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

ИНЖЕНЕРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ

Кафедра «Автомобильные дороги и городские сооружения»

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____ В.В. Серватинский
« 21 » 06 2017 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

На тему: Разработка технологических основ получения асфальтобетона, обладающего биоцидными свойствами.

08.03.01 «Строительство»
08.03.01.00.15 «Автомобильные дороги»

Научный руководитель _____ 21.06.17 В.В. Серватинский
подпись, дата инициалы, фамилия

Выпускник _____ И.М. Богатырёв
подпись, дата инициалы, фамилия

Красноярск 2017

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

Инженерно-строительный
Институт
«Автомобильные дороги и городские сооружения»
кафедра

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____ В.В. Серватинский
подпись инициалы, фамилия
« ___ » _____ 20 ___ г

ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ
в форме бакалаврской работы

Студенту Богатыреву Ибрагиму Мустапаевичу
фамилия, имя, отчество

Группа ДС 13-12 Направление (специальность) 08.03.01.00.15
номер код

«Автомобильные дороги»
наименование

Тема выпускной квалификационной работы: Разработка технологических основ получения асфальтобетона, обладающего биоцидными свойствами.

Утверждена приказом по университету № 6962 от 30.05.17

Руководитель ВКР В.В.Серватинский, зав.кафедрой АДиГС, доцент
инициалы, фамилия, должность, ученое звание и место работы

Исходные данные для ВКР: Потребность в создании асфальтобетонных покрытий с биоцидными свойствами.

Перечень разделов ВКР: Введение; литературный обзор; экспериментальная часть; результаты и их обсуждения; технологическая часть; экономическая часть; охрана труда; выводы; список литературы
Перечень графического материала: 14 рис., 15 табл., список литературы из 53 наименований.

Руководитель ВКР _____ В.В.Серватинский
подпись инициалы и фамилия

Задание принял к исполнению _____ И.М. Богатырев
подпись, инициалы и фамилия студента

« ___ » _____ 20__ г.

Содержание

1.Введение……..2
1.1.Постановка вопроса…….....2
1.2.Актуальность темы квалификационной работы……..5
1.3.Цель и задачи исследований……..6
1.4.Новизна работы……...7
1.5.Практическая значимость работы……7
2.Литературный обзор……..7
2.1. Проблема биоразрушения асфальтобетонных покрытий ……7
2.2. Биоцидные присадки……...34
2.3.Механизм действия противомикробных присадок и классификация……...36
3.Экспериментальная часть……38
3.1.Исследование свойств исходного битума и битума с биоцидными добавками……...38
3.2. Приготовление и испытание асфальтобетона……...41
4.Результаты и их обсуждения…….....46
4.1. Изучение грибостойкости материалов…….....46
4.2. Изучение биоцидных свойств антиоксидантных и стабилизирующих добавок для битума……...56
5.Технологическая часть…….....64
6.Социальные преимущества и экономическая часть …….....68
7.Охрана труда……74
8.Выводы……...79
9.Список литературы……...81

1.Введение

Работа выполнена на кафедре «автомобильных дорог и городских сооружений» СФУ, посвящена разработке составов асфальтобетонных смесей, предназначенных для оперативного ремонта асфальтобетонных покрытий дорог. Отличительной особенностью данной бакалаврской работы является её отчётливо выраженная экологическая направленность. Работа является продолжением ранее начатого исследовани.

1.1.Постановка вопроса

Асфальтобетонные покрытия являются наилучшим материалом для строительства автомобильных дорог. Однако, несмотря на значительный прогресс в РФ в дорожном строительстве существуют опрелелённые претензии к качеству покрытий автомобильных дорог в целом и к качеству отдельных компонентов асфальтобетона – вяжущего – нефтебитума, щебня, песка, минерального порошка.

Следует иметь в виду, что все недостатки вяжущего и минеральных материалов, характерные для асфальтобетонных смесей, предназначенных для устройства верхних слоёв дорожного покрытия остаются актуальными и для ремонтных смесей. Единственно, что имеет значение при разработке составов ремонтных смесей и смесей специального назначения так это то, что требования к их качеству являются менее жёсткими.

В настоящее время повсеместно происходит резкое ухудшение состояния городской окружающей среды. Настоящей угрозой для здоровья и жизни населения стала опасность распространения массовых заболеваний в связи с ненадлежащим обслуживанием свалок твёрдых бытовых отходов, мест захоронения жидких бытовых отходов, мест накопления отработанных медицинских средств, подъездных путей и самих площадок мясокомбинатов и т.д. Особенную опасность представдяют площадки сбора медицинских отходов рахличны классов (А, Б, В и Г) в местах их образования, хранения, транспортировки и уничтожения.

К отходам класса А относятся: отходы, не имеющие контакта с биологическими жидкостями пациентов, инфекционными больными, нетоксичные отходы; пищевые отходы всех подразделений ЛПУ, мебель, инвентарь, неисправное диагностическое оборудование, не содержащие токсичных элементов. К отходам класса Б относятся: острый инструментарий, органические отходы (выделения пациентов, патолого-анатомические и органические операционные отходы, биологические отходы вивариев и т.д.) и отходы из инфекционных отделений, в т.ч. кожно-венерологических, фтизиатрических - пищевые, перевязочные материалы, одноразовое белье и др. К отходам класса В относятся: острый инструментарий, имеющий контакт с больными особо опасными инфекциями (ВИЧ, Эбола), органические отходы (отходы из лабораторий, работающих с микроорганизмами 1-4 групп патогенности, фтизиатрических, микологических больниц и т.д.), и остальные отходы (перевязочный материал, одноразовое белье и пищевые отходы от пациентов с особо опасными инфекциями и т.д.).

Острый инструментарий и органические отходы классов Б и В собирают в подлежащие герметизации одноразовые емкости, которые помещают в установленные на тележках и подлежащие герметизации одноразовые пакеты. Одноразовые емкости снабжены съемными крышками, герметично закрывающими их горловины, и они имеют различную цветовую маркировку в зависимости от класса, находящихся в них отходов.

Остальные отходы классов Б, В и остальные, приближенные по составу к промышленным, отходы класса Г собирают также в установленные на тележках и подлежащие герметизации одноразовые пакеты. Однозначно, что все ёмкости с отходами должны базироваться на площадках с асфальтобетонным покрытием, устойчивым к действию микроорганизмов или, что желательнее, способном убивать болезнетворные микроорганизмы.

В связи с этим остро встаёт вопрос создания асфальтобетонных покрытий, устойчивых к воздействию микроорганизмов и грибов, а также являющихся токсикантами для патогенных бактерий.

Защита от биоповреждений — одна из самых древних научных и практических проблем, которая всегда требовала своего решения. Человеческое общество решает ее с тех пор, как оно существует и, видимо, ему придется это делать еще длительное время, прежде всего потому, что оно создает все новые и новые материалы, которыми насыщает окружающую среду. По наблюдению учёных биологов и экологов биосфера реагирует на эти новые материалы, одни принимает, другие отторгает, разрушая или повреждая их.

Анализ и обобщение накопленного практического опыта позволили выдвинуть эколого-технологическую концепцию биоповреждений, согласно которой биоповреждения рассматриваются как реакция окружающей среды, биосферы на то новое, что вносит в нее человек. Создаваемые человеком материалы и изделия включаются в естественные биоценозы, становятся их функциональной частью, вовлекаются в процессы, протекающие в биосфере. Но общество заинтересовано в том, чтобы создаваемые им новые материалы, изделия и сооружения в определенных экологических условиях не подвергались нападению живых организмов — агентов биоповреждений, обладая «экологическим «иммунитетом» по отношению к живым организмам. Экологический иммунитет материалов достигается чаще всего введением в них химических средств защиты, не всегда безразличных для человека и окружающей среды. По истечении срока эксплуатации материалы должны вовлекаться в естественный или создаваемый человеком искусственный круговорот веществ и разлагаться, предотвращая тем самым «захламление» окружающей среды.

Таким образом, в экологическом аспекте биоповреждения представляют собой естественный процесс, протекающий в общем круговороте веществ, который человек на время приостанавливает с помощью различных средств.

Не всегда можно предсказать те последствия, к которым приведет включение в работу нового материала. В связи с этим, используя комплексные подходы, исследователи ищут общие закономерности возникновения биоповреждающих ситуаций, параллельные цепи их проявления. Результатом их работы должны стать рекомендации и методы, позволяющие прогнозировать возникновение биоповреждающих ситуаций.

1.2. Актуальность темы квалификационной работы. В настоящее время большое внимание уделяется повышению долговечности строительных конструкций зданий и сооружений, эксплуатирующихся в условиях воздействия биологически активных сред. Как в России, так и за рубежом проводятся теоретические и экспериментальные исследования биостойкости различных материалов. К настоящему времени получены биостойкие материалы на основе цементных, гипсовых, полимерных связующих.

При строительстве зданий и сооружений различного назначения широкое применение находят гидроизоляционные материалы на основе битумных связующих. Эти материалы требуются при наружной и внутренней защите подземных сооружений от воздействия грунтовых вод; для изоляции водохранилищ, бассейнов, водоемов и пр.; для защиты мостов (конструкций проезжей части опор и др.); при устройстве противофильтрационных экранов и укрепительных покрытий в гидротехническом строительстве; при защите междуэтажных перекрытий в производственных помещениях и санузлах; при устройстве кровельных покрытий и изоляционных прослоек в них; для заделки и герметизации стыков в крупнопанельном строительстве и при

сооружении трубопроводов, для заделки температурных швов, отверстий и пр. Гидроизоляция не только предохраняет защищаемую поверхность от контакта с водной средой, но и благоприятствует паро- и газоизоляции, повышению коррозионной стойкости конструкционного материала. Между тем, битумные материалы сами воспринимают весь объем агрессивного воздействия, от которого призваны защищать изолируемую конструкцию. И хотя битум считается химически достаточно стойким материалом, нельзя не согласиться с тем, что его структура и свойства могут изменяться со временем под действием агрессивных сред: влаги, химических сред, почвенных микроорганизмов. Способность битумных композитов противостоять действию первых двух факторов исследована достаточно широко, изучен механизм работы, причины и закономерности деструкции, разработаны способы повышения стойкости материалов в данных средах, продления их срока службы. В связи с этим исследования, направленные на определение потенциальных биодеструкторов битума и материалов на его основе, изучение механизма биологической коррозии и разработку способов борьбы с ней, являются весьма актуальными**.** Решение этой проблемы будет способствовать повышению сроков службы битумных покрытий и экономии материальных ресурсов за счет сокращения затрат на текущий ремонт конструкций. Создание дорожных асфальтобетонных покрытий, имеющих в своём составе биоцидные добавки, выделяющиеся из материала при увлажнении позволит **резко снизить угрозу биологического заражения населения** страны.

1.3. Цель и задачи исследований. Целью данной работы является исследование микробиологической стойкости дорожных битумных композитов и разработка составов асфальтобетонных смесей, обладающих биоцидными свойствами.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Изучить влияние старения битумных композитов и асфальтобетонных покрытий на их биологическое сопротивление.

2. Разработать способы повышения биологического сопротивления битумных композитов и асфальтобетонных смесей на их основе.

3. На основе результатов исследования физико-механических свойств битумных композитов разработать и оптимизировать составы битумных материалов с биоцидными свойствами;

1,4. Новизна работы. Выявлены основные процессы протекания биологической коррозии битумных композитов. Получены зависимости изменения свойств битумных композитов в условиях воздействия почвенных микроорганизмов. Получены количественные зависимости изменения биостойкости битумных материалов от вида и количественного содержания фунгицидных добавок. Разработаны битумные композиции и составы асфальтобетонных смесей, обладающие улучшенными характеристиками стойкости в условиях агрессивного воздействия почвенных микроорганизмов и продуктов их метаболизма.

1.5. Практическая значимость работы. Оптимизированы составы композитов, обладающие улучшенными биостойкими свойствами по сравнению со стандартными материалами. Получены составы изоляционных мастик и асфальтобетонных смесей для устройства дорожных покрытий в местах, подверженных значительному воздействию микроорганизмо, грибов и патогенных бактерий, способных вызывать неконтролируемый рост чрезвычайно опасных заболеваний.

2.Литературный обзор

2.1. Проблема биоразрушения асфальтобетонных покрытий

В литературном обзоре содержится информация по полной характеристики битума с точки зрения его группового состава, химичес кого состава, особенностях производства, старения битума, влияния различных факторов на старение битума, в том числе воздействия микроорганизмов и микроскопических грибов.

При строительстве автомобильных дорог широко используется асфальтобетонные покрытия. В процессе эксплуатации они подвергаются воздействию целого ряда разрушающих факторов: механическому воздействию от колёс движущего транспорта, физическому воздействию, химической деструкции под влиянием влаги, перемен температуры и жёсткого ультрафиолетового излучения. Химическая деструкция очень близка к биологической деструкции. Все перечисленные факторы приводят вначале к локальным повреждениям дорожного покрытия, а в конечном счёте к его полному разрушению. Если рассматривать повреждения асфальтобетонного покрытия автодорог из-за разрушающего воздействия бактерий, микроорганизмов и микроскопических грибов, то нужно учитывать ещё и следующие моменты. Разрушение асфальтобетона в процессе длительной его эксплуатации является результатом аддтитвного воздействия физических, химических и биологических факторов.

Известно, что прочностные характеристики российских дорог не соответствуют современным требованиям. По данным диагностики 60% федеральных автомобильных дорог и более 80% территориальных уже разрушены и нуждаются в срочном ремонте, а основные направления требуют реконструкции для увеличения их несущей способности для пропуска современных автомобилей. Из-за ямочности и других дефектов скорость движения по российским дорогам в 2 раза ниже, чем в западноевропейских странах, а количество дорожно-транспортных происшествий существенно выше. В результате низкого качества автодорог сдерживает развитие экономики страны, в особенности страдают промышленные предприятия, малый и средний бизнес.

Увеличение срока службы дорожных покрытий требует серьёзных научных проработок. Необходимо решить вопросы по определению реальных сроков службы дорожного покрытия при заданной интенсивности движения автотранспорта, осевых нагрузок и природно-климатических условиях.

В первую очередь необходимо решить проблему преждевременного старения дорожных битумов, так как более 95% автомобильных дорог России построено на их основе. До сих пор нет научно обоснованных, надёжных методов определения срока службы битума в дорожных покрытиях. Производственники эти вопросы решают, приблизительно, без анализа реальных процессов, происходящих в дорожных одеждах при их эксплуатации.

В состав асфальтобетона в качества крупного заполнителя могут входить разные по химической природе материалы: шебень основных пород или гравий кислых пород. Нефтяные битумы, благодаря большим масштабам производства, низкой стоимости (по сравнению с другими товарными продуктами из нефти), пластичности в широком температурном интервале, устойчивости к воздействию агрессивных сред являются незаменимым материалом при изготовлении асфальтобетона.

Тяжелые нефтяные остатки – битумы являются дисперсными системами. Нефтяные битумы в основном состоят из трёх групп веществ: масел и смол (мальтенов) и асфальтенов. Кроме этого в составе битума встречаются в малых количествах карбены и карбоиды, а также асфальтогеновые кислоты. Товарные свойства битумов определяются концентрацией дисперсной фазы (асфальтенов) и компонентным составом дисперсионной среды – масел и смол (мальтенов). В зависимости от концентрации асфальтенов битумы могут образовывать золь, золь-гель, или гель структуры. Температура хрупкости битума, как и температура размягчения повышается с увеличением дисперсной фазы (асфальтенов), так как их жесткий каркас становится и хрупким. С другой стороны температура хрупкости повышается и потому, что уменьшается количество дисперсионной среды и повышается температура перехода ее в твердое состояние. Таким образом, при увеличивающемся содержании асфальтенов в битуме наступает момент, когда система теряет пластичность, становясь аморфным твердым телом, что и приводит к разрушению дорожного

покрытия. При воздействии внешних условий в ходе эксплуатации дорожного покрытия происходит старение асфальтобетона. Значительное внимание при рассмотрении этих процессов уделяется термоокислительной деструкции как важнейшей части коррозионных процессов. В других литературных источниках старение битума рассматривается как комплекс физических и механических превращений. Наиболее точное представление о происходящих процессах в дорожном покрытии дает химический подход. Исходя из строения битума, следует, что низкомолекулярные ароматические масла при окислении превращаются в смолы, а затем в асфальтены. Значительно повлиять на этот процесс подбором условий окисления практически невозможно, о чем свидетельствуют многочисленные исследования. Приготовление гудронов с менее глубоким отбором дистиллятных фракций приводит к составу с большим количеством дисперсионной среды (мальтенов), придают битуму пластические свойства, делая его менее жестким и хрупким. Переокисленный битум с большим содержанием асфальтенов смешивают с гудроном, экстрактом очистки масел и, таким образом делают его пригодным для дорожного строительства. Недостаточное содержание в битуме мальтенов делает его непригодным для дорожного строительства, поскольку нет или недостаточно масел и смол, которые обеспечивали бы смачивание каменного материала и песка, обеспечивая тем самым единую структуру дорожного покрытия.

В процессе подготовки к проведению исследований нами была рассмотрена остаточная адгезия в образцах асфальтобетона 6 и более лет находившихся в дорожном покрытии в условиях резко континентального климата. Образцы асфальтобетона подвергались механическому разрушению. На полученных сколах оценивалось количество битума, прочно удерживающихся на гравии или щебне. Мелкие осколки материала под микроскопом подвергались мягкому механическому воздействию для того, чтобы выяснить прочность соединения битума с песчаным материалом. Оказалось, что из-за плохой адгезии битума к каменному материалу и песку

повсеместно наблюдалось оголение поверхности минеральных компонентов асфальтобетона.

То есть, в результате проведённых экспериментов было установлено: на значительных по величине (от 1 см и более) всех каменных включениях гравия не наблюдалось прочного соединения с битумом. Аналогичное заключение относится и каменному материалу щебню. Соединение песка с битумом было прочным, когда битум охватывал практически полностью частицы песка. Если частицы песка выступали из массы битума, то они легко отделялись от него. Следовательно, дорожное покрытие сохраняло свою структуру только за счёт механической прочности битума. Заметно было, что сам битум стал твёрдым и хрупким материалом. В отдельных обследованных образцах свежее приготовленного дорожного покрытия соединение щебня с битумом было значительно более прочным. Разлом образца проходил в основном не по граням включений щебня, а по материалу битума. На гранях щебня наблюдались плотно прикреплённые к каменному материалу частицы битума. Следовательно, для увеличения прочности дорожного покрытия и срока его службы необходима разработка методов более прочного соединения каменного материала асфальтобетона с битумом, выдерживающих длительное воздействие неблагоприятных условий эксплуатации.

Следует отметить ограниченность имеющихся в литературе сведений по биоповреждению асфальтобетонных покрытийю. В последнее время появился цикл работ проф. Ерофеева В.Т. с соавторами [1-3] по предотвращению биоповреждений органических материалов. **Однако** даже в имеющихся ранних работах рассматривается не биологическое разрушение дорожного асфальтобетона, а деструкция топлив, бетона и т.д. Не анализируются основные разрушения, которые идут на границах, разделяющих материалы, входящие в асфальтобетон. Наблюдения показывают, что разрушения, вследствие биологического воздействия происходят на границах материалов непрочно связанных с битумом. Для

процессов биологического воздействия, связанного с бактериальной деструкцией органических и минеральных компонентов асфальтобетона и деструкцией микроскопическими грибами необходима вода.

В работе [4] даётся характеристика битумов как вяжущего и влияние группового состава на отдельные свойства вяжущего.

Групповой состав битумов включает мальтены и асфальтены. Выделяют также асфальтогеновые кислоты и их ангидриды, карбены и карбоиды, парафины. Мальтеновую часть битумов составляют масла и смолы. Содержание масел в битумах составляет от 35 до 60 % (по массе). Масла – сложная смесь высокомолекулярных углеводородов – ациклических соединений (парафины) и изоциклических соединений (нафтены) алициклического и ароматического рядов [5]. Они оказывают значительное влияние на растворимость асфальтенов и реологические свойства битумов, придают органическим вяжущим подвижность, текучесть [6]. Смолы являются высокомолекулярными углеводородами. Содержание смол в битумах составляет от 20 до 40 % (по массе) [**7**]. Смолы плохо растворяются в этиловом спирте и ацетоне, хорошо растворяются в бензине, бензоле, хлороформе, образуя истинные, а не коллоидные растворы. Смолы служат в известной степени стабилизаторами, предотвращающими флоккуляцию асфальтенов; они облегчают растворение асфальтенов в углеводородных растворителях. Присутствие смол обусловливает твердость, пластичность и растяжимость битумов, придает ему эластичность, водоустойчивость, текучесть [6,8]. Высокомолекулярные соединения смол легко изменяются под действием таких факторов, как нагревание или окисление. Под влиянием окислителей и адсорбентов смолы уплотняются с образованием асфальтенов **[9].** Асфальтены являются наиболее высокомолекулярными веществами, входящими в состав битумов. Обычно в битумах содержится от 10 до 40 % (по массе) асфальтенов. Это – твердые неплавкие вещества с плотностью 1,01–1,24 г/см ^{3} [10]. Асфальтены нерастворимы в низкокипящих углеводородах парафинового ряда (н-пентане, н-гексане, изооктане), в

легком бензине, который используется для выделения их из битума, но растворимы в хлороформе, сероуглероде, бензоле и четыреххлористом углероде. Асфальтены оказывают весьма существенное влияние на структурообразование в битуме. Содержание асфальтенов определяет температурную устойчивость, вязкость и твердость вяжущих материалов [10, 6]. Карбены мало отличаются от асфальтенов. По составу и свойствам они близки к ним, но содержат больше углерода и имеют большую плотность. Карбены растворяются в тех же растворителях, в которых растворяются и асфальтены (в сероуглероде, например), за исключением бензола и четыреххлористого углерода, в которых карбены не растворяются [11,12]. Карбоиды – твердые вещества типа сажи. Это специфическая группа, не растворимая ни в одном из существующих растворителей, кроме бензола и четыреххлористого углерода [12]. Наличие в битуме карбенов и карбоидов отрицательно сказывается на некоторых его свойствах: повышается вязкость и хрупкость битума. С увеличением содержания карбенов и карбоидов увеличи-вается вязкость и хрупкость битумов, снижается растяжимость [13]. Общее содержание асфальтогеновых кислот и их ангидридов в битумах – до 3 % [13]. Асфальтогеновые кислоты и их ангидриды – наиболее полярные компоненты вяжущего, а следовательно, и наиболее поверхностно-активные, их содержание определяет интенсивность прилипания битумов к каменным материалам, в особенности к основным (карбонатным) породам.

