смесь и ее компоненты; второй – значительном увеличении адгезии вяжущего до такой степени, когда избыточное количество воды, вводимой для вспенивания битума, уже не может вызвать вредного воздействия.

Из всех способов усиления адгезионной активности вяжущего при одновременном уменьшении зависимости от точного дозирования воды, авторы [136] получили наибольший эффект от электрической обработки вяжущего в данном случае вода в расчетном количестве подается в битумопровод на его конечном участке перед мешалкой. Электроактивирующий узел, создающий постоянное электрическое поле, размещается в конце битумопровода, чтобы электроактивация смеси битума с водой возникла у самого ее входа в смеситель, т. е. там, где происходит основной процесс вспенивания. Электрический ток подается через прибор, повышающий его напряжение. Во время подачи битума в мешалку установка работает непрерывно. Таким образом, вяжущее находящееся в начальном состоянии вспенивания, подвергается воздействию электрического поля. Основное вспенивание битума происходит на выходе из форсунки или конца битумопровода.

По результатам испытаний установлено, что битумоминеральные смеси, полученные по предложенной технологии, имеют улучшенные показатели (водонасыщение, коэффициент водостойкости, коэффициент морозостойкости).

### **1.6. Асфальтобетон с применением компонентов активированных нереагентными способами**

По-видимому, правомерен вопрос широкого использования активированных минеральных материалов не только в горячем асфальтобетоне, но и при холодном способе его производства, то есть, на основе битумных эмульсий. По этой теме были проведены обширные исследования [136, 139–142].

Асфальтобетон на битумных эмульсиях за рубежом применяют для устройства специальных ковриков на эксплуатируемых дорожных покрытиях. В СССР битумные эмульсии, использовали главным образом, для поверхностной обработки дорожных покрытий, а плотные асфальтобетоны на их основе почти не применяли. Это объясняется определенным технологическим недостатком – медленным формированием устойчивой структуры покрытия (особенно в начальном периоде).

Учитывая преимущества горячих асфальтобетонов на активированных песках и минеральных порошках, в СоюздорНИИ был прове-

ден комплекс исследований асфальтобетонов на основе битумных эмульсий и активированных минеральных материалов [25].

Анализ приведенных в табл. 1.3 данных позволяет сделать несколько выводов.

Во-первых, при маломощной обработке органических вяжущих путем теплового воздействия (в специальных установках [144]) при повышенных температурах или обработке электромагнитными полями в специальных колонках [145] эффект активации быстро теряется, если обработанный битум сразу не смешать с минеральными материалами.

Более мощная обработка битума с помощью комбинированного электроимпульсного воздействия и электрогидравлического эффекта приводит к крекингу молекул битума, изменению его группового состава и непредсказуемому его дальнейшему поведению в составе асфальтобетона. Такую обработку целесообразно производить только для ограниченного объема вяжущего, используемого при создании тонкой пленки на поверхности минерального материала в двухстадийной технологии приготовления асфальтобетона [162]. Промежуточное по интенсивности воздействие в виде ультразвуковой обработки и гидродинамической кавитации повышает активность вяжущего на очень короткий срок (несколько минут) [163]. Реализация этого способа на практике требует организации такого воздействия непосредственно перед подачей вяжущего в асфальтосмеситель, что не всегда выполнимо в технологическом режиме работы асфальтобетонного завода. Радиационные воздействия на битум требуют проведения специальных мер безопасности, что также сложно реализовать при современном уровне производства.

Таким образом, предложенные нереагентные методы активации битума в настоящий момент пока технически не реализованы для массового производства асфальтобетона. Поэтому имеет смысл рассмотреть возможности более полного использования химического потенциала, заложенного в компонентах битума, а также путем введения дополнительных химических реагентов в его состав.

Способы активации компонентов асфальтобетона и асфальтобетонной смеси

| Вид материала                              | Способ активации  | Эффект   |   |
|--|---|--|---|
| 1  | 2   | 3  |   |
| Битум и другие органические вяжущие        | Тепловая обработка  | Повышение подвижности молекул в зоне контакта [146]  |   |
|  | Гидродинамическая кавитация.  | Деформация смолисто-асфальтовых комплексов и освобождение активных радикалов из масляных экранов [147] |   |
|  | Воздействие силовых полей   | Переориентация полярных звеньев молекул вяжущего [148]   |   |
|  | Электромагнитные поля   | Разрушение асфальтенов с образованием свободных радикалов [149]  |   |
|  | Ультразвуковая обработка  | Ионизация молекул [150]  |   |
|  | Радиационное воздействие  | Крекинг молекул [151]  |   |
|  | Электротриэлектрический эффект. Комбинированная электроимпульсная обработка |  |   |
|  | Минеральные материалы   | Механическая обработка (дробление)   | Аморфизация кристаллической структуры поверхности материала [152]           |
|  |   | Трибоэлектрическая обработка   | Ионизация поверхности материала [153]                                       |
|  |   | Плазменная обработка   | Удаление физически и химически связанной воды с поверхности материала [154] |
| Электротриэлектрический эффект (дробление) |   | Образование на поверхности свободных радикалов [155]   |   |
|  | Электромагнитные поля и коронный заряд                                      | Наведенный электрический заряд на поверхности [1547]   |   |
|  | Радиационное воздействие. Ультрафиолетовое излучение                        | Возбуждение электронов на поверхности материала [157, 158]   |   |
|  | Электризация в вихревом слое  | Электризация частиц материала [159]  |   |



Продолжение табл. 1.3

| 1                       | 2   | 3   |
|-------------------------|---|---|
| Асфальто-бетонная смесь | Интенсивное перемешивание                       | Сближение реакционноспособных компонентов битума и минерального материала [160]   |
|                         | Вибрационное воздействие<br>Электротремешивание | Концентрация активных молекул вяжущего в зоне контакта [53]<br>Образование двойного электрического слоя в зоне контакта вяжущего и минерального материала [161] |

Во-вторых, эффект от нереагентной обработки минеральных материалов путем их дробления (в том числе и электрогидравлического) теряется вследствие образования на их поверхности пленки химически связанной воды [164] (влага поступает из воздуха и в процессе технологического обеспыливания). Удаление этой пленки с помощью тепловой обработки требует повышенных энергозатрат, а перегрев минерального материала может привести к выгоранию битума при их контакте в асфальтосмесителе. Трибоэлектризация сухих материалов перспективна в случае ее применения для мелкодисперсных материалов, но ее трудно реализовать на практике для активации щебня, поскольку сложно регулировать его турбулентный поток при контакте с активными элементами специального устройства [165]. Электризация в вихревом слое приводит к дополнительному измельчению материала, что нарушает гранулометрический состав минеральной части асфальтобетона. Обработку сухих минеральных материалов радиационным воздействием, электромагнитными полями, ультрафиолетовым излучением сложно осуществить на практике в производственных условиях современного асфальтобетонного завода, не предусматривающих дополнительных средств безопасности от излучений и физических полей. Указанные методы активации могут найти применение при условии соответствующего развития технологического оборудования.

Исходя из вышеуказанного, перспективным видится наличие положительных ионов на минеральной поверхности при химической обработке.

В-третьих, интенсификация перемешивания асфальтобетонной смеси положительно сказывается в первую очередь на ее однородности, а для протекания более активных физико-химических процессов необходима очень высокая энергия, которая может привести к дроблению частиц минерального материала и нарушению гранулометрических параметров. Это же касается и вибрационного воздействия. Электроперемешивание можно реализовать для смеси битума с минеральными порошками в соответствующем устройстве [166], но этот процесс сложно организовать на практике для всех минеральных материалов, входящих в состав асфальтобетона. В связи с этим отдельная активация отдельных минеральных компонентов асфальтобетона более предпочтительна.

На основании вышеизложенного, можно сделать общий вывод, что в реальных условиях применения битумов с постоянно меняющимся групповым составом [167, 168], их нереагентная обработка не дает устойчивого эффекта повышения активности и ее сложно реализовать на производстве. Поэтому для осуществления прочного сцепления битума с минеральными материалами необходимо химически модифицировать поверхность последних, обеспечивая ей требуемое сродство с компонентами битума. Некоторые пути химических (реагентных) способов обработки компонентов асфальтобетона рассмотрены в следующей главе настоящей монографии.

Из вышеописанного можно сделать вывод:

1. Новый взгляд на межфазные взаимодействия в системе « $\text{SiO}_2$ -ОВ» с квантово-механических позиций раскрывает новые перспективы для дальнейших исследований в области дорожного материаловедения и активационной технологии.

Изучение адсорбции битума на поверхности  $\text{SiO}_2$  создает предпосылки для создания так называемой «газовой» технологии при приготовлении асфальтобетонных смесей, а изучение адгезионных процессов на границе раздела фаз в системе « $\text{SiO}_2$ -ОВ» имеет важное значение для регулирования режима перемешивания и уплотнения асфальтобетонных смесей, то есть создает основу для направленного управления будущей надежностью покрытий на технологических стадиях их создания.

2. Разработка активационных методов, является основой для широкого применения кремнеземистого сырья и вторичных ресурсов производства дорожных композиционных материалах.

3. Разработка активационных технологий дорожных материалов в СНГ находится на начальном этапе развития, в них пока недостаточно используются прогрессивные физико-химические методы обработки материалов получившие распространение в других отраслях производства.

4. Существующие устройства-активаторы (в основном использующие принцип измельчения), применяемые для механической модификации песков и минеральных порошков, слишком энергоемки и недостаточно износостойки. Требуется дальнейшая разработка теоретических принципов активационной технологии твердофазных компонентов дорожных строительных материалов.

Необходимо расширить поиск и производственное апробирование новых ПАВ для активации песков и минеральных порошков на основе анализа отходов промышленности.

До настоящего времени почти не проводились широкие исследования по модификации жидкофазных компонентов битумо-минеральных мате риалов с помощью современных физических методов (за исключением ультразвука и электроактивации вспененных битумов). Объем разработок в области применения нереагентных способов активации битумов, эмульсий и синтеза новых органических вяжущих необходимо существенно увеличить.

Для раскрытия энергетического потенциала различных веществ при их контакте друг с другом и создания условий для возникновения стойких физико-химических взаимодействий на границе раздела фаз – необходимо:

- иметь чистую (без примесей) минеральную подложку;
- создать возбуждение (на электронно-ионном уровне) микроповерхностного слоя кристаллической решетки твердого тела;
- осуществить «закрытие» мгновенно появляющихся при механо-химической активации твердых тел ненасыщенных химических-связей на поверхностях минеральных частиц различными ПАВ или непосредственно энергетически активной жидкой фазой другого смешиваемого ингредиента;
- в целях широкого внедрения новых активационных технологий создать соответствующую нормативно-техническую документацию и на ее основе – аппараты-активаторы различной производительности, отличающиеся невысоким энергопотреблением.

В настоящей монографии сделана попытка системно рассмотреть некоторые теоретические и практические аспекты проблемы активационных технологий твердо- и жидкофазных компонентов битумо-минеральных дорожных композиционных материалов.

## ГЛАВА 2. РЕАГЕНТНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ АКТИВАЦИИ КАМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ КИСЛЫХ ГОРНЫХ ПОРОД, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ДОРОЖНОМ АСФАЛЬТОБЕТОНЕ

### 2.1. Изучение гранитных пород месторождений Республики Беларусь

В Республике Беларусь основными месторождениями, где добываются минеральные материалы для дорожного строительства, являются: карьер Микашевичи (РУПП «Гранит») и карьер Глушкевичи (КПРСУП «Гомельоблдорстрой»). Эти материалы включают серию пород от диоритов до лейкократовых гранитов включительно, обладающих общностью структуры, минералогических и химических особенностей [169]. Преобладающими породами являются гранодиориты, кварцевые диориты и биотитовые граниты, менее распространены диориты и лейкократовые граниты, весьма редко встречаются плагиограниты и тоналиты. Все породы имеют близкий минералогический состав. Главные породообразующие минералы представлены плагиоклазом, решетчатым микроклином, кварцем, зеленой роговой обманкой и биотитом [170]. Согласно [169] разнообразие петрографического состава пород находит выражение в вариациях их химического состава (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Среднее содержание породообразующих оксидов в главных типах пород Микашевичского комплекса (масс. %)

| Оксиды                         | Группы пород |       |       |       |       |
|--------------------------------|--------------|-------|-------|-------|-------|
|                                | 1            | 2     | 3     | 4     | 5     |
| SiO <sub>2</sub>               | 54,10        | 59,30 | 66,0  | 72,52 | 75,69 |
| TiO <sub>2</sub>               | 1,17         | 0,80  | 0,54  | 0,32  | 0,19  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 16,50        | 17,00 | 15,30 | 13,53 | 12,64 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,20         | 3,38  | 2,02  | 1,36  | 0,72  |
| FeO                            | 4,57         | 3,39  | 2,28  | 0,97  | 0,60  |
| MnO                            | 0,10         | 0,09  | 0,08  | 0,04  | 0,02  |
| MgO                            | 4,27         | 3,12  | 1,93  | 0,77  | 0,30  |
| CaO                            | 6,83         | 4,72  | 3,27  | 1,42  | 0,93  |
| Na <sub>2</sub> O              | 3,33         | 3,24  | 3,61  | 3,24  | 3,12  |
| K <sub>2</sub> O               | 1,50         | 2,24  | 3,13  | 4,84  | 5,25  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,25         | 0,36  | 0,21  | 0,10  | 0,06  |

*Примечание:* группы пород: 1 – диориты, 2 – кварцевые диориты, 3 – гранодиориты, 4 – биотитовые граниты, 5 – лейкократовые граниты.



эти металлы в большинстве заблокированы в кристаллической структуре горной породы [174].

Таблица 2.2

Содержание микроэлементов (г/т) в главных типах пород

| Микроэлементы | Группы пород |     |      |      |      |
|---------------|--------------|-----|------|------|------|
|               | 1            | 2   | 3    | 4    | 5    |
| V             | 80           | 100 | 70   | 30   | 30   |
| Cr            | 10           | 10  | 30   | 8    | 8    |
| Ni            | 6            | 10  | 20   | 4    | 5    |
| Co            | 12           | 20  | 18   | 6    | 2    |
| Cu            | 20           | 18  | 40   | 14   | 10   |
| Pb            | 10           | 20  | 22   | 26   | 24   |
| Zn            | 60           | 90  | 52   | 40   | 30   |
| Mo            | 1,0          | 1,0 | 2,0  | 1,1  | 1,0  |
| Sn            | 1,8          | 2,5 | 3,0  | 2,3  | 1,1  |
| Sr            | 750          | 900 | 650  | 400  | 400  |
| Ba            | 700          | 800 | 1290 | 1800 | 1690 |
| Be            | 1,4          | 2,1 | 2,5  | 1,6  | 1,2  |
| Zr            | 159          | 180 | 119  | 139  | 129  |
| Nb            | 8            | 9   | 6    | 15   | 10   |
| Y             | 25           | 20  | 26   | 18   | 15   |
| Yb            | 2,0          | 2,4 | 2,2  | 1,9  | 1,6  |
| La            | 40           | –   | 58   | 40   | 55   |
| Rb            | –            | 76  |      | 88   | 125  |

Таким образом, гранитные материалы в виде щебня и отсева дробления, получаемые из карьеров Микашевичи и Глушкевичи, относятся к кислым горным породам, которые по данным многих исследователей [175–177, 49] плохо взаимодействуют с органическими вяжущими веществами (битумами). Это обусловлено тем, что наиболее активные компоненты окисленного битума находятся в кристаллообразных смолистоасфальтовых глобулах, покрытых нейтральной масляной оболочкой [126] содержащиеся в свободном состоянии асфальтогеновые кислоты и их ангидриды не вступают в химическое взаимодействие с кислыми горными породами [178]. Исходя из этого необходимо разработать эффективный способ изменения электрокинетического потенциала минеральной поверхности с целью обеспечения условий для протекания физико-химических процессов при контакте с битумом, что в конечном итоге должно обеспечить их

прочное сцепление, необходимое для получения высококачественных дорожных асфальтобетонов.

## **2.2. Анализ способов повышения адгезии органических вяжущих к минеральным материалам**

Согласно современным представлениям строительного материаловедения [180] структура асфальтобетона определяется пространственным расположением зерен минеральной составляющей и интенсивностью взаимодействий между ними и вяжущим веществом – битумом. Под взаимодействием в данном случае понимают комплекс физико-химических процессов, протекающих на границе раздела фаз «органическое вяжущее – минерал» и вызывающих, по данным [26], физическую и химическую адсорбции, а также избирательную диффузию компонентов вяжущего в минеральный материал. Эти процессы определяются свойствами битума (его активностью) и минерального материала (главным образом энергетическим состоянием его поверхности в момент контакта) [46]. Битумо-минеральные материалы, к которым относится асфальтобетон, наряду с крупнозернистыми компонентами обычно содержат мелкодисперсные частицы. Это позволяет рассматривать формирование таких материалов с позиций физико-химической механики дисперсных структур [38]. Применяя ее к строительным материалам, Соломатов В. И. и Выровой В. Н. [180] установили, что в основе их формирования лежат физико-химические и физико-механические явления, определяемые технологическим воздействием. Причем устойчивое равновесие в структуре можно сохранить лишь в случае, если свободная энергия полученной искусственной композиционной системы будет минимальной, т. е. практически не должно оставаться ненасыщенных химических связей. Это может быть достигнуто лишь при полном и прочном взаимодействии органических вяжущих с минеральными компонентами асфальтобетона. Реализовать это положение можно либо путем мощного физико-механического воздействия, теория которого разработана в трудах Ковалева Я. Н. и его школы [1, 181–183], либо путем направленного применения химических реагентов, модифицирующих зону контакта битума с минеральными материалами. В первом случае применяют нереагентную обработку, которая представлена в главе 1.



Битумы, традиционно применяемые в дорожном строительстве, содержат в большом количестве (более 16 %) нефтяные асфальтены, включающие реакционноспособные группы и радикалы [105], которые определяют их активность по отношению к минеральным материалам. Применение рентгеноструктурного анализа позволило исследовать структуру асфальтенов и установить их слабо выраженную кристалличность, заключающую в своем строении парамагнитные центры (устойчивые радикалы в количестве  $1,2\text{--}4,8 \cdot 10^{18}$  в каждом грамме) [106]. Эти радикалы обладают химической активностью, однако прочно зафиксированы в структуре асфальтенов, которые, в свою очередь, покрыты химически нейтральной масляной оболочкой. Таким образом, реализовать их потенциал для обеспечения сцепления битума с минеральным материалом довольно сложно. Следует отметить, что в битуме также имеются асфальтеновые кислоты и их ангидриды [111], которые хорошо взаимодействуют с минеральными материалами, имеющими основной характер (кальциты, доломиты) и положительно заряженные ионы на своей поверхности. Они практически нейтральны к кислым породам – наиболее распространенным в Беларуси гранитным материалам [48]. Асфальтеновые кислоты равномерно распределены в битуме и при контакте его с минеральными материалами могут концентрироваться на их поверхности в случае ее положительного электрического заряда. Этот потенциал можно реализовать путем химической прививки положительных ионов к свежееобразованной поверхности гранитного материала. При этом возможно создание прочной адгезии битума к минеральным компонентам, входящим в состав асфальтобетона.

Для повышения адгезии битума к минеральному материалу рекомендовано с технологической точки зрения применять битумы с минимально возможной вязкостью [184]. В результате, проведенных исследований Опанасенко О. Н. и сотрудниками установлено, что использование битума с минимальной вязкостью может быть достигнуто эмульгированием битума в воде с добавлением эмульгаторов (ПАВ), способных снижать межфазное натяжение на границе раздела фаз [185, 186].

Учеными НАН Беларуси Крутько Н. Н., Опанасенко О. Н. проведены исследования по изучению и регулированию свойств нефтяных дисперсий (окисленных битумов) модификаторами различной природы [187].

В работах Островской Е. Ф. [и др.] изучены закономерности взаимодействия катионных ПАВ и битумных эмульсий с минеральными материалами различного минералогического состава [188, 189]. На основании выполненных исследований разработан количественный критерий оценки их пригодности для использования в битумно-эмульсионных системах и разработаны способы направленного регулирования структурообразования в битумно-минеральных композициях.

В работах [190, 191] описан способ регулирования коллоидно-химических свойств ПАВ путем введения низкомолекулярных спиртов, что позволяет регулировать дисперсность, агрегативную устойчивость битумных эмульсий и адгезию битума к минеральному материалу.

Интересное решение разработано белорусскими учеными в направлении «зеленой химии». Разработаны импортозамещающие эмульгаторы битума на основе композиций катионных ПАВ из растительного сырья [187]. «Зеленый» органический синтез ПАВ основан на мультикомпонентных реакциях, в которых смешиваются одновременно в реакторе более чем два вещества и в результате элементарных реакций превращают их в конечный продукт без образования побочных продуктов. Белорусские ученые реализовали это направление при синтезе эмульгаторов окисленных битумов на основе рапсового масла (ТУ ВУ 204512798.001-2082), представляющих собой смеси аминопроизводных жирных кислот рапсового масла с различным содержанием аминогрупп Белэм Б (№ 3) и БелэмМ (№ 6) [192].

Иваньски М. в своих исследованиях [193] в качестве добавки ПАВ «Терамин 14», который по свойствам соответствует французскому добавке «Динорам». Анализ результатов исследований показал, что были получены асфальтобетоны устойчивые к влиянию воды и к процессу старения. Применение ПАВ обеспечивает работоспособность асфальтобетона при отрицательной температуре. Наилучшие показатели были достигнуты для асфальтобетона на основе базальта и кварцита. В процессе старения наблюдалось незначительное снижение физико-механических характеристик асфальтобетона.

Следует отметить, что в результате хранения битума в течение нескольких часов (а иногда одних-двух суток) при повышенной температуре в товарных емкостях нефтеперерабатывающих заводах, в емкостях битумовозов, в железнодорожных цистернах, сырьевых и ра-

бочих емкостях асфальтобетонных заводах эффект от введения традиционных ПАВ сводится к нулю. Именно по этой причине нет смысла обязывать нефтеперерабатывающие заводы обеспечивать высокую прочность сцепления товарных дорожных битумов с разными видами минеральных материалов. Реализация такого предложения не только не позволит решить проблему создания коррозионно-стойких асфальтобетонных покрытий, но и потребует неоправданных конечным результатом финансовых затрат.

Вследствие этого были проведены исследования [194], направленные на разработку и внедрение устойчивых полимерных поверхностно-активных добавок, предназначенных для улучшения структуры и адгезионных свойств твердых битумов. Разработанное полимерное ПАВ получило название «Мобит». Полимерное ПАВ «Мобит» не содержит низкомолекулярных азотсодержащих соединений, поэтому вяжущее с его применением не имеет неприятных запахов. Полимерное ПАВ «Мобит» можно применять путем введения в битум при перемешивании при температуре 149–159 °С в мешалках любого типа. Вяжущее, содержащее 1–2 % добавки «Мобит», может храниться при температуре приготовления до 6 часов.

Опыты, проведенные в США [195] подтвердили весьма активную роль и ряд положительных свойств битумов, модифицированных с помощью 1 % гидрооксида кальция (ГОК), в частности по устойчивости асфальтобетонов к деформированию под нагрузками, сцеплению вяжущего с минеральными компонентами. Данные графиков, диаграмм и таблиц показывают, что достигнуты хорошие результаты по снижению деформаций, уменьшению образования колеи.

Для применения технологии улучшения битума указанными добавками необходимо специальное оборудование – реакторы с мешалками. И если рассчитывать только на циркуляционное перемешивание битумным насосом, то необходимое качество добавки и их равномерное распределение во всем объеме битумной емкости не будет обеспечиваться.

Поскольку более 90 % площади контакта битумов с минеральными компонентами асфальтобетона приходится на минеральный порошок Курденковой И. Б. [196] предложено механохимическое модифицирование минерального порошка твердофазными полимерами. Наличие полимера в минеральном порошке от 2 % до 3 % обес-

печивает максимальное значение теплостойкости асфальтобетона при этом экономия битума достигает 0,4–0,5 % по массе битума.

Известен способ обработки минерального наполнителя низкомолекулярными кремнийорганическими соединениями: силоксановыми и силановыми аппретами (винил- или алкилхлорсиланами) [197, 198]. Функциональные группы низкомолекулярных кремнийорганических соединений взаимодействуют с гидроксильными группами на поверхности минерального наполнителя с образованием химически связанного с поверхностью слоя углеводородных радикалов, что приводит к увеличению сцепления битума с наполнителем и улучшению эксплуатационных свойств асфальтобетона [199]. Недостатком хлорсиланов является выделение в процессе обработки газообразного хлористого водорода и необходимость использования органических растворителей.

Недостатков хлорсилановых аппретов лишены кремнийорганические соединения другого типа: водорастворимые алкилсиликонаты щелочных металлов и силаны [200], содержащие в углеводородном радикале полярные группы, например, аминогруппы. При обработке минеральных материалов водным раствором этим модификаторов происходит гидролиз алкилсиликонатов или органо-аминосиланов, химическое взаимодействие образующихся силанолов с активными центрами поверхности с образованием силоксановых связей и поликонденсация силанолов. На минеральной поверхности формируются нерастворимые полиорганосилоксановые фрагменты сшитой структуры химически с ней связанные и имеющие ориентированные от поверхности органические радикалы. При модифицировании мелкого и крупного заполнителей органические радикалы кремнийорганических соединений увеличивают сродство минеральной поверхности к органическому вяжущему, а аминогруппы в составе органических радикалов повышают ее полярность. В результате возрастает адгезия битума к поверхности минеральных зерен, а, следовательно, улучшаются свойства асфальтобетона.

Следует отметить, что при приготовлении асфальтобетонной смеси в сушильном барабане достигается температура до 207 °С, что обычно не рекомендовано для органических модификаторов, используемых для активации минеральных материалов. По этой причине оптимальным решением задачи создания адгезионнопрочных структур асфальтобетона является получение химически активированных

кислых каменных материалов с привитыми положительными ионами металлов к их поверхности.

### **2.3. Теоретические предпосылки повышения физико-химической активности минеральной поверхности материала из кислых горных пород**

Как было отмечено выше, горные породы, обладающие преимущественно кислотными свойствами, из-за большого количества диоксида кремния в их составе не обеспечивают прочного сцепления с битумом, и, следовательно, не могут гарантировать требуемой прочности и коррозионной устойчивости асфальтобетона. Однако химический состав горной породы не в полную меру характеризует физико-химический потенциал поверхности дисперсных материалов (щебня, песка из отсевов дробления, минерального порошка), получаемых на ее основе. Поверхность таких материалов обладает особыми энергетическими показателями и имеет высокоактивные реакционно способные центры [201]. Регулируя энергетические параметры минеральной поверхности, можно целенаправленно управлять физико-химическими процессами структурообразования композиционных материалов и регулировать их свойства [202].

Известно, что адгезионные свойства твердых тел зависят от химии и геометрии их поверхности [203]. Причем свойства твердой поверхности определяются не только химической природой вещества, более того, состав и свойства поверхности дисперсных наполнителей не всегда соответствуют его составу и свойствам в объеме и наоборот. Установлено, что решающее влияние на взаимодействие с битумом оказывает не химический и минералогический состав минерального материала, а природа его поверхности, то есть количество активных адсорбционных центров на ней [204]. Поэтому основной задачей являлось изучение природы активных центров и исследование электрокинетического потенциала поверхности исследуемых минеральных материалов.

Согласно современным представлениям [205, 206] поверхность твердого тела бифункциональна, поскольку представляет собой совокупность активных центров как кислотного, так и основного типов

в виде Льюисовских (L-центров) и Бренstedовских (B-центров) типов, которые и определяют активность минералов по отношению к вяжущим.

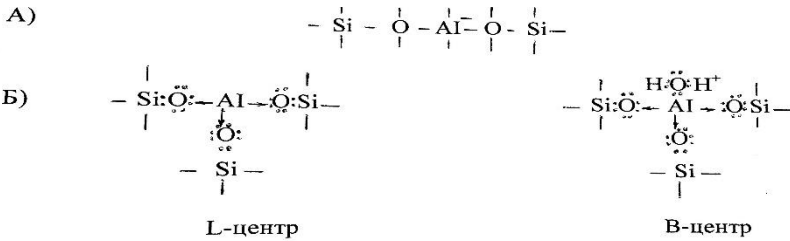
При рассмотрении кислотно-основных свойств твердого тела, если следовать определениям Бренстеда и Льюиса [204], твердой кислотой может быть названо тело, обладающее способностью отдавать протон или принимать электронную пару, а твердым основанием – тело, являющееся акцептором протонов или донором электронов. К твердым кислотам относят природные глины: каолинит, биотит и другие продукты выветривания гранитных горных пород. Поэтому при рассмотрении природы алюмосиликатов, к которым относятся граниты, также логично следовать этим определениям. Полное описание донорно-акцепторных (кислотно-основных) свойств поверхности твердого тела предполагает определение количества и силы активных (кислотных) центров [207]. Концентрация активных центров на поверхности твердых тел обычно выражается числом активных центров на единицу массы или удельной поверхности и измеряется количеством основания, реагирующего с твердой кислотой.

На основе изучения активных поверхностных центров по степени адсорбции индикаторов с различными показателями кислотности (рКа) создана донорно-акцепторная модель строения твердого тела [208]. С учетом распределения центров адсорбции выделены четыре области:

- Льюисовские основные центры – рКа от - 4 до 0;
- Бренstedовские кислотные центры – рКа от 0 до 7;
- Бренstedовские основные центры – рКа от 7 до 13;
- Льюисовские кислотные центры – рКа больше 13.

Центры Льюиса доступны для электронных пар, или обладающие сродством к ним. Центры Бренстеда – центры, способные обмениваться протонами.

Рядом исследователей показано [209], что активные центры алюмосиликатов как бренstedовского, так и льюисовского типов образуются при изоморфном замещении четырехвалентного кремния в решетке диоксида кремния на атомы трехвалентного алюминия. Изоморфное замещение такого рода должно привести к указанным ниже структурам (А):



Поскольку обычно шестикоординационный атом алюминия занимает при этом положение четырехкоординационного кремния, в этой точке поверхности возникает единичный отрицательный заряд, требующий нейтрализации катионом.

При этом атом алюминия в таких условиях стремится получить пару электронов для заполнения своей р-орбитали, образуя кислоту Льюиса в отсутствие воды и кислоту Бренстеда при взаимодействии с одной молекулой воды (Б). Первоначально алюмосиликат имеет кислотность льюисовского типа, представленную атомами алюминия, и только вторичное взаимодействие с водой или другими молекулами, хемосорбированными на льюисовском кислотном центре, приводит к формированию бренстедовских центров.

Входящий в гранит  $\text{SiO}_2$  характеризуется отсутствием сильных центров L- и B-типа, так как существующие на поверхности чистого  $\text{SiO}_2$  группы в которых кремний находится в четверной координации, не являются донорами и акцепторами электронов, т. к. все вакантные 3D-орбитали этих атомов кремния уже использованы для взаимодействия с атомами кислорода в кремнекислородных тетраэдрах:



Как правило, природные алюмосиликатные минералы, содержащие в своем составе катионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  характеризуются отсутствием сильных B-центров на поверхности, т. к. данные катионы обычно локализируются в местах изоморфного замещения кремния ( $\text{Si}^{+4}$ ) на алюминий ( $\text{Al}^{+3}$ ) и нейтрализуют возникающие при этом протодонорные центры [204]. Несбалансированные отрицательные заряды в алюмосиликатной решетке могут быть также местом адсорбции по-

ливалентных катионов  $Al^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$  и др., локализованных как на поверхности, так и внутри кристаллической решетки, которые являются источником электроноакцепторных льюисовских кислотных центров. Число координационно ненасыщенных L-центров возрастает по мере удаления воды из координационной сферы катионов при ее десорбции при термообработке и различных обменных реакциях. На этом основана термоактивация материалов.

Анализ составляющих компонентов битума: асфальтенов, смол, масел [105, 106] позволил сделать вывод, что основным носителем активности битумов являются соединения, включающие гидроксильные ( $-OH$ ), карбонильные ( $=C=O$ ), карбоксильные ( $-COOH$ ) и сложноэфирные ( $-COOR$ ) группы. Входящие в состав асфальтенов и смол ароматические полициклические структуры, имеющие азот и серу с неподеленными электронными парами (рис. 2.1), могут являться донорами электронов и должны взаимодействовать с электроноакцепторными кислотными центрами Льюиса ( $pK_a$  больше 13).

Согласно [26] имеющиеся в битуме асфальтеновые кислоты и их ангидриды способны вступать во взаимодействие с положительными ионами металлов  $Me^+$ . При этом карбоксильные группы при наличии влаги диссоциируют на карбоксил-ион  $COO^-$  и водород. Карбоксил-ион взаимодействует с ионами  $Me^+$  образуя прочную ионную связь:



Чем больше валентность иона, тем сильнее он притягивается противоположно заряженной поверхностью минерального материала. Катионы различной валентности по их возрастающей адсорбционной способности располагаются в следующий ряд:  $K^+ \ll Ca^{2+} \ll Al^{3+}$ .

Катионы поливалентных металлов могут адсорбироваться на поверхности минеральных частиц не только на отрицательно заряженных центрах, но и за счет обмена на катионы  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  [26]. Таким образом, прививка ионов поливалентных металлов может повысить адсорбционную способность минеральной поверхности.

На Бренстедовских кислотных центрах минеральной поверхности могут образовываться водородные связи с участием карбонильных, сложноэфирных, карбоксильных и гидроксильных групп битума [206].



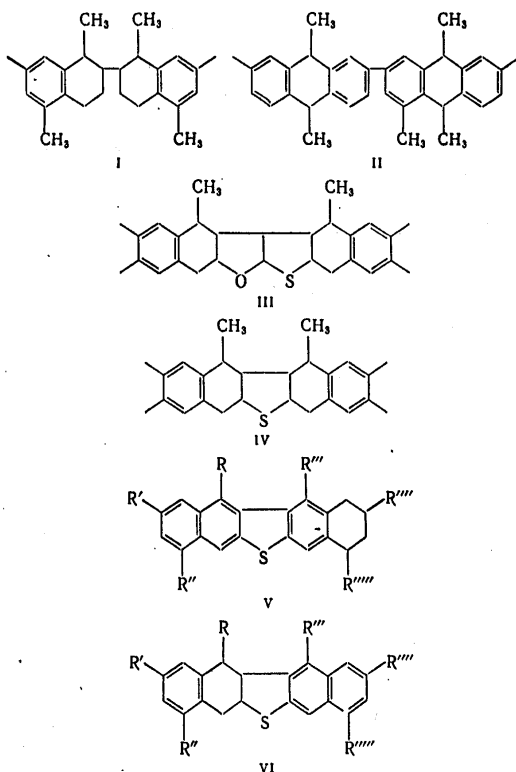


Рис. 2.1. Структурные формулы некоторых асфальтенов

Нафтеновые и асфальтеновые кислоты и фенолы, содержащие свободные кислородные соединения, способны адсорбироваться на активных бренstedовских центрах. Ангидриды кислот способны взаимодействовать с электронодонорными основаниями Льюиса [210].

Учитывая изложенное, можно сформулировать частную гипотезу данной части исследований: наличие на минеральной поверхности активных центров позволяет сделать заключение, что поверхность кислых кремнийсодержащих минеральных материалов не является полностью инертной по отношению к битумам. Изменяя химические параметры минеральной поверхности, можно управлять процессами взаимодействия на границе раздела фаз «битум – минеральный материал».

Основными составляющими минеральных материалов Микашевичского комплекса являются кварц и плагиоклаз. Плагиоклазы – каркасная структура, состоящая из тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , в которых  $\text{Si}^{4+}$  частично изоморфно замещен на  $\text{Al}^{3+}$  [174]. Возникающие при этом отрицательные заряды компенсируются катионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{+2}$ , входящими в состав альбита  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  Са  $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ . При этом катионы  $\text{Ca}^{2+}$  ответственны за существование льюисовских кислотных центров. Кроме того, роговая обманка и биотит, присутствующие в гранодиорите, характеризуются присутствием в их структуре вне-решеточных катионов  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , которые также являются источником Льюисовских кислотных центров.

В работе [211] в ходе исследования адсорбции воды и пиридина на поверхности алюмосиликатов было найдено, что наиболее сильными являются Льюисовские кислотные центры (термоустойчивость пиридина на них наиболее высокая). Протонные Бренстедовские центры уступают по силе Льюисовским, поскольку слабо удерживается пиридин на гидроксильных группах [211]. Исходя из этого, особый интерес для увеличения адгезии битума представляют методы создания на минеральной поверхности дополнительных льюисовских кислотных центров (L-центров).

Влияние свойств минеральной поверхности на взаимодействие с цементом хорошо изучено [212–214], однако влияние свойств минеральной поверхности на взаимодействие с битумом потребовало специальных исследований.

Было учтено что связей между компонентами на границе раздела фаз «битум – минеральный материал» не только за счет активации вяжущих, но и за счет физико-химической активации поверхности минеральных материалов [215].

Известны способы прививки ионов тяжелых металлов [216] и щелочноземельных [217] металлов к минеральной поверхности в процессе механического дробления горных пород с целью повышения адгезии к битумам.

Нами были рассмотрены возможность химического фиксирования ионов поливалентных металлов из водных растворов на кислой минеральной поверхности. При этом предполагалось, что произойдет изменение электрокинетического потенциала минеральной поверхности с отрицательного на положительный за счет введения дополнительных ионов металлов ( $\text{Me}^{n+}$ ) и увеличения числа L-центров,

что будет способствовать повышению степени взаимодействия минеральной поверхности с битумом.

## **2.4. Изучение активированной поверхности минерального материала из кислых горных пород**

### ***2.4.1. Определение донорно-акцепторных свойств активированной поверхности гранита***

Адсорбция представляет собой процесс самопроизвольного перераспределения компонентов системы между поверхностным слоем и объемной фазой. Адсорбция на ровной поверхности зависит в основном от природы адсорбента (минерального материала) и адсорбата (активирующей добавки), от их взаимного сродства. Необходимо различать влияние их фактора на величину адсорбции ( $A$ ) и на константу адсорбционного равновесия ( $K$ ). Чем сильнее взаимодействие минеральный материал – активирующая добавка, тем больше ( $K$ ) и тем большая величина мономолекулярной адсорбции  $A$  достигается при равновесных давлениях или концентрациях. Обычно считают, что сродство адсорбента к адсорбату ( $K$ ) тем сильнее, чем резче выражена их склонность к образованию связей одной природы, например, к сильным химическим связям.

Из литературных данных [205, 218] следует, что минеральная поверхность представляет собой сложную систему активных адсорбционных центров (Бренстеда и Льюиса) по отношению к вяжущим веществам. Как было отмечено ранее, оценка адгезионной активности минеральной поверхности по отношению к окисленным битумам может осуществляться путем определения количества и силы активных центров и величиной электрокинетического потенциала.

Так, в работе [219, 220], исследуя адсорбцию воды и пиридина на поверхности алюмосиликатов, было определено, что наиболее сильными являются апротонные электроноакцепторные L-кислотные центры (термоустойчивость пиридина на них наиболее высокая). Протонные В-центры уступают по силе апротонным, поскольку пиридин слабо удерживается на гидроксильных группах. Поэтому по количеству пиридина, десорбированного при повышении температуры может быть получена оценка силы адсорбционных (кислотных) центров на поверхности. В нашем случае сравнение степени десорб-

ции пиридина при температуре 149 °С характеризует относительную силу (количество) электроноакцепторных L-центров на исходном и модифицированном ионами поливалентных металлов минеральном материале.

По количеству оставшегося пиридина после десорбции (при температуре 100 и 149 °С) можно оценить силу донорно-акцепторных центров поверхности (табл. 2.3).

Таблица 2.3

Изменение донорно-акцепторных свойств поверхности гранитного щебня в зависимости от условий его обработки

| Образец  | Количество прочно оставшегося Ру |                      |
|--|----------------------------------|----------------------|
|  | десорбция при 100 °С             | десорбция при 149 °С |
|  | ммоль/г                          | ммоль/г              |
| Щебень исходный  | 0,022                            | 0                    |
| Обработанный FeCl <sub>3</sub>                                       | 0,040                            | 0,020                |
| Обработанный FeCl <sub>3</sub> , отмытый                             | 0,040                            | 0,016                |
| Обработанный Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> отмытый | 0,019                            | 0,011                |
| Обработанный Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>         | 0,023                            | 0,015                |

Из представленных в табл. 2.3 гравиметрических измерений видно: при десорбции пиридина при 100 °С на исходном щебне и щебне, обработанном разными активаторами, пиридин остается на поверхности минерального материала, что свидетельствует о наличии активных (донорно-акцепторных) центров. При более высокой температуре десорбции (149 °С) количество пиридина можно увидеть только на обработанных минеральных материалах. Из данных табл. 2.3 следует, что увеличение числа L-центров на поверхности связано с активацией гранитного щебня ионами железа и алюминия, при которой координационно ненасыщенные катионы трехвалентного железа и алюминия занимают внерешеточные катионные позиции, замещая катионы щелочных металлов. Причем, пятикратная отмывка водой не приводит к уменьшению числа сильных донорно-акцепторных центров, что и подтверждается результатами измерений в табл. 2.3.