Содержание парафинов в битуме может достигать 6...8 %. Они состоят из смеси воскообразных твердых углеводородов. Парафиновые углеводороды легче всего отделяются от составляющих битума и могут нарушать структуру битума, выделяясь из него, а также при понижении температуры выкристаллизовываться и уменьшать адгезию битума к каменным материалам.

В зависимости от содержания и природы асфальтенов, вида углеводородов и содержания смол в битуме образуются различные структуры. По данным В.В. Михайлова и А.С. Колбановской, структура

битума представляет собой пространственную дисперсную систему, фазой в которой являются асфальтены, а дисперсной средой – углеводородная часть, в свою очередь структурированная смолами [14]. И.А. Рыбьев полагает, что по внутреннему строению битум представляет собой сложную коллоидную систему, дисперсионной средой в которой является раствор смол в маслах, а дисперсной фазой – асфальтены, карбены и карбоиды, коллоидно-растворенные в среде до макромолекул размером 18–20 мкм. В пограничной зоне адсорбированы асфальтогеновые кислоты, плотно удерживаемые на макромолекулах асфальтенов [13].

В зависимости от содержания и природы асфальтенов, вида углеводородов и содержания смол, битумы делят на три типа структур [13]. Структура I типа представляет собой коагуляционную сетку-каркас из асфальтенов, находящихся в слабо структурированной смолами дисперсионной среде, которая состоит из смеси парафинонафтеновых и ароматических углеводородов. При этом асфальтены, составляющие сетку, взаимодействуют друг с другом полярными лиофобными участками через тонкие прослойки дисперсионной среды, а на внешней лиофильной поверхности асфальтенов адсорбируются смолы, которые в тонком пленочном слое имеют повышенные механические свойства. Битумы со структурой первого типа в своем составе содержат асфальтенов более 25 %, смол – менее 24 и углеводородов – более 50 % (по массе), отношение асфальтенов к мальтенам (масла + смолы) – более 0,35. Структура II типа характеризуется предельно стабилизированной разбавленной суспензией асфальтенов в сильно структурированной смолами дисперсионной среде. При этом асфальтены не связаны и не взаимодействуют друг с другом. Они адсорбируют смолы, переводя их в пленочное состояние с повышенной вязкостью и прочностью. Битумы рассматриваемой структуры обычно содержат не более 18 % асфальтенов, свыше 36 смол и до 48 % углеводородов. Доля асфальтенов в общей массе асфальтосмолистых веществ составляет 0,34, а по отношению к сумме углеводородов и смол –

менее 0,22. В битумах со структурой III типа отдельные агрегаты или иные вторичные структурные образования асфальтенов находятся в дисперсионной среде, структурированной смолами в значительно большей степени, чем в первом случае, но в меньшей степени, чем среда битумов II структурного типа. В этой структурной системе асфальтены уже могут взаимодействовать своими лиофобными участками поверхности, образуя агрегаты и зародыши коагуляционной структуры. Но этих зародышей недостаточно для создания сплошного структурного каркаса. Битумы этого типа содержат асфальтенов в пределах 21–23 %, смол 30–34 и углеводородов 45–49 %. Асфальтены составляют 39–44 % массы асфальто-смолистых веществ, а отношение их массы к массе углеводородов и смол равно 0,25–0,3.

Структурно-механические и, в первую очередь, деформационные свойства битума зависят от типа структуры [11]. Так, битумы со структурой первого типа обладают высокой теплоустойчивостью, а при отрицательных температурах – высокой упругостью и хрупкостью. При + 20 °С когезия этих битумов невелика. Битумы со структурой второго типа имеют невысокую теплоустойчивость и хорошую когезию, а имеющие структуру третьего типа, характеризуются достаточно высокой теплоустойчивостью и когезией.

Существует также деление по типам дисперсных структур, образующихся в битуме и придающих ему различные реологические свойства. Их три: золь, гель и золь-гель. Структура золь характерна для битумов с повышенным количеством смол и масел, которых достаточно для образования наружных оболочек из адсорбционных смол на поверхности предельно пептизированных асфальтеновых ядер. При этом мицеллы не создают прочной и упругой структуры и могут свободно перемещаться в зависимости от вязкости среды. Эта структура характерна для жидких дорожных битумов при нормальной температуре и вязких битумов, нагретых до температуры, когда они переходят в жидкое состояние. Жидкие битумы, имеющие структуру типа золь, ведут себя как жидкости, течение которых подчиняется закону Ньютона [14]. При относительно большей концентрации

асфальтенов в битуме может образовываться структура гель, в которой асфальтеновые ядра укрупняются, мицеллы сближаются между собой и взаимодействуют друг с другом, образуя при этом пространственную структурную решетку, которая придает упругие свойства материалу. Эта структура характерна для твердых (упругих) битумов при нормальной температуре. Промежуточная структура золь-гель характерна для вязких битумов при нормальной температуре, у которых одновременно проявляются вязкие и упруго-пластические свойства.

Стойкость композиционных материаов при эксплуатации в агрессивных средах зависит от многих факторов и, в первую очередь, от стойкости их составляющих компонентов. При этом стойкость отдельных компонентов может быть резко различной, и в этом случае стойкость композита в агрессивной среде в целом, как правило, определяется стойкостью наименее устойчивого компонента. В битумных композитах при агрессивных воздействиях наиболее уязвимым компонентом является битум.

Представление о строении и свойствах битума: Битумы – органические вещества, состоящие из смеси сравнительно высокомолекулярных углеводородов и неметаллических производных, т.е. соединений углеводородов с серой, азотом или кислородом [5]. Битумы характеризуются высокой адгезией, водостойкостью, водонепроницаемостью, что делает их наиболее распространенным видом органических вяжущих. В зависимости от области применения различают кровельные, дорожные и строительные битумы. Битум может использоваться как в чистом виде (битум изоляционный, строительный), так и с различными добавками, наполнителями. Битумные композиты работают в самых разнообразных условиях. Они могут выполнять роль дорожной одежды (асфальтобетон), отмостки (асфальтовый раствор), кровли (битум кровельный, рубероид, пергамин), гидроизоляции (битум изоляционный, мастики), заделочных материалов (мастики, пасты) [15]. Стойкость битума в условиях воздействия различных факторов в значительной степени зависит от его структуры. С

этой точки зрения важным является установление того, как изменяются свойства компонентов в структуре битума в результате агрессивного воздействия. Химический состав, строение и свойства битумов характеризуются рядом особенностей. Битумы представляют собой сложную многокомпонентную систему, стойкость которой зависит от химической природы и соотношений основных ее составляющих: углеводородов, смол, асфальтенов [5].

Под воздействием различных факторов структура битума может меняться. С течением времени в процессе эксплуатации битумы стареют. Старение – процесс медленного изменения структуры, состава и свойств битума, сопровождающийся повышением хрупкости и снижением гидрофобности. Оно ускоряется под действием солнечного света и кислорода воздуха вследствие возрастания количества твердых хрупких составляющих за счет уменьшения содержания смолистых веществ и масел. Изучению долговечности композитов на основе битумных связующих посвящены работы Гезенцвей Л.Б., Горелышева Н.В., Золотарева В.А., Королева И.В., Ладыгина Б.И., Рыбьева И.А., Печеного Б.Г., Ярцева В.П., Куринова Б.С., Калгина Ю.И. и других отечественных и зарубежных исследователей [16-21].

На долговечность битумных композитов влияют сцепляющие свойства битума с наполнителями (адгезия), а также внутримолекулярные связи в самом битуме (когезия). Важнейшим свойством асфальтобетона, предопределяющим его долговечность, является устойчивость его структуры в условиях воздействия различных агрессивных сред, изменяющегося влажностного и температурного режимов. Коррозионные разрушения асфальтобетонных покрытий обычно проявляются в виде усиленного выкрашивания асфальтобетона или минеральных частиц, приводящего к большому износу покрытия и к образованию значительного количества отдельных разрушенных участков [**22-27**]. Опыт эксплуатации асфальтобетонных покрытий показывает, что они особенно интенсивно разрушаются от атмосферной коррозии в период длительного увлажнения, а

также во время оттепелей, которым предшествовало значительное количество знакопеременных колебаний температур.

Поскольку одной из основных областей применения битумных композитов является изготовление материалов и конструкций, используемых для устройства гидроизоляционных слоев, дорожных покрытий и т.д. В этом случае на битумные композиты воздействуют различные агрессивные факторы: влага, химическая среда, почвенные микроорганизмы. Поведение битумных композитов при выдерживании в воде и химически агрессивных средах исследовано достаточно широко, изучен механизм работы, причины и закономерности деструкции, разработаны способы повышения стойкости материалов в данных средах, продления их срока службы. Способность покрытий на основе битумов противостоять действию агрессивных сред во многом зависит от структуры битума. Чем меньше непредельных связей в макромолекуле битума, тем он химически более стоек [28-34].

Средняя молекулярная масса битумов равна 600–1000 а. е.м., что соответствует углеводородам, содержащим от 40 до 70 атомов углерода. Битумы содержат до 80–85 % углерода, 8–11,5 % водорода, 0,2–4 % кислорода, 0,5–7 % серы, 0,2–0,5 % азота. Основная масса азота включена в соединения порфиринового ряда. Сера входит в состав циклических структур типа тиофена. Максимальное содержание азота и серы наблюдается в асфальтеновой фракции, а кислорода – в смолах. Максимальное содержание гетероатомов в асфальтенах и смолах достигает 10 % и более [Сюняев, З.И. Нефтяные дисперсные системы / З.И. Сюняев. – М.: МИНХГП им. М.И. Губкина. – 1981. – 84 с.]. Нефтяные битумы благодаря ряду ценных свойств нашли широкое применение в различных областях народного хозяйства. Кроме того, большие масштабы производства и низкая стоимость делают их незаменимыми при сооружении автомобильных дорог, производстве мягкой кровли, в строительстве при изготовлении гидроизоляционных мастик. Для современного производства наиболее характерными являются следующие способы получения битумов: концентрирование нефтяных остатков путем

перегонки их в вакууме в присутствии водяного пара или инертного газа; окисление кислородом воздуха различных нефтяных остатков (мазутов, гудронов, полугудронов, асфальтов деасфальтизации гудрона, экстрактов селективной очистки масел, крекингостатков или их смесей); компаундирование различных нефтяных остатков с дистиллятами с окисленными или остаточными битумами. В зависимости от способа производства получаемые битумы подразделяются на три основные группы: остаточные битумы, окисленные битумы, компаундированные битумы **[66].** Полная информация о групповом и химическом составе сложных структурных единиц смол и асфальтенов битума, методах их определения и расчёта структурных параметров содержится в монографиях [35-38].

В молекулярных моделях, предложенных Альтгельтом с сотр. [39] (рис. 1) степень конденсации нафтеновых и ароматических колец примерно одинаковая.

Приведённые гипотетические формулы смолисто-асфальтеновых веществ нефти и битума показывают наличие в них реакционоспособных функциональных групп. Аналогично в модификаторах содержаться активные функциональные группы.

Известно**,** что наибольшее содержание азота, находящееся в нефти, концентрируется в смолах и асфальтенах. В нефтях Российских месторождений содержание азота колеблется от 0,015 до 0, 37%. В маслах остаётся всего 4-8% азота от содержания его в остатке. В смолах содержание азота составляет 52-63%, в асфальтенах – 37-42%. Число соединений азота значительно меньше, чем серы. Полагают, что азота в нефтях содержится в 10 раз меньше, чем серы**,** в основном он находится в порфиринподобных структурах, в которых азот входит в состав комплексных соединений с металлами и с конденсированными циклическими соединениями.

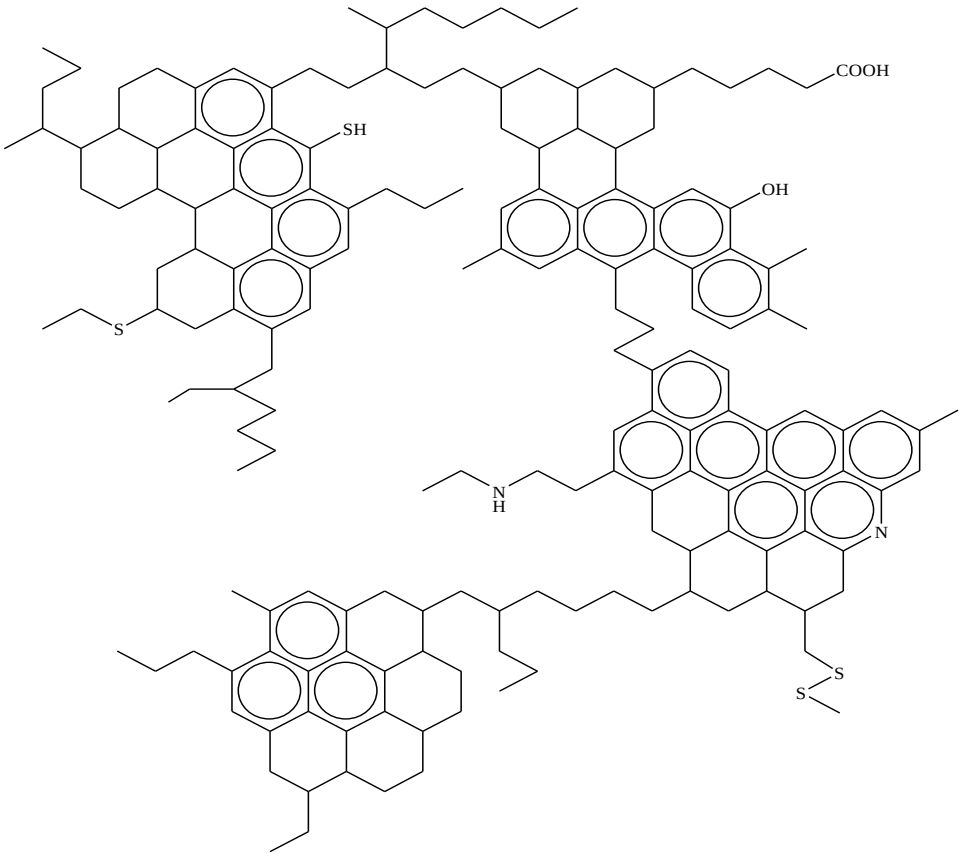


Рисунок 1 - Молекулярная модель, предложенная Альтгельтом

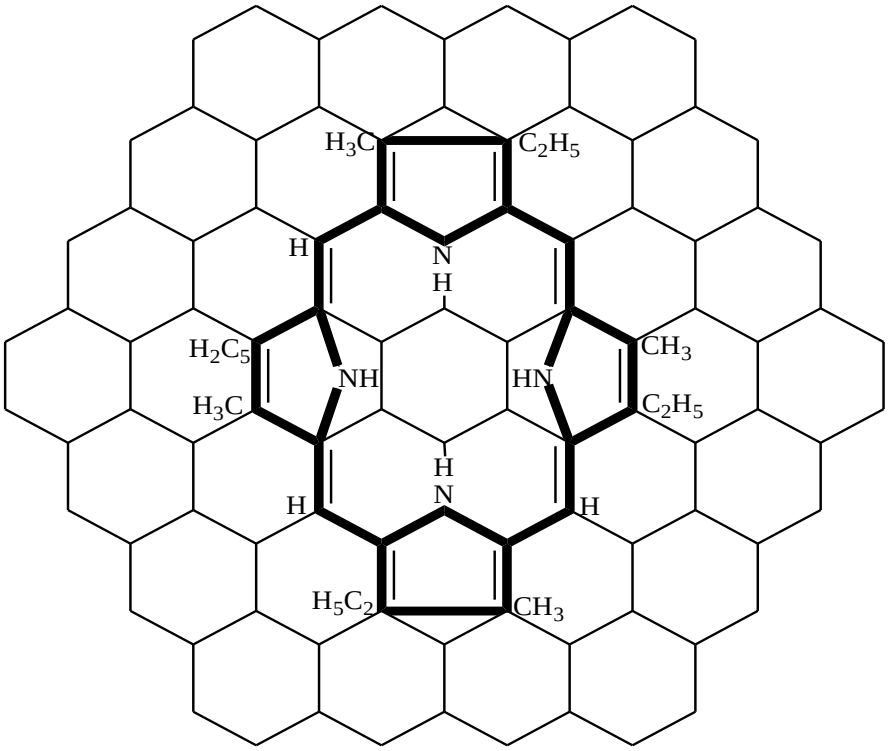


Рисунок 2 - Порфиринподобные структуры

В нефти присутствует достаточно много ароматизированных сернистых соединений, имеющих гетероциклическое строение, есть кислородсодержащие соединения. На следующей схеме представлены типы гипотетических структур, содержащих азот и серу. В нефти и, соответственно, битуме наибольшее относительное содержание азота конденсируется в смолах и асфальтенах. В нефтях до 0,37% масс. азота: в смолах – 52-63% от этого количества, в асфальтенах – 37-42%, в маслах – всего 4-8%. Серы в нефтях содержится в 6-10% больше. Азот присутствует в виде ароматических (содержащих ядра пиридина или хинолина), гидроароматических (ядро пиперидина) и нейтральных (ядра индола, карбазола, пиррола) соединений. Ниже представлены N - содержащие фрагменты.

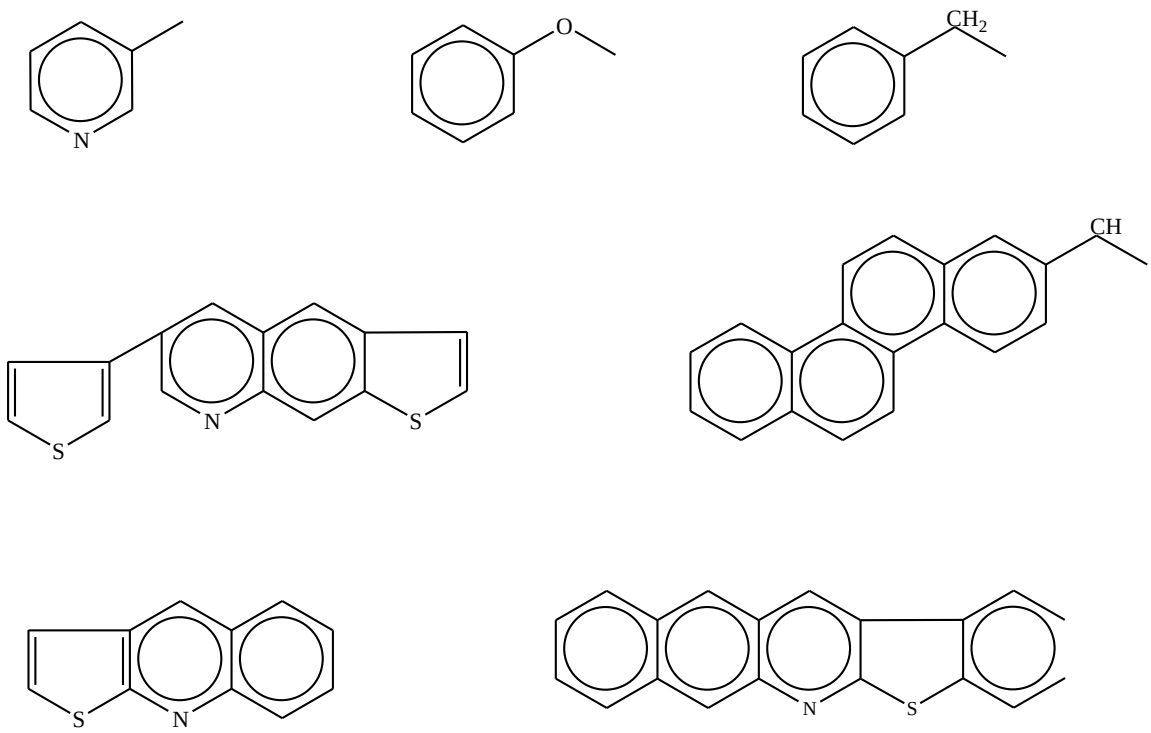


Рисунок 3 - N - содержащие фрагменты в битуме

Структурные формулы, приведённые С.Р. Сергиенко имеют ярко выраженный ароматический тип строения**.**

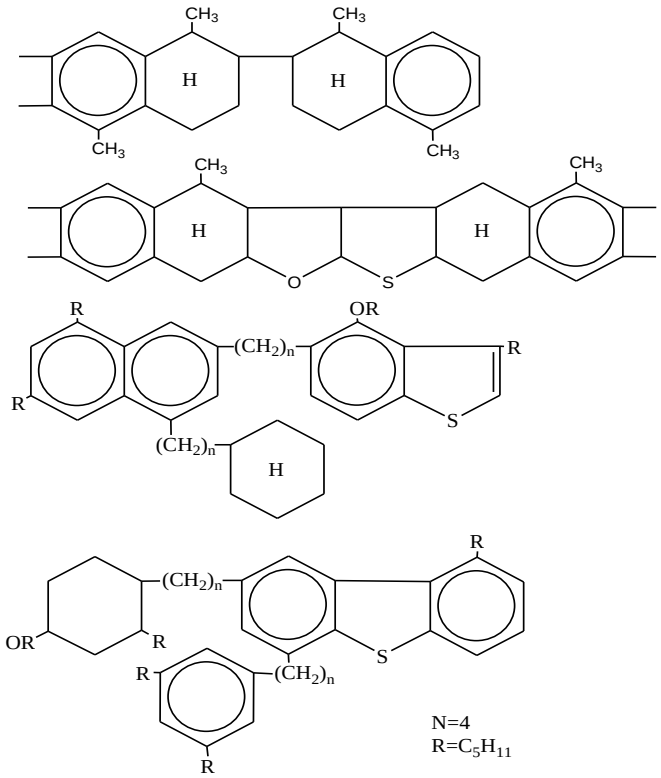


Рисунок 4 – Структурные формулы асфальтенов битума

При построении своих моделей Хиллмен и Барнетт исходили из того, что число колец в конденсированном ароматическом фрагменте не превышает четырёх-пяти. Поэтому их модели имеют конденсированные нафтеноароматические структуры.

В обзорном докладе Виннифорда **[40]** приводится несколько моделей асфальтеновых молекул (из венесуэльской нефти), содержащих преимущественно конденсированные ароматические кольца.

Ён и Эрдман нашли, что в смолисто-асфальтеновых веществах нефти присутствуют устойчивые свободные радикалы, которые и обусловливают явления парамагнетизма [37,41].

Благодаря наличию парамагнитных частиц смолы и асфальтены способны ингибировать процессы окисления и инактивировать перекисные

группировки. Это происходит аналогично тому, как действуют триалкилфенолы (пример – ионол).

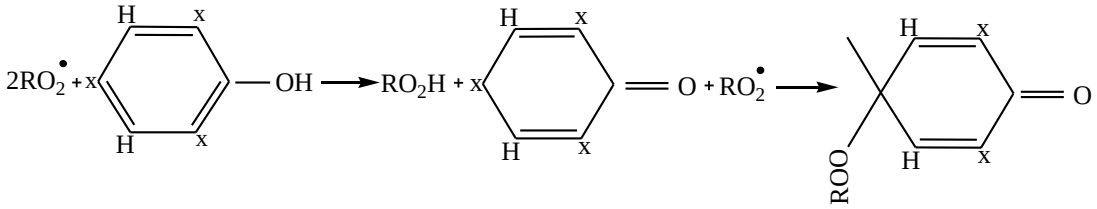


Рисунок 5 – Действие ионола по прекращению развития цепных реакций

При наличии в битумах большого количества твердых парафинов снижается его адгезия к минеральному материалу и устойчивость к окислению, а под воздействием агрессивных сред разрушается структура битума, сопровождающаяся резким падением вязкости, что указывает на слабую деформационную устойчивость материала. Объясняется это наличием внутренних напряжений в кристаллической фазе, образованной парафинами, приводящих к ослаблению валентных связей.

В работе [17] установлено, что наиболее агрессивное воздействие на битумы оказывают щелочные и кислотные растворы. Далее по агрессивности идут морские воды, минерализованная грунтовая и простая воды. Агрессивность кислот зависит от их природы, наличия окислительных свойств, концентрации водных растворов [21,28]. Наиболее агрессивными из растворов кислот показали себя растворы серной кислоты. Асфальтобетон, выдержанный в этих растворах, наиболее интенсивно терял прочность, особенно при температурах 0 и + 50 °С. Образцы после длительного контакта с данной средой изменяли цвет, при этом наблюдалось разрушение поверхности образцов (выкрашивание) [17]. Под воздействием растворов соляной кислоты асфальтобетонные образцы также теряют прочность при

положительных и отрицательных температурах, изменяют цвет, но в меньшей степени, чем в растворах серной кислоты.

Под воздействием едкого натрия на битум образуется натриевое мыло, которое является гидрофильным эмульгатором [17]. Эмульгированный битум вымывается водой, при этом ухудшаются такие ценные свойства битума, как его деформативность, при отрицательных температурах – адгезионные свойства, а при уменьшении общего количества битума в смеси ухудшается стойкость его к образованию микротрещин.

В настоящее время такое важное свойство битумных композитов, как биологическая стойкость остается недостаточно изученным. В литературе практически нет данных о стойкости тех или иных материалов на основе битумных связующих в условиях агрессивного воздействия микроорганизмов, однако можно сделать вывод о том, что битумы подвержены вредному воздействию со стороны микробиологических объектов, поскольку являются производными нефти, которая как известно, при соответствующих условиях достаточно интенсивно подвергается биодеградации [42]. Повреждение топлив, смазочно-охлаждающих жидкостей под воздействием микроорганизмов проявляется в изменении их качественных показателей. Микроорганизмы, потребляя непосредственно углеводород и воздействуя продуктами метаболизма, изменяют состав топлив, масел и смазочных материалов, ухудшая их физико-химические и эксплуатационные свойства [42]. Кроме того, иногда наблюдается значительное уменьшение количества самих нефтепродуктов. Наиболее интенсивно под воздействием микроорганизмов разрушаются твердые парафины, менее интенсивно – газообразные и жидкие. Изоалканы разрушаются еще медленнее. Присутствие ароматических углеводородов в нефтепродуктах повышает их биостойкость. Постепенное удаление ароматических углеводородов в процессе очистки приводит к снижению биостойкости продукта.

В работе [43] определено влияние микробиологической коррозии на структуру и свойства битумных композитов. . Биохимическая стойкость исследовалась в натурных и лабораторных условиях.

Исследования в натурных условиях производились на образцах битумных материалов при экспонировании в течение 12 месяцев в различных почвах на глубине 0,5 м; 1,0 м и 2,0 м от поверхности. Исследования были проведены на выщелоченных черноземах тяжелосуглинистого гранулометрического состава, сформированных на древних аллювиально-делювиальных отложениях; на серых лесных почвах глинистого гранулометрического состава, образованных на делювиальных карбонатных глинах; на серых лесных почвах, сформированных на элювиоделювиальных суглинках с включением гальки и гравия опоки.

Для выявления изменения химической структуры битума вследствие микробиологической коррозии нами использовался абсорбционный спектральный анализ.

С целью установления взаимосвязи между биовоздействием и изменением свойств битумных композитов были проведены исследования изменения свойств битума и асфальтобетона.

При проведении исследований образцы битума были выдержаны в разных типах почвы на разных глубинах в течение 12 месяцев, после чего были определены значения пенетрации и температуры размягчения.

При проведении исследований асфальтобетона образцы были выдержаны в разных типах почвы на разных глубинах в течение 12 месяцев, после чего была определена его прочность при различных температурах.

В ходе исследований было проведено выделение из состава битума отдельных групповых компонентов и их испытание на грибостойкость. Групповое разделение производили с помощью метода, основанного на растворимости составляющих битума в различных растворителях. Известно, что асфальтены в отличие от мальтенов плохо растворяются в бензоле. Растворив битум в смеси бензола и петролейного эфира в соотношении 1:3 и

профильтровав полученный раствор через бумажный фильтр, были отделены асфальтены. Из прошедшего сквозь фильтр раствора отогнали петролейный эфир и бензол – получили мальтены (смесь смол и масел). Для отделения масел использовали плохую растворимость смол в петролейном эфире. Добавив к мальтенам эфир фракции 40–70, получили раствор, который затем был пропущен через фильтрационный слой Al2O3. Первыми сквозь «фильтр» прошли легкие фракции (масла), затем более тяжелые (смолы). Собрав полученные растворы в отдельные колбы и затем выпарив растворитель, получили масла, смесь масел и смол и непосредственно смолы. Полученные вещества были испытаны на грибостойкость по методу 1 ГОСТ 9.049 – 91 «Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов».

Результаты абсорбционного спектрального анализа образцов битума, экспонированных в разных условиях, представлены на рис. 6.

Анализируя спектрограмму образца контрольного битума, можно отметить следующие особенности. Спектрограмма характеризуется наличием 10–11 ярко выраженных полос поглощения оптической плотности. Наиболее информативными из них являются полосы в области 1350–3500 см–1. Диапазон 2850–3000 см–1 содержит полосы поглощения (максимумы: 2960, 2891–2895 см–1 соответствуют –CH3 группе; 2851, 2925 см–1 – группе –CH2), характеризующие валентные колебания группы –CH3, –CH2. Кроме того, наличие групп –CH2 и –CH3 подтверждают полосы поглощения при 1375 и 1456 см–1 (1375 и 1460 см–1 –деформационные колебания связей C–H в группе –CH3; 1456 см–1 – деформационные колебания связей C–H в группе –CH2). Наличие этих групп характеризует соединения парафинистого характера, присутствие которых снижает пластичность битума, особенно при пониженных температурах. В интервале 1650–1750 см–1 наблюдается поглощение с максимумом при 1699 см–1, которое связано с валентными колебаниями карбонильной группы в карбоновых кислотах, их производных, альдегидах и кетонах. Эти соединения показывают высокую степень

окисленности материала. Исследования образцов после выдерживания в атмосферных условиях показали увеличение карбонильных соединений в материале, что четко видно по увеличению интенсивности поглощения в области 1700–1720 см-1 (рис. 7).

Изменения химической структуры битума при его выдерживании в почвенных условиях проявляются иначе. При сравнении спектров образцов, экспонированных в разных типах почв на определенных глубинах, основные различия обнаруживаются в диапазоне 1025–1040 см-1 (рис. 8.). Поглощение ИК-излучения в этой области связывают с валентными колебаниями связи С–О в первичных спиртах. Подтверждением присутствия спиртовых групп является наличие пиков на частоте 1305–1310 см-1. Поглощение в этой области появляется в результате деформационных колебаний связи О–Н. Группа –ОН является именно спиртовой, а не водной, поскольку в последнем случае наблюдались бы пики поглощения в диапазоне 1615–1640 см-1, соответствующие деформационным колебаниям связей О–Н водных групп. Как видно из рис. 7,8, пики поглощения в указанном интервале отсутствуют. Интенсивность поглощения в области 1025–1040 см-1 напрямую связана с количеством спиртовых –ОН групп, поэтому видно, что при выдерживании в почвенных условиях содержание спиртов увеличивается. Объяснением этого, по нашему мнению, является монотерминальное окисление метильных групп углеводородов битума микроорганизмами.

Этот процесс характеризуется окислением концевого атома углерода цепи н-алкана. В результате образуется первичный спирт.

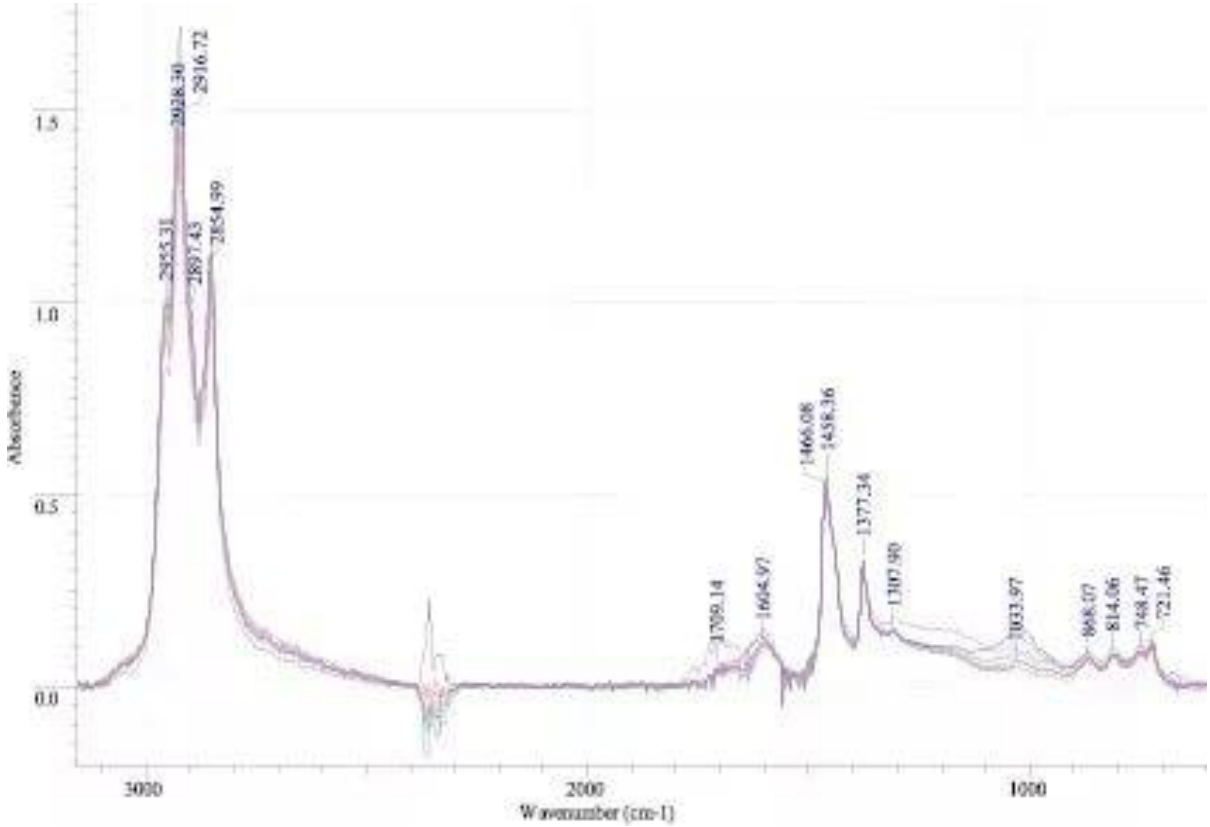


Рис. 6. ИК-спектры поглощения исследуемых битумов

Образец битума, выдержанный в атмосферных условиях под открытым небом в течение того же срока, претерпел более существенные изменения. В битуме образовались карбонильные группы, о чем свидетельствуют интенсивное поглощение в диапазоне 1700–1720 см-1. Пики в этой области характеризуют валентные колебания связей C=O кетонов и карбоновых кислот. По-видимому, они образовались в результате двух этапов окисления углеводородов кислородом воздуха: метильные группы → спирты → кетоны и карбоновые кислоты. Для битума, находящегося в почве, подобные процессы не свойственны из-за весьма ограниченного количества кислорода.

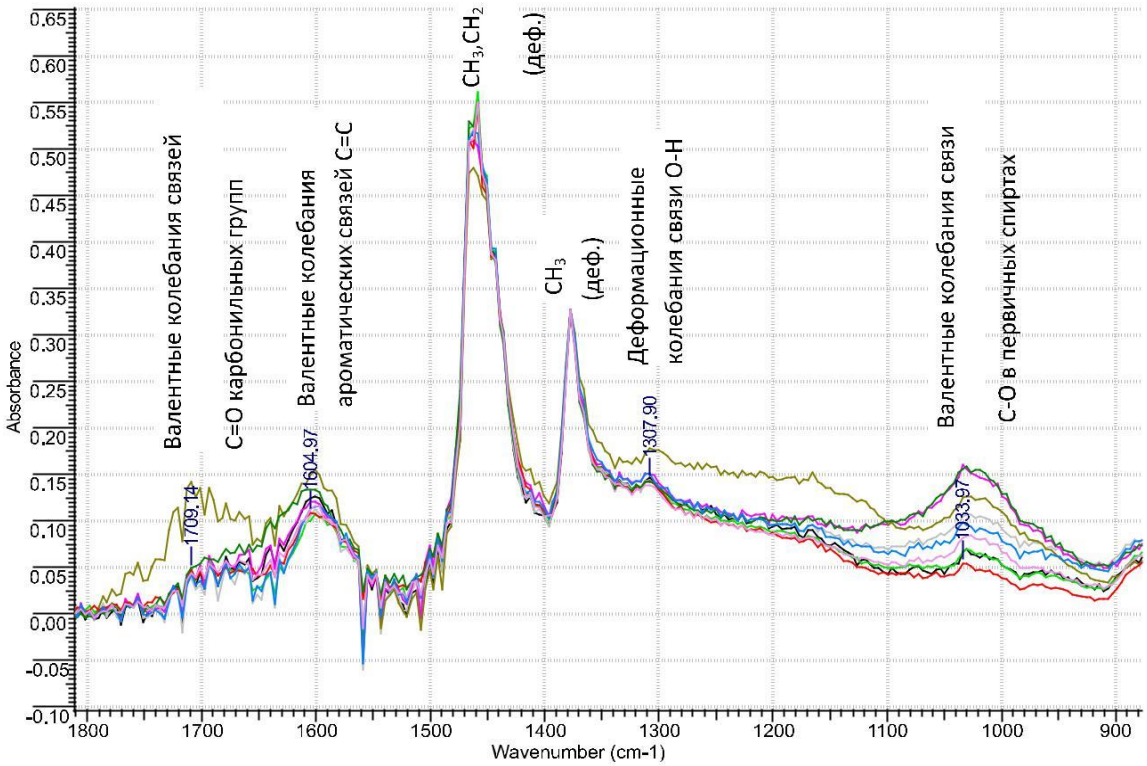


Рис. 7. Полосы поглощения битумов в области 900-1800 см-1

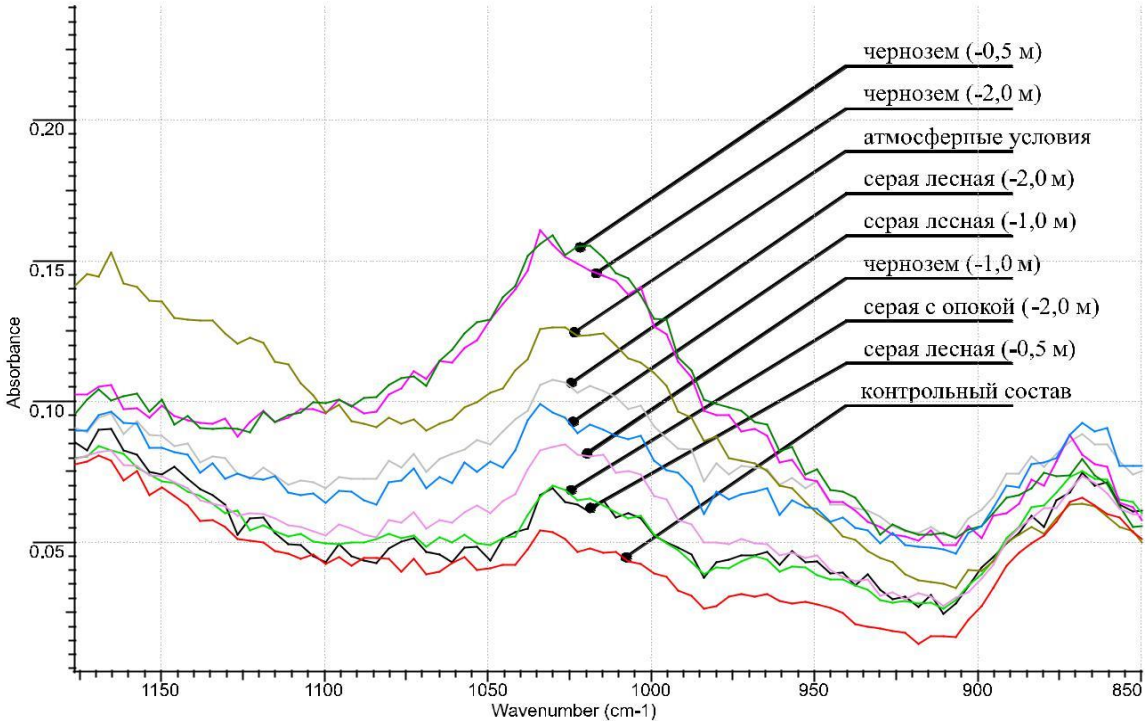


Рис. 8. Фрагмент ИК-спектров образцов битума, выдержанных в разных условиях

Таким образом, натурные исследования показали, что в результате контакта с биологически агрессивной средой происходят процессы

разрушения компонентов битума. С целью установления взаимосвязи между биовоздействием и изменением свойств материала были проведены исследования изменения свойств битума и асфальтобетона.