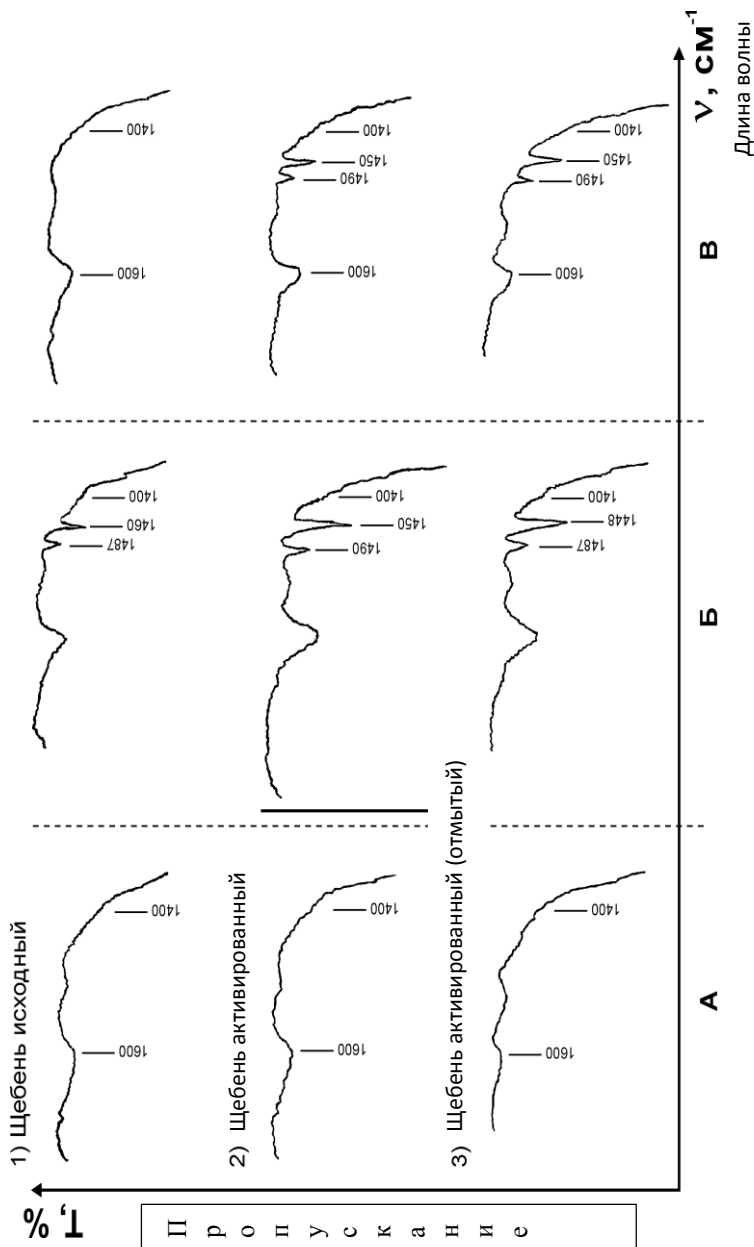


Рис. 2.2. Результаты исследования кислотных свойств гранита, активированного хлоридом железа:

А – вакуум, 400 °С; В – сорбция пиридина, 1 час при 25 °С; В – десорбция пиридина, 150 °С,

Т – пропускание;  $\lambda$  – длина волны

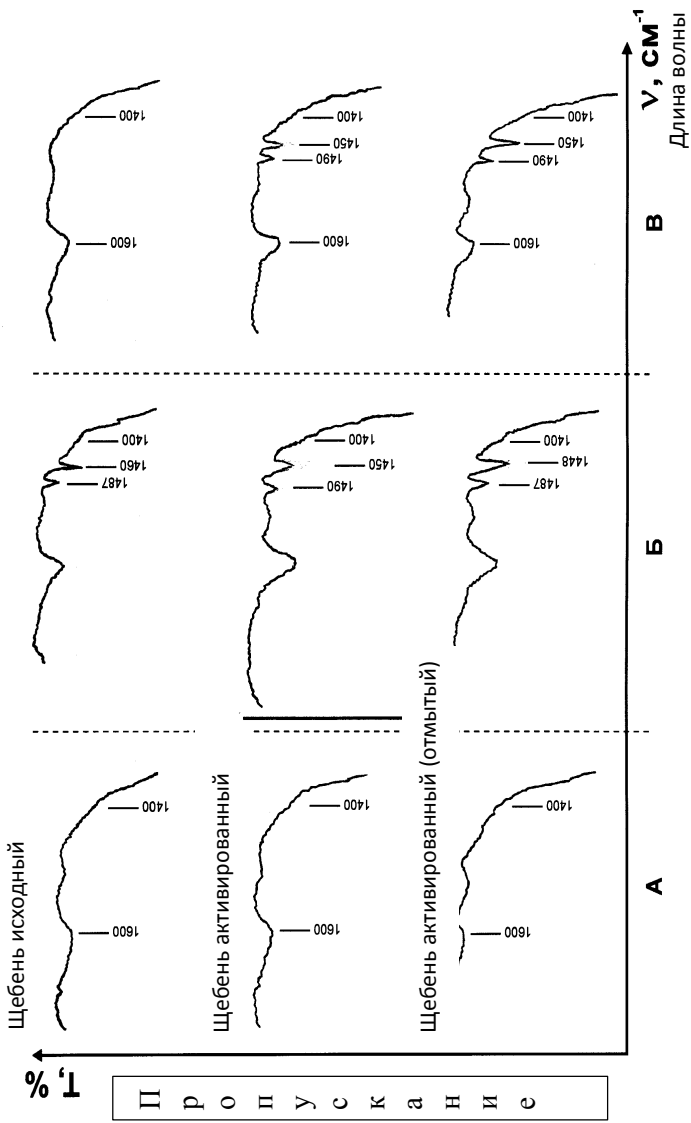


Рис. 2.3. Результаты исследования кислотных свойств гранита, сульфатом алюминия:  
 А – вакуум, 400 °С; В – сорбция пиридина, 1 час при 25 °С; В – десорбция пиридина, 150 °С,  
 Т – пропускание; λ – длина волны

Представленные на рис. 2.2 ИК-спектры подтверждают, что обработанный щебень обладает более высокой концентрацией электроноакцепторных L-центров и присутствием на его поверхности значительного числа сильных активных L-центров по сравнению с необработанным щебнем. На рис. 2.2, 2.3, А, показаны три образца после вакуумирования при 400 °С. Образцы имеют одинаковые полосы поглощения (1390, 1590 см<sup>-1</sup>). После сорбции пиридина (Py) (рис. 2.5, 2.6, Б), появившиеся новые полосы поглощения (1480, 1530 см<sup>-1</sup>) на трех образцах свидетельствуют о наличии L-центров. Однако после десорбции пиридина (рис. 2.2, 2.3, В), пиридин удерживается только на сильных L-центрах, т. е. на активированном материале (рис. 2.2, 2.3, В).

Следует указать, что сравнительно низкая оптическая плотность полос поглощения 1480 и 1438 см<sup>-1</sup> объясняется низкой удельной поверхностью щебня и относительно невысокой плотностью центров в расчете на единицу веса. Удельная кислотность по величине сопоставима с литературными данными для алюмосиликатных и оксидных систем [221].

Увеличение числа L-центров на поверхности, без сомнения, связано с активацией гранитного щебня хлорным железом и серноокислым алюминием, при которой координационно ненасыщенные катионы трехвалентного железа и алюминия занимают вне решеточные катионные позиции, замещая при этом не кислотные катионы щелочных металлов. При этом происходит замещение и катионов Ca<sup>2+</sup>, которые являются более слабыми L-центрами [204], чем Fe<sup>3+</sup>, в результате чего повышается не только концентрация, но и сила кислотных центров на минеральной поверхности.

Сравнение эффективности обработки серноокислым алюминием с обработкой хлорным железом показало, что общее число L-центров, образующихся на поверхности минерального материала в случае обработки серноокислым алюминием, значительно ниже, чем при обработке хлорным железом десорбция пиридина при 100 °С составляет 0,019 и 0,023 против 0,040 ммоль/г. В то же время количество более сильных L-центров (десорбция пиридина при 149 °С) на отмытых образцах минерального материала сопоставимо для обоих случаев обработки (FeCl<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) (рис. 2.6). Таким образом, эффективность обработки солью Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ниже, чем солью FeCl<sub>3</sub>, которая дает

сопоставимый эффект, что необходимо учитывать при разработке промышленной технологии активации.

Проведенные исследования дают основания рассматривать активацию гранитных минералов при обработке их растворами солей поливалентных металлов как процесс, при котором происходят качественные изменения химических свойств минеральной поверхности.

#### ***2.4.2. Определение электрокинетического потенциала***

Как было показано выше, на активированной поверхности возникают высокоактивные электроноакцепторные центры, наличие которых может изменять не только активность минеральной поверхности, но и общий знак заряда поверхности. Данное предположение было проверено путем измерения  $\xi$ -потенциала поверхности частиц гранита.

Для этого 1 %-ные водные суспензии минерального материала обрабатывали различными количествами активаторов. В качестве активаторов использовали неорганические соли:  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  и поверхностно-активные вещества (ПАВ) различной природы: катионный ПАВ – цетиламин гидрохлорид (ЦАГ), анионный ПАВ – олеат натрия.

Как видно из рис. 2.4, в случае взаимодействия частиц минерального материала с олеатом натрия наблюдается резкое уменьшение  $\xi$ -потенциала, действие солей поливалентных металлов ( $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) и ЦАГ обеспечивает перезарядку поверхности. Изоэлектрическая точка наблюдается при концентрации соли железа 0,015 %, соли алюминия 0,02 %, ЦАГ – 0,25 %. При более высоких концентрациях (0,4 %) величина  $\xi$ -потенциала стабилизируется. Эффект перезарядки можно объяснить таким образом: адсорбция каплей активирующей добавки обусловлена в основном процессом их локализации в штерновском слое за счет образования поверхностного комплекса между катионами активатора и отрицательно заряженными активными центрами поверхности минерала, приводящим к частичной нейтрализации заряда поверхности минеральных частиц. Основная часть каплей адсорбированного активатора сосредоточена в слое жидкости, прилегающем к поверхности минерального материала, и дополнительно изменяет  $\xi$  – потенциал в изучаемой системе за счет



отодвигания плоскости скольжения в глубь жидкой фазы за пределы достаточно толстого слоя адсорбированного активатора.

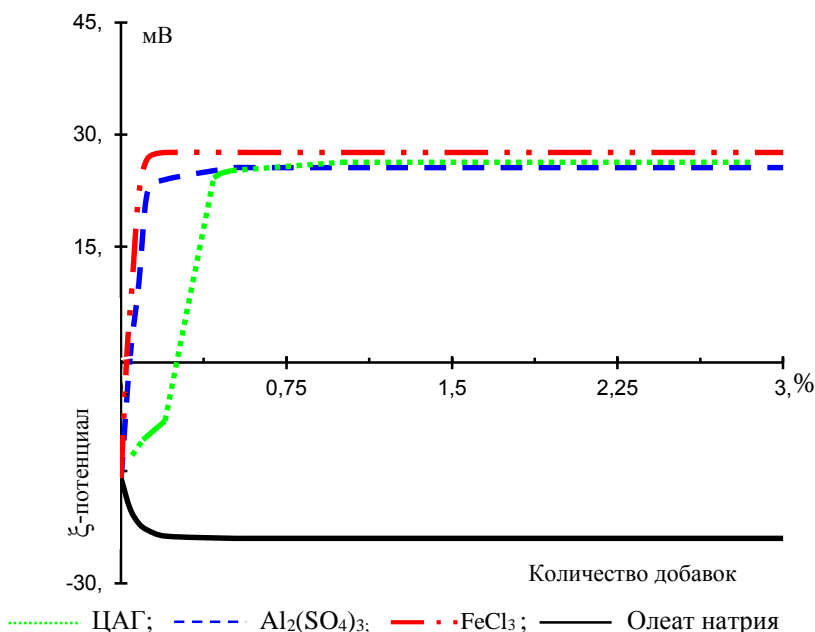


Рис. 2.4. Зависимость  $\xi$ -потенциала частиц минерального материала в водных суспензиях от количества активирующих добавок

Таким образом, электрокинетические исследования подтвердили, что при активации гранитных минералов солями поливалентных металлов общий заряд поверхности изменяется с отрицательного на положительный, что должно способствовать улучшению адгезии с битумом [223].

### 2.5. Разработка эффективных составов для химической активации минеральных материалов из кислых горных пород и изучение их адгезионных характеристик

Для подтверждения полученных результатов готовились водные растворы солей  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с концентрацией 0,3;

0,5 и 0,7 %. Для проведения эксперимента использовали фракцию щебня 5–7,5 мм и отсев дробления. Минеральный материал в количестве 100 г обрабатывали следующим образом: щебень смачивали 5 мл раствора солей, а отсев дробления, который имеет большую удельную поверхность – 7 мл раствора. Этого количества раствора активатора достаточно для его равномерного распределения по минеральной поверхности (из лабораторных исследований).

Активированный щебень и отсев высушивали при комнатной температуре. Затем отбирали навеску щебня 30 г, которую «чернили» путем смешивания с 1,0 г битума (БНД 90/129). Отсев дробления просеивали на ситах, отбирали фракцию 2,5–5 мм в количестве 30 г и смешивали с 1,2 г битума.

Адгезию битума к активированному минеральному материалу определяли по ГОСТ 11398. Для оценки сцепления битума с поверхностью минерального материала битумо-минеральную смесь после кипячения сравнивали с фотографиями контрольных образцов (табл. 2.4, 2.5).

Таблица 2.4

Степень сцепления битума с активированной поверхностью щебня фракции 5–7,5 мм

| Вид гранитного щебня              | Вводимое количество активатора (% массы мин. материала) | Степень покрытия поверхности минерального материала по ГОСТ 11398                             |
|-----------------------------------|---|---|
| Контрольный                       | –   | Соответствует образцу № 3, менее $\frac{3}{4}$ покрытия поверхности минерального материала    |
| Активированный хлоридом железа    | 0,015   | Соответствует образцу № 1, полное покрытие поверхности минерального материала                 |
|                                   | 0,025   | Соответствует образцу № 1, полное покрытие поверхности минерального материала                 |
| Активированный сульфатом алюминия | 0,015   | Соответствует образцу № 2, не менее $\frac{3}{4}$ покрытия поверхности минерального материала |
|                                   | 0,025   | Соответствует образцу № 1, полное покрытие поверхности минерального материала                 |
|                                   | 0,035   | Соответствует образцу № 1, полное покрытие поверхности минерального материала                 |

Таблица 2.5

Степень сцепления битума с активированной поверхностью отсева дробления фракции 2,5–5 мм

| Отсев из песка дробления             | Вводимое количество активатора (% от массы мин. материала) | Степень покрытия поверхности минерального материала по ГОСТ 11398                              |
|--------------------------------------|--|--|
| 1. Контрольный                       | –  | Соответствует образцу № 3, менее $\frac{3}{4}$ покрытия поверхности минерального материала     |
| 2. Активированный хлоридом железа    | 0,021  | Соответствует образцу № 2, не менее $\frac{3}{4}$ покрытия поверхности минерального материала  |
|                                      | 0,035  | Соответствует образцу № 1, полное покрытие поверхности минерального материала;                 |
| 3. Активированный сульфатом алюминия | 0,021  | Соответствует образцу № 2 не менее $\frac{3}{4}$ , покрытия поверхности минерального материала |
|                                      | 0,035  | Соответствует образцу № 2 не менее $\frac{3}{4}$ , покрытия поверхности минерального материала |
|                                      | 0,049  | Соответствует образцу № 1, полное покрытие поверхности минерального материала                  |

На основе визуальных исследований (рис. 2.5) выбраны оптимальные составы активирующих добавок и их расход при обработке минеральных материалов, что послужило предметом изобретения [222]:

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 0,015 % по отношению к щебню;

то же – 0,035 % по отношению к песку из отсева дробления;

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  – 0,025 % по отношению к щебню;

то же – 0,049 % по отношению к песку из отсева дробления.

Адгезия битума к активированным минеральным материалам оптимальными составами была также проверена методом красителей.

Оценку адгезии битума к щебню, обработанному в процессе промывки раствором  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  с концентрацией 0,025 % по сухому веществу, по величине адсорбции метиленового голубого [223].

Масса щебня составляла:

нечерненого активированного  $m = 4,0027$  г;

нечерненого неактивированного  $m^1 = 4,0045$  г;

черненого активированного до кипячения  $m = 4,0041$  г;

черненого активированного после кипячения  $v = 3,9975$  г.



*a*



*б*



*в*

Рис. 2.5. Влияние активации минерального материала на степень сцепления битума с минеральным материалом:  
*a* – черенный (без обработки) гранитный щебень (после кипячения);  
*б* – черенный модифицированный ионами  $Fe^{3+}$  гранитный щебень после кипячения (расход  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  составляет 0,015 % от массы щебня);  
*в* – черенный модифицированный ионами  $Al^{3+}$  гранитный щебень после кипячения (расход  $Al_2SO_4 \cdot 18H_2O$  составляет 0,025 % от массы щебня)

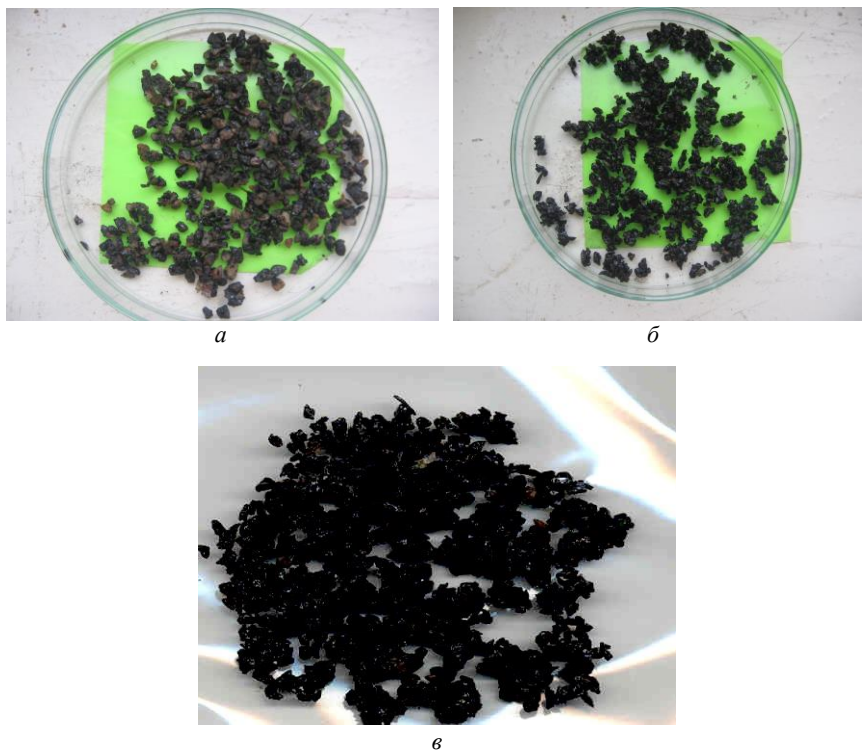


Рис. 2.6. Влияние активации минерального материала на степень сцепления битума с минеральным материалом:

- a* – черный отсев дробления (без обработки) после кипячения;
- б* – черный модифицированный ионами  $Fe^{3+}$  отсев дробления после кипячения (расход  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  составляет 0,035 % от массы отсева дробления);
- в* – черный модифицированный ионами  $Al^{3++}$  отсев дробления после кипячения (расход  $Al_2SO_4 \cdot 18H_2O$  составляет 0,049 % от массы отсева дробления)

Объем раствора активатора составлял  $V = 50$  мл;

Оптическая плотность красителя составляла:

$D_2$  нечерненого = 0,404;

$D_2^1$  черногого активированного после кипячения = 0,567;

$D_2^2$  черногого неактивированного после кипячения = 0,444.

Равновесную концентрацию раствора метиленового голубого (С) адсорбции определяли при помощи фотоэлектрического фотометра и по калибровочному графику [223].

Исходная концентрация красителя составила:  $C_1 = 0,01$  мг/мл

После адсорбции красителя с нечерненным активированным щебнем концентрация составила:

$$C_2 = 0,0072 \text{ мг/мл};$$

с черненным активированным после кипячения  $C_2^1 = 0,0095$  мг/мл;

с черненным неактивированным после кипячения  $C_2^2 = 0,0078$  мг/мл.