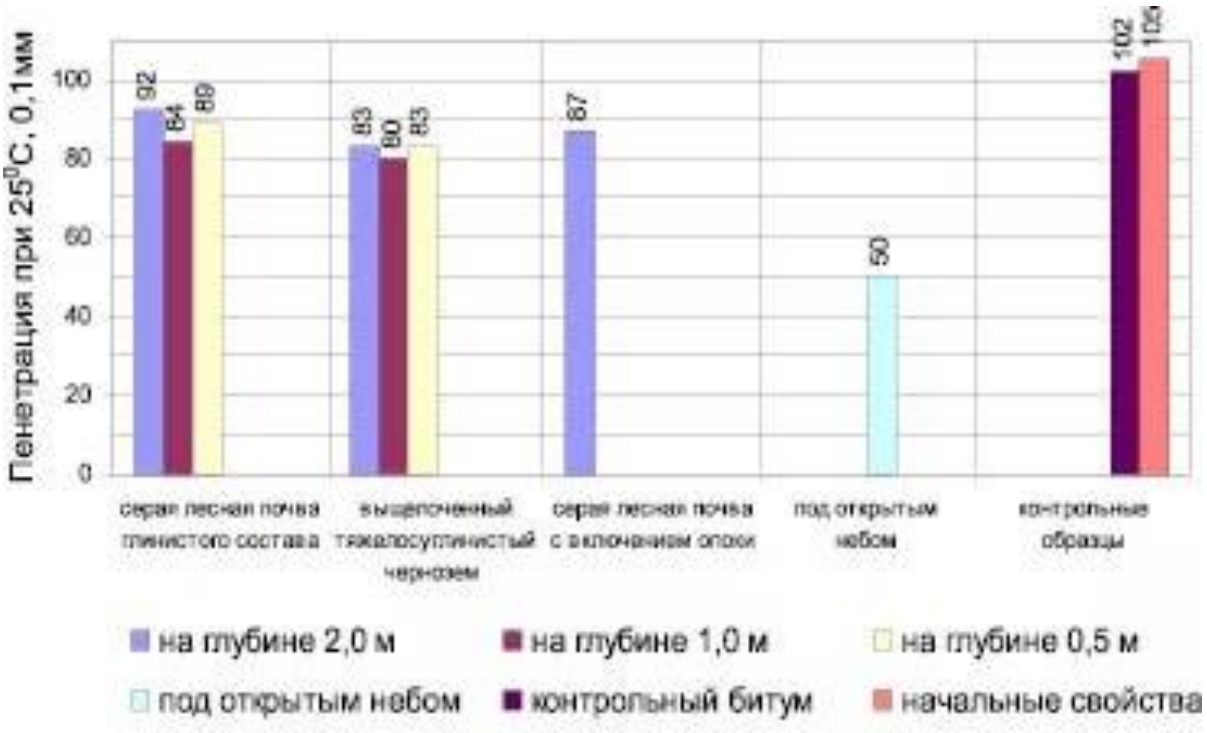


Рис. 9. Зависимость пенетрации битума при 25 °С (П25) от среды выдерживания образцов

Из рис. 9 и 10 следует, что в результате биовоздействия происходит заметное падение пенетрации битума в сочетании со сравнительно небольшим повышением температуры размягчения. Эти два показателя связаны друг с другом индексом пенетрации (ИП), по которому можно сделать выводы о степени изменения структуры битума.

В ходе исследований было проведено выделение из состава битума отдельных групповых компонентов и их испытание на грибостойкость. Полученные данные представлены на рис. 11.

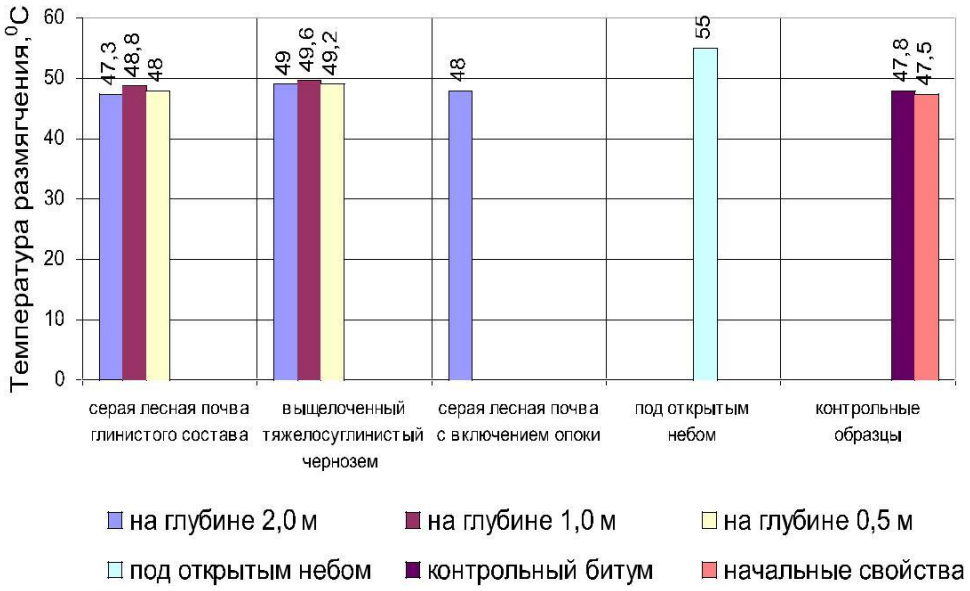


Рис. 10. Зависимость температуры размягчения битума (Тр) от среды выдерживания образцов

Результаты эксперимента показывают, что показатель обрастаемости масел оказался наименьшим среди всех испытанных фракций и составил 2 балла (рис. 11), т.е. масла, выделенные из битума, являются грибостойким веществом. Грибостойкость составляющих битума падает с повышением молекулярной массы. Обрастание грибами образцов смол оценивается в 3 балла. Асфальтены оказались наименее стойкими в условиях воздействия микроскопических грибов. Степень роста грибов на них равна 4 баллам. Таким образом, для битума характерна следующая закономерность: с повышением молекулярной массы углеводородных соединений падает их микробиологическое сопротивление.

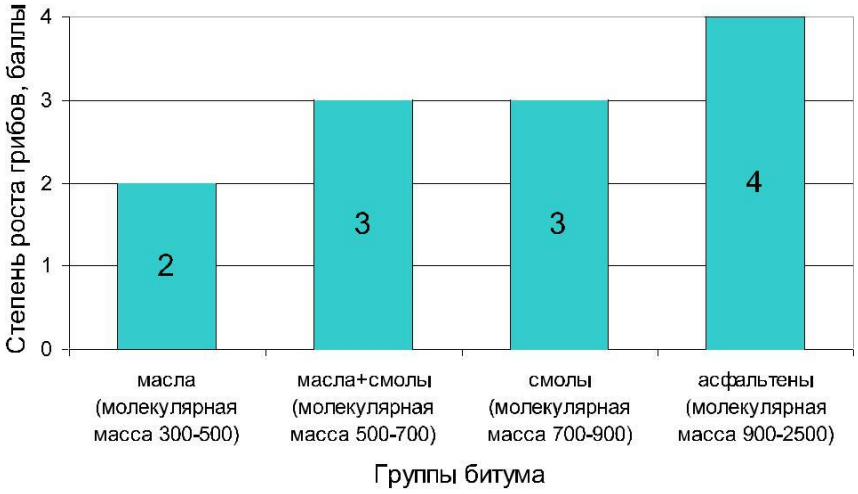


Рис. 11. Грибостойкость групповых составляющих битума

Таблица 1. Грибостойкость и фунгицидность строительного и дорожного битумов

№ п/п	Характеристика битума	Марка битума	Степень роста грибов в баллах при испытаниях	
			по методу 1	по методу 3
1	Битум строительный твердый	БН 90/10	4	5
2	Битум дорожный вязкий	БНД 90/130	3	5

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что биостойкость битума тем выше, чем больше соотношение масла/асфальтены. Следовательно, дорожные битумы со структурой I типа, имеющие в своем составе более 25 % асфальтенов и около 50 % углеводородов (соотношение [масла/асфальтены] < 2), будут обладать меньшей грибостойкостью, чем битумы II типа, содержащие не более 18 % асфальтенов, и до 48 % углеводородов (соотношение [масла/асфальтены] > 2,6). Показатель грибостойкости битумов со структурой III типа (соотношение [масла/асфальтены] ≈ 2,2) будет иметь промежуточное значение.

Твердый строительный битум имеет в своем составе меньше масел, нежели вязкий дорожный битум. Поэтому закономерно, что сопротивление строительного битума обрастанию грибами оказалось ниже – 4 балла. Грибостойкость дорожного битума оценивается 3 баллами. Но даже 3 балла не позволяют говорить о том, что материал является грибостойким.

В работе [17] сделаны следующие выводы:

1. Показана актуальность изучения биодеструкции композитов на основе битумных связующих. Микроорганизмы способны использовать битумы, наряду с другими нефтяными производными, в качестве источника питания.
2. Исследования, проведенные в лабораторных и натурных условиях, позволили установить влияние микробиологической коррозии на структуру и свойства битумных композитов. Установлено, что экспонирование битумных композитов в грунтовых условиях вызывает снижение качественных показателей: уменьшилась пенетрация битума, повысилась температура размягчения, снизился индекс пенетрации. Структура битума, характеризуемая индексом пенетрации, в результате воздействия биологически агрессивных сред изменилась, перейдя от близкой к типу гель к близкой к типу золь.
3. С помощью абсорбционного спектрального анализа установлено, что в результате воздействия почвенных микроорганизмов углеводороды битума подвергаются окислению с образованием спиртовых групп. Происходит переход масел в смолы, смол в асфальтены, при этом с увеличением длительности пребывания битума в агрессивных средах этот переход ускоряется.
4. Установлено, что в результате биологического воздействия в составе вяжущего уменьшается общее количество асфальтенов, которые придают битуму свойства вязкости и твердости.

. **Таким образом,** анализ литературных источников показывает что механизм биологического повреждения битумных материалов связан со структурными

изменениями битума. В результате воздействия биологических агрессивных сред количественное содержание асфальтенов в битуме снижается, вследствие чего меняется структура битума, определяющая его физико-механические свойства.

2.2.Биоцидные присадки

Способность микроорганизмов усваивать углеводороды является одной из существенных причин в сфере применения товарных нефтепродуктов, к которым относится битум. Деятельность микроорганизмов приводит к поражению нефтепродуктов и коррозии контактирующих с ними материалов и конструкций [44,45].

Следует различать биопоражаемость нефтепродуктов микроорганизмами и биостойкость нефтепродуктов к микроорганизмам.

Биопоражаемость характеризует нефтепродукты, не защищенные биоцидными (противомикробными) присадками. Степень биопоражаемости может быть установлена по интенсивности роста микроорганизмов в водно-углеводородной среде при определенных условиях.

Понятие биостойкость относится к нефтепродуктам, защищенным противомикробными присадками. Определение биостойкости позволяет контролировать не только стойкость нефтепродуктов к микроорганизмам, но и эффективность действия присадок-биоцидов.

Из существующих в природе более 150 000 видов микроорганизмов-разрушителей известно около 200 аэробных, способных окислять углеводороды за счет молекулярного кислорода. Они широко распространенны в природе и особенно часто встречаются в нефтяных водах, на дне резервуаров для хранения нефтепродуктов, под асфальтом.

Наиболее распространенными микроорганизмами, способными расти и развиваться на нефтепродуктах, являются бактерии родов: Pseudomonas, Micrococcus, Mycobacterium, Desulfovibrio; грибы видов: Aspergillus, Penicillium, Chaetomium, Cladosporium; дрожжи родов: Candidas, Torula. К самым активным микроорганизмам-разрушителям топлив и битумов

относится керосиновый гриб Cladosporium resinal и бактерия Pseudomonas aeruginosa [44].

В водной среде находятся клетки микроорганизмов и в диспергированном состоянии углеводороды. В результате развития клеток образуются поверхностно-активные вещества, способствующие дополнительному эмульгированию углеводородов.

Микроорганизмы наиболее быстро и эффективно развиваются на твердых (битумы) и медленнее – на жидких и газообразных углеводородах. Алканы с разветвленной цепью более стойки к микроорганизмам, чем н-алканы. Легче всего поддаются биоокислению алкены. Стойки к биоокислению ароматические углеводороды, у которых в первую очередь окисляются боковые цепи, а лишь затем ядро. А у Пронькина в первую очередь биодеструкции подвергаются асфальтены не потому, что они тыёрдые вещества, а потому, что они содержат в своём составе ароматические углеводороды.

Анаэробное окисление углеводородов (окисление в отсутствие кислорода) имеет место при хранении нефти и нефтепродуктов в толще материала. Осуществляется главным образом сульфатовосстанавливающими бактериями (особенно родов Desultovibrio, Pseudomonas), сульфаты восстанавливаются до сероводорода, а углеводороды окисляются кислородом сульфатов. Продукт взаимодействия сероводорода с железом (контактирующего с нефтепродуктами оборудования) – дисульфид железа стимулирует в свою очередь развитие микроорганизмов.

В природной воде в достаточном количестве содержатся необходимые для развития микроорганизмов минеральные соли, содержащие фосфор, магний, калий, железо, цинк, марганец и микроэлементы (медь, молибден, кобальт, йод, бор и т.д.). Углерод, необходимый для питания является основной частью нефтепродуктов.

Теплый и влажный климат способствует интенсивному росту микроорганизмов. В нефтепродуктах (топливах) увеличивается кислотность,

резко возрастает рост спор грибов (до 200-310 спор на 1 литр), образуются смолы, осадки и пероксиды, снижается термостабильность нефтепродуктов.

Биопоражаемость нефтепродуктов оценивают визуально по бальной системе, используя заранее подобранные микроорганизмы, активно растущие в топливах, чистые и комплексные культуры, сформировавшиеся в топливе.

Для количественной оценки биостойкости (стойкость топлив к поражению микроорганизмами в присутствии биоцидных присадок) могут быть использованы те же методы, которые применяются для оценки биопоражаемости. Биостойкость топлив и эффективность действия биоцидных присадок определяют также по ГОСТ 9.023-74.

Требования к биоцидным присадкам к нефтяным дистиллятным топливам **[** 44] полностью подходят и для битумов:

– полное растворение в нефтепродукте и частично в воде;

– высокая активность, чтобы полностью подавлять рост микроорганизмов в концентрациях, не изменяющих свойства матепиала и не повышающих его токсичность;

– химическая стабильность;

– обладать широким спектором противомикробного действия, т.к. в реальных производственных системах обычно развивается сложный комплекс микроорганизмов;

2.3. Механизм действия противомикробных присадок и классификация.

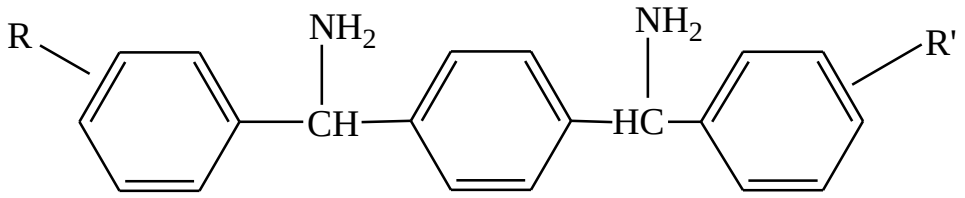
Противомикробные присадки воздействуют на клетку микроорганизма, а не на углеводороды нефтепродуктов. Аналогий с действием антиокислительных присадок нет, несмотря на ряд сходных особенностей химического и микробиологического окисления.

По характеру действия на микроорганизмы биоцидные присадки подразделяют на бактериостатические (только приостанавливающие рост микроорганизмов) и бактерицидные (убивающие микроорганизмы).

В зависимости от того, на какие виды они воздействуют, их разделяют на три группы : на «керосиновый» гриб Cladosporium resinal; на бактерии Pseudomonas aeruginosa и на комплексные накопительные культуры, выращенные на углеводородном топливе.

Кроме фенольных антиоксидантов эффективными биоцидами являются амины и их производные в концентрации 0,1% . Они ещё оказывают, как показано авторами в работах [**2 ст. Киселёва]** антиокислительное действие.

Их общая формула:



где R и R’(одинаковые или различные) – водород, метил, метокси- и феноксигруппы.

Механизм действия аминов заключается в ингибировании различных процессов, протекающих в клетке, а также в повреждении клеточной оболочки бактерий, в результате чего из клеток выносятся различные компоненты.

Для стабилизации дорожного битума – увеличения его стойкости к старению, одной из основных стадий которого является термоокислительная деструкция предложено применять синтетические и природные антиоксиданты [статьи Кис. в Изв. вузов и ст. в Химии раст. сырья]. Но поскольку в настоящее время в дорожной науке имеется практика проверки влияния применяемых модифицирующих добавок на широкий круг различных свойств материала, то в работе оценена способность использованных стабилизаторов: антиоксидантов фенольного (ионол, агидол и др.), аминного типа (нафтам, диафен, ацетонанил и др.).

3. Экспериментальная часть

3.1 Исследование свойств исходного битума и битума с биоцидными добавками

Для проведения исследований использовался битум марки БНД 90/130 производства ОАО «Ачинский нефтеперерабатывающий завод».

Перед проведением исследований определены физико-механические свойства исходного битума: глубина проникания иглы (пенетрация при 25 и 0 °С - ГОСТ 11501); температура размягчения по методу «Кольцо и шар» - ГОСТ 11506; растяжимость - ГОСТ 11505; температура хрупкости по Фраасу - ГОСТ 11507; индекс пенетрации – ГОСТ 22245. Приложение 2; качество сцепления с поверхностью щебня. Полученные результаты исследований приведены в таблице 2. В ней же приведены значения показателей битума по ГОСТ 22245-90* «Битумы нефтяные дорожные вязкие.»

Таблица 2 – Результаты испытаний исходного битума

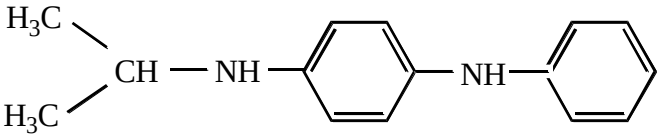
Показатели	Требования ГОСТ 22245-90 на битум марки БНД 90/130	Исходный битум БНД 90/130
1. Глубина проникания иглы (пенетрация) : при 25 °С, °П: при 0 °С, °П:	 91 – 130 не менее 28	 108 33
2.Температура размягчения по кольцу и шару, °С, :	не менее 43	90
3. Растяжимость: при 25 °С, см, не менее: при 0 °С, см, не менее:	 не менее 65 не менее 4,0	 39 4,6
4.Температура хрупкости °С,:	не выше – 17	– 22
5.Индекс пенетрации	от -1,0 до + 1,0	-0,5
6. Качество сцепления с поверхностью щебня:	Удовлетворительное	Удовлетворительное

Для придание композиционному вяжущему биостатических и биоцидных свойств использовали смолв пиролиза, промышленные пнтиоксидантв, а так же тиурамдисульфид, каптакс, некоторые основания Шиффа и другие добавки.

Антиокислители, обрывающие цепи по реакции с пероксидными радикалами – фенолы, нафтолы, ароматические амины, аминофенолы. Это наиболее эффективные и широкоприменяемые антиокислительные присадки (по реакции 7).

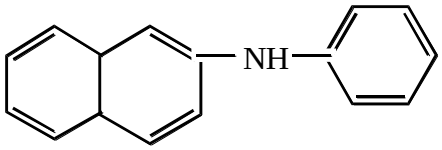
В работе использовали следующие синтетические антиоксиданты, применяющиеся для замедления старения эластомеров и нефтяных дистиллятных топлив:

Диафен ФП -(N-изопропил-N^I-фенол-n-фенилдиамин)



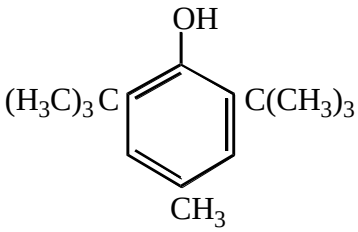
ММ=226; $t_{пл.х.ч.}$=+80,5^{0}С; $t_{пл.техн.}$=+75^{0}С; d=1140-1170 г/см^3 представляет собой твердое вещество в виде чешуек серо-фиолетового цвета.

Нафтам-2 (неозон-Д) - фенил-β-нафтиламин



ММ=219; $t_{пл.х.ч.}$=+108^{0}С; $t_{пл.техн.}$=+104-108^{0}С; d=1150-1230 г/см^3 представляет собой твердое порошкообразное вещество светло-коричневого цвета.

Ионол-(алкофен БП- 2,6-дитретбутил-4-метилфенол



ММ= 312 $t_{кип.}$=+265^{0}С; $t_{пл.}$=+70^{0}С; d=1500 г/см^3

представляет собой твердое вещество белого цвета, обладает высокой летучестью.

ВТС-150 - пастообразный продукт взаимодействия дифениламина с α-метилстиролом (г. Воронеж, АО «Синтезкаучук»);

Амин Б (дифениламин Б) представляет собой смесь аминов – отход производства антрахиноновых красителей, (г.Кемерово) – темно-коричневая жидкость.

Ацетонанил Н – полимеризованный 2,2,4 – триметил 1,2 – дигидрохинолин (продукт конденсации ацетона с анилином) с $t_{пл}$ =+79°С.

Поскольку в последнее время резко возрос интерес к получению активированных углей из скорлупы кедровых и маньчжурских орехов (высокая прочность к истиранию, отсутствие необходимости в гранулировании, высокая удельная поверхность, широкий спектр разных по размеру пор, в том числе наноразмерных пор и т.д.) в работе в качестве природных антиоксидантов использовали отстойную смолу пиролиза ряда образцов древесного сырья: древесины кедра, скорлупы кедровых орехов, скорлупы маньчжурских орехов влажностью 7-12%, полученную при термодеструкции материала при температуре 500 °С в инертной атмосфере.

Модификацию битума с целью повышения устойчивости вяжущего к старению жидкими реагентами: смолами пиролиза (ОСП-ДК, ОСП-КО, ОСП-МО), амином Б, пастообразным ВТС-150 путём смешивания с разогретым до температуры 165 ^{o}С битумом проводили в железном стакане ёмкостью 1 л с перемешиванием пропеллерной мешалкой с числом оборотов 250 мин$^{-1}$. Для получения композиционных вяжущих на основе битума с добавками твёрдых антиоксидантов высушенные в течение 1 час в термостате при 105°С антиоксиданты измельчали в агатовой ступке до частиц размером 75-100 мкм, затем смешивали в течение 30 мин с разогретым до температуры 80°С битумом. Затем, не прекращая

перемешивания мешалкой, температуру смеси поднимали до технологической температуры получения асфальтобетона – 165°С.

Физико-механические свойства модифицированного вяжущего определяли по тем же методикам, что и свойства исходного битума (ГОСТ 11501-78, ГОСТ 11506-73, ГОСТ 11505-75, ГОСТ 11507-78, ГОСТ 12801-98, ГОСТ 22245-90).

3.2 Приготовление и испытание асфальтобетона

Для приготовления смесей применяют природные и дробленые пески, отвечающие требованиям ГОСТ 8736-93.

В качестве дробленого песка допускается применение отходов дробления горных пород с наибольшим размером зерен 5 мм.

При подборе минеральной части асфальтобетона по принципу непрерывной гранулометрии допускается применять мелкий и очень мелкий песок (с модулем крупности меньше 2,0), если он обогащен крупным песком (природным или дробленым).

Содержание в песке зерен, проходящих через сито с сеткой № 0,14, не должно быть более 15 %. Количество пылевидных и глинистых частиц, определяемых отмучиванием, не должно превышать 3 % в природном и 7 % в дробленом (не активированном) песке, в том числе глины не должно быть более 0,5 %.

Показатели свойств дробленых песков и отсевов продуктов дробления горных пород и гравия должны соответствовать указанным в таблице 3.

Таблица 3 – Показатели свойств дробленых песков

Наименование показателей	Норма
Предел прочности исходной горной породы при сжатии, МПа (кг/см), не менее	80 (800)
Марка исходного гравия по дробимости, не менее	Д12
Массовая доля глинистых примесей, %, не более	0,5

Для постоянства свойств асфальтобетона важно, чтобы песок имел один и тот же состав для каждой партии. При отсутствии песка с постоянным составом необходимо искусственно подбирать такую смесь из песка разного гранулометрического состава.

При наличии в песке кремнистых частиц крупнее 5 мм их необходимо отделить прогрохоткой и в асфальтобетонную смесь не допускать.

Для асфальтобетонных смесей следует применять щебень, получаемый дроблением массивных горных пород валунного камня, крупного гравия и нераспадающихся металлургических шлаков, а также гравий, отвечающие требованиям ГОСТ 8267-82, ГОСТ 10260-82, ГОСТ 8268-82.

Марку щебня по прочности, дробимости, износу и морозостойкости выбирают, руководствуясь таблицей 4.

Таблица 4 – Требования к щебню для приготовления асфальтобетонной смеси

Наименование показателей	Норма
Марка по прочности щебня из метаморфических горных пород, не ниже	1000
Марка по прочности щебня из осадочных горных пород, не ниже	800
Марка по прочности щебня из гравия, не выше	Др8 (1000)
Марка по износу в полочном барабане, не ниже:	И-II
Степень морозостойкости щебня и гравия, не ниже а) суровые климатические условия б) мягкие климатические условия	 50 25

В щебне для асфальтобетона, применяемого в верхнем слое покрытия, не должно быть зерен слабых и выветрелых пород более 10 %, в нижнем слое более 15 %.

Содержание зерен пластинчатой (лещадной) и игловатой формы (% по массе) в щебне для верхнего слоя асфальтобетонных покрытий не должно превышать в асфальтобетонных смесях типа Б – 25 %.

Не допускается применять для асфальтобетонных смесей щебень из глинистых (мергелистых) известняков, глинистых песчаников и глинистых сланцев.

Для щебня их осадочных горных пород количество пылеватых и глинистых частиц не должно превышать 2 % для высших марок асфальтобетона.

Битум. Для приготовления асфальтобетонных смесей применяют нефтяные дорожные вязкие и нефтяные дорожные жидкие битумы, соответствующие требованием ГОСТ 22245-98. Для горячих асфальтобетонных смесей II марки следует применять только битумы марок БНД 60/90, БНД 90/130.

Асфальтобетон.

Приготовленный для испытания асфальтобетон должен удовлетворять требованиям ГОСТ 9128-2009. Рекомендуемое содержание битума в смеси мелкозернистого типа Б плотного асфальтобетона составляет 5,0 – 6,5 % от массы минеральной части. Температура смеси при выпуске из смесителя и укладке в конструктивный слой должна быть соответственно 140 – 160 °С и 120 °С.

Минеральный порошок для асфальтобетона представляет собой продукт измельчения известняков, доломитов и других карбонатных горных пород с ограниченным содержанием глинистых примесей. Минеральный порошок должен быть рыхлым, а активированный минеральный порошок еще и однородным по цвету и составу.

Материалы, используемые для приготовления минерального порошка, должны быть чистыми, не содержащими загрязняющих и глинистых примесей в количестве 5 % по массе. Суммарное количество полуторных окислов Al_2O_3+Fe_2O_3, содержащихся в горной породе, не должно быть более 1,7 % по массе. Минеральный порошок должен соответствовать требованиям, приведенным в таблице 5.

Таблица 5 – Характеристики минерального порошка

Наименование показателя	Нормы по видам порошка		
	Основные металлургические шлаки	Золы уноса ТЭЦ и золошлаковые смеси	Пыль уноса цементных заводов
Зерновой состав, % по массе, не менее: Мельче 1,25 мм Мельче 0,315 мм Мельче 0,071 мм	 100 90 70	 100 55 35	 100 90 70
Пористость, % по объему, не более	40	45	45
Набухание образцов из смеси минерального порошка с битумом, % по объему, не более	2,5	Не нормируется	2,5
Коэффициент водостойкости образцов из смеси порошка с битумом, не менее	0,7	0,6	0,8
Показатель битумоемкости, г, не более	100	100	100
Содержание водорастворимых соединений, % по массе, не более	Не нормируется	1	6
Влажность, % по массе, не более	1,0	2,0	2,0
Содержание окислов щелочных металлов (Na_2+K_2O), % по массе	Не нормируется	Не нормируется	6
Потери при прокаливании, % по массе, не более	Не нормируется	20	Не нормируется
Содержание свободной окиси кальция, % по массе	0	0	0

Таблица 6 – Рекомендуемое содержание битума в смесях

Вид смеси	Содержание битума, % по массе
Горячие:	
Высокоплотные	4,0 – 6,0
Плотные типов: А Б В Г и Д	 4,5 – 6,0 5,0 – 6,5 5,0 – 7,0 5,0 – 9,0
Пористые	3,05 – 5,5
Высокопористые щебеночные	2,5 – 4,0

Окончание таблицы 8

Вид смеси	Содержание битума, % по массе
Высокопористые песчаные	4,0 – 6,0
Холодные типов:	
Б	3,5 – 5,5
В	4,0 – 6,0
Г и Д	4,5 – 6,5

На основе исходного битума и модифицированного вяжущего приготовлена мелкозернистая асфальтобетонная смесь типа Б, марки II, для II дорожно-климатической зоны. Смесь приготовлена смешением минерального материала, предварительно нагретого до температуры 160 – 170 °С, и вяжущего, нагретого до 130 – 140 °С. Температура приготовления смеси 160 – 165 °С.

4. Результаты и их обсуждение

4.1 Изучение грибостойкости материалов

Ранее [47-50]. ряд изученных в данной работе фунгицидных добавок был проанализирован на эффективность антиоксидантного действия по методике, основанной на оценке кинетики окисления образцов битума при длительном выдерживании (400мл) при 175 ^{0}С в круглодонных колбах с обратными холодильниками [49-50]. Стабильность битума оценивали по периоду индукции $\tau^{175}_{инд.}$, определяемому как время нагрева при 175^{0}С, после которого температура размягчения превысит допустимые ГОСТ 22245-90 значения - 6 ^{O}С, кислотное и эфирное числа, определённые по ГОСТ 5985-79 превысят на 25 % первоначальные значения Результаты приведены в таблице 7.

Таблица 7 - Период индукции и относительная эффективность антиокислительного действия добавок

Номер п/п	*Нефтебитумная композиция (Битум + добавка, 5% масс.)	Период индук-ции, $\tau^{175}_{инд.}$, ч	Относительная эф-фективность анти-окислительного дей-ствия добавки**
1.	Битум БНД90/130, без добавки	6,0	1,00
2.	с фторидом натрия	6,7	1,12
3.	с угольной футеров-кой	6,8	1,13
4.	с ДСТ	7,6	1,27
5.	с тиурамом	9,8	1.63
6.	с ДАН	10,8	1.8
7.	с амином Б	12,8	2,13
8.	с ионолом	14,0	2,33
9.	с основанием Шиффа	14.2	2,37
10.	с каптаксом	15,2	2,53
11.	с неозоном Д	22,0	3,67
12.	с диафеном ФП	14,4	2,40
13.	с ацетонанилом Н	24,8	4,13
14.	со смолой пиролиза ДК	24,0	4,00
15.	со смолой пиролиза лиственницы	24,9	4,15
16.	со смолой пиролиза МО	25,6	4,27

*Концентрация добавок 0,5% масс.; **Относительная эффективность добавки представляет собой отношение $\tau^{175}_{инд}$, композиции / $\tau^{175}_{инд}$, исходного битума. ДСТ-дивинилстирольный термоэластьпласт – основной модификатор битума; ДАН – дивинилакрилонитрильный эластомер, основания Шиффа - - п-хлор-(1), п-бром-бензилиден-2-нафтил (2), м-нитробензилиден-2-нафтиламин (3).

Как показывают результаты, приведённые в табл.1, наиболее эффективными антиокислительными добавками являются смолы пиролиза и промышленные антиоксиданты ацетонанил, ионол и др. Фторид натрия, угольная футеровка,ДСТ и ДАН амин – Б, в 1,5-3,6 раза уступают им по эффективности действия.

Одним из способов повышения стойкости материалов против микробиологической коррозии является введение фунгицидных добавок [41].

Было изучено влияние предложенных в последнее время в Сибирском федеральном университете перспективных стабилизаторов (таблица 1) на грибостойкость битума по ГОСТ 9.049–91 по методам 1-3. Исследования показали, что на всех образцах асфальтобетона преобладал рост неспецифических сапротрофов, встречающиеся на различных субстратах: **Aspergillus, Penicillium, Alternaria, Fusarium, а** из специфических **– керосинового гриба - Cladosporiumresinae.**

Данные, полученные при изучении грибостойкости использованных в работе образцов асфальтобетона и основных компонентов смесей, представлены в таблицах 8, 9 и 10.

Образцы асфальтобетона при испытании в лабораторных условиях по методам 2 и 3 начинают поражаться грибами на 7–14 сутки после начала эксперимента. При испытаниях в природных условиях через 12 месяцев на образцах стандартного асфальтобетона при микроскопировании также отмечался рост микроорганизмов. На образцах асфальтобетона, взятых из мест, богатых различной микрофлорой, за такое же время отмечался рост грибов и бактерий, видимый невооруженным глазом.

Данные таблицы 7 показывают, что наиболее подвержены биодеструкции образцы старого асфальтобетона. Они полностью зарастали плесенью даже без дополнительного источника питания, т.е. грибы могли использовать такой материал в качестве источника как органического, так и минерального питания. С целью выяснения причин отсутствия грибостойкости у асфальтобетона были проведены исследования стойкости к плесневым грибам компонентов асфальтобетонных смесей. Песок как материал, содержащий повышенное количество глинистых примесей с органическими остатками, из всех компонентов поражался грибами в первую очередь. Все минеральные компоненты могут быть источником питания для грибов, поскольку могут содержать примеси. Следовательно, одной из основных возможных причин поражения плесенью асфальтобетона является наличие в его составе неорганических компонентов, загрязненных, в том числе органическими примесями, доступными для питания плесневых грибов. Для значительного роста грибов на гравии, щебне и свежеприготовленном асфальтобетоне необходим дополнительный источник минерального питания, т.е. они могли быть для грибов в основном только источником органического питания. Наиболее стойким к грибам был исходный битум, который не служил для них источником питания и значительно поражался плесенью лишь в присутствии минерального и органического субстратов. В свежеприготовленном асфальтобетоне гидрофобный битум полностью изолировал минеральную часть асфальтобетона от проникновения микроорганизмов.

Таблица 8 - Грибостойкость компонентов асфальтобетона и свежеприготовленного асфальтобетона без добавок и с введенными фунгицидными добавкамию в различных условиях эксплуатации

Наименование образца	Фунгицидная добавка	Количество добавки, масс.%	Степень биологического обрастания в баллах			Характеристика материала по ГОСТ 9.049-91
			метод 1	метод 2	метод 3	
Почва из трещин в дорожном полотне	Без добавки	0	4	5	5	Негрибостойкий
Песок	Без добавки	0	3	5	5	Негрибостойкий
Гравий, щебень	Без добавки	0	0	3	4	Грибостойкий по методу 1
Битум марки БНД 90/130	Без добавки	0	0	0	3	Грибостойкий по методам 1и 2
Минеральный порошок $Ca(Mg)CO_3$	Без добавки	0	3	4	5	Негрибостойкий
Свежеприготовленный асфальтобетон	Без добавки	0	0	2	5	Грибостойкий по методам 1 и 2
Свежеприготовленный асфальтобетон	Фторид натрия	3.0	0	0	5	Грибостойкий по методам 1 и 2
Свежеприготовленный	Угольная футеровка	3,0	0	0	5	Грибостойкий по методам 1 и 2
Свежеприготовленный	Смола пиролиза МО	3,0	0	0	5	Грибостойкий по методам 1 и 2
Свежеприготовленный	Смола пиролиза ДК	3,0	0	0	5	Грибостойкий по методам 1 и 2
Свежеприготовленный	Ионол*	3,0	0	2	5	Грибостойкий по методам 1 и 2
Свежеприготовленный	Нафтам*	3,0	0	3	5	Грибостойкий по методу 1
Свежеприготовленный	Тиурам**	3,0	0	1	5	Грибостойкий по методам 1 и 2
Свежеприготовленный	Каптакс*	3,0	0	1	5	Грибостойкий по методам 1 и 2
Свежеприготовленный	Основания Шиффа***	3,0	0	1	5	Грибостойкий по методам 1 и 2
Свежеприготовленный	Диафен	3,0	0	0	5	Грибостойкий по методам 1 и 2

* Промышленные стабилизаторы топлив и нефтепродуктов; **Тиурам – траметилтиурасдисуль***Другие фунгицидные добавки (основания Шиффа – п-хлор-(1),п-бромбензилиден-2-нафтил(2),м-нитробензилиден-2-нафтиламин(3); тетрахлорфенилмонохлорацетат) оказали аналогично воздедействие. ДК–древесина кедра. МО – маньчжурский орех.

Таблица 9. – Грибостойкость асфальтобетона после 3-х лет эксплуатации на автодорогах без добавок и с введенными фунгицидными добавкамию в различных условиях эксплуатации

Наименование образца	Фунгицидная добавка	Коли-чество добав-ки, масс.%	Степень биологического обрастания в баллах			Характеристи-ка материала по ГОСТ 9.049-91
			метод 1	метод 2	метод 3	
**Старый после 3х лет эксплуатации	Без добавки	0	3	4	5	Негрибостойкий
**Старый после 3х лет эксплуатации	Каптакс	3,0	0	1	5	Грибостойкий по методам 1 и 2
**Старый после 3х лет эксплуатации	Ионол	3,0	0	1	5	Грибостойкий по методам 1 и 2
**Старый после 3х лет эксплуатации	Нафтам	3,0	0	3	5	Грибостойкий по методу 1
**Старый после 3х лет эксплуатации	Диафен	3,0	0	3	5	Грибостойкий по методу 1
**Старый после 3х лет эксплуатации	Ацетонанил	3,0	0	2	5	Грибостойкий по методам 1 и 2
**Старый после 3х лет эксплуатации	Тиурам	3,0	1	2	5	Грибостойкий по методам 1 и 2
**Старый после 3х лет эксплуатации	Основания Шиффа***	3,0	2	3	5	Грибостойкий по методу 1
**Старый после 3х лет эксплуатации	Смола пиролиза ДК	3,0	0	4	5	Грибостойкий по методу 1
**Старый после 3х лет эксплуатации	Смола пиролиза МО	3,0	0	2	5	Грибостойкий по методам 1 и 2

**Старый после 3 лет эксплуатации на автодорогах. Тиурам – тетраметилтиурамдисульфид; ***Другие фунгицидные добавки (основания Шиффа – п-хлор-(1),п-бром-бензилиден-2-нафтил(2),м-нитробензилиден-2-нафтиламин(3); тетрахлорфенилмонохлорацетат) оказали аналогично воздедействие. ДК–древесина кедра. МО – маньчжурский орех, ДЛ - древесины листвен-ницы.

Таблица 10. – Грибостойкость асфальтобетона после 3-х лет эксплуатации в местах, имеющих постоянный контакт с микроорганизмами и бактериями без добавок и с введенными фунгицидными добавкамию в различных условиях эксплуатации

Наименование образца	Фунгицидная добавка	Количество добавки, масс.%	Степень биологического обрастания в баллах			Характеристика материала по ГОСТ 9.049-91
			метод 1	метод 2	метод 3	
*Старый	Смола пиролиза ДЛ древесины лиственницы	3,0	0	1	4	Грибостойкий по методам 1и 2
*Старый	Каптакс	3,0	1	3	5	Грибостойкий по методу 1
*Старый	Ионол	3,0	0	4	5	Грибостойкий по методу 1
*Старый	Нафтам	3,0	1	3	5	Грибостойкий по методу 1
*Старый	Диафен	3,0	1	3	5	Грибостойкий по методу 1
*Старый	Ацетонанил	3,0	0	2	5	Грибостойкий по методам 1 и 2
*Старый	Основания Шиффа***	3,0	2	3	5	Грибостойкий по методу 1
*Старый после 3х лет эксплуатации	Без добавки	0	5	5	5	Негрибостойкий
*Старый после 3х лет эксплуатации	Угольная футеровка	3,0	1	3	4	Грибостойкий по методу 1

(среднее из 6 проб); *Старый после 3 лет эксплуатации в местах, имеющих постоянный контакт с микроорганизмами и бактериями; ***. Тиурам – тетраметилтиурасдисульфид; ***Другие фунгицидные добавки (основания Шиффа – п-хлор-(1),п-бром-бензилиден-2-нафтил(2),м-нитробензилиден-2-нафтиламин(3); тетрахлорфенилмонохлорацетат) оказали аналогично воздедействие. ДК–древесина кедра. МО – маньчжурский орех, ДЛ - древесины листвен-ницы.

Однако при эксплуатации за счет комплекса химических и физико-химических процессов «старения» изолирующие свойства битума снижаются. Как показывают результаты определения по методике **[51,52]** группового состава битума, выплавленного из свежеприготовленного асфальтобетона, и битума из асфальтобетона после 3 лет эксплуатации, содержание, смол и асфальтенов в них изменяется. (Данный анализ группового состава битума выполнен в Институте химии и химической технологии СО РАН). Содержание масел в образцах практически не снижается. Уменьшение содержания смол в битуме за счет его окисления при

«старении» приводит к снижению общей устойчивости его к разрушению под действием различных факторов, а также к оголению минеральной части асфальтобетона и, как следствие, большей доступности воздействию грибов и бактерий.

С целью защиты от плесневых грибов и бактерий органоминеральных смесей были изучены различные фунгицидные добавки (тетраметилтиурамдисульфид, тетрахлорфенилмонохлорацетат, основания Шиффа – п-хлор-(1), п-бром-бензилиден-2-нафтил (2), м-нитробензилиден-2-нафтиламин (3), фторид натрия), а также добавки – модификаторы для асфальтобетонных смесей (отстойные смолы пиролиза растительного сырья, отработанная угольная футеровка электролизеров) в количестве 3,0 масс.%. Наибольший эффект оказали отстойные смолы пиролиза древесины кедра, фторид натрия и отработанная угольная футеровка электролизеров с различной степенью связывания в ней фторидов. Результаты испытания защитных свойств всех фунгицидных добавок приведены в таблице 3,4.

[* Фунгицидность - (лат. fungus гриб + caedo убивать) - способность останавливать рост и деление грибов, напр. паразитических грибков - возбудителей микозов человека.]

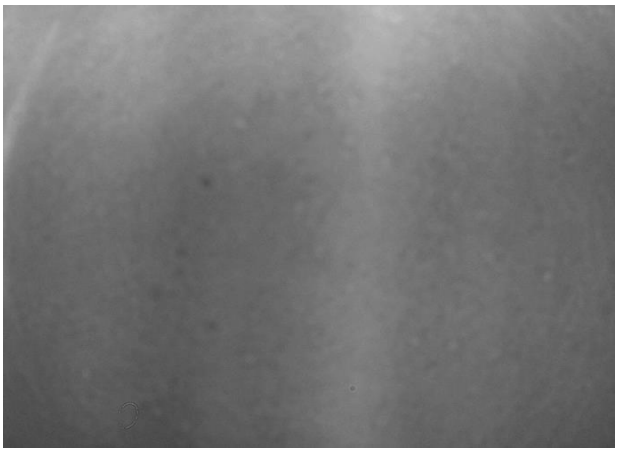
Как видно из данных, приведённых в табл.4 достаточными фунгицидными свойствами обладают ниже приведённые добавки, которые по эффективности действия могут располагаться в ряд:

ОСП $_{дк}$ = ОСП $_{смо}$ > фторид натрия = угольная футеровка > ацетонанил = ионол > каптакс > тиурам > нафтам = основание Шиффа = диафен

Была изучена совместимость антиоксидантов с битумом. Фотографии полученные при рассмотрении плёнок при увеличении × 100 с использованием поляризационного микроскопа Axioskop 40 Pol (Carl Zeiss) (рисунок 12) наглядно показывают, что даже при 10 % - ном содержании добавок через 25-30 мин после начала растворения наблюдается полная гомогенизация раствора.