Величину адсорбции красителя, мг/мл, определяли по формуле [223]:

$$q = \frac{(C_1 + C_2) V}{m}, \quad (2.1)$$

$$q = \frac{(0,01 + 0,0072) 50}{4,0041} = 0,0350 \text{ мг/г} \quad \text{для нечерненого щебня};$$

$q^1 = \frac{(0,01 + 0,0095) 50}{4,0041} = 0,0062 \text{ мг/г}$  для черненого активированного щебня после кипячения;

$q^2 = \frac{(0,01 + 0,0078) 50}{3,9925} = 0,0276 \text{ мг/г}$  для черненого неактивированного щебня после кипячения.

Площадь поверхности щебня, не покрытой битумом, составила:

$$S_0 = \frac{q_{\text{черн}}}{q_{\text{нечерн}}}, \quad (2.2)$$

$S_0^1 = \frac{0,0062}{0,0350} \cdot 100 \% = 18 \%$  для черненого активированного минерального щебня после кипячения;

$S_0^2 = \frac{0,0276}{0,0350} \cdot 100 \% = 79 \%$  для черненого неактивированного щебня после кипячения.

Площадь поверхности щебня, покрытой битумом, составила:

$$S_n = 100 - S_o, \quad (2.3)$$

$S_n^1 = 100 \% - 18 \% = 82 \%$  для черненого активированного щебня после кипячения;

$S_n^1 = 100 \% - 79 \% = 21 \%$  для черного неактивированного щебня после кипячения.

Поверхность активированного щебня, покрытая битумом, составляет 82 %, что в четыре раза превышает этот показатель для неактивированного щебня.

Таким образом, подтверждается эффективность обработки гранитных материалов раствором активатора при установленных выше концентрациях и расходах соли поливалентного металла [224].

## **2.6. Оценка качества асфальтобетона, приготовленного с использованием активированных минеральных материалов из кислых горных пород**

Оценка качества асфальтобетона оптимального состава, приготовленного с использованием активированных минеральных материалов, выполнялась по известным критериям надежности [225], согласно которым структура асфальтобетона должна иметь максимальные показатели сопротивления по всем факторам внешнего воздействия. В нашем случае использовали 4 показателя СТБ 1033:

– критерий сдвигоустойчивости по сопротивлению пластическим деформациям по пределу прочности при сдвиге при 50 °С ( $R_{сдв}$ );

– критерий температурной трещиностойкости по пределу прочности при растяжении ( $R_0$ );

– критерий коррозионной устойчивости по коэффициенту водостойкости после водонасыщения в 5 %-ном растворе NaCl в течение 28 суток ( $K_{в28}$ );

– критерий морозостойкости по коэффициенту морозостойкости после 50 циклов замораживания – оттаивания ( $K_{мрз}$ ).

Критерий сдвигоустойчивости характеризует способность материала воспринимать транспортные нагрузки в период максимального ослабления когезии вяжущего. Критерий трещиностойкости характеризует работу асфальтобетона в период отрицательных температур, когда пленки вяжущего становятся упруго-хрупкими. Совместные воздействия агрессивных противогололедных растворов и знакопеременных температур приводят к потере прочности материала за счет ослабления связей на границе «битум – минеральный материал» и «расшатывания» структуры материала, поэтому были использованы коэффициенты  $K_{в28}$  и  $K_{мрз}$ , представляющие собой

отношение прочности асфальтобетона до и после воздействия внешних факторов. Требования СТБ 1033 к свойствам асфальтобетона, способного сопротивляться указанным воздействиям, представлены в табл. 2.6.

Таблица 2.6

Требования к параметрам оптимизации

| Наименование показателя  | Нормативные показатели СТБ 1033 |
|--|---------------------------------|
| Предел прочности при сдвиге $R_{сдв}$ при 50 °С, Мпа                                 | не менее 2,3                    |
| Предел прочности при растяжении $R_0$ при 0 °С, Мпа                                  | не более 2,0                    |
| Коэффициент морозостойкости $K_{мрз}$  | не менее 0,75                   |
| Коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении в агрессивной среде $K_{в28}$ | не менее 0,85                   |

Оптимизация состава и исследование свойств асфальтобетона осуществлялись с использованием методов математического планирования эксперимента [226], реализованного в программном комплексе «Statgrafics Plus 5 Windows». План эксперимента включал 15 серий по 22 образца в каждой (табл. 2.7), при этом достигалась точность результатов 10 % с вероятностью 0,95, для чего результаты эксперимента подвергали статистической обработке и проверке по критерию Кохрена [227]. Оказалось достаточным количество образцов для испытания  $R_{сдв}$  – 3 шт.;  $R_0$  – 3 шт.;  $K_{мрз}$  8 шт.;  $K_{в28}$  – 8 шт.

В качестве факторов оптимизации использовали расходы материалов, наиболее существенно влияющие на свойства асфальтобетона. Так содержание битума определяет реологические характеристики и плотность структуры асфальтобетона. Содержание активатора определяет ее коррозионную стойкость. Поскольку активатор распределен по минеральной поверхности, большой интерес представляет содержание отсева дробления, который в отличие от щебня имеет более развитую площадь контакта с битумом.

Испытание образцов асфальтобетона позволили получить значения физико-механических свойств для различных вариантов его составов (табл. 2.8).



Таблица 2.7

## План эксперимента

| № серии | Обозначение факторов |                      |   |
|---------|----------------------|----------------------|---|
|         | О                    | В                    | А   |
|         | Содержание отсева, % | Содержание битума, % | Содержание активатора, % от массы заполнителя |
| 1       | 22                   | 5                    | 0,02  |
| 2       | 22                   | 5                    | 0,02  |
| 3       | 22                   | 5                    | 0,02  |
| 4       | 0                    | 4                    | 0,02  |
| 5       | 0                    | 5                    | 0,04  |
| 6       | 0                    | 5                    | 0   |
| 7       | 22                   | 4                    | 0   |
| 8       | 0                    | 6                    | 0,02  |
| 9       | 44                   | 6                    | 0,02  |
| 10      | 44                   | 4                    | 0,02  |
| 11      | 22                   | 4                    | 0,04  |
| 12      | 22                   | 6                    | 0   |
| 13      | 44                   | 5                    | 0,04  |
| 14      | 22                   | 6                    | 0,04  |

Таблица 2.8

## Физико-механические свойства асфальтобетона

| № серии | $R_{сдв.}$ | $R_0$ | $K_{В28}$ | $K_{МРЗ}$ |
|---------|------------|-------|-----------|-----------|
| 1       | 2,96       | 3,25  | 0,79      | 0,75      |
| 2       | 2,95       | 3,2   | 0,84      | 0,75      |
| 3       | 2,95       | 3,25  | 0,81      | 0,74      |
| 4       | 3,40       | 3,30  | 0,71      | 0,68      |
| 5       | 1,80       | 3,30  | 0,87      | 0,86      |
| 6       | 2,30       | 3,10  | 0,87      | 0,77      |
| 7       | 4,45       | 3,70  | 0,60      | 0,52      |
| 8       | 1,60       | 2,70  | 0,98      | 0,95      |
| 9       | 3,40       | 3,10  | 0,93      | 0,88      |
| 10      | 4,52       | 4,10  | 0,58      | 0,49      |
| 11      | 3,50       | 3,65  | 0,63      | 0,64      |
| 12      | 2,60       | 2,90  | 0,96      | 0,84      |
| 13      | 3,05       | 3,30  | 0,78      | 0,77      |
| 14      | 2,55       | 2,90  | 0,96      | 0,96      |
| 15      | 3,10       | 3,30  | 0,77      | 0,69      |

В результате обработки экспериментальных данных была получена следующая графическая модель сдвигоустойчивости (рис. 2.7).

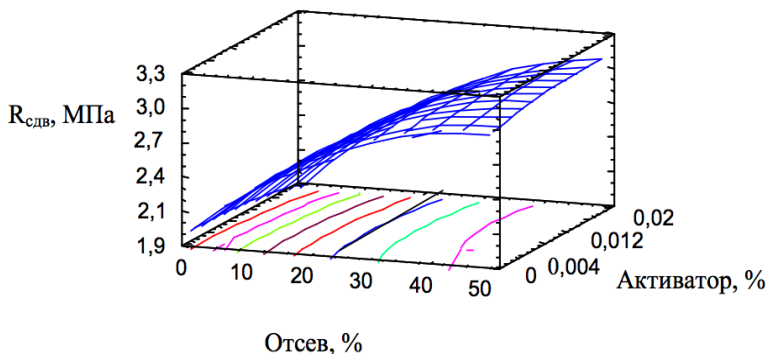


Рис. 2.7. Зависимость  $R_{сдв}$  при 50 °С от состава асфальтобетона при содержании битума 6 %

Удовлетворительной трещиностойкостью ( $R_0$  менее 2,0 МПа) обладает асфальтобетон с содержанием отсева менее 20% при содержании битума 5,2 % (рис. 2.8). При увеличении количества отсева уменьшается толщина битумных пленок, при этом смесь становится более хрупкой, следовательно, в состав асфальтобетона при замене песка на неактивированный отсев дробления (30 % от массы асфальтобетона) надо вводить не менее 6 % битума.

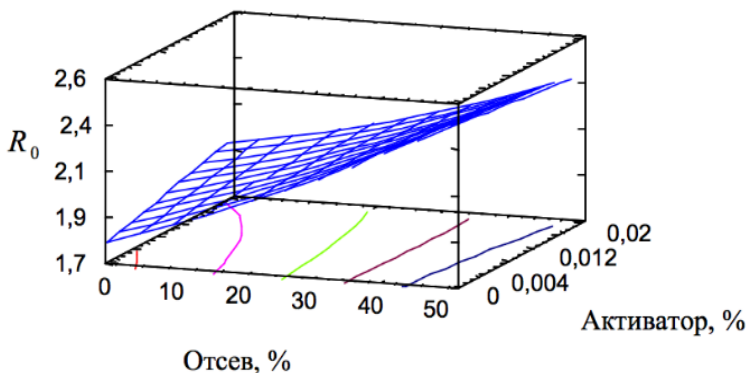


Рис. 2.8. Зависимость  $R_0$  от состава асфальтобетона при содержании битума 6 %

Анализ графической модели трещиностойкости показывает, что содержание активатора не оказывает существенного влияния на прочность асфальтобетона при 0 °С, то есть хрупкость асфальтобетона практически не увеличивается с увеличением расхода солей polyvalentных металлов. Определение коэффициента длительной водостойкости после выдерживания образцов в растворе NaCl в течение 28 суток (рис. 2.9) позволило выявить следующие зависимости.

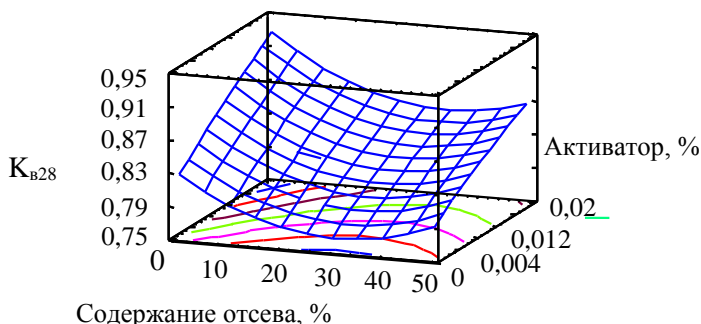


Рис. 2.9. Зависимость  $K_{b28}$  при 20 °С от состава асфальтобетона

При количестве отсева 30–40 % наблюдается падение коэффициента водостойкости ниже 0,77, т. е. теряется более 23 % прочности.

Введение активатора в количестве 0,02 % приводит к увеличению коэффициента водостойкости до 0,82–0,84.

Падение прочности замедляется на 27 %. Указанного количества активатора явно недостаточно для обеспечения требуемого эффекта. Однако можно заметить, что с увеличением количества активатора идет линейное нарастание  $K_{b28}$  (рис. 2.9) и при его количестве 0,04–0,05 % можно достичь требуемого снижения падения прочности после длительного водонасыщения в 1,8–2,0 раза.

Проведенные дополнительные исследования показали, что при количестве битума 6 % и расходе отсева дробления 30 %, введение активатора в количестве 0,04 % обеспечивает  $K_b = 0,91$  [228, 229].

Таким образом, как и предполагалось, оптимальное количество активатора 0,04 % обеспечивает существенное повышение устойчивости структуры асфальтобетона к действию воды и агрессивных растворов противогололедных материалов (хлоридов натрия).

В результате обработки экспериментальных данных была получена следующая графическая модель по морозостойкости (рис. 2.10).

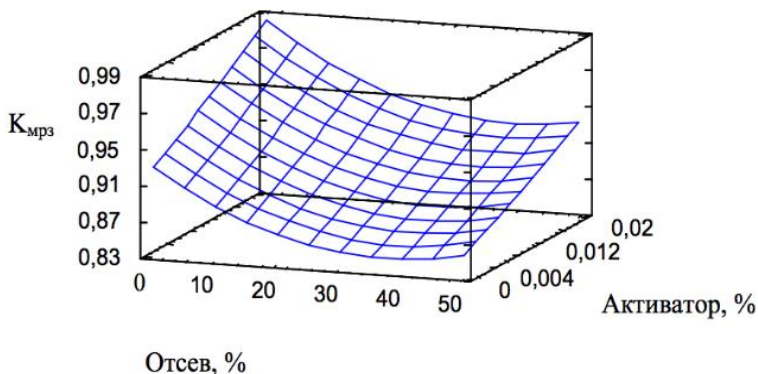


Рис. 2.10. Зависимость  $K_{мрз}$  от состава асфальтобетона при содержании битума 6 %

При увеличении содержания активатора до 0,02 % наблюдается увеличение коэффициента морозостойкости в среднем на 30–35 % (падение прочности уменьшается с 10–15 % при нулевом расходе активатора до 7–9 % при расходе 0,02 %).

Поскольку на рис. 2.10 также отмечается линейная зависимость расхода активатора и  $K_{мрз}$ , то увеличение количества активатора до 0,04 % обеспечивает требуемое значение коэффициента морозостойкости, что и было подтверждено дополнительным экспериментом, при расходе активатора 0,04 %  $K_{мрз}$  составил 0,94.

Таким образом анализ графических моделей показывает, что на сдвигоустойчивость при 50 °С ( $R_{сдв}$ ) и трещиностойкость ( $R_0$ ) существенное влияние оказывает только расход отсева дробления и битума. Значимое влияние на коэффициент морозостойкости и коррозионную устойчивость асфальтобетона оказывает содержание активатора, при этом в обоих случаях наблюдается линейная зависимость. Полученные результаты подтверждают положение о том, что активатор «срабатывает» только на границе раздела систем «битум – минеральный материал», увеличивая адгезию (устойчивость связей на границе фаз), и не изменяет структуру битума (когезия битума сохраняется на прежнем уровне). Таким образом, активация минерального материала существенно улучшает качество асфальтобетона, что неоднократно подтверждалось исследованиями [230–232].

На основании проведенных исследований был определен оптимальный состав асфальтобетона, масс. %: щебень – 64; отсев – 30; битум – 6; минеральный порошок – 6; активатор – 0,04.

По СТБ 1033 этот состав асфальтобетона можно отнести к ЦМАг. Физико-механические свойства ЦМАг на активированном минеральном материале приведены в табл. 2.9.

Таблица 2.9

Физико-механические свойства плотного асфальтобетона ЦМАг

| Наименование показателя   | Норма для ЦМАг, марка смеси I по СТБ 1033 | ЦМАг |
|---|---|------|
| Водонасыщение, % по объему  | 1–4                                       | 2,07 |
| Предел прочности при сдвиге, при температуре 50 °С, МПа, не менее               | 2,75                                      | 2,8  |
| Предел прочности при растяжении, при температуре 0 °С, МПа,                     | 2,0–3,5                                   | 2,0  |
| Коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении, не менее после 28 суток | 0,75                                      | 0,96 |
| Коэффициент морозостойкости после 50 циклов замораживания-оттаивания, не менее  | 0,80                                      | 0,94 |

## 2.7. Изучение влияния активатора на старение асфальтобетона

Старение асфальтобетона связано главным образом с окислением битумов, в результате чего он становится более хрупким, при этом понижается трещиностойкость дорожных покрытий. Окисление битумов связано с характерными реакциями кислорода в отношении парафино-нафтеновых углеводородов [233, 234]. Данные реакции могут происходить при каталитическом процессе в присутствии оксидов железа. Увеличение массовой доли оксида железа вызывает значительное ускорение изменения температуры размягчения битума в начальном периоде окисления и, наоборот, его замедление, когда температура становится больше 30 °С [235]. Поскольку нами используются ионы железа в качестве активаторов, возникает необходимость изучения возможных последствий их воздействия на процесс старения асфальтобетона. Для этого был выполнен следующий эксперимент.

Готовились две асфальтобетонные смеси оптимального состава: первая с активированным щебнем и отсевом дробления, вторая – на неактивированном щебне и отсеве дробления. По три параллельных образца асфальтобетона из каждой смеси термостатировали в воде при температуре 50 °С в течение часа, и определяли предел прочности при сжатии при 50 °С. Оставшуюся смесь перекладывали в противень слоем толщиной в 30 мм, помещали в сушильный шкаф и выдерживали при 159 °С в течение 8 часов и 24 часов. После чего также формовали по три образца асфальтобетона из каждой смеси, их термостатировали в воде при 50 °С, определяли предел прочности при сжатии. На основании полученных результатов вычисляли коэффициент старения  $K_{ст}$ , как отношение прочности  $R_{50}$  после и до выдерживания смеси в тонком слое при 159 °С (табл. 2.10).

Таблица 2.10

Коэффициенты старения

| Отсев, % | Битум, % | Активатор, % | $R_{50}$ , МПа | $R_{50}$ , МПа | $R_{50}$ , МПа, 8 ч | $R_{50}$ , МПа, 8 ч | $K_{ст}$ 8 ч | $R_{50}$ , МПа, 24 ч | $R_{50}$ , МПа, 24 ч | $K_{ст}$ 24 ч |
|----------|----------|--------------|----------------|----------------|---------------------|---------------------|--------------|----------------------|----------------------|---------------|
| 22       | 55       | 0,04         | 1,25           | 1,27           | 2,48                | 2,48                | 3,92         | 3,47                 | 3,461                | 5,45          |
|          |          |              | 1,21           |                | 2,27                |                     |              | 3,51                 |                      |               |
|          |          |              | 1,34           |                | 2,72                |                     |              | 3,41                 |                      |               |
| 22       | 05       | 0            | 1,28           | 1,33           | 2,25                | 2,79                | 3,64         | 4,40                 | 4,271                | 55,58         |
|          |          |              | 1,28           |                | 22,64               |                     |              | 4,09                 |                      |               |
|          |          |              | 1,41           |                | 22,48               |                     |              | 4,32                 |                      |               |

На основании данных табл. 2.10 можно сделать вывод, что добавление активирующей добавки не оказывает существенного влияния на старение асфальтобетона (коэффициенты старения после 8 и 24 часов выдерживания в обоих случаях практически одинаковые). Это, по-видимому, связано с тем, что ионы железа прочно фиксируются на поверхности каменного материала и не участвуют в обменных реакциях окисления битума.

## 2.8. Расчет коэффициента надежности и срока службы асфальтобетонного покрытия на активированном минеральном материале

Как было показано выше, содержание активатора не оказывает существенного влияния на сдвигоустойчивость, трещиностойкость и старение асфальтобетона. Межремонтные службы сроки службы дорожных покрытий за городом составляют 4–6 лет [225] следовательно уровень надежности по критерию сдвигоустойчивости  $P_{сдв}$ , трещиностойкости  $P_{тр}$  и по старению  $P_{ст}$  можно принять по среднему значению, равному 0,84 [236].

Поскольку активатор оказывает влияние на коррозионную стойкость (водостойкость и морозостойкость), согласно методике [225] рассчитываем коэффициенты запаса прочности по водостойкости  $K_B$  морозостойкости  $K_M$ .

Коэффициент запаса по водостойкости определяют по формуле:

$$K_B = \frac{K_{\phi}}{K_m}, \quad (2.4)$$

где  $K_{\phi}$  – фактическая величина коэффициента водостойкости;

$K_m$  – требуемая величина коэффициента водостойкости для ЦМА по СТБ 1033.

В нашем случае  $K_B = 0,96 / 0,75 = 1,28$ .

Коэффициент запаса по морозостойкости определяем по формуле:

$$K_m = \frac{K_{\phi}}{K_m}, \quad (2.5)$$

где  $K_{\phi}$  – фактическая величина коэффициента морозостойкости;

$K_m$  – требуемая величина коэффициента морозостойкости для ЦМА по СТБ 1033.