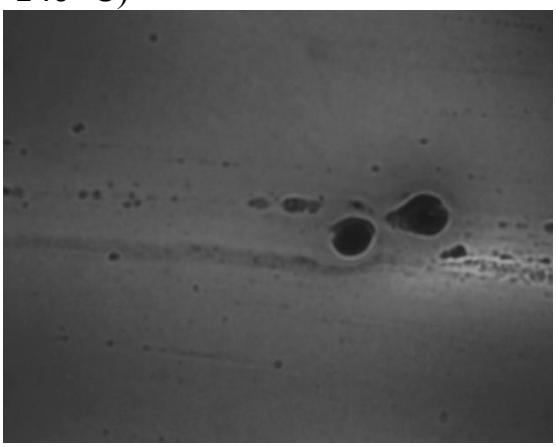
Образец № 1 – битум + 10% ионола (через 5 мин после смешивания при 140 ^{o}C

Образец № 2 - битум + 10% нафтама (через 5 мин после смешивания при 140 ^{o}C)

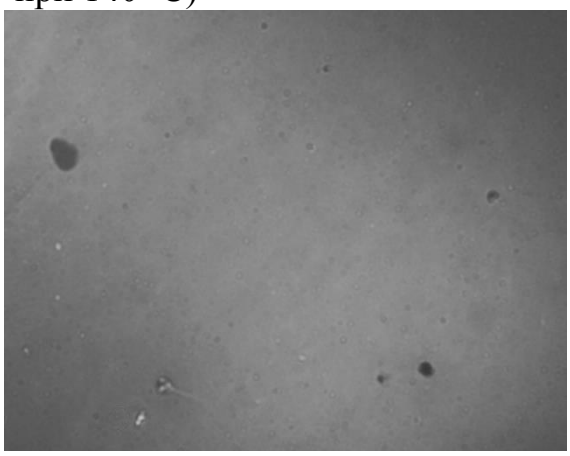


Образец № 3 - битум + 10% диафена (через 5 мин после смешивания при 140 °С)

Образец № 3 - битум + 10% диафена (через 15 мин после смешивания при 140 °С)

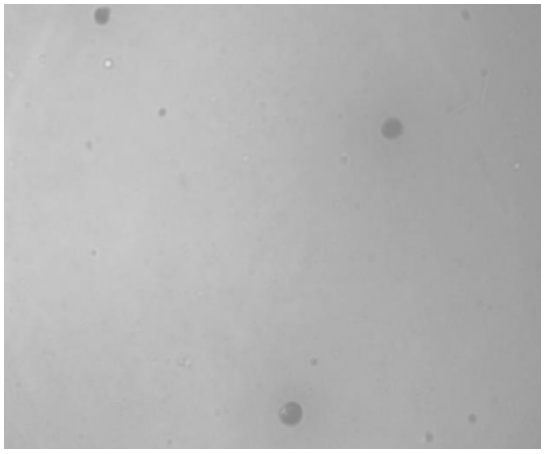


Образец № 3 - битум + 10% диафена (через 30 мин после смешивания при 140 °С)



Образец № 4 - битум + 10% ацетонанила (через 5 мин после смешивания при 140 °С)

Образец № 4 - битум + 10% ацетонанила (через 30 мин после смешивания при 140 оС)



Образец №5 – битум + 10% отстойной смолы пиролиза древесного сырья

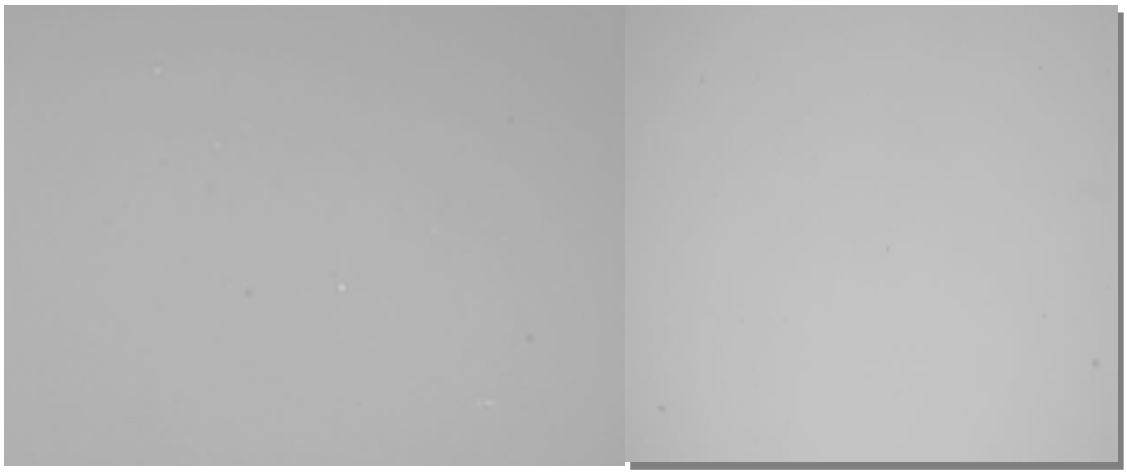


Рисунок 12 - Фотографии образцов плёнок битума после объединения с битумом (увеличение х 100).

Далее с использованием битума, модифицированного синтетическими и природными антиоксидантами с концентрацией 3,5 % масс. были приготовлены мелкозернистые плотные асфальтобетонные смеси типа Б, II марки для II дорожно-климатической зоны следующего состава:

(% по массе):

- щебень 5-10 мм 18,
- щебень 10-20 мм 17,
- песок 53,
- минеральный порошок 12,
- битум БНД90/130 + 3,5% добавки 7,5 (сверх 100).

Результаты испытаний образцов асфальтобетона по ГОСТ 12801 - 98, проведённых в лаборатории отдела контроля качества Управления дорог по Красноярскому краю, приведены в табл. 11.

Таблица 11 - Физико-механические показатели асфальтобетонных смесей с использованием битума, модифицированного природными и синтетическими антиоксидантами

Номер образца	Композиционное вяжущее для приготовления асфальтобетона (7,5 % масс.* сверх 100)	Предел прочности при сжатии сухих образцов, МПа			Коэффициенты водостойкости	
		$R_{20}{}^{0}C$	$R_{50}{}^{0}C$	$R_{0}{}^{0}C$	$К_{в}$	$К_{вдл}$
1	Битум БНД90/130	3,0	1,4	6,4	0,90	0,72
2	Битум+1,0 % диафена ФП	4,0	1,5	5,8	0,95	0,80
3	Битум+1,0 % ионол	3,5	1,5	5,4	0,92	0,79
4	Битум+1,0 % неозона Д (нафтама)	3,2	1,1	4,6	0,95	0,76
5	Битум+1,0 % ОСП-ДК	3,6	1,3	5,5	0,99	0,78
6	Битум+1,0 % ацетонанила Н	3,8	1,6	6,3	1,05	0,79
7	Битум+1,0 % ОСП-КО	3,7	1,6	5,4	0,98	0,84
8	Битум+1,0 % ОСП-МО	3,9	1,8	5,6	1,03	0,85
9	Асфальтобетон с 10% масс. уголной футеровки вместо песка	3,3	1,5	5,9	0,87	0,76

*В это количество входит вяжущее с добавками.

Приготовленные асфальтобетонные смеси с указанными добавками в целом по своим физико-механическим свойствам соответствуют нормам.

Как показывают данные табл.5, образцы асфальтобетонных смесей с добавками неозона Д; ацетонанила Н; ОСП-ДК; ОСП-КО; ОСП-МО, угольной футеровки отвечают всем требованиям стандарта на асфальтобетонные дорожные и аэродромные смеси (ГОСТ 9128-2013), а по ряду показателей превосходят асфальтобетонную смесь, приготовленную на исходном битуме.

На основании этих исследований можно судить о повышенной деформативной способности, износостойкости, морозоустойчивости составов опытных смеси, содержащих оптимальное содержание бирцидных и одновременно антиокислительных добавок в композиционном материале. Как показали определенные для образцов № 5, 6,7 и 8 значения коэффициентов водонасыщения под вакуумом, данные образцы обладают

малой пористостью и могут использоваться в верхних слоях дорожных одежд.

4.2 Изучение биоцидных свойств антиоксидантных и стабилизирующих добавок для битума.

Биологические методы, в основе которых лежит биотестирование, регистрируют реакции водных организмов на наличие в водном объекте антропогенных веществ. Биотестирование, будучи интегральной характеристикой, позволяет оперативно оценить качество воды без расшифровки загрязнителей, что многократно снижает стоимость контроля качества природных вод.

Из существующих в природе более 150 000 видов микроорганизмов-разрушителей известно около 200 аэробных, способных окислять углеводороды за счет молекулярного кислорода. Они широко распространенны в природе и особенно часто встречаются в нефтяных водах, на дне резервуаров для хранения нефтепродуктов, под асфальтом.

Наиболее распространенными микроорганизмами, способными расти и развиваться на нефтепродуктах, являются бактерии родов: **Pseudomonas, Micrococcus, Mycobacterium, Desulfovibrio;** грибы видов: **Aspergillus, Penicillium, Chaetomium, Cladosporium**; дрожжи родов: **Candidas, Torula**. К самым активным микроорганизмам-разрушителям топлив и битумов относится керосиновый гриб **Cladosporiumresinalи** бактерия **Pseudomonasaeruginosa [44].**

Для количественной оценки биостойкости (стойкость топлив к поражению микроорганизмами в присутствии биоцидных присадок) могут быть использованы те же методы, которые применяются для оценки биопоражаемости. Биостойкость топлив и эффективность действия биоцидных присадок определяют также по ГОСТ 9.023-74.

Однако все традиционные методы - длительны и трудоёмки и сейчас пользуются интегральными экспресс-методами, разработанными в РФ в Новосибирске СО РАН.

В ходе экспериментов оценивалось воздействие на метаболизм светящихся бактерий водных вытяжек образцов исследуемых материалов (рис.1 и 2).

Ингибирующее или стимулирующее действие исследуемого раствора на свечение бактерий оценивалось по формуле:

$$\mathbf{K = I / Ik \cdot 100\ \%}, \quad (1)$$

где I – интенсивность свечения бактерий в кювете с исследуемым раствором; **Ik** – интенсивность свечения бактерий в контрольной кювете с раствором NaCl в дистиллированной воде; К – коэффициент ингибирования свечения бактерий, если эта величина менее 100%, или коэффициент стимуляции, если он более 100%.

Проба считается токсичной, если величина бактериального индекса - БИ больше или меньше контроля на 20%, сильно токсичной – на 50%.

На рисунке 1 приведены результаты оценки влияния на метаболизм светящихся бактерий водных экстрактов различных концентраций из навесок песка, минерального порошка, гравия, щебня и битума. Как видно из приведенных кривых, водные экстракты из навесок гравия, щебня и битума ингибируют развитие бактерий, а экстракты из навесок минерального порошка и песка являются стимулятором роста бактерий и микроорганизмов. Это обусловлено тем, что порошок и песок будучи мелкодисперсными материалами, как правило легко сорбируют загрязнения при хранении.

В данной ситуации только свежий битум является стабильным компонентом, обеспечивающим постоянную защиту асфальтобетона от биологического разрушения из-за наличия в нем веществ, препятствующих развитию бактерий и грибов. Из этих результатов следует, что для увеличения биологического сопротивления асфальтобетона необходимо

компенсировать стимулирующее действие порошково-песчаной смеси на развитие бактерий.

Для этого нужны добавки, которые должны характеризоваться ингибирующим воздействием, достаточным по своей интенсивности для компенсации стимулирующего эффекта. В этих целях были использованы УФ - угольная футеровка,. смола пиролиза древесного сырья, промышленные стабилизаторы топлив и смазок. При контакте угольной футеровки с водой наблюдается переход фтора в растворенное состоянии. В состав смолы входят высокомолекулярные фенольные соединения, оказывающие ингибирующее воздействие на развитие микрофлоры. Кроме того, смолы улучшают адгезию битума к минеральным компонентам, что должно приводить к дополнительному увеличению биологического сопротивления асфальтобетона. Результаты оценки ингибирующего воздействия водно-спиртовых экстрактов этих веществ в первоначальной концентрации 10,8 % на свечение бактерий представлены на рисунке 2. Как видно из рисунка, все изученные добавки являются в исходной концентрации сильными токсикантамии даже при разбавлении в 10000 раз способны угнетать жизнедеятельность бактерий. По эффективности добавки можно расположить в ряд:

ОСП $_{СМО}$ = ОСП $_{СКО}$ > ОСП $_{ДК}$ > каптакс > ионол > ацетонанил > тиурам > нафтам.

Измерения показали, что наибольшим ингибирующим воздействием характеризуются смола пиролиза древесного сырья, а из стабилизаторов - ацетонанил и каптакс.

Ранее изученное влияние антиоксидантных добавок на качество асфальтобетонных смесей показало, что все они позитивно воздействут на дорожный материал.

Требования к биоцидным присадкам к нефтяным дистиллятным топливам полностью подходят и для битумов:

– полное растворение в нефтепродукте и частично в воде;

– высокая активность, чтобы полностью подавлять рост микроорганизмов в концентрациях, не изменяющих свойства материала и не повышающих его токсичность;

– химическая стабильность;

– обладать широким спектром противомикробного действия, т.к. в реальных производственных системах обычно развивается сложный комплекс микроорганизмов.

Наиболее легко развиваются микроорганизмы в условиях переменной влажности. Именно такие условия эксплуатации характерны для битумных композитов, используемых в качестве изоляционных материалов. Микроорганизмы оказывают негативное воздействие на свойства нефтепродуктов. В водной среде находятся клетки микроорганизмов и в диспергированном состоянии углеводороды. В результате развития клеток образуются поверхностно-активные вещества, способствующие дополнительному эмульгированию углеводородов. Микроорганизмы наиболее быстро и эффективно развиваются на твердых (битумы) и медленнее – на жидких и газообразных углеводородах. Алканы с разветвленной цепью более стойки к микроорганизмам, чем н-алканы. Легче всего поддаются биоокислению алкены. Стойки к биоокислению ароматические углеводороды, у которых в первую очередь окисляются боковые цепи, а лишь затем ядро.

Таким образом:

1. Используя специальные биоцидные добавки можно на длительный срок снизить обрастаемость микроскопическими грибами асфальтобетона.

2. Создание дорожных асфальтобетонных покрытий, имеющих в своём составе биоцидные и фунгицидные добавки, выделяющиеся из материала при увлажнении позволит резко снизить угрозу биологического заражения населения страны.

Проведённые эксперименты показывают, что поставляющим биогенные элементы, стимулирующим развитие бактерий, и, следовательно, способствующим биологическому разрушению асфальтобетона, в данном случае является песчаная смесь, что подтверждают полученные данные по оценке грибоустойчивости. Однако это не означает, что песчаная смесь всегда будет характеризоваться такими свойствами. Только исследование песчаной смеси, полученной из конкретного карьера, может подтвердить или опровергнуть этот вывод. Эти же соображения относятся и к свойствам щебня. В данной композиции только битум является компонентом, обеспечивающим постоянную защиту асфальтобетона от биологического разрушения из-за наличия в нем веществ, препятствующих развитию бактерий и грибов. Из этих результатов намечаются два направления в подходе к увеличению биологического сопротивления асфальтобетона. Для того чтобы компенсировать стимулирующее действие песчаной смеси на развитие бактерий, возможно использование мелкодисперсных добавок, которые должны характеризоваться ингибирующим воздействием, достаточным по своей интенсивности для компенсации стимулирующего эффекта. С другой стороны, возможно, использовать жидкие добавки, также обладающие ингибирующими свойствами и обеспечивающие лучшую адгезию битума на компонентах смеси и блокирующие таким образом влияние сухих компонентов. Эти возможности и были реализованы для приготовления асфальтобетонов, обладающих повышенным биологическим сопротивлением. Для их приготовления использованы мелкая фракция угольной футеровки и отстойная смола пиролиза древесного сырья – отход термической переработки древесины. При контакте угольной футеровки с водой наблюдается переход фтора в растворенное состояние. В состав ОСП входят высокомолекулярные фенольные соединения, оказывающие ингибирующее воздействие на развитие микрофлоры. Кроме того, ОСП улучшают адгезию битума к минеральным компо- нентам, что должно

приводить к дополнительному увеличению биологического сопротивления асфальтобетона. Результаты оценки ингибирующего воздействия водных экстрактов этих веществ на свечение бактерий представлены на рисунке 11. Измерения показали, что наибольшим ингибирующим воздействием характеризуются ОСП. Даже при разведении исходного раствора в 200 раз интенсивность свечения бактерий ингибировалась более чем на 40%. Ингибирующее же воздействие УФ, несмотря на содержащиеся в этом продукте высокотоксичные соединения, относящиеся ко второму классу опасности, оказалось значительно меньшим. Уже при разведении исходного раствора в 50 - 100 раз не наблюдалось ингибирования свечения бактерий. Возможно, что для УФ этот эффект связан с постепенным вымыванием водой высокотоксичных соединений из продукта, хранящегося под открытым небом. Проверка, выполненная с использованием УФ после длительного хранения, показала, что водная вытяжка, приготовленная по этой же методике, не только не обладала ингибирующим воздействием, но и существенно стимулировала свечение бактерий. Поэтому в дальнейшем при приготовлении образцов асфальтобетонов были использованы свежие образцы УФ.

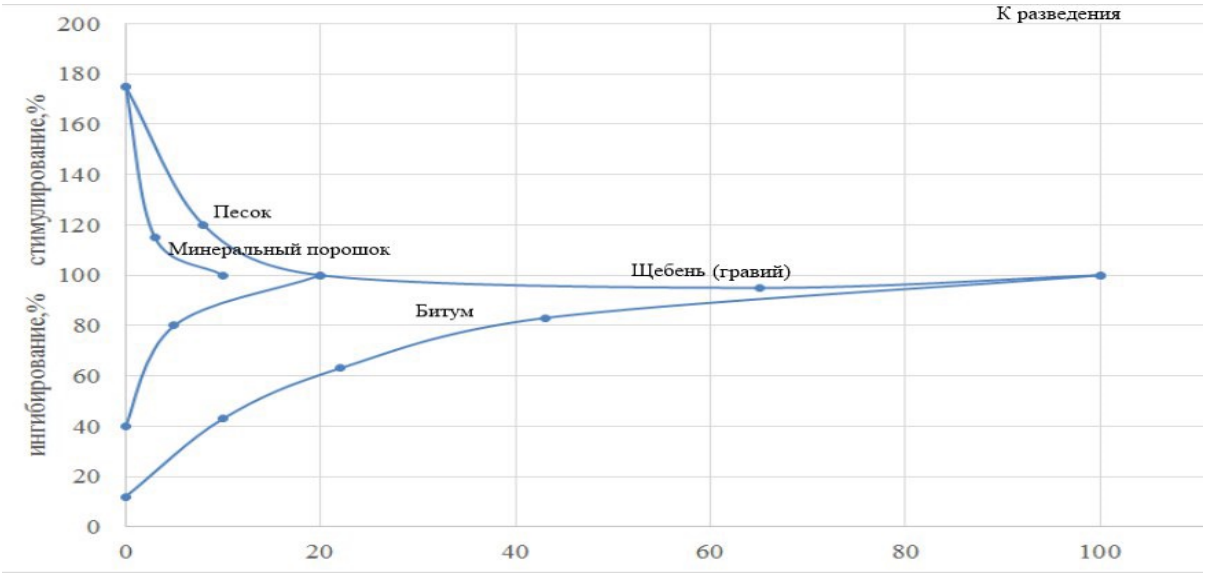


Рисунок 13. – Влияние различных концентраций водных вытяжек из навесок песка, щебня и битума на функционирование светящихся бактерий

Результаты проведенных исследований (рис. 13,14) показали, что предложенный метод дает возможность оценивать с помощью экспрессного биотеста с использованием светящихся бактерий влияние составных компонентов асфальтобетона, применяемых добавок и собственно асфальтобетонов на развитие бактерий. Высокая чувствительность метода позволяет с достаточной точностью измерять как стимулирующее, так и ингибирующее воздействие на развитие бактерий компонентов асфальтобетона и подбираемых добавок. Появляется возможность оперативно оценивать защищенность от бактериального воздействия существующих композиций асфальтобетона, асфальтобетона, находящегося в эксплуатации в течение различных сроков и вновь создаваемых материалов для дорожного покрытия.

Проведенные эксперименты подтвердили работоспособность предложенной методики оценки влияния на развитие бактерий компонентов дорожных покрытий с использованием водных вытяжек даже в случае применения малорастворимых компонентов, таких как битум и ОСП. В то же время не следует рассматривать предложенный метод как замену уже существующим и длительное время применяющимся методам испытаний на биостойкость строительных материалов. Сочетание экспрессного биотеста с использованием светящихся бактерий и существующих методов оценки биологического сопротивления строительных материалов открывает дополнительные возможности для получения новых биостойких строительных материалов и их проверки в ходе эксплуатации. В результате проведенных исследований и анализа литературных данных можно сделать вывод, что стойкость битумов и битумных мастик во многом определяется их химическим составом. Чем меньше в битумах ароматических, особенно фенольных, соединений, тем они менее биостойки.

На рисунке 14 приведены результаты изучения воздействия природных и синтетических антиоксидантов на метаболизм светящихся бактерий водно-спиртовых экстрактов различных концентраций из их навесок в первоначальной концентрации 10,8 %.

Как видно из рисунка, все изученные добавки являются в исходной концентрации сильными токсикантамии даже при разбавлении в 10000 раз способны угнетать жизнедеятельность бактерий. По эффективности добавки можно расположить в ряд:

ОСП $_{СМО}$ = ОСП $_{СКО}$ > ОСП $_{ДК}$ > каптакс > ионол > ацетонанил > тиурам > нафтам

Ранее изученное влияние антиоксидантных добавок на качество асфальтобетонных смесей показало, что все они позитивно воздействут на дорожный материал.

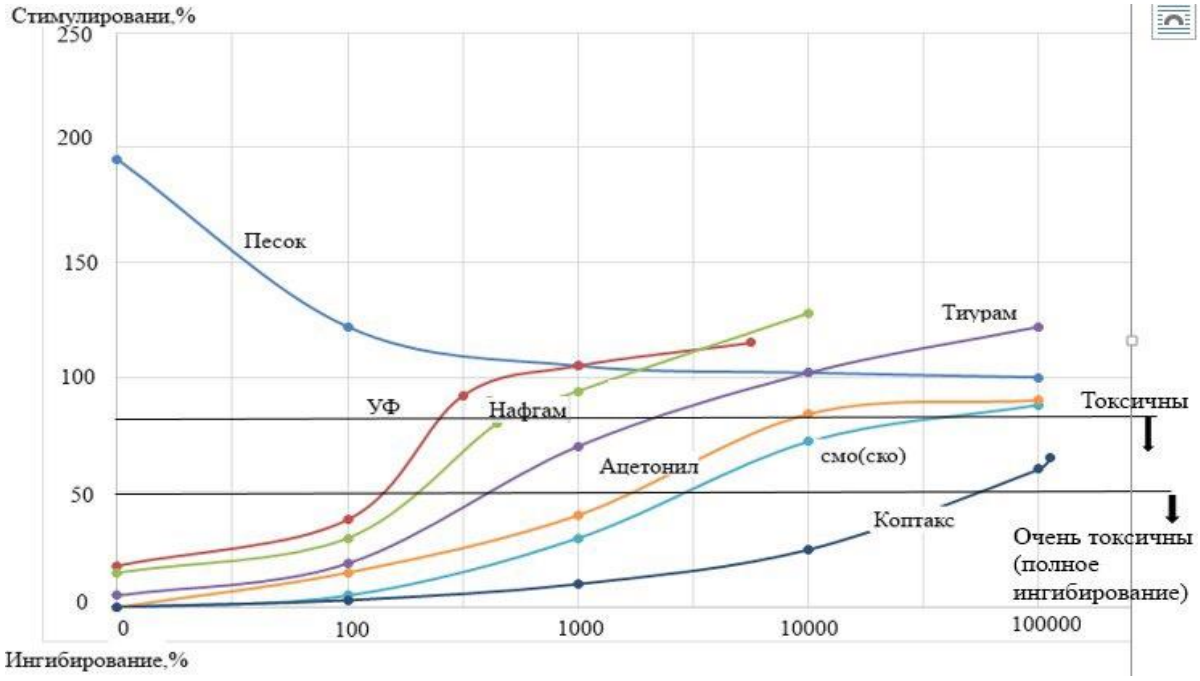


Рисунок 14. – Воздействие природных и синтетических антиоксидантов на метаболизм светящихся бактерий

5. **Технологическая часть.**

Асфальтобетонные смеси готовят на специальных заводах (АБЗ), которые могут быть стационарными и временными. Обычно стационарные асфальтобетонные заводы устраивают для обеспечения нужд городского дорожного строительства, а для строительства загородных дорог общего пользования сооружают временные заводы, действующие 1-5 лет.

В состав асфальтобетонного завода входят склад каменных материалов с оборудованием для их дополнительной переработки; склад минерального порошка; цех по приготовлению минерального порошка; битумное хозяйство, включающее битумохранилище, битумные расходные котлы, битумопроводы и битумные насосы; оборудование и механизмы перемешивания и подачи каменных материалов; оборудования для сушки и нагрева до требуемой температуры минеральных материалов; оборудования для дозирования и перемешивания всех компонентов; смесители для приготовления БВ. Кроме того, в состав АБЗ входят: оборудование для энерго -, водо -, воздухо, пароснабжения; лаборатория контроля качества используемых материалов и готовой смеси; складские, служебные и бытовые помещения.

Первой стадией приготовления асфальтобетона является получение комплексно модифицированного битумного вяжущего. Технология приготовления асфальтового вяжущего состоит из следующих основных операций:

1. Обезвоживание битума в типовом расходном битумном котле при температуре 90^0С в соответствии с действующим типовым регламентом.
2. Подача части (1/3) битума в ёмкость-реактор (такого же объема, как расходный котел, обычно V~10м^3). В это время в расходном котле оставшийся битум разогревается до рабочей температуры (140-170^0С).
3. Загрузка модификатора в ёмкость-реактор при работающей мешалке.

4. После обезвоживания битум разогревается в ёмкости-реакторе, сюда же закачивается оставшийся битум из рабочего котла, нагретый до рабочей температуры 140-170^{0}С.

5. В ёмкости-реакторе проводится процесс приготовления композиционного вяжущего при работающей мешалке. С помощью электронагревательных элементов смесь термостатируется до температуры 160^{0}С

6. Из емкости-реактора композиционное вяжущее с требуемой рабочей температурой расходуют обычным образом, перекачивая его в асфальтосмесительную установку с помощью насоса по битумопроводу и дозируют объемным дозатором.

Холодный влажный песок и щебень подаются со склада в бункеры агрегата питания с помощью погрузчиков, конвейеров. Из бункеров агрегата питания песок и щебень непрерывно подаются с помощью, питателей в

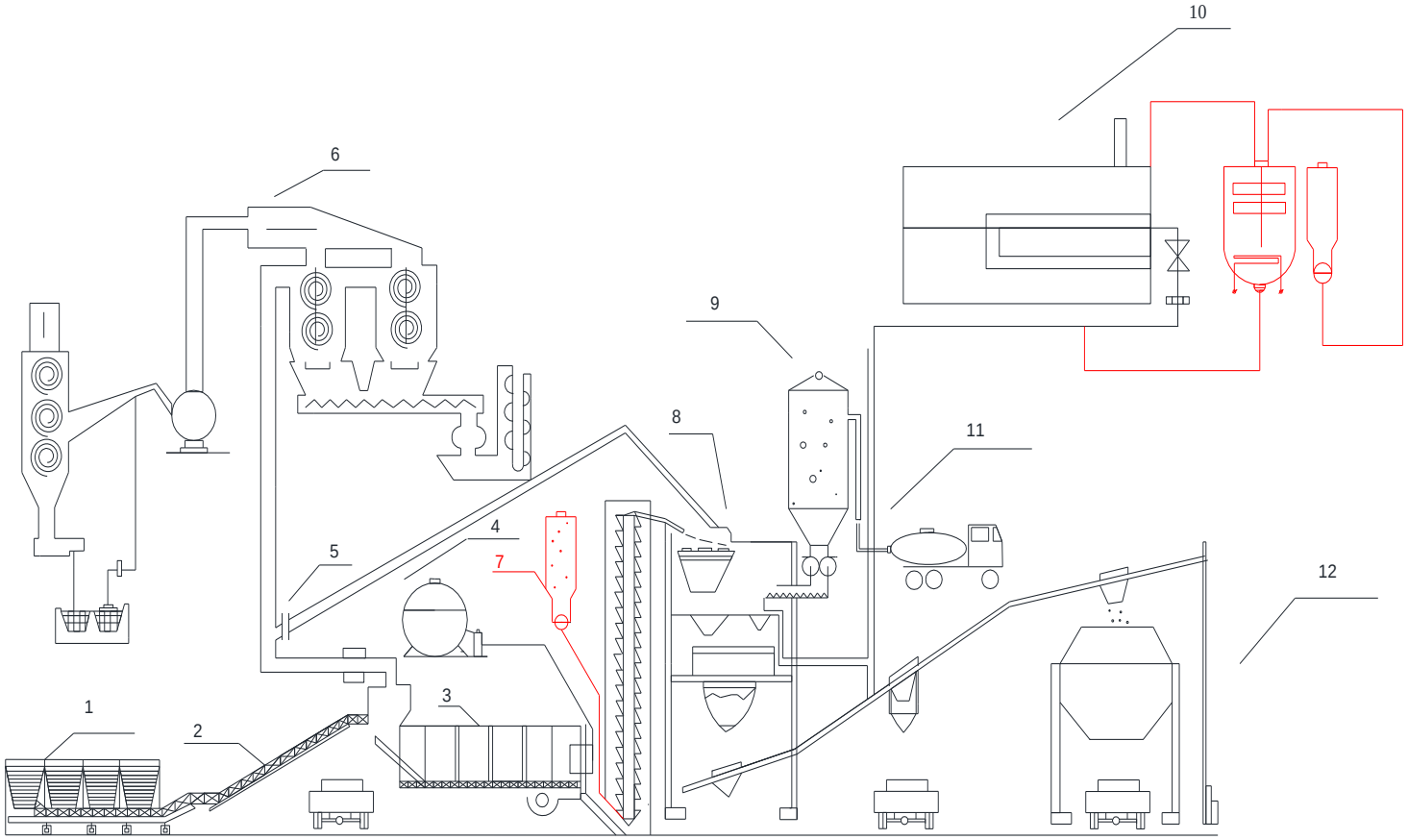


Рисунок 2: 1-Бункер для хранения каменного материала; 2 - ленточный транспортер; 3-сушильный барабан; 4-цистерна с мазутом; 5-горячийэлеватор; 6 -пылеулавливатель; 7 -бункер с угольной футировкой; 8 -асфальто-смесительная установка; 9 -бункер с минеральным порошком; 10 -емкость для обезвоживания и хранения битума; 11 -автоцистерна; 12 - приемник асфальтобетонной смеси.

определенных пропорциях на сборный ленточный конвейер, расположенный в нижней части агрегата питания. Со сборного конвейера материал поступает на наклонный ковшовый элеватор (или ленточный конвейер), который загружает щебень и песок в барабан сушильного агрегата. В барабане песок и щебень высушиваются и нагреваются до температуры 150-170°С. Нагрев материала осуществляется вследствие сжигания жидкого или газообразного топлива в топках сушильных агрегатов. Жидкое топливо хранится в специальных баках, в которых оно нагревается до температуры 130-150°С и подается насосом к форсунке сушильного агрегата. Воздух, необходимый для сгорания топлива, подается к форсунке вентиляторами. Газы и пыль, образующиеся при сжигании топлива и просушивании материала, поступают в пылеулавливающую систему (сухая и мокрая степени пылеулавливания), в которой пыль осаждается. Далее пыль подается к смесительному агрегату или удаляется в виде шлака.

Щебень и песок, нагретые до рабочей температуры, поступают из сушильного агрегата на элеватор, который подает их в сортировочное устройство смесительного агрегата. Сортировочное устройство разделяет материал на фракции по размерам зерен и подает их в бункеры для горячего материала. Из этих бункеров песок и щебень различных фракций поступают в дозаторы, которые загружают в требуемых соотношениях эти материалы в смеситель.

Использование известняка как минерального порошка не требует существенных изменений в технологии и аппаратурном оформлении процесса.

Комплексная установка для производств минерального порошка путем размола известнякового камня состоит из следующего оборудования: дробилки для первичного дробления известняка; сушильного барабана для просушки материала; элеватора или транспортера для подачи материала в сушильный барабан; питателя для равномерной подачи материала, устанавливаемого перед элеватором или транспортером; мельницы для

размола каменного материала; транспортеров (ленточных или цепных) или шнеков для транспортирования готовой продукции к смесителю.

Готовая смесь выгружается через отверстие, расположенное в нижней части мешалки. Температура готовой асфальтобетонной смеси на выходе из мешалки 140-170°С.

С целью сокращения простоя автомобиля под погрузкой около смесителей устраивают накопительные бункеры, в которые смесь поступает прямо из смесителей, а оттуда выгружается в кузов автосамосвала. Для загрузки машины требуется 2-3 мин.

По компоновке агрегатов различают два основных типа асфальтобетоносмесительных машин - башенного и партерного типов. В смесителях башенного типа конструкция агрегатов развивается в вертикальном положении, а в смесителях партерного типа расположение агрегатов развивается в горизонтальном направлении. В настоящее время используют смесители полустационарного типа, такие как Д 508-2А; ДС 117-2Е; Д 617-2; Д 645-2; Д 645-3; ДС-84-2; Д597 (рис. 1) и Д 597А и мобильного типа, такие как ДС 65; ДС 79; ДС 95 - циклического действия; ДС 50А; ДС 122; ДС-129-5 - непрерывного действия.

5.Социальные преимущества и экономическая часть.

Расчет стоимости асфальтобетонных смесей:

Определение экономического эффекта от внедрения предложенных технологий использования ионола и нафтам-2 осуществлялось с учётом калькуляций стоимости 1 т асфальтобетона на действующих АБЗ Красноярского края, а также в соответствии с рекомендациями «Указаний по определению экономической эффективности капитальных вложений в строительство и реконструкцию автомобильных дорог» **[ВСН 21-83 Минавтодор РСФСР, Москва, Транспорт. – 1985., 125 с.].**

Таблица 11 - Калькуляция стоимости выпуска 1 тонны мелкозернистой асфальтобетонной Б, II смеси на исходном битуме

№ п.п.	Наименование материалов	Единицы измерения	Кол-во	Цена за единицу (руб.)	Сумма в руб. на 1 т. а/бетона
1	Щебень фракционированный (фракция 5-10 мм)	т	0,180	849,98	152,99
2	Щебень фракционированный (фракция 5-10 мм)	т	0,170	589,57	100,22
3	Песок	т	0,530	348,92	184,92
4	Автоуслуги				48,46
5	Подталкивание и склади-рование материалов	т			30,14
6	Битум дорожный с доставкой	т	0,075	16005,0	1200,37
7	Мазут М-100 с доставкой	т	0,013	5800,0	75,4
8	Электроэнергия	кВт/ч	41,6	1,46	60,74
9	Минеральный порошок	т	0,120	5456,2	654,74
10	Основная зарплата работающих	руб.			260,0
11	Начисление на зарплату	%	27,2		104,52
12	Амортизация	руб.			28,00
13	Налог на землю	руб.			33,12
	ИТОГО:				2933,62
	Рентабельность – 10%				293,36
	ВСЕГО:				3226,98
	с НДС – 1,18				3807,83

Таблица 12 - Калькуляция стоимости выпуска 1 тонны мелкозернистой асфальтобетонной смеси Б, II с добавлением в битум 0,75% ионола

№ п.п.	Наименование материалов	Единицы измерения	Кол-во	Цена за единицу (руб.)	Сумма в руб. на 1 тн. а/бетона
1	Щебень фракционированный (фракция 5-10 мм)	т	0,180	849,98	152,99
2	Щебень фракционированный (фракция 5-10 мм)	т	0,170	589,57	100,22
3	Песок	т	0,530	348,92	184,92
4	Автоуслуги				48,46
5	Подталкивание и складирование материалов	т			30,14
6	Битум дорожный с доставкой	т	0,0675	16005,0	1080,33
7	Ионол	т	0,0075	12000,0	90
8	Мазут М-100 с доставкой	т	0,013	5800,0	75,4
9	Электроэнергия	кВт/ч	41,6	1,46	60,74
10	Минеральный порошок	т	0,120	5456,2	654,74
11	Основная зарплата работающих	руб.			260,0
12	Начисление на зарплату	%	27,2		104,52
13	Амортизация	руб.			28,00
14	Налог на землю	руб.			33,12
	ИТОГО:				2903,58
	Рентабельность – 10%				290,35
	ВСЕГО:				3193,93
	с НДС – 1,18				3768,83

Таблица 13 - Калькуляция стоимости выпуска 1 тонны мелкозернистой асфальтобетонной смеси с добавлением в песок 10% УФ

№ п.п.	Наименование материалов	Единицы измерения	Кол-во	Цена за единицу (руб.)	Сумма в руб. на 1 тн. а/бетона
1	Щебень фракционированный (фракция 5-10 мм)	т	0,180	849,98	152,99
2	Щебень фракционированный (фракция 5-10 мм)	т	0,170	589,57	100,22
3	Песок	т	0,430	348,92	150,03
7	УФ(угольная футировка)	т	0,100	200	20,0
5	Подталкивание и складирование материалов	т			30,14
6	Битум дорожный с доставкой	т	0,075	16005,0	1200,37
4	Автоуслуги				48,46
8	Мазут М-100 с доставкой	т	0,013	5800,0	75,4
9	Электроэнергия	кВт/ч	41,6	1,46	60,74
10	Минеральный порошок	т	0,120	5456,2	654,74
11	Основная зарплата работающих	руб.			260,0
12	Начисление на зарплату	%	27,2		104,52
13	Амортизация	руб.			28,00
14	Налог на землю	руб.			33,12
	ИТОГО:				2918,73
	Рентабельность – 10%				291,87
	ВСЕГО:				3210,6
	с НДС – 1,18				3788,508

Таблица 14 - Калькуляция стоимости выпуска 1 тонны мелкозернистой асфальтобетонной смеси Б, II с добавлением в битум 0,75% каптакса

№ п.п.	Наименование материалов	Единицы измерения	Кол-во	Цена за единицу (руб.)	Сумма в руб. на 1 тн. а/бетона
1	Щебень фракционированный (фракция 5-10 мм)	т	0,180	849,98	152,99
2	Щебень фракционированный (фракция 5-10 мм)	т	0,170	589,57	100,22
3	Песок	т	0,530	348,92	184,92
4	Автоуслуги				48,46
5	Подталкивание и складирование материалов	т			30,14
6	Битум дорожный с доставкой	т	0,0675	16005,0	1080,33
7	Каптакс	т	0,0075	12500,0	93,75
8	Мазут М-100 с доставкой	т	0,013	5800,0	75,4
9	Электроэнергия	кВт/ч	41,6	1,46	60,74
10	Минеральный порошок	т	0,120	5456,2	654,74
11	Основная зарплата работающих	руб.			260,0
12	Начисление на зарплату	%	27,2		104,52
13	Амортизация	руб.			28,00
14	Налог на землю	руб.			33,12
	ИТОГО:				2907,33
	Рентабельность – 10%				290,73
	ВСЕГО:				3198,06
	с НДС – 1,18				3773,71

Таблица 15 - Сравнение стоимости органно-минеральной смеси

	Асфальтобетон с исходным битумом	Асфальтобетон с ионолом
1. Ионол	3807,83	3768,83/4723,83
	Экономия 39,0 руб. на каждой тонне асфальтобетона	
2. Угольная футировка	Асфальтобетон на исходном битуме	Асфальтобетон с УФ
	3807,83	3788,508
	Экономия 3,75 руб. на каждой тонне асфальтобетона	
3. Каптакс	Асфальтобетон на исходном битуме	Асфальтобетон с каптаксом
	3807,83	3773,71
	Экономия 34,12 руб. на каждой тонне асфальтобетона	

Расчет экономической эффективности.

В данной квалификационной работе невозможно однозначно оценить экономический эффект по такой же методике, как для устройства автомобильных дорог с асфальтобетонным покрытием, поскольку срок службы площадок с биоцидным покрытием в нормативных источниках нигде не указан. В работе [**Ерофеев**] содержится предварительная информация о том, что биопоражаемость асфальтобетона снижает срок службы автодороги в среднем на 15%. Однако следует признать, что наибольшее значение имеет **социальный эффект** – снижение риска развития особо опасных заболеваний, снижение риска возникновения эпидемий.

Для строительства биозащитных площадок и подъездных путей к ним в Красноярском крае должно строиться на первом этапе не менее 5-10 площадок и подъездных путей к ним (размеры основания под свалки, например 500 *1000 м , то есть: (500*1000) = 500000 м ^{2}.

Толщина слоя асфальта для основания под свалки и площадки не менее 15см^2.

тогда расход смеси на 1 $м^2$ основания с толщиной слоя 15 см - 0,375 т.

следовательно:

V= 500000 · 0,375=187500 т. ,

Таким образом, при производстве 187500 т. смеси экономический эффект составит:

смесь с ионолом – 39,0 · 187500 = 7312500руб = 7312,5 тыс.руб;

смесь с угольной футеровкой – 3,75 · 187500 = 703125 руб = 703,125тыс.руб;

смесь с каптаксом – 34,12 · 187500 = 6397500 руб = 6397,50 тыс. руб.

7. Охрана труда.

Все изученные добавки относятся к умеренно токсичным веществам (УФ -класс опасности 4; агидол-1 технический (ионол) – класс опасности 4; 2-меркаптобензтиазол (каптакс) - класс опасности - 9.

На АБЗ битум является основным вяжущим. Битум в агрегатном состоянии - твердое вещество. Горячий битум при попадании на кожу вызывает ее ожоги, пары битума вызывают головную боль, усиленное сердцебиение, тошноту, рвоту, сонливость, в битуме содержатся канцерогенные вещества, являющиеся очень токсичными веществами. Накапливаясь в организме, вызывают хронические заболевания легких.