Получаем значение:  $K_m = 0,94 / 0,8 = 1,18$ .

По графику (рис. 2.11), представленному в предлагаемой методике [225] уровень надежности по водостойкости  $P_B$  и морозостойкости  $P_M$ :

$P_B = 0,99$ ;  $P_M = 0,975$ .

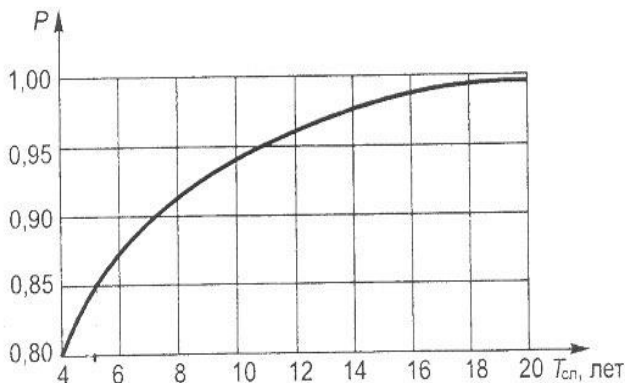


Рис. 2.11. Зависимость расчетного срока службы материала покрытия от уровня надежности материала дорожной конструкции [207]

Общий уровень надежности определяем по формуле [118]:

$$P_{\text{общ}} = \sqrt[5]{P_{\text{сдв}} \cdot P_m \cdot P_c \cdot P_v \cdot P_m}. \quad (2.6)$$

В результате получаем:

$$P_{\text{общ}} = \sqrt[5]{0,85 \cdot 0,84 \cdot 0,84 \cdot 0,99 \cdot 0,975} = 0,895.$$

Согласно графика 2.11 из методики [225] срок службы до капитального ремонта составляет 6,8 лет, в то время как средний срок службы для традиционного асфальтобетона составляет всего 5 лет. Таким образом, использование асфальтобетона с активированными минеральными материалами позволяет увеличить срок службы асфальтобетонного покрытия на 27 %, что весьма существенно для современных условий эксплуатации автомобильных дорог [237]. Проведенный анализ свойств материалов, применяемых в составе асфальтобетона, и методов повышения их физико-химического взаимодействия позволил сделать следующие выводы:

– при взаимодействии окисленного битума с кислыми минеральными материалами не достигается, требуемый уровень физико-химического взаимодействия, поскольку нет необходимого химического



сродства между активными центрами минеральной поверхности и реакционноспособными компонентами битума;

– повысить коррозионную устойчивость асфальтобетона путем усиления адгезии окисленных битумов к кислым каменным материалам можно достигнуть при введении на поверхность минерального материала положительных ионов поливалентных металлов, способных изменять электрокинетический потенциал этой поверхности и образовывать донорно-акцепторные центры, обеспечивающие хемосорбционные взаимодействия с компонентами битума;

– для изучения потенциальной возможности повышения физико-химической активности минеральной поверхности предложено использовать методы ИК-спектроскопии с гравиметрией и измерение электрокинетического потенциала. Данные методы доказали наличие на активированной поверхности сильных L-центров, повышающих степень ее химического взаимодействия с компонентами битума.

Количественным методом красителей определена степень покрытия активированного щебня битумом, что позволило зафиксировать четырехкратное увеличение адгезии при обработке минеральной поверхности раствором активатора.

Методом математического планирования эксперимента оптимизирован состав асфальтобетона на активированных минеральных материалах, обеспечивающий требуемую надежность в условиях высоких транспортных нагрузок и коррозионного воздействия окружающей среды.

## **ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ МИНЕРАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ КИСЛЫХ ГОРНЫХ ПОРОД И ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В СОСТАВЕ АСФАЛЬТОБЕТОНА**

Технологические схемы и регламенты разрабатывались с целью обеспечения внедрения в производство рациональных технических решений по изготовлению качественной продукции в виде активирующих добавок, активированных минеральных материалов и асфальтобетонов с их использованием.

### **3.1. Технология приготовления активирующей добавки и экологическая оценка**

Технологическая схема приготовления активирующей добавки приведена на рис. 3.1. Процесс приготовления активирующей добавки предусматривает следующие стадии:

- заполнение смесителя с тенами 1 водой, и доведение ее температуры до 30–35 °С;
- подачу солей поливалентных металлов из емкости 2 через дозатор в смеситель 1 согласно рецептуре;
- перемешивание раствора в смесителе 1 лопастной мешалкой 3 до полного растворения солей и достижения требуемой концентрации, контролируемой кондуктометром;
- перекачку насосом 6 приготовленной активирующей добавки на склад готовой продукции.

Осуществление технологического процесса требует тщательного контроля: точности дозирования солей и воды, температуры нагрева раствора, полноты растворения солей, концентрации раствора в смесителе и на складе готовой продукции (по ТУ РБ 600036270).

Принята следующая точность дозирования:

солей – 0,1 %, воды – 1 %.

Концентрация активатора должна составлять 30 мас. %.

Для реализации предложенной технологии в производственных условиях были разработаны технологический регламент приготовления активирующей добавки и технические условия на добавку активирующую.

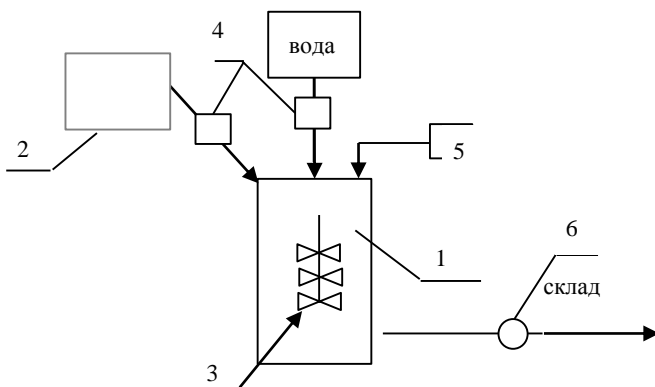


Рис. 3.1. Схема получения активирующей добавки:

1 – смеситель с тенами; 2 – емкость для соли поливалентных металлов; 3 – лопастная мешалка; 4 – дозаторы; 5 – кондуктометр с датчиком; 6 – насос

Поскольку в состав активатора входят ионы тяжелых металлов [238], была проведена токсиколого-гигиеническая экспертиза добавки активирующей на лабораторных животных двух видов (белые крысы, морские свинки) в соответствии с действующими нормативно-методическими документами, действующими в Республике Беларусь. Результаты токсикологических исследований представлены в табл. 3.1.

Изученный препарат добавка активирующая по ТУ РБ 600036270.005.-2074. По результатам эксперимента классифицирован как малоопасное вещество – IV класса опасности по ГОСТ 12.1.007-76.

Таблица 3.1

Токсикологические исследования

| Наименование показателя   | Наименование НД на методы испытаний | Значения показателей безопасности по НД (ТУ РБ)                    |
|---|-------------------------------------|--|
| Острая токсичность (LD <sub>50</sub> ) при внутрижелудочном поступлении | МУ № 48-9405                        | IV класс опасности по ГОСТ 12.1.007 (LD <sub>50</sub> >5000 мг/кг) |
| Кожно-раздражающее действие (однократно)                                | МУ № 48-9405                        | Не обладает кожно-раздражающим действием                           |
| Действие на слизистые оболочки и орган зрения                           | МУ № 48-9405                        | Не обладает раздражающим действием                                 |

### 3.2. Технология приготовления активированных минеральных материалов

В организациях дорожного хозяйства действует две технологические установки, где возможно получение высококачественных активированных минеральных материалов [239].

Схема технологического процесса получения активированного минерального материала на дробильно-сортировочной установке Ц 2502 производства НПО «Центр» представлена на рис. 3.2.

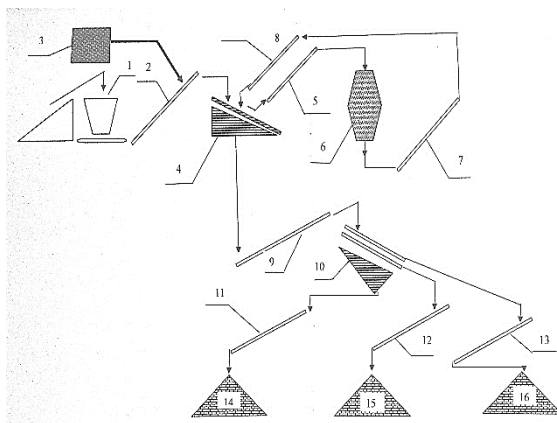


Рис. 3.2. Схема технологического процесса получения активированного минерального материала на дробильно-сортировочной установке Ц 2502 производства НПО «Центр»:

- 1 – приемный бункер с ленточным питателем; 2, 5, 7, 8, 9 – конвейеры; 3 – емкость с активатором; 4 – виброгрохот предварительной сортировки; 6 – дробилка; 10 – виброгрохот окончательной сортировки; 11, 12, 13 – штабелеукладочные конвейеры; 14, 15, 16 – штабеля

Процесс приготовления активированных минеральных материалов в этом случае состоит из следующих операций. Щебень с помощью автосамосвалов подается в приемный бункер 1, откуда посредством конвейера 2 поступает на грохот предварительной сортировки 4. На конвейере 2 производят введение активирующей добавки посредством орошения исходного минерального материала активатором.

Активатор подается из емкости 3 при помощи насоса-дозатора и распыляется с помощью форсунки. Расход раствора активатора по

отношению к минеральному материалу (щебню) составляет 50 кг на тонну. С грохота 4 мелкий активированный материал по конвейеру 9 поступает на грохот окончательной сортировки 10, где он разделяется на требуемые фракции. Крупная фракция после грохота 4 по конвейеру 5 поступает в дробилку 6. Дробленый активированный щебень из дробилки 6 по конвейерам 7 и 8 возвращается на грохот 4 и далее на грохот 10, где сортируется на нужные фракции. Затем каждая фракция по штабелеукладочным конвейерам 11, 12, 13 подается в штабеля готовой продукции 14, 15, 16.

Качество получаемого активированного минерального материала оценивали путем определения адгезии к битуму по ГОСТ 11398.

Схема технологического процесса получения активированного минерального материала на дробильно-сортировочной установке «Паркер-900» представлена на рис. 3.3.

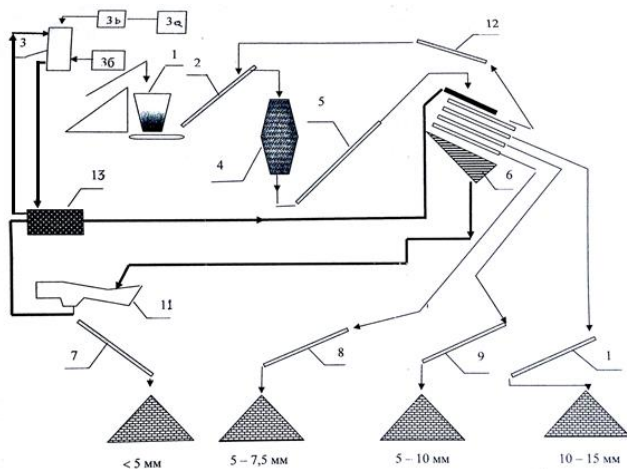


Рис. 3.3. Технологическая схема получения активированного минерального материала на дробильно-сортировочной установке «Паркер-900»:

- 1 – приемный бункер с ленточным питателем; 2, 5 – конвейер питатель; 3 – емкость с раствором активатора; 3а – емкость с концентратом активатора;
- 3б – измерительный прибор; 3в – исполнительный механизм; 4 – конусная дробилка; 6 – виброгрохот предварительной сортировки;
- 7, 8, 9, 10 – штабелеукладочные конвейеры; 11 – дегидратор;
- 12 – возвратный конвейер; 13 – отстойник

Щебень в приемный бункер *1* подается автосамосвалом или грузчиком, откуда посредством конвейера *2* поступает на дробилку *4*. После дробления материал по конвейеру *5* попадает на грохот *6*, где происходит мойка и сортировка на определенные фракции. Отсортированный щебень фракции более 5 мм по штабелеукладочным конвейерам *8, 9, 10* направляется в штабеля готовой продукции, а фракция менее 5 мм с водой поступает в дегидратор *11*, где отделяется от воды и по штабелеукладочному конвейеру *7* поступает в штабель. Отделенная вода по трубопроводу попадает в отстойник *13*, где фильтруется и после очистки вновь поступает на грохот *6*. Потери воды при мойке компенсируют путем подачи дополнительного количества воды. Щебень размером более 20 мм по возвратному конвейеру *12* попадает повторно в дробилку *4*, где вместе с вновь поступающим материалом дробится на мелкие фракции.

Было предложено в воду вводить активизирующую соль с использованием автоматизированной системы контроля стабильности. При замкнутом цикле водообращения обеспечивали постоянство суммарной концентрации поливалентных металлов (алюминия, железа) в водном растворе, идущем на обработку минеральных материалов. При этом для приготовления рабочего раствора используется обратная вода, собираемая после обработки, содержащая остаточные количества солей алюминия и железа, не адсорбированные минеральными материалами.

Автоматизированная система контроля стабильности активации минеральных материалов водными растворами поливалентных металлов является частью технологической схемы и состоит из емкости для хранения концентрированного раствора солей *3а*, емкости для сбора обратной воды *13*, измерительного прибора *3б* и исполнительного механизма *3в*.

Отработанный водный раствор из сборника обратной воды *13* подается в емкость *3*. Сюда же из емкости *3а* поступает концентрированный раствор солей в количестве, необходимом для установления в измерительной ячейке значения удельной электропроводности, соответствующего значению этой характеристики, измеренной при суммарной концентрации солей, оптимальной для высокоэффективной обработки минеральных материалов.

Измерительный прибор *3б* представляет собой кондуктометр автоматический АК-310-01 или АК-310-03 производства фирмы АЗОТ-

Аналитприбор, допущенный к применению в Республике Беларусь. Измерительный прибор при отклонении значения удельной электропроводности раствора в емкости 3 от заданного значения подает электрический сигнал на исполнительный механизм 3в (вентиль или заслонка на трубопроводе от емкости концентрата 3а к емкости для приготовления активатора) и открывает его. В емкость 3 концентрат раствора солей поливалентных металлов поступает до тех пор, пока в этой емкости не установится значение удельной электропроводности раствора, соответствующее необходимой концентрации. При достижении этого значения исполнительный механизм прекращает поступление концентрата в емкость 3.

Использование загнутой схемы активации позволяет снизить нагрузку на окружающую среду за счет минимизации сброса сточных вод и снизить производственные расходы за счет экономии солей поливалентных металлов

Технология активация была апробирована на РУПП «Гранит» [240].

Данная технология активация щебня не должна была нарушать общий технологический цикл получения щебня. Технологическая линия по разделению щебня представлена на рис. 3.4.



Рис. 3.4. Технологическая линия по разделению щебня на фракции

При этом требовалось максимально использовать имеющиеся оборудование.

Была предложена схема производства и активации щебня (рис. 3.5).

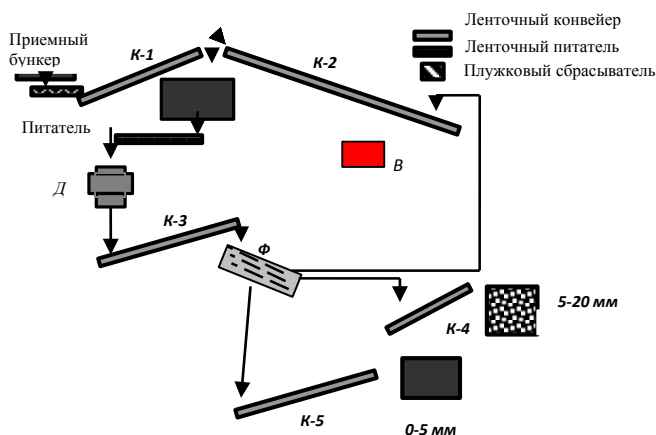


Рис. 3.5. Технологическая схема производства и активации щебня:  
 Д – дробилка; К – конвейеры; В – емкость для раствора активатора;  
 Н – насос-дозатор; Ф – грохот

Технологические особенности активации щебня заключаются в том, что на конвейере 4 производят введение активирующей добавки посредством орошения свежеприготовленного щебня раствором активатора. Раствор подается из емкости В насосом-дозатором Н и распыляется с помощью форсунок. Расход раствора активатора по отношению к минеральному материалу (щебню) составляет 18–20 кг/т и регулируется по показаниям жидкостного счетчика.

В нашем случае использовалась передвижная установка для подачи активатора, представленного на рис. 3.6.

Равномерность покрытия поверхности щебня активирующей добавкой обеспечивалась регулированием распыления раствора тремя форсунками. При проведении опытно-технологических работ визуально наблюдалось полное смачивание поверхности щебня активирующим раствором. При активации щебня водным раствором сульфата алюминия светло-серый цвет щебня – до обработки, становился темно-серым – после обработки (рис.3.7).



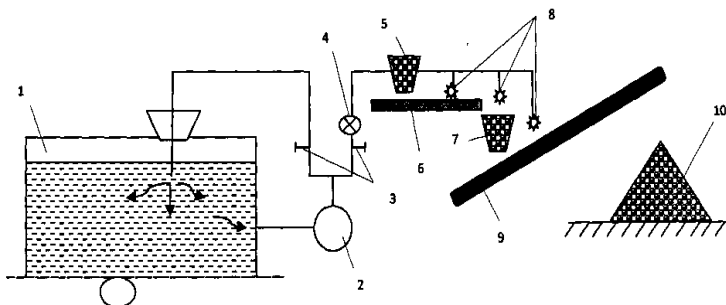


Рис. 3.6. Схема передвижной установки по активации щебня  
 1 – емкость с активирующим раствором; 2 – насос-дозатор для подачи раствора;  
 3 – регулирующие краны; 4 – счетчик жидкостной, 5 – подгροхотный бункер;  
 6 – транспортный конвейер № 7; 7 – течка; 8 – форсунки; 9 – транспортный  
 конвейер № 8; 10 – склад активированного щебня



Рис. 3.7. Щебень после обработки водным раствором сульфата алюминия

Контроль при производстве активированного гранитного щебня, обеспечивающий необходимое и стабильное качество выпускаемой новой продукции, осуществляли путем проведения испытаний в соответствии с ГОСТ 8267 и технологическим регламентом предприятия (ТР 001-2082). При этом определяли следующие характеристики щебня: зерновой состав; содержание пылевидных и глинистых частиц; содержание зерен слабых пород, прочность и насыпная плот-

ность; морозостойкость; показатель рН водной вытяжки из активированного щебня, характеризующий наличие активатора на его поверхности (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Физико-механические показатели полученного щебня  
фракции 5–20 мм

| Наименование показателя  | Полученные результаты       | Требования ГОСТ 8267-93            | Требования СТБ 1301-2002 |
|--|-----------------------------|------------------------------------|--------------------------|
| Содержание пылевидных и глинистых частиц, % по массе                         | 0,5                         | Не более 1 для 1 группы            | Не более 0,5 для 1 сорта |
| Количество зерен лещадной и игловатой формы, % по массе                      | 5                           | Не более 10 для 1 группы           | Не более 8 для 1 сорта   |
| Количество зерен кубовидной формы, %   | 68–78                       | Не менее 65 для 1 сорта            | Не менее 65 для 1 сорта  |
| Морозостойкость щебня  | F400                        | –                                  | Не менее 200             |
| Удельная эффективная активность естественных радионуклидов $A_{эфф}$ , Бк/кг | 86                          | Не более 370                       | Не более 370             |
| Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>  | 1576                        | –                                  | –                        |
| Полные остатки на ситах, %:<br>1,25D;<br>D;<br>0,5(d+D);<br>d                | 0<br>1,15<br>52,85<br>97,21 | до 0,5<br>до 10<br>30–60<br>90–100 | –<br>–<br>–<br>–         |
| рН водной вытяжки  | 4,0–4,2                     | 4,0–5,0 по ТР 001-2002             |                          |

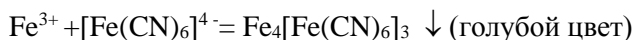
Для оперативной идентификации активированных минеральных материалов, что необходимо в производственных условиях, были разработаны следующие экспресс-методы [223].

## Выявление присутствия ионов железа на активированном минеральном материале

Навеску 50 г минерального материала, активированного солью железа, помещают в стакан и заливают 25 мл 0,01 Н раствором соляной кислоты.

Полученный раствор тщательно перемешивают, дают отстояться несколько минут, а затем в него опускают индикаторную бумагу на 3 с на глубину 0,5 см (индикаторная бумага пропитана 3 %-ным раствором ферроцианида калия  $K_4[Fe(CN)_6]$ ).

Реакция идет по схеме:



Если индикаторная бумага приобретает голубой цвет, то это характеризует присутствие ионов железа в растворе (рис. 3.8, стакан 1). Если щебень неактивированный – индикаторная бумага не изменяет цвет (рис. 3.8, стакан 2).

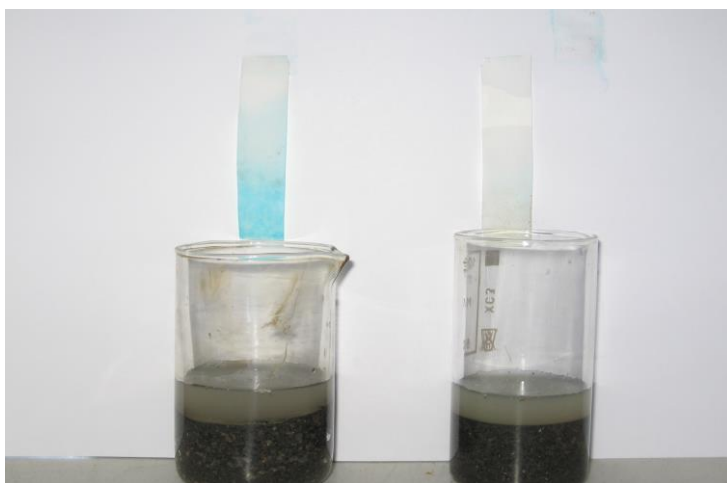


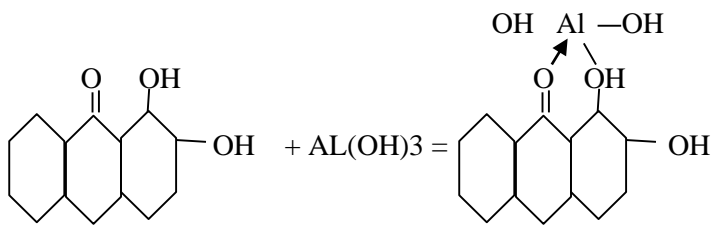
Рис. 3.8. Определение активности минерального материала

## Выявление присутствия ионов алюминия на активированном минеральном материале

Навеску 50 г минерального материала, активированного солью алюминия, помещают в стакан и заливают 25 мл 0,01 Н раствором соляной кислоты. Индикаторную бумагу, насыщенную парами аммиака и пропитанную ализарином (1,2 – диоксиантрахинон,  $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ ) опускают в стакан с исследуемым раствором на 3 с на глубину 0,5 см.

Ализарин образует с гидроксидом алюминия ( $Al(OH)_3$ ) внутрикомплексное соединение ярко-красного цвета «алюминиевый лак».

Протекает реакция:  $Al^{3+} + 3NH_4 = Al(OH)_3 + 3NH_4^+$ ;



1, 2 – диоксиантрахинон

гидроксид алюминия  
«алюминиевый лак»

Если индикаторная бумага приобретает красный цвет, то это характеризует присутствие ионов алюминия в растворе. Если щебень неактивированный – индикаторная бумага не изменяет цвет.

Данные экспресс-методы дают возможность отличать активированный материал от неактивированного.

По показателю pH водной вытяжки подтверждается требуемый уровень активации поверхности щебня.

Входящий в гранит основной минерал – кварц характеризуется отсутствием сильных кислотных центров В и L-типа, так как существующие на его поверхности группы, в которых кремний находится в четверной координации, не являются донорами и акцепторами электронов. В этом случае все вакантные 3D-орбитали атомов кремния уже использованы для взаимодействия с атомами кислорода в кремнекислородных тетраэдрах. В процессе дробления это равнове-

сие нарушается, на свежееобразованной поверхности появляются ионы  $\text{Si}^+$  и  $\text{O}^-$ , которые способны взаимодействовать с ионами активатора и вступать в реакции замещения [223, 235, 241].

### **3.3. Технология приготовления асфальтобетонной смеси с использованием активированного минерального материала**

Асфальтобетонную смесь приготавливают в соответствии с технологическим регламентом асфальтосмесительной установки. В случае организации процесса активации минеральных материалов непосредственно на АБЗ дополнительной технологической операцией является обработка каменных материалов активирующей добавкой перед их подачей в сушильный барабан. Активатор подается на каменный материал из расходной емкости, снабженной дозирующим и распределительным устройством. В этом случае активация каменных материалов не нарушает технологического цикла производства асфальтобетонных смесей и применяется для асфальтосмесительных установок любого типа. Частный случай работы асфальтобетонной установки представлен на рис. 3.9. Дополнительное оборудование 31 хорошо вписывается в общий процесс подачи материалов, однако увлажнение каменного материала раствором активатора требует дополнительных энергозатрат на испарение влаги в сушильном барабане и может вызвать солевую коррозию технологического оборудования. Для оценки этих явлений и принятия решения о приемлемости данной технологии введения активатора были выполнены опытно-технологические работы в конкретных производственных условиях.

В результате было установлено, что небольшое количество низкоконцентрированного раствора солей не вызывает дополнительной коррозии технологического оборудования, основной урон которому наносит абразивный износ.

Но при этом следует учесть, что компенсировать дополнительные энергозатраты можно в случае хранения минеральных материалов под навесом. При этом влажность материала может быть снижена на 1,5–2,0 %, что соответствует количеству вводимой воды в процессе активации [242].

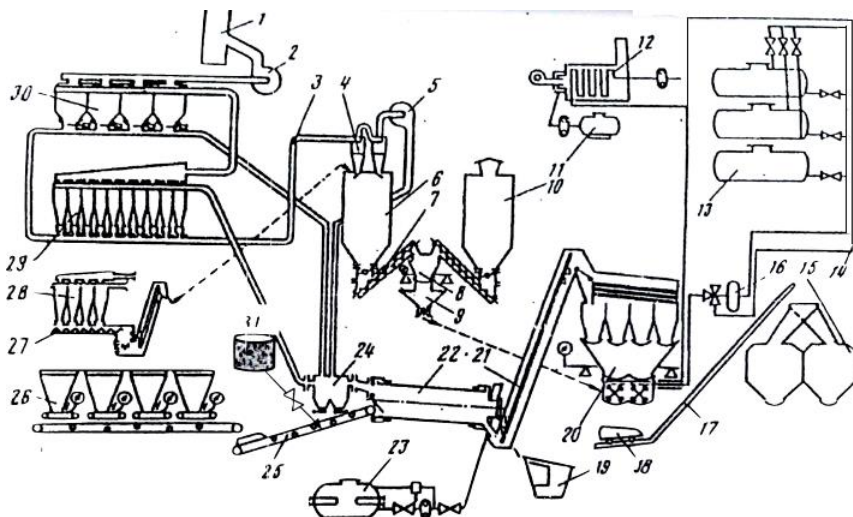


Рис. 3.9. Технологическая схема асфальтосмесительной установки:  
 1 – дымовая труба; 2 – дымосос; 3, 14 – трубопровод; 4 – циклоны; 5 – вентилятор;  
 6 – емкость для пыли; 7, 27 – шнек; 8 – весовой бункер; 9 – сборный бункер;  
 10 – емкость для минерального порошка; 11, 23 – топливные баки; 12 – нагреватель  
 теплоносителя; 13 – цистерны для битума; 15 – бункер готовой смеси; 16 – насос  
 дозатор; 17 – эстакада; 18 – скиповый подъемник; 19 – кабина управления;  
 20 – смесительный агрегат; 21 – горячий элеватор; 22 – сушильный барабан;  
 22, 28, 29, 30 – системы пылеулавливания; 25 – транспортер; 26 – агрегат питания;  
 31 – емкость для активатора, снабженная дозирующим устройством

### 3.4. Внедрение результатов исследования и определение их экономической эффективности

С целью увеличения адгезии битума к поверхности минерального материала были проведены опытно-технологические работы по активации щебня фр. 5–7,5 мм в ДЭУ-2 РУП «Белавтострада» и устроена одиночная поверхностная обработка на автомобильной дороге М1/Е30. За опытным участком велось наблюдение, в процессе которого производились замеры плотности распределения и шероховатости методом «песчаное пятно». Установлено, что приживаемость щебня составила 0,89–0,90, что значительно превышает этот показатель при использовании неактивированного минерального материала для устройства поверхностной обработки.

С целью увеличения коррозионной стойкости асфальтобетона проведены опытно-технологические работы на асфальтобетонном заводе ДСУ-26 г. Шарковщина (ДСТ № 1 г. Витебск) по выпуску асфальтобетонной смеси с использованием активированного минерального материала. Было получено и применено в дорожном строительстве 1000 т активированного минерального материала. Опытная партия была уложена на подъезде к границе Литовской республики (Видзы) от автомобильной дороги Р-27 Браслав-Поставы-Мядель [243].

Наблюдениями за покрытиями выявлено повышение устойчивости асфальтобетона к действию воды и агрессивных растворов противогололедных материалов (хлоридов натрия).

Расчет экономической эффективности подтвердил целесообразность применения активированного минерального материала в асфальтобетоне. На каждой тонне асфальтобетона, уложенного в дорожное покрытие экономится более 32 долларов США.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате комплекса теоретических и экспериментальных исследований, производственных опытно-технологических работ изучено влияние различных факторов реагентной и нереагентной обработок компонентов дорожно-строительных композитов с целью увеличения прочности структурных связей между ними.

Сформулированы основные теоретические положения, позволяющие создавать и развивать активационные технологии получения дорожно-строительных материалов. На основе физико-химической механики дисперсных материалов определены пути совершенствования процессов формирования устойчивой структуры строительных композитов.

Установлено, что, регулируя параметры электрофизического воздействия на переходные слои в зоне контакта органических вяжущих и минеральных компонентов, можно инициировать электронно-ионные процессы активации их взаимодействия и получить материал с заданным набором свойств. Хорошие результаты получены при использовании электрогидравлического и трибоэлектрического эффектов, а также эффекта вихревого слоя.

Выявлены наиболее приемлемые способы нереагентной обработки, учитывающие современный технологический уровень производства дорожно-строительных материалов. Рассмотрены перспективные направления развития электронно-ионной технологии получения композиционных материалов.

Разработан эффективный реагентный метод повышения физико-химической активности минеральных материалов из кислых горных пород по отношению к битумам путем обработки минеральной поверхности растворами солей поливалентных металлов.

С помощью ИК-спектроскопии и гравиметрических исследований выявлено образование на химически активированной минеральной поверхности сильных льюисовских центров, которые обеспечивают ее активное взаимодействие с асфальтенами и смолами, входящими в состав битума. При этом экспериментально доказано, что прививка положительных ионов  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  к минеральной поверхности кислых горных пород, имеющих отрицательный электрический заряд, обеспечивает ее перезарядку, что способствует увеличению адгезии битума к обработанному гранитному материалу.



Исследование асфальтобетона, приготовленного с использованием активированных минеральных материалов, в условиях коррозионного воздействия растворов противогололедных материалов и знакопеременных температур, показало, что общий уровень надежности дорожных покрытий существенно возрастает.

Проведенный комплекс научных исследований позволил выработать конкретные практические рекомендации, обеспечивающие повышение долговечности дорожных асфальтобетонных покрытий, эксплуатирующихся на автомобильных дорогах. Новые технологические решения апробированы в лабораторных условиях и внедрены в практику производства дорожно-строительных материалов.

Дальнейшая задача исследований заключается в техническом совершенствовании оборудования для активации жидких и твердых компонентов композиционных материалов при минимальных энергозатратах и обеспечении условий производственной и экологической безопасности.

Представленная монография является итогом многолетнего изучения процессов направленного структурообразования в дорожно-строительных материалах и его влияния на устойчивое восприятие дорожными покрытиями возрастающих транспортных нагрузок и агрессивных факторов окружающей среды.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковалёв, Я. Н. Активационные технологии дорожных композиционных материалов / Я. Н. Ковалёв. – Минск : Белорусская энциклопедия, 2002. – 334 с.
2. Штакельберг, Д. Н. Самоорганизация в дисперсных системах / Д. Н. Штакельберг, М. Н. Сычёв. – Рига : Зинатне, 1990. – 175 с.
3. Сычёв, М. М. Твердения цемента / М. М. Сычёв. – А. : ЛТИ им. Ленсовета, 1981. – 81 с.
4. Соломатов, В. И. Элементы общей теории композиционных материалов / В. И. Соломатов // Из. вузов. Строительство и архитектура. – 1980. – № 8. – С. 61–70.
5. Ostwald, W. Handbuch der allgemeine chemie / W. Ostwald. – Leipzig: VJ, 1919. – P. 70.
6. Аввакумов, Е. Г. Механические методы активации химических процессов / Е. Г. Аввакумов. – Новосибирск : Наука. Сиб. отд., 1979. – 304 с.
7. Ребиндер, П. А. Влияние сильных смазочных средств на деформирование сопряженных поверхностей трения / П. А. Ребиндер // О природе трения твердых тел. – Мн. : Наука и техника, 1971. – С. 8–20.
8. Менделеев, Д. И. Основы химии / Д. И. Менделеев. – М. : Госкомиздат., 1947. – 662 с.
9. Ломовский, О. И. Механохимия в решении экологических задач = Mechano-chemistry for Solving Environmental Problems : аналит. обзор / О. И. Ломовский, В. В. Болдырев ; Гос. публич. науч.-техн. б-ка сиб. отд-ния Рос. акад. наук, ИХТТМ СО РАН, НГУ, Науч.-образ. центр Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2006. – 221 с. – (Сер. Экология. Вып. 79).
10. Parker, L. H. Reactions between solid substances / L. H. Parker. – J. Chem Soc. – 1918. – V. 113. – P. 397–409.
11. Wanetig L. Zur Frage der Zahflusigkeit-saderung von Viskoselosungen / L. Wanetig // Kolloid Z. – 1927. – Bd. 41. – P. 152–158.
12. Берлин, А. А. Механохимические превращения и синтез полимеров / А. А. Берлин // Успехи химии. – 1958. – Т. 27. – С. 94–112.
13. Барамбойм, М. К. Механохимия высокомолекулярных соединений. – М. : Химия, 1971. – 363 с.

14. Симионеску, А. К., Опера К. Механохимия высокомолекулярных соединений / А. К. Симионеску. – М. : Мир, 1970. – 357 с.

15. Болдырев, В. В. О кинетических факторов, определяющие специфику механоимических процессов неорганических систем / В. В. Болдырев // Кинетика и катализ. – 1972. – Т. 3, вып. 6. – С. 1411–1421.

16. Бутягин, П. Ю. Исследование элементарных процессов при механохимических превращений в полимерах : автореф. дис. ... д-ра наук / П. Ю. Бутягин. – М., 1966. – 20 с.

17. Дерягин, Б. В. Адгезия твердых тел / Б. В. Дерягин. – М. : Наука, 1973. – 27 с.

18. Картин, В. А. Течение поливинилхлорида по действием больших сил / В. А. Картин, Т. И. Соколова // ДАН СССР. – 1956. – Т. 108, № 4. – С. 661–664.

19. Слонимский, Г. Д. Механохимические явления в каучике и резиновых смесях и их роль в формировании свойств резины / Г. Д. Слонимский // Хим. наука и промышленность. – 1959. – № 4. – С. 73–78.

20. Берлин, А. А. Основные направления исследований в области химических превращений макромолекул / А. А. Берлин // Успехи химии. – 1960. – Вып. 10, № 29. – С. 1190–1227.

21. Fox, P. G. J. Solid State / P.G. Fox // Chem. – 1970. – Vol. 2. – P. 491.

22. Schrader, R. Festkorperchemie / R. Schrader, B. Hoffmann. – Leipzig : 1973. – P. 527.

23. Хайнике, Г. Трибохимия / Г. Хайнике – М. : Мир, 1987. – 582 с.

24. Хинт, И. А. Основы производства силикатных изделий / И. А. Хинт. – Л. : Госстройиздат, 1962. – 256 с.

25. Гезенцвей, Л. Б. Активированные минеральные материал / Л. Б. Гезенцвей [и др.] // Автомоб. Дороги. – 1976. – № 8. – С. 23–25.

26. Гезенцвей, Л. Б. Асфальтовый бетон из активированных минеральных материалов / Л. Б. Гезенцвей. – М. : Стройиздат, 1971. – 225 с.

27. Маргулис, М. А. Современные представления о природе звукохимических реакции. Обзор. / М. А. Маргулис // Журнал физ. химии. – 1981. – Т. 50, вып. 1. – С. 1–17.

28. Маргулис, М. А. Исследование электрических явлений, связанных с кавитацией / М. А. Маргулис // Журнал физ. химии. – 1981. – Т. 55, вып. 1. – С.154–158.
29. Мокрый, Е. Н. Ультразвук в процессе окисления органических соединений / Е. Н. Мокрый, В. Л. Старческий. – Львов : Виша школа; Изд-во Львов.ун-та, 1987. – 120 с.
30. Аллен, А. О. Радиационная химия воды и водных растворов / А. О. Аллен. – Госкомиздат, 1963. – 203 с.
31. Радиационная химия // Пер. с нем В. Н. Попова. – М. : Госкомиздат, 1963. – 294 с.
32. Берг, П. П. Влияние ультра звука на прочность формовочных смесей / П. П. Берг, Н. Н. Андрияшина // Литейное производство. – 1972. – № 3. – С. 31.
33. Андрияшина, Н. Н. Ультразвуковая обработка суспензий глинистых минералов в литейном производстве / Н. Н. Андрияшина // Аннотация док. XXXI научно-иссл. Конф. МАДИ. – М. : 1973. – С. 41.
34. Золотарев, В. А. Долговечность дорожных асфальтобетоннов / В. А. Золотарев. – Харьков : Изд-во при Харьковском гос. ун-те издательского объединения «Виша школа», 1977. – 114 с.
35. Способ приготовления асфальтобетонных и других битумоминеральных смесей : авт. свид. 403804 СССР / М. И. Волков, В. А. Золотарев, В. Н. Зинченко – 1973. – № 43.
36. Трибозлектричество // Политехнический словарь. – М. : Советская энциклопедия, 1976. – С. 511.
37. Гохман, Л. М. О роли органических вяжущих материалов в обеспечении работоспособности асфальтобетона / Л. М. Гохман // Автомобильные дороги. – 1987. – № 7. – С. 21–23.
38. Ребиндер, П. А. Физико-химическая механика / П. А. Ребиндер. – М. : Знание, 1958. – 64 с.
39. Соломатов, В. И. Элементы общей теории композиционных материалов / В. И. Соломатов // Строительство и архитектора. – 1980. – № 8. – С. 61–70.
40. Выровой, В. Н. Физико-механические особенности структурообразования композиционных строительных материалов : дис. ... д-ра техн. наук / В. Н. Выровой. – Л., 1988. – 37 с.
41. Рыбьев, И. А. Строительные материалы на основе вяжущих веществ / И. А. Рыбьев. – М. : Высшая школа, 1978. – 309 с.

42. Рыбьев, И. А. Две важнейшие закономерности в свойствах материалов с конгломератным типом структуры / И. А. Рыбьев // Строительные материалы. – 1965. – № 1. – С. 17–19.
43. Ребиндер, П. А. Вступительное слово / П. А. Ребиндер // Материалы симпозиума по структуре и структурообразованию в асфальтобетоне – Болошиха. – 1968. – С. 5–7.
44. Горшенина, Г. И. Полимер-битумные изоляционные материалы / Г. И. Горшенина, Н. В. Михайлов. – М. : Недра, 1967. – 234 с.
45. Урьев, Н. Б. Высококонцентрированные дисперсные системы / Н. Б. Урьев. – М. : Химия, 1980. – 319 с.
46. Ковалев, Я. Н. Активационно-технологическая механика дорожного асфальтобетона / Я. Н. Ковалев. – Минск : Высшая школа, 1990. – 180 с.
47. Гезенцев, Л. Б. Дорожный асфальтобетон / Л. Б. Гезенцев [и др.]; под ред. Л. Б. Гезенцева. – М. : Транспорт, 1985. – 350 с.
48. Колбановская, А. С. Дорожные битумы / А. С. Колбановская, В. В. Михайлов. – М. : Транспорт, 1973. – 264 с.
49. Кучма, М. И. Поверхностно-активные вещества / М. И. Кучма. – М. : Знание, 1961 – 46 с.
50. Ребиндер, П. А. Поверхностно-активные вещества / П. А. Ребиндер. – М. : Знание, 1961. – 46 с.
51. Лысихина, А. И. Поверхностно-активные добавки для повышения водоустойчивости дорожных покрытий с применением битумов и дегтей / А. И. Лысихина. – М. : Автотранспорт, 1959. – 232с.
52. Рыбьев, И. А. Вопросы повышения стойкости строительных материалов и бетонов гидроизолирующими поверхностно-активными добавками / И. А. Рыбьев // Тр. миси. – 1967. – № 15. – С.153–167.
53. Урьев, Н. Б. Образование и разрушение дисперсных структур в условиях совместного действия вибрации и поверхностно-активной среды : автореф. диссертации доктора хим. наук / Н. Б. Урьев. – М., 1976. – 40 с.
54. Инструкция по использованию поверхностно-активных веществ при строительстве дорожных покрытий с применением битумов (вен 59–68). – М. : Орггранстрой, 1968. – 64 с.
55. Королев, И. В. Пути экономии битума в дорожном строительстве / И. В. Королев. – М. : Транспорт, 1986. – 149 с.
56. Урьев, Н. Б. Физико-химическая механика в технологии дисперсных систем / Н. Б. Урьев. – М. : Знание, 1975. – 64 с.

57. Ковалев, Я. Н. Состояние и перспективы использования электронно-ионной технологии при производстве асфальтобетона / Я. Н. Ковалев. – Минск : БелНИИНТИ Госплана БССР, 1985, – 35 с.
58. Химическая связь // Физ. энцикл. словарь. – М. : Советская энциклопедия, 1984. – 837 с.
59. Бете, Г. Квантовая механика : пер. с англ. – М. : Мир, 1965. – 333 с.
60. Гречихин, Л. И. Элементы теории относительности и основы квантовой механики : учебное пособие. / Л. И. Гречихин, Е. Н. Агафонова. – Минск : БПИ, 1974. – 123 с.
61. Ковалев, Я. Н. Теоретические основы трибоэлектризации кварцевых дисперсных материалов / Я. Н. Ковалев, С. Е. Кравченко, Л. И. Гречихин. – М. Деп. ЦБНТИ Минзавтодора РСФСР, 1986. – № 122. – 8 с.
62. Коулсон, Ч. Валентность / Ч. Коулсон. – М. : Мир, 1965. – 346 с.
63. Гиршфильдер, Дж. Молекулярная теория газов и жидкостей / Дж. Гиршфильдер, Ч. Кортис. – М. : ИЛ, 1961. – 670 с.
64. Гомбаш, П. Проблемы многих частиц в квантовой механике / П. Гомбаш. – М. : ИЛ, 1952. – 276 с.
65. Neumann, H. J. Untersuchungen an Asphaltene / H. J. Neumann, H. Rösler. – Brennstoffchemie. – 1965. – V. 46, № 9. – P. 275–277.
66. Стоилов, С. П. Электрическая поляризуемость анизодиэлектрических коллоидных частиц в водных растворах / С. П. Стоилов // Исследования в области поверхностных сил // Наука. – 1967. – С. 79–83.
67. Дерягин, Б. Е. Электронная теория адгезии. Адгезия и прочность адгезионных соединений / Б. Е. Дерягин, В. П. Смилга // Наука. – 1968. – С. 17–21.
68. Кротова, Н. А. Экспериментальные исследования в области электроадгезионных явлений. Адгезия и прочность адгезионных соединений / Н. А. Кротова // Наука. – 1968. – С.39–42.
69. Бретуев, В. Ф. Таблицы атомных волновых функций / В. Ф. Бретуев. – М. : Наука, 1966. – 191 с.
70. Справочник химика. – М. : Химия, 1966. – Ч. 1. – 1071 с.
71. Шульгина, Э. Г. Старение и стабилизация полимеров / Э. Г. Шульгина. – Л. : ЛТИ, 1984. – 68 с.
72. Slater, J.C. Phys. Rev. – 1930. – Vol. 210.– P. 310–315.

73. Свелин, Р.А. Термодинамика твердого состояния / Р. А. Свелин. – М. : Металлургия, 1968. – 314 с.
74. Чалмерс, Б. Теория затвердевания / Б. Чалмерс. – М. : Металлургия, 1968. – 288 с.
75. Уэрт, Ч. Физика твердого тела / Ч. Уэрт, Р. Томсон. – М. : Мир, 1969. – 558 с.
76. Займан, Дж. М. Принципы теории твердого тела : пер. со 2-го англ. Изд ; под ред. В. Л. Бонч-Бруевича / Дж. М. Займан. – М. : Мир, 1974. – 472 с.
77. Головейко, А. Г. Исследование разрядных явлений с целью совершенствования плазменной технологии и методов внутривибрационной спектроскопии для решения прикладных задач / А. Г. Головейко, Л. И. Гречихин. – Закл. отчет НИР; № г. р. 81039861. – Минск : БПИ, 1985. – 73 с.
78. Савельев, И. В. Курс общей физики / И. В. Савельев. – М. : Наука, 1986. – 317 с.
79. Мустафин, Ю. И. Влияние электрических полей на структурообразование конгломератных структур / Ю. И. Мустафин, В. В. Колохов, З. М. Муслимов // Тез. докл. Всес. конф. «Теория, производство и применение искусственных строительных конгломератов в водохозяйственном строительстве». – 1985. – С. 257–258.
80. Алексеева, Б. А. Влияние коллоидных пленок на зернах песка на процессы взаимодействия с битумом / Б. А. Алексеева // Труды Харьк. автомоб. дорожн. ин-та. – 1954. – № 17. – С. 7.
81. Зубрилов, С. П. Физико-химические аспекты ультразвуковой активации вяжущих материалов: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / С. П. Зубрилов. – Л., 1977. – 99 с.
82. Электрофизические и электрохимические методы обработки / БСЭ. – М. : Советская энциклопедия. – 1978. – Т. 30. – С. 118.
83. Покровский, Г. И. Взрыв / Г. И. Покровский. – М. : Недра, 1967. – 171 с.
84. Фрюнгель, Р. Импульсная техника / Р. Фрюнгель. – М. : Энергия, 1965. – 488 с.
85. Юткин, Л. А. Электрогидравлический эффект / Л. А. Юткин. – Л. : Дашгиз, 1955. – 50 с.
86. Юткин, Л. А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности / Л. А. Юткин. – Л. : Машиностроение, 1986. – 252 с.

87. Юткин, Л. А. Перспективы применения электрогидравлической обработки материалов. Новое в электрогидравлической и электрохимической обработке материалов / Л. А. Юткин – Л. : Машиностроение, 1966. – С. 249–270.

88. Гаврилов, Г. Н. Разрядноимпульсная технология обработки минеральных сред / Г. Н. Гаврилов [и др.]. – Киев : Наукова думка, 1979. – 164 с.

89. Рябинин, Л. Г. К вопросу разрушения прочных горных пород электрическим разрядом / Л. Г. Рябинин, Б. Д. Ветров, Г. Н. Гаврилов // Труды ВНИИ Гражданского строительства. – 1977. – № 45. – С. 127–130.

90. Сафронов, В. Н. Физико-химическая активация и обогащение заполнителей в процессе электроимпульсного разрушения. Электроимпульсная технология и электромагнитные процессы в натуженных твердых телах. – Томск, 1982. – С. 107–108.

91. Гезенцвей, Л. Б. Характеристики продуктов электроимпульсного дробления / Л. Б. Гезенцвей, В. Н. Сафронов, В. В. Лях // Теория, производство и применение ИСК. – 1985. – С. 86–87.

92. Сафронов, В. Н. Электроимпульсное разрушение и обработка твердых тел - эффективный путь реализации вторичных ресурсов в технологии производства строительных материалов и изделий / В. Н. Сафронов // Пути использования вторичных ресурсов при производстве строительных материалов и изделий. – 1986. – С. 28–30.

93. Шевелев, А. С. О перестройке вузовской дорожной науки / А. С. Шевелев // Автомобильные дороги. – 1987. – № 9. – С. 27–28.

94. Наугольных, К.А. Электрические разряды в воде / К. А. Наугольных, Н. А. Рой. – М. : Наука, 1971. – 155 с.

95. Коул, Р. Подводные взрывы / Р. Коул. – М. : Изд. ИЛ, 1950. – 494 с.

96. Артемьев, В. В. К теории развития канала импульсного электрического разряда в жидкой среде / В. В. Артемьев // Сб. докл. IV Межвуз. конф. по пробам диэлектриков и полупроводников. – М. : Л.: Энергия, 1964. – С. 199–206.

97. Иоффе, А. Н. К теории начальной стадии электрического разряда в воде / А. Н. Иоффе // Журнал прикл. математики и технической физики. – 1966. – № 6: – С. 69–72.

98. Алиев, А. М. Регенерация асфальтобетонов / А. М. Алиев. – Баку, 1985. – 215 с.



99. Кашевская, А. Е. Регенерация асфальтобетона / А. Е. Кашевская. – Мн. : ДизайнПРО, 2003.

100. Гоглидзе, В. М. Использование материалов из старых асфальтобетонных покрытий / В. М. Гоглидзе // Автомобильные дороги. – 1982. – № 12. – С. 17.

101. Ковалев, Я. Н. Электрогидравлическая регенерация асфальтобетонов: постановочный аспект инновационной технологии / Я. Н. Ковалев // Наука и техника. – 2012. – № 6. – С. 51–54.

102. Гуляй, Г. А. Оборудование и технологические процессы с использованием электрогидравлического эффекта / Г. А. Гуляй и др. – М. : Машиностроение, 1977.

103. Гаврилов, Г. Н. Разрядно-импульсная технология обработки минеральных сред / Г. Н. Гаврилов [и др.]. – Киев : Наукова, 1979. – 375 с.

104. Петров, А. А. Структура смолисто-асфальтовых веществ нефти / А. А. Петров, Г. Н. Поздышев, И. К. Штоф // Тр. СоюздорНИИ. – 1971. – Вып. 49 – С. 45–56.

105. Поконова, Ю. А. Химия смолисто-асфальтовых веществ нефти / Ю. А. Поконова. – Л. : ЛТИ, 1978 – 86 с.

106. Посадов, И. А. Структура нефтяных асфальтенов / И. А. Посадов, Ю. В. Поконова. – Л. : ЛТИ, 1977. – 75 с.

107. Галдина, В. Д. Модифицированные битумы : учебное пособие / В. Д. Галдина. – Омск : СибАДИ, 2009. – 228 с.

108. Котелевский, Н. М. Исследование битумов методом электронного парамагнитного резонанса / Н. М. Котелевский, Б. Г. Печеный // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1968. – № 3. – С. 167–172.

109. Wiestaw, S. Optimalizacja temperatury wyrabu mas ditumicznych / S Wiestaw. – Drogownitwo. – 1981. – № 10–12 – P. 293–297.

110. Апостолов, С. А. Научные основы производства битумов / С. А. Апостолов. – Л. : Из-во Лен. ун-та, 1987. – 168 с.

111. Гун, Р. Б. Нефтяные битумы / Р. Б. Гун. – М. : Химия, 1973. – 432 с.

112. Пархоменко, Ю. Г. О явлениях парамагнетизма в дорожных битумах / Ю. Г. Пархоменко, В. А. Золотарев, Г. М. Мищенко и др. // Труды СоюздорНИИ. – 1971. – № 50. – С. 93–97.

113. Духовный, Г. С. Зависимость свойств битумов от технологии их производства / Г. С. Духовный // Труды СибАДИ. – 1975. – Вып. 46 – С. 50–55.

114. Золотарев, В. А. Асфальтобетон на механоактивированном битуме / В. А. Золотарев, В. Н. Зинченко // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1974. – № 8. – С. 153–157.

115. Зинченко, В. Н. Исследование влияние ультразвуковой обработки битума на структурообразование и свойства асфальтобетона : автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / В. Н. Зинченко. – Харьков, 1979. – 28 с.

116. Соломатов, В. И. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов / В. И. Соломатов, В. П. Соляев. – М. : Стройиздат, 1987. – 264 с.

117. Ким, А. С. Приготовление асфальтобетонных смесей с использованием активированных вспененных битумов : автореф. дис. канд. техн. наук / А. С. Ким. – Л. : 1989. – 21 с.

118. Ким, О. П. Влияние магнитного поля на процессы героакоагуляции и адгезионное взаимодействие / О. П. Ким, А. Л. Дрояронов // Применение местных материалов и отходов промышленных производств в дорожном строительстве. – Л.: ЛИСИ, 2011. – С. 77–83.

119. Смешение полимеров. – Л. : Химия, 1979. – 193 с.

120. Ковалев, Я. Н. Повышение качества битумов путем обработки их электрическими разрядами / Я. Н. Ковалев, С. Н. Капельян // сб. научн. трудов Белорусского политехнического ин-та. – 1967. – № 1. – С. 98–100.

121. Покопова, Ю. В. Нефтяные битумы / Ю. В. Покопова – СПб : Синтез, 2005. – 154 с.

122. Способ приготовления минеральных конгломератных смесей на основе органических вяжущих: авт. свид. № 904354 / Я. Н. Ковалев, А. В. Бусел. – 1980.

123. Установка для электрогидравлической активации вяжущих : авт. свид. № 945149 / Я. Н. Ковалев [и др.]. – 1981.

124. Порейков, И. В. Асфальты как ионные полупроводники. Опыт строительства асфальтобетонных покрытий : автореферат / И. В. Порейков. – 1958. – С. 64–69.

125. Кортянович, К. В. Улучшение свойств дорожных битумов модифицирующими добавками : автореф. дис. канд. тех. наук / К. В. Кортянович. – Уфа : Уф ГНТУ, 2007. – 23 с.

126. Романов, С. В. Регулирование структурообразования в нефтяных вязких битумах, свойств вяжущих и конгломератов на их основе для дорожного строительства : автореф. дис. докт. техн. наук / С. В. Романов. – СПб : СПб ГАСУ, 1996. – 42 с.

127. Горельшева, Л. А. Инфракрасная спектроскопия в исследовании битумов / Л. А. Горельшева, И. М Руденская. – М. : Труды СоюздорНИИ. – 1980. – Вып. 46. – С. 143–150.

128. Колонка для активации вяжущих : авт. свид. № 1011758 / Я. Н. Ковалев, А. В. Бусел, Ю. П. Ледян. – 1983.

129. Колонка для активации вяжущих : авт. свид. № 1067119 / Я. Н. Ковалев, А. В. Бусел, Ю. П. Ледян. – 1984.

130. Фоменко, Н. И. Дробление горных пород на щебень способом искового разряда / Н. И. Фоменко // Автомобильные дороги. – 1973. – № 10. – С. 17–19.

131. Золотых, Б. Н. О физической природе электроискровой обработки металлов / Б. Н. Золотых // Труды центр. НИЛ Электроискровой обработки материалов «Электроискровая обработка металлов». – М : Изд. АН СССР. – 1957. – Вып. 1. – С. 38–69.

132. . Способ обработки щебня органическим вяжущим : авт. свид. № 138586 / И. Н. Степанов, Г. А. Московцев, С. М. Мелик-Богдасаров, Ю. Л. Бурьян и Л. Б. Гезенцвей. – Б. И., 1968. – № 28.

133. Руденская, И. М. Реологические свойства битумов / И. М. Руденская, А. В. Руденский. – М. : Высшая школа, 1967. – 118 с.

134. Бодан, А. Н. Исследование нефтяных асфальтено-смолистых веществ методом ЭПР / А. Н. Бодан [и др.] // Труды СоюздорНИИ. – 1970. – Вып. 46. – С. 124–128.

135. Зинченко, В. Н. Активация битума ультразвуком / В. Н. Зинченко, В. А. Золотарев // Автомобильные дороги. – 1975. – № 5. – С. 22–23.

136. Першин М. И. Битумные и сланцевые эмульсии, активированные электромагнитной обработкой, как материал для укрепления грунта / М. И. Першин, О. П. Ким, М. Ф. Никишина // сб. статей Томского инженерно-строительного ин-та. – 1987. – С. 95–99.

137. Ким, О. П. Возможность повышения водостойкости эмульсионноминеральных смесей путем электромагнитной активации водно-дисперсных систем / О. П. Ким // Исследования транспортных сооружений Сибири. – 1987. – С. 246–252.

138. Першин, М. Н. Асфальтобетонные смеси на электроактивированных вспененных битумах / М. Н. Першин [и др.] // Автомобильные дороги. – 1989. – № 11. – С. 14–16.

139. Скудра, А. М. Приготовление холодного асфальтобетона на базе битумных эмульсий с применением виброперемешивания / А. М. Скудра, В. В. Каминский. – Рига : Изд. Латв. ССР, 1962. – 16 с.

140. Лобзова, К. Я. Плотные смеси на битумных эмульсиях / К. Я. Лобзова, Н. В. Горелышев // Автомобильные дороги. – 1964. – № 4. – С. 16–18.

141. Бегункова, Н. И. Плотные смеси типа асфальтобетона на битумных эмульсиях / Н. И. Бегункова // Автомобильные дороги. – 1986. – № 2. – С. 14–16.

142. Горнаев, Н. А. Асфальтовый бетон на эмульсиях / Н. А. Горнаев // Научн. труды Саратовского политехи, ин-та. – 1966. – Вып. 26. – С. 36–48.

143. Бут, А. И. Основы электронной технологии строительных материалов / А. И. Бут. – М. : Стройиздат, 1973. – 205 с.

144. Устройство для приготовления органических вяжущих : авт. свид. № 831892 (СССР) / Я. Н. Ковалев, А. П. Баховчук, С. Е. Кравченко [и др.]. – Б. И., 1981. – № 19.

145. Колонка для активации вяжущих : авт. свид. № 1011758 / Я. Н. Ковалев, А. В. Бусел, Ю. П. Ледян. – Б. И., 1983. – № 14.

146. Хойберг, А. Дж. Битумные материалы / А. Дж. Хойберг. – М. : Химия, 1974. – 247 с.

147. Котелевский, М. Н. Исследование битумов методом электронного парамагнитного резонанса / М. Н. Котелевский, Б. Г. Печеный // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1968. – № 3. – С. 167–172.

148. Кукуй, Д. М. Исследование процессов активации связующих материалов электрическими полями : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.16.04 / Д. М. Кукуй. – Минск, 1974. – 24 с.

149. Зинченко, В. Н. Исследование влияние ультразвуковой обработки битума на структурообразование и свойства асфальтобетона : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / В. Н. Зинченко. – Харьков, 1979. – 28 с.

150. Действие радиации на органические материалы / под ред. Р. Болта, Дж. Кэрролла. – М. : Атомиздат, 1965. – 500 с.

151. Ковалев, Я. Н. Влияние электрогидравлического эффекта на структуру и физико-механические свойства вязкого дорожного битума / Я. Н. Ковалев, А. В. Бусел // Электрический разряд в жидкости и его применение в промышленности. – Киев : Наукова думка. – 1980. – 249 с.

152. Соломатов, В. И. Пути активации наполнителей композиционных строительных материалов / В. И. Соломатов, Л. И. Дворкин, С. М. Чудновский // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1987. – № 1. – С. 60–63.

153. Кравченко, С. Е. Получение и применение трибоактивированных песков в дорожном асфальтобетоне : автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / С. Е. Кравченко. – Минск, 1987. – 20 с.

154. Карлович, М. И. Физико-механические свойства каменных материалов и асфальтобетона при интенсификации тепловых процессов в сушильных барабанах асфальтосмесителей: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / М. И. Карлович. – Минск, 1988. – 21 с.

155. Гезенцвей, Л. Б. Физико-химическая активация каменных материалов в процессе электрогидравлического дробления / Л. Б. Гезенцвей, Ю.Н. Питецкий // Автомобильные дороги, 1967.– № 5. – С. 24–25.

156. Ким, О. П. Приготовление асфальтобетонных смесей с применением минеральных порошков, активированных электрофизическим воздействием/ О. П. Ким, А. А. Алексеев, О. А. Трифонов // Скоростное строительство и новые материалы для дорожного строительства. – Владимир, 1988. – 45. с.

157. Ядыкина, В. В. Влияние физико-химической обработки на реакционную способность кварцевого заполнителя бетонов : автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / В. В. Ядыкина. – Харьков, 1987. – 21 с.

158. Гладких, Ю. П. Физико-химическая активация кварцевого заполнителя бетонов / Ю. П. Гладких, В. И. Завражина, В. В. Ядыкина // Известия вузов. Строительство. – 1996.– № 10. – С. 60–65.

159. Олофинский, Н. Ф. Электрические методы обогащения / Н. Ф. Олофинский. – М. : Госгортехиздат, 1962. – 572 с.

160. Рыбьев, И. А. Асфальтовые бетоны / И. А. Рыбьев. – М. : Высшая школа, 1969. – 369 с.

161. Ледян Ю. В. Исследование электрофизических свойств и влияние воздействия электрических полей на технологические свойства связующих веществ и формовочных смесей : дис. ... канд. техн. наук / Ю. В. Ледян. – Минск, 1972. – 200 с.

162. Лукашевич, В. Н. Исследование процессов структурообразования асфальтобетонных смесей, приготовленных с использованием двустадийной технологии / В. Н. Лукашевич // Известия вузов. Строительство. – 2000. – № 2 – С. 25–31.

163. Романов, С. И. Выбор режима низкотемпературной механоактивации битума / С. И. Романов, С. А. Пронин // Наука и техника в дорожной отрасли. – 2003. – № 3. – С. 15–16.

164. Шемонаева, Д. С. Улучшение сцепления битума с минеральным материалом / Д. С. Шемонаева // Автомобильные дороги. – 1978. – № 3. – С. 19 – 20.

165. Устройство для приготовления асфальтовяжущего : авт. свид. № 1073356 (СССР) / Я. Н. Ковалев, С. Е. Кравченко – Б. И., 1984. – № 6.

166. Способ приготовления асфальтовяжущего вещества : авт. свид. № 1004515 (СССР) / Я. Н. Ковалев, С. Е. Кравченко – Б. И., 1983. – № 10.

167. Васьковский, В. В. О деградации битума при нагреве / В. В. Васьковский, С. В. Порадек // Наука и техника в дорожной отрасли. – 2004. – № 4. – С. 16–18.

168. Илиополов, С. К. Развитие процессов старения битумов в асфальтобетонных покрытиях автомобильных дорог / С. К. Илиополов, И. В. Мардиросова // Автомобильные дороги. – 1994. – № 3. – С.48–1.

169. Махнач, А. С. Геология Беларуси / А. С. Махнач [и др.]. – НАН Беларуси, Ин-т геол. наук. – Минск : БелЭн, 2001. – 815 с.

170. Магматические горные породы: классификация, номенклатура, петрография : в 6 т. / отв. ред. В. И. Гоньшакова. – М.: Наука, 1983. – Т. 1, ч. 2.

171. Классификация и номенклатура магматических пород – М. : Недра, 1981. – 632 с.

172. Рыбьева, Т. Г. Влияние кристаллохимических особенностей минеральных порошков на структурно-механические свойства битумо-минеральных материалов / Т. Г. Рыбьева // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1960. – № 3. – С. 90–99.

173. Weyl, W. A. Wetting of solids as influenced by the polarizability of surface ions (lecture) / W. A. Weyl. – Chicago, 1952. – P. 17–19.

174. Бокий, Г. Б. Кристаллохимия / Г. Б. Бокий. – М. : Наука, 1971. – 400 с.

175. Гезенцевей, Л. Б. Исследование свободнорадикальных взаимодействий в битумоминеральных системах / Л. Б. Гезенцевей, А. С. Колбановская, Э. М. Рвачева // Труды СоюздорНИИ. – М. : СоюздорНИИ. – 1970. – Вып. 46. – С. 155–160.

176. Iwanski, M. Influence of hydrated lime on physico-mechanical properties of asphalt concrete/ M. Iwanski // Trwale I Bezpieczne nawierzchnie drogowe: IX Miedzynarodova Konferencja, Kielce, 6–7 may. – Warszawa, 2003. – P. 77–84.

177. Королев, И. В. Исследование поверхностных явлений при механохимическом модифицировании минерального порошка твердофазными полимерами / И. В. Королев, И. Б. Курденкова, В. А. Кузнецов // Пути совершенствования технологии производства и повышения качества дорожно-строительных материалов – М. : МАДИ. – 1987. – С. 16–25.

178. Petersen, J. C. Molecular interaction of asphalt in the asphalt-aggregate interface region / J. C. Petersen, E. K. Ensley, F. A. Darbour // Tranrpt. Res. Rec. – 1974. – № 515. – P. 67–68.

179. Шульман, З. П. Реофизика конгломератных материалов / З. П. Шульман, Я. Н. Ковалев, Э. А. Зальцгендлер. – Минск : Наука и техника, 1978. – 240 с.

180. Соломатов, В. И. Технологическая механика композиционных строительных материалов / В. И. Соломатов, В. Н. Выровой // Технология бетонов для условий Сибири : сб. науч. трудов СибАДИ. – Омск: ОмПИ. – 1986. – С. 3–6.

181. Ковалев, Я. Н. Нереагентные методы обработки органических веществ / Я. Н. Ковалев, А. В. Бусел // Автомобильный транспорт и дороги. – 1981. – Вып. 8. – С. 69–71.

182. Ковалев, Я. Н. Применение мелких песков в асфальтобетоне / Я. Н. Ковалев, С. Е. Кравченко // Строительство и архитектура Белоруссии. – 1986. – № 3. – 37 с.

183. Ковалев, Я. Н. Повышение устойчивости многокомпонентных органических вяжущих при использовании электрогидравлического эффекта / Я. Н. Ковалев, А. В. Акулич // Электрический разряд

в жидкости и его применение в промышленности. – Киев : Наукова думка, 1984. – Ч. 2 – С. 37–41.

184. Гофман, Л. Все начинается с битума / Л. Гохман, Л. Гура-рий // Автомобильные дороги. – 2005. – № 5. – С. 34–38.

185. Опанасенко, О. Н. Разработка эффективных эмульгаторов битума на основе производных алкxихамидоаминов и имидазолинов / О. Н. Опанасенко [и др.] // Коллоид–2003 : материалы II Междунар. конф. по коллоидной химии и физико-химической механике ; Минск, 20–24 окт. 2003 г. / НАН Беларуси. – Минск, 2003. – 176 с.

186. Опанасенко, О. Н. Применение производных оксиэтилендиамина в качестве эмульгаторов и адгезионных добавок в битум / О. Н. Опанасенко [и др.] // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов : материалы Междунар. научн.-техн. конф.; Минск, 26–28 нояб. 2003 г. / Белорус. гос. технолог. ун-т ; редкол. : И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2003. – С. 254–256.

187. Опанасенко, О. Н. Свойства и применение битумных дисперсий и битумно-эмульсионных материалов / О. Н. Опанасенко, Н. П. Крутько. – Нац. акад. наук Беларуси; Ин-т общей и нерган. химии. – Минск : Беларуская навука, 2014. – 270 с.

188. Островская, Е. Ф. Влияние реакционной способности минеральных материалов различной природы на их взаимодействие с битумной эмульсией / Е. Ф. Островская [и др.] // Вес. нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2006. – № 1. – С. 35–38.

189. Опанасенко, О. Н. Исследование взаимодействия минеральных материалов различной природы с битумными эмульсиями / О. Н. Опанасенко, Е. Ф. Островская // Автомобильные дороги. – 2008. – № 6. – С. 120–122.

190. Жигалова, О. Л. Влияние гидротропных веществ различной природы на электроповерхностные свойства растворов катионах ПАВ / О. Л. Жигалова, Н. В. Яковец // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2006. – № 5. – С. 49–53.

191. Жигалова, О. Л. Коллоидно-Коллоидно-химические свойства смесей катионах ПАВ на основе ди- и полиамидов / О. Л. Жигалова, О. Н. Опанасенко, Н. П. Крутько // Вес. Нац. акад. Навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2010. – № 1. – С. 16–21.



192. Опанасенко, О. Н. Инновации в дорожной отрасли : проблемы и решения / О. Н. Опанасенко, О. В. Лукша, О. Л. Жигалова // Наука и инновации. – 2011. – № 6(100). – С. 21–24.

193. Иваньски, М. Влияние вида минерального материала на свойства асфальтобетона / М. Иваньски // Наука и техника в дорожной отрасли. – 2003. – № 2. – С. 35–37.

194. Сиринько, С. Композиция успеха (Опыт применения полимерного поверхностно-активного вещества «Мобит» при устройстве асфальтобетонного покрытия на автомагистрали М-4 «Дон») / С. Сиринько [и др.] // Автомобильные дороги. – 2006. – № 11. – С. 79–81.

195. Cramer, P. Kalkhydrat / P. Cramer, G. Herz, M. Radenberg // Asfalt (BRD). – 2001. – № 6. – P. 17–25.

196. Курденкова, И. Б. Структура и свойства асфальтобетона на модифицированных твердыми полимерами минеральных материалах : автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.23.05 / И. Б. Курденкова. – Моск. гос. автомоб. дорож. ин-т. – М., 1999. – 19 с.

197. Плюдеман, Э. Роль Силановых аппретов в образовании адгезионной связи на поверхности раздела / под ред. Э. Плюдемана // Поверхности раздела в полимерных композитах – М. : Мир, 1978. – С. 181–227.

198. Ренней, М. Силановые аппреты в композитах с порошковыми минеральными наполнителями / М. Ренней, С. Бергер, И. Марсен ; под ред. Э. Плюдемана // Поверхности раздела в полимерных композитах. – М. : Мир, 1978. – С. 140–180.

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

200. Генцлер, И. В. Модифицирование поверхности минерального заполнителя асфальтобетона / И. В. Генцлер, А. С. Карапетян // Изв. вузов. Строительство. – 2001. – № 1. – С. 36–39.

201. Ребиндер, П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика / П. А. Ребиндер // Избранные труды П. А. Ребиндера. – М. : Наука, 1979. – С. 143–154.

202. Соломатов, В. И. Пути активации наполнителей композиционных строительных материалов/ В. И. Соломатов, Л. И. Дворкин, С. М. Чудновский // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1987. – № 1. – С. 60–63.

203. Киселев, В. Ф. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков / В. Ф. Киселев, О. В. Крылов. – М. : Наука, 1978. – 256 с.

204. Танабе, К. Твердые кислоты и основания / К. Танабе ; под ред. проф. К. В. Топчиевой. – М. : Мир, 1973. – 183 с.

205. Нечипоренко, А. П. Кислотно-основные свойства поверхности твердых веществ: метод. указания / А. П. Нечипоренко. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1989. – 22 с.

206. Ядыкина, В. В. Влияние активных поверхностных центров кремнесодержащих минеральных компонентов на взаимодействие с битумом / В. В. Ядыкина // Изв. вузов. Строительство. – 2003. – № 9. – С. 75–78.

207. Чистова, Т. А. Кислотные свойства глин активированных фосфорной кислотой / В. С. Комаров, Е. А. Степанова, А. И. Шавель, Т. А. Чистова // Весці Акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 1998. – № 3 – 6 с.

208. Ядыкина, В. В. Взаимосвязь донорно-акцепторных свойств поверхности минеральных материалов с их реакционной способностью при формировании органоминеральных композитов / В. В. Ядыкина // Изв. вузов. Строительство. – 2004. – № 4. – С. 46–50.

209. Poirier, J. E. Asphalt emulsions: experimental study of the cationic surfactant adsorption at the asphalt-water interface / J. E. Poirier [et al.] // *Progr. Colloid Polym. Sci.* – 1989. – V. 79. – P. 106–111.

210. Кузнецов, Д. А. Взаимодействие кислых минеральных материалов с органическим вяжущим / Д. А. Кузнецов, В. В. Ядыкина // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2005. – № 9. – С. 372–374.

211. Чистова, Т. А. Сорбционно-структурные и кислотные свойства соосажденных образцов гидроксид алюминия – карбонатный трепел / Е. А. Степанова, А. И. Ратько, Е. В. Болотникова, Т. А. Чистова // Весці Акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 1998. – № 3. – С. 44–45.

212. Шангина, Н. Н. Прогнозирование физико-механических характеристик бетонов с учетом донорно-акцепторных свойств поверхности наполнителей и заполнителей : автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Н. Н. Шангина – Спб., 1998. – 44 с.

213. Чистова, Т. А. Активация крупного заполнителя – резерв экономии цемента и повышения прочности тяжелого бетона / Т. А. Чистова, А. В. Бусел, В. А. Киселев // Строительная наука и техника. – 2006. – № 3. – С. 43–46.

214. Кротов Р. Г. Высокопрочный бетон в конструкциях швов на автодорожных мостах / Р. Г. Котов, Т. А. Чистова // Сборник научных трудов. Проблемы современного бетона и железобетона. – 2015. – Вып. 7. – С. 65–77.

215. Урханова, Л. А. Влияние физико-химического модифицирования кварцевых заполнителей на свойства силикатных материалов / Л. А. Урханова, А. Э. Содномов // Изв. вузов. Строительство. – 2006. – № 9. – С. 17–21.

216. Бусел, А. В. Инженерная экология дорожно-строительных материалов / А. В. Бусел. – Минск : Университетское, 1997. – 190 с.

217. Iwanski, M. Wapna hydratyzowanego na wfasciwosci fizyko-mechaniczne betonu asfaltowego / M. Iwanski // Trwale I bezpieczne nawierzchnie drogowe. – Warszawa, Inst. Badawczy drog I mostow. – 2003. – S. 77–84.

218. Ядыкина, В. В. Взаимодействие метаморфогенного кварца с битумом / В. В. Ядыкина // Наука и техника в дорожной отрасли. – 2003. – № 2. – С. 25–26.

219. Степанова, Е. А. Одновременное ИК-спектроскопическое и гравиметрическое определение сорбции пиридина окисными катализаторами / Е. А. Степанова, В. С. Комаров, Н. А. Акулич // ЖПС. – 1979.– Вып. 6. – С. 1023–1029.

220. Ядыкина, В. В. Исследование свойств асфальтобетона на щебне и отсеве дробления кварцитопесчаника / В. В. Ядыкина, А. И. Морозов, Д. А. Кузнецов // Архитектурно-строительное материаловедение на рубеже веков : Матер. докл. междунар. научн.-конф., Белгород. / Изд-во Бел ГТАСМ. – Белгород, 2002. – С. 213–216.

221. Степанова, Е. А. Изменение физико-химических свойств карбонатных трепелов при термоактивации / Е. А. Степанова, А. И. Ратько, В. А. Вечер, Т. А. Чистова // Весці Академіі навук Беларусі. – 1998. – № 1. – С. 30–35.

222. Способ активации дорожно-строительных минеральных материалов : пат. 8240 Респ. Беларусь МПК7 С 04 В 20/10 / О. И. Старостина [и др.]; заяв. Бел. дор. инж.-техн. центр. – № 200201152 ;

заявл. 27.05.02 ; опубл. 29.12.06 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2006. – № 3. – 80 с.

223. Чистова, Т. А. Получение химически активированных каменных материалов из кислых горных пород и их применение в дорожном строительстве : дис. ... канд. техн. наук / Т. А. Чистова. – Минск, 2007. – 245 с.

224. Старостина, О. И. Повышение адгезии органических вяжущих к минеральным дорожно-строительным материалам / О. И. Старостина, Т. А. Чистова // Труды БГТУ серия II Лесная и деревообрабатывающая промышленность . – Минск : 2005 – Вып. XIII.

225. Веренко, В. А. Надежность дорожных одежд / В. А. Веренко. – Минск. : Белорусская государственная политехническая академия, 2002. – 118 с.

226. Адлер, Ю. П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю. П. Адлер. – М. : Наука, 1976. – 279 с.

227. Сиденко, В. М. Основы научных исследований / В. М. Сиденко, Грушко И. М. – Харьков : Высшая школа, 1977.– 220 с.

228. Способ активации минеральных материалов : пат. 007651 Евразийский патент МПК7 С 04 В 20/10 / О. И. Старостина [и др.] ; заяв. Бел. дор. инж.-техн. центр ; № 200201152 ; заявл. 27.05. 02; опубл. 29.12.06 // Бюллетень Евразийского патентного ведомства. – 2006. – № 6. – С. 173.

229. Чистова, Т. А. Повышение долговечности асфальтобетона за счет химической активации заполнителей / Я. Н. Ковалев, Т. А. Чистова // Строительная наука и техника. – 2007. – № 2. – С. 33–36.

230. Chistova, T. Chemical method of enhancing bitumen adhesion to dispersed mineral in asphalt concrete / O. Starostina, T. Chistova, M. Iwanski // Trwale I Bezpieczne nawierzchnie drogowe : Materials X Miedzynarodowa Konferencja Trwale I Bezpieczne nawierzchnie drogowe, Warszawa, – 2004. – P. 157–162

231. Чистова, Т. А. Химическая обработка кислых минеральных материалов, применяемых в асфальтобетонных смесях / Т. А. Чистова, Я. Н. Ковалев // Вестник БНТУ. – 2005. – № 1. – С. 31–32.

232. Старостина, О. И. Химический метод повышения адгезии битума к дисперсным минеральным материалам из кислых горных пород / О. И. Старостина, Т. А. Чистова // сб. научн. тр. XIII ежегодная международная научная школа «Вибротехнология-2003 по механической обработке дисперсных материалов и сред». – Одесса. – 2003.

233. Цыро, Л. В. Некоторые практические аспекты природы органических вяжущих / Л. В. Цыро [и др.] // Известия вузов. Строительство. – 1999. – № 4 – С.46–50.

234. Соловьев, В. Г. Определение группового состава битума методом тонкослойной хроматографии / В. Г. Соловьев, О. И. Старостина, Т. А. Чистова. // Труды БГТУ. Серия II. Лесная и деревообрабатывающая промышленность. – Вып. XIII. – Минск. – 2005.

235. Апостолов, С. А. Научные основы производства битумов / С. А. Апостолов. – Л. : Из-во Лен. ун-та, 1987. – 168 с.

236. Проектирование дорожных одежд улиц и дорог населенных пунктов: ТКП 45-3.03-3-2004 // Мин-во архитектуры и строительства Респ. Беларусь. – Введ. 08.12.2004. – Минск, 2004. – 52 с.

237. Чистова, Т. А. Технология получения коррозионноустойчивого асфальтобетона / А. В. Бусел, О. И. Старостина, Т. А. Чистова // Улучшение эксплуатационного состояния автомобильных дорог и повышение безопасности дорожного движения: сб. док. юбил. науч.-практ. конф. МСД, Москва, 6 июля 2005 г. / МСД; редкол.: Б. Б. Каримов [и др.]. – 2005. – С. 27–30.

238. Чистова, Т. А. Предотвращение миграции тяжелых металлов в окружающую среду в процессе активации минеральных материалов / Т. А. Чистова // сб. научн. тр. Строительство и эксплуатация автомобильных дорог. – 2004. – №16.

239. Чистова, Т. А. Технология получения активированного отсева дробления для дорожного асфальтобетона / А. В. Бусел, О. И. Старостина, Т. А. Чистова // Центробежная техника – Высокие технологии: материалы междуна. науч. конф. – Минск, 12–14 ноября 2003 г. / НПО «Центр»; под ред. В. В. Воробьев. – 2003. – С. 72–75.

240. Чистова, Т. А. Технология получения активированного кубовидного щебня / А. В. Бусел [и др.] // Новости науки и технологий. – 2014. – № 1(28). – С. 3–7.

241. Чистова, Т. А. Кубовидный активированный щебень в структуре бетона / Н. М. Гурбо, Т. А. Чистова // Инновации в бетоноведении, строительном производстве и подготовке инженерных кадров : сб. статей по мат. Междунар. научно-техн. конференции, посвященной 100-летию со дня рождения И. Н. Ахвердова и С. С. Атаева, Минск, 9–10 июня 2016 г. : в 2 ч. – 2016. – Ч. 1. – С. 66–70.

242. Киселев, В. А. Активация крупного заполнителя – резерв экономии цемента и повышения прочности тяжелого бетона / А. В. Бусел, В. А. Киселев, Т. А. Чистова // Технологии бетонов. – 2009. – № 7. – С. 8.

243. Романюк, В. Н. Основы эффективного энергоиспользования на производственных предприятиях дорожной отрасли / В. Н. Романюк, В. Н. Радкевич, Я. Н. Ковалев; под ред. Я. Н. Ковалева. – Минск : УП «Технопринт», 2001. – 291 с.

244. Старостина, О. И. Технология производства и получения коррозионноустойчивого асфальтобетона / А. В. Бусел, О. И. Старостина, Т. А. Чистова // Улучшение эксплуатационного состояния автомобильных дорог и повышение безопасности дорожного движения : сб. док. юбил. научн.-практ. конф. МСД. – 2005. – С. 27–30.

Научное издание

**КОВАЛЁВ** Ярослав Никитич  
**ЧИСТОВА** Татьяна Анатольевна

**ТЕХНОЛОГИИ АКТИВАЦИИ  
СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Подписано в печать 24.10.2022. Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная. Ризография.  
Усл. печ. л. 8,31. Уч.-изд. л. 6,61. Тираж 100. Заказ 572.

Издатель и полиграфическое исполнение: Белорусский национальный технический университет.  
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя  
печатных изданий № 1/173 от 12.02.2014. Пр. Независимости, 65. 220013, г. Минск.