Под термином "битум" понимают жидкие, полутвердые или твердые соединения углерода и водорода с небольшим количеством кислород-, серо-, азотосодержащих веществ и металлов и значительным содержанием асфальто-смолистых веществ, хорошо растворимых в сероуглероде, хлороформе и других органических растворителях. Битумы могут быть природного происхождения или получены при переработке нефти, торфа, и сланцев

Бурый уголь**,** горючее ископаемое растительного происхождения, представляющее собой переходную форму от торфа к каменному углю. От

торфа бурый уголь отличается большей плотностью и меньшим содержанием различимых растительных остатков, от каменных углей - главным образом окраской бурых тонов (от кофейного и палевого до чёрного). Бурый уголь быстро раскалывается на воздухе на мелкие куски.

Для бурого угля характерны наличие гуминовых кислот, высокая гигроскопичность и влажность. В горючей массе бурого угля содержание углерода 55-78%, водорода 4-6,5% и более, кислорода 15-30%; теплота сгорания горючей массы 22,6-31,0 Мдж/кг (5400-7400 *ккал/кг*), выход первичной смолы 5-20% и более; содержание летучих веществ в зависимости от петрографического состава углей колеблется от 65 до 40%.

В данном производстве используют и пылевидные материалы, такие как минеральный порошок, песок, щебень. Пыль представляет собой опасную гигиеническую вредность, отрицательно влияя на здоровье человека. Она проникает через органы дыхания, вызывая отравление и профессиональные заболевания.

При производстве горячих асфальтобетонных смесей следует учитывать, что основные компоненты смеси – песок, щебень и минеральный порошок относятся к четвертому классу малоопасных веществ по ГОСТ 12.1.007-76* ССБТ «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности». ПДК в воздухе рабочей зоны составляет для минерального порошка, песка, щебня – 6мг/м3 силикатосодержащей пыли (ТУ 5718-002-04000633-2006).

Безопасность при приготовлении битумных материалов на стационарных установках и в цехах обеспечивается строгим соблюдением правил техники безопасности и производственной санитарии СНиП 12.04-2002 «Безопасность труда в строительстве».

При приготовлении разжиженных композиций необходимо соблюдать требования ТУ 38 - 1093 - 81. Воздушная среда контролируется в соответствии с ГОСТ 12.1.005 - 95.

При приготовлении асфальтобетона все компоненты нагревают до 150 -

180°С, а такие вещества как битум, являются легковоспламеняющимися, поэтому на заводе строго следят выполнением ГОСТа 12.1.004 - 91 «Пожарная безопасность. Общие требования». Подогрев битума в хранилищах осуществляется паровым способом, такой способ наиболее безопасен в пожарном отношении. Все пожароопасные места, склады, нагревательные установки снабжены щитами с противопожарным оборудованием, ящиками с сухим чистым песком и огнетушителями. Для тушения воспламенившегося битума применяют пенные или порошковые огнетушители, песок или заглушают огонь брезентом.

Мероприятия по ограничению и устранению вредного воздействия производственных шумов и вибраций осуществляется в соответствии с ГОСТ 12.1.003-83 «Шум. Общие требования безопасности». Для снижения травматизма рабочих, площадки и переходы оборудованы прочными настилами и лестницами, снабженными перилами высотой не менее одного метра и бортовой доской высотой 15 см. площадка и боковая стенка под форсункой обшита листовым железом, сзади форсунки установлено окошко из несгораемого материала для наблюдения за горением форсунок. Вентили регулирования подачи топлива и дутья вынесены в сторону, за щит. Битумный дозатор имеет плотно закрывающуюся, предохраняющую от брызг горячего битума, постепенно открывая кран. Пара - и битумопроводы имеют теплоизоляцию. Рабочие места на асфальтобетонной машине (площадки форсунщика и машиниста) снабжены огнетушителями. У форсунки находится ящик с песком и лопатой. При выгрузке битума, прибывающего по железной дороге под колеса вагонов, подкладывают специальные башмаки.

Рабочие постоянно проверяют исправность паровой рубашки, вентилей и патрубков цистерн и бункерных полувагонов, надежность присоединения шланга к патрубкам (без пропуска пара). Проверку проводят только при закрытом вентиле.

При разгрузке цистерн под выпускаемое отверстие подставляют и

закрепляют лоток для битума. Битумохранилища устраивают закрытые с надежным отводом поверхностных вод. Существующие открытые хранилища имеют ограждения высотой не менее 1м со всех сторон. На ограждениях вешают табличку «Вход воспрещен».

При использовании в битумохранилищах нагревательного оборудования предусматривают следующие меры предосторожности: подвешивают нагревательные приборы к прочным балкам, уложенным выше уровня битума и надежно опирающимся на лежни или уголки, уложенные на бортах битумохранилища, нагревательное оборудование подвешивают так, чтобы по мере расходования битума его можно было опускать. Опускают и поднимают батареи только с прочной площадки, уложенной на балки. Паропроводы, идущие к нагревательному оборудованию, прикрепляют к балкам по краю настила и надежно с ним соединяют. 1 Пар в змеевике пускают, постепенно открывая вентиль на паропроводе.

При установке битумоплавильных котлов по наружному контуру верхней площадки обмуровки битумоплавильных котлов устраивают ограждения высотой не менее 1м и кирпичный борт, предохраняющий от отекания битума по стенкам.

Для подъема на площадку устраивают лестницу шириной 0,7 м с перилами. При кирпичной обмуровке торцовые стенки котлов жестко связаны между собой металлическими тягами. Возникающие в обмуровке трещины сразу заделывают. Битумоплавильные котлы и установки, не подлежащие обмуровке, имеют изоляцию для предупреждения ожогов. Люки битумоплавильных котлов закрывают решетками с размером ячеек не более 150х150 м, а также с плотно закрывающимися металлическими крышками. Котлы и установки имеют циркуляционные системы, что особенно важно в случаях вспенивания битума. Магистральные топливопроводы у печей располагают на расстоянии не менее 2 м от форсунки. На подводящем топливопроводе у каждой печи устанавливают кран для прекращения при

необходимости подачи топлива. Котлы с дистанционным управлением устраивают автоматически действующую систему сигнализации, а также блокировку, отключающую подачу топлива при прекращении горения.

Люди, занятые разжижением битума, применяют индивидуальные средства защиты - респираторы, очки, перчатки, рукавицы, работы организуют в соответствии ГОСТ 12.1.007-76* ССБТ «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности»..

Пылевидные материалы хранят в силосах, бункерах и других закрытых емкостях, принимая меры предосторожности от распыления при погрузке, выгрузке и внутрискладском перемещении. Бункера, силосы, печки, конвейеры, питатели герметичны и оборудованы пылеосадительными и пылеулавливающими устройствами. Материалы перемещают пневмотранспортом. Входы в склады бункерного типа закрывают на замок, вход рабочих в них разрешается только в присутствии ответственного лица.

Электрические провода в пределах ленточного конвейера заключены в резиновый шланг и стальные трубы во избежание механических повреждений, раму конвейера обязательно заземляют.

Спецодежда, спецобувь и защитные приспособления рабочим и служащим выдается в соответствии с действующими отраслевыми нормами.

При работе АС установок основным источником загрязнения среды являются сушильный барабан и места аспирационного отсоса газов и зон интенсивного пыления (сортировочные и дозировочные агрегаты, горячий элеватор).

Для борьбы с пылью, наиболее часто используются аппараты пассивного действия - пылеосадительные камеры и аппараты активного действия – циклоны и мультициклоны, электрофильтры, рукавные фильтры и мокрые пылеуловители. Различают одно-, двух-, и трехступенчатые системы очистки газов. Одноступенчатые системы очистки газов практически не применяются из-за значительных выбросов мелкой пыли.

Двухступенчатые системы очистки газов распространены наиболее широко: в качестве первой ступени используются любые аппараты сухой очистки, а в качестве второй - аппараты мокрой очистки для улавливания мелкой пыли, иногда фильтры.

Трех ступенчатая система очистки газов встречается крайне редко.

9. Выводы.

1. Проведены исследования по оценке сопротивления дорожных битумных композитов в условиях воздействия почвенных микроорганизмов. Получены количественные зависимости изменения свойств композитов на уровнях микро- и макроструктуры в условиях воздействия микроорганизмов. Разработаны эффективные биоцидные битумные композиты для гидроизоляций.и дорожного строительства

2. На основании анализа аналогичных работ отечественных учёных определены характерные виды грибов-деструкторов, заселяющих битумные композиты при их эксплуатации в почвенных условиях. Это грибы 15 родов: **Alternaria, Aspergillus, Botrytis, Botryosporium, Botryotrychum, Cladosporium, Chaetomium, Fusarium, Iliocla-dium, Paecilomyces, Penicillium, Sporotrichum, Stachybotrys, Trichoderma, Ver-ticillium.** Наибольшее количество грибов обнаружено на образцах битума, выдержанных в серой лесной почве с включением опоки на глубине заложения 2,0м. Исследования показали, что на всех образцах асфальтобетона преобладал рост грибов **Aspergillusniger, Trichodermaviride, Cladosporiumresinae.**

3. На основании собственных исследований и сведений, содержащихся в литературных источниках становлено, что битумы подвергаются микробиологическому разрушению, заключающемуся в окислении метальных групп углеводородов ферментами микроорганизмов с последующим образованием первичных спиртов.

4. С увеличением молекулярной массы углеводородных соединений битума снижается их стойкость против воздействия биологически агрессивных сред. Среди групповых составляющих битума наибольшей биостойкостью характеризуются масла. Асфальтены являются легкодоступными для микроорганизмов. С увеличением соотношения масла/асфальтены повышается биологическое сопротивление битума.

5. Выдерживание битумных композитов в условиях воздействия почвенных микроорганизмов вызывает изменение физико-химических свойств.

6. Выявлено, что старение битума в составе асфальтобетона способствует снижению биологического сопротивления. Это объясняется увеличением содержания менее стойких к биовоздействию асфальтенов.

7. Установлено, что вид минеральных наполнителей и заполнителей не влияет на биостойкость битумных композитов. Повышению грибостойкости способствуют биоцидные добавки, вводимые в вяжущее на стадии изготовления материала (это антиоксиданты: ионол, ацетонанил, нафтам, диафен; известные биоциды, применяемые в качестве вулканизаторов каучуков: каптакс, тиурам; отстойные смолы пиролиза древесного и растительного сырья). Вяжущее, содержащее 3,5 масс.ч. каптакса, тиурама, ионола и ОСП и 96,5 масс.ч. битума, при испытания на грибостойкость и фунгицидность показало обрастание оцениваемое в 0 баллов, т.е. материал становится фунгицидным.

8. Разработаны оптимальные составы битумных композитов с использованием каптакса, тиурама; отстойных смол пиролиза древесного и растительного сырья смолы, содержание которых составляет 1,5-5,0 % от массы битума.

9. Изучены условия, при которых происходит полная гомогенизация системы: битум – добавка.

10. Разработана технология приготовления биостойких битумных композитов. Биоцидные добавки без предварительного подогрева вводится в

емкость с битумом, имеющим температуру 120-140 °С. После тщательного перемешиванияв течение 30 мин. вяжущее используется по назначению.

11. Приготовлен ряд асфальтобетонных смесей с био- и фугицидными добавками, определены их физико-механические показатели. Установлено, что все применяемые добавки позволяют получать асфальтобетонные смеси улучшенного качества. Причиной позитивного влияния добавок является присутствие в них функциональных групп, характерных для ПАВ.

Список использованной литературы

1. Ерофеев, В.Т., Биостойкость битумных композиций / В.Т. Ерофеев, С.П. Пронькин, А.И. Ликомаскин // Научно-практическая конференция «Образование,наука,промышленность, взгляд в будущее – 2008

2. Ерофеев, В.Т., Влияние старения на биологическое сопротивление битумных композиций / В.Т. Ерофеев, А.Д Богатов, С.Н. Богатова,В.Ф. Смирнов // Известия КГАСУ. – 2010. – №2(14). – С.223-229

3. Ерофеев, В.Т., Повышение биостойкости строительных материалов и изделий посредством пропитки их пористой структуры / В.Т. Ерофеев, В.В. Смирнов, Е.В. Завалишин, А.В. Дергунова // Известия КГАСУ . 2010. - №2 (14). – С. 218-223

4. Ерофеев В.Т., Богатов А.Д., Федорцов А.П., Пронькин С.П. Исследование механизмов повреждения битумных композитов в условиях воздействия биологических агрессивных сред // Фундаментальные исследования No 2, 2015. Технические науки. С. 2787 – 2800.

5. Гун Р.Б. Нефтяные битумы. – М.: Химия, 1973. – 432 с.].

6. Дорожно-строительные материалы / Волков М.И., Борщ И.М., Грушко И.М., Королев И.В. – М.: Транспорт, 1975. – 528 с.

7. Shestoperov S.V. Dorozhno-stroitel’nye materialy. M.: Vysshaja shkola, 1969. 671 p.

8. Печеный Б.Г. Долговечность битумных и битумо-минеральных покрытий. – М.: Стройиздат, 1981. – 123 с.

9. Rudenskaja I.M., Rudenskij A.V. Organicheskie vjazhush-hie dlja dorozhnogo stroitel’stva. M.: Transport, 1984. 229 p.

10. Ryb’ev I.A. Stroitel’noe materialovedenie: Ucheb. posobie dlja stroit. spec. vuzov / I.A. Ryb’ev. M.: Vyssh. shk., 2003. 701 p.: il.

11. Pechenyj B.G. Dolgovechnost’ bitumnyh i bitumomineral’nyh pokrytij. M.: Strojiz-dat, 1981. 123 p.

12. Руденская И.М., Руденский А.В. Органические вяжущие для дорожного строительства. – М.: Транспорт, 1984. – 229 с.

13. Рыбьев И.А. Строительное материаловедение: Учеб. пособие для строит. спец. вузов / И.А. Рыбьев. – М.: Высш. шк., 2003. – 701 с.

14. Колбановская А.С., Михайлов В.В. Дорожные битумы. – М.: Транспорт, 1973. – 264 с.

15. Дорожные битумоминеральные материалы на ос-нове модифицированных битумов (технология, свойства, долговечность) / В.Т. Ерофеев, Ю.М. Баженов, Ю.И. Калгин и др. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2009. – 276 с.

16. Горелышев Н.В., Акимова Т.П., Пименова И.Н. Механические-свойства битума в тонких слоях. – М: Тр. МАДИ, 1958. – Вып. 23. – С. 75–81.

17. Ерофеев В.Т., Федорцов А.П., Богатов А.Д., Федор-цов В.А. Основы математического моделирования биокор-розии полимербетонов // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 12. – С. 49–76.

18. Дорожный асфальтобетон / Л.Б. Гезенцвей, Н.В. Го-релышев, А.М. Богуславский, И.В. Королев. – М.: Транс-порт, 1985. – 350 с.

19. Золотарев В.А. Долговечность дорожных асфальто-бетонов. Харьков: Вища школа, 1977. – 116 с., . Куринов Б.С. Долговечность асфальтобетона в аг- рессивных средах / Под науч. ред.

Л.А. Горелышевой. Кал-мыцкое книжное издательство. Элиста. 1976. – 114 с.

20. Микробиологическое разрушение материалов: Учеб. пособие для студентов, обучающихся по направлению 270100 «Строительство» / [В.Т. Ерофеев и др. под общ. ред. В.Т. Ерофеева и В.Ф. Смирнова. – М., 2008. – 128 с.

21. Разработка и исследование литого асфальтобетона на битумно-каучуковом вяжущем / Калгин Ю.И., Ерофе-ев В.Т. Строительные материалы. – 2007. – № 1. – С. 60–63.

22. Биологическое сопротивление материалов / В.И. Соломатов, В.Т. Ерофеев, В.Ф. Смирнов и др. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2001. – 196 с.

23. Влияние старения вяжущих на их биологическую стойкость / Ерофеев В.Т., Богатов А.Д., Богатова С.Н., Смирнов В.Ф. Известия Казанского государственного архитек-турно-строительного университета. – 2010. – № 2 (14). – С. 213–217.

24. Влияние эксплуатационной среды на биостойкость строительных композитов / Ерофеев В.Т., Богатов А.Д., Богатова С.Н., Казначеев С.В., Смирнов В.Ф. Инженерно-строительный журнал. – 2012. – № 7 (33). – С. 23–31.

25. Kurinov B.S. Dolgovechnost’ asfal’tobetona v agres-sivnyh sredah / Pod nauch. red. L.A. Gorelyshevoj. Kalmyckoe knizhnoe izdatel’stvo. Jelista. 1976. 114 p.

26. Mikrobiologicheskoe razrushenie materialov: Ucheb. posobie dlja studentov, obuchajushhihsja po napravleniju 270100 «Stroitel’stvo» / [V.T. Erofeev i dr.]; pod obshh. red. V.T. Erofeeva i V.F. Smirnova. M., 2008. 128 p.

27. Mikroorganizmy destruktory nefti v vodnyh bassejnah / Kvasnikov E.I., Kljushnikova T.M. Kiev: Nauk. dumka, 1981. 132 p.

28. Razrabotka i issledovanie litogo asfal'tobetona na bi-tumno-kauchukovom vjazhushhem / Kalgin Ju.I., Erofeev V.T. Stroitel'nye materialy. 2007. no. 1. pp. 60–63.

29. Rudenskaja I.M., Rudenskij A.V. Organicheskie vjazhush-hie dlja dorozhnogo stroitel'stva. M.: Transport, 1984. 229 p.

30. Ryb'ev I.A. Stroitel'noe materialovedenie: Ucheb. posobie dlja stroit. spec. vuzov / I.A. Ryb'ev. M.: Vyssh. shk., 2003. 701 p.: il.

31. Stojkost' truboprovodnyh materialov v uslovijah vozde-jstvija pochvennyh mikroorga-nizmov / Bazhanova M.E., Ero-feev V.T. Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tehnologi-cheskogo universiteta im. V.G. Shuhova. 2012. no. 1. pp. 31–33.

32. Shestoperov S.V. Dorozhno-stroitel'nye materialy. M.: Vysshaja shkola, 1969. 671 p.

33. Jepoksidnye polimerbetony, modificiruemye neft-janymi bitumami, kamennougol'noj i karbamidnoj smolami i aminoproizvodstvennymi soedinenijami / Erofeev V.T., Sokolo-va Ju.L., Bogatov A.D. M., 2012. 244 pp.

34. Davies T. The dissolution of oils and fats in surface ac-tive agents Cosmet. Sci., 1962. no. 6. pp. 201–208.

35. Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И., Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти, М., 1979. – 270 с.

36. Методы определения и расчета структурных параметров фракций тяжелых нефтяных остатков.: Учеб. пособие / Д. А. Розенталь, И. А. Посадов, О. Г. Попов, А. Н. Паукку . - Л. ЛТИ . - 1981. - 83 с.

37. Химия нефти, под ред. 3. И. Сюняева, Л.- 1984. - 313 с.; Магарил, Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. – Л.: Химия. – 1985. - 280 с.

38. Сыркин, А.М. Мовсумзаде, Э.М. Основы химии нефти и газа. Учеб. пособие. - Уфа. – 2002. – 109 с.; Рябов, В.Д. Химия нефти и газа. – М.: – Техника. – 2004. - 288 с.

39. Hirsch E., Altgelt K.H. – Analyt. Chem. – 1970. - №12. – p. 1330-1339.

40. Winniford R.S.,Witherspoon P.A. – In. Konferenz ŭber die Chemie und Chemische Verarbeitung des Erdöls und Erdgases. Budapest. – 1968. – S. 967-980.

41. Батуева, И.Ю. Химия нефти / И.Ю. Батуева, А.А. Гайле, Ю.В. Поконова и др. Л.: - 1984. – 360 с.

42. Биологическое сопротивление материалов / В.И. Соломатов, В.Т. Ерофеев, В.Ф. Смирнов и др. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2001. – 196 с.

43. Ерофеев В.Т., Богатов А.Д., Федорцов А.П., Пронькин С.П. Исследование механизмов повреждения битумных композитов в условиях воздействия биологических агрессивных сред // Фундаментальные исследования No 2, 2015. Технические науки. С. 2787 – 2800.

44. Вишнякова, Т.П. Стабилизаторы и модификаторы нефтяных дистиллятных топлив/ Т.П. Вишнякова, И.А. Голубева, И.Ф. Крылов, О.П. Лыков//. - М.:Химия. 1980.-192с.

45. Поконова, Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. – Л.: Изд-во Лен. ун-та. – 1980. – 172 с.

46. Киселёв,В.П. Модификация поверхностного натяжения дорожных битумов смолами пиролиза растительного сырья / В.П. Киселёв, К.Б. Толстихин, А.А. Ефремов // Химия растительного сырья. – 2002. - №3, - С. 38-42.

47. Киселёв, В.П. Комплексное использование отходов химической переработки биомассы дерева и других вторичных ресурсов в производстве композиционных вяжущих и материалов, полученных на их основе. Дисс. докт. техн. наук 05.21.03 – 05.23.05. Красноярск. – 2006.

48. Киселёв, В.П. Использование продуктов пиролиза скорлупы меньчжурских орехов в производстве дорожно-строительных

материалов / В.П. Киселёв, А.А. Ефремов, Н.В. Кеменев, М.Б. Бугаенко // Химия растительного сырья. 2012. № 1. С. 205-209.

49. Киселёв, В.П. Влияние добавок, обладающих антиоксидантной активностью, на качество асфальтобетонных смесей / В.П. Киселёв, Н.В. Кеменев, М.Б. Бугаенко // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2012. №3. С.49-55.

50. Киселёв, В.П. Стабилизация свойств нефтяного дорожного битума / В.П. Киселёв, Н.В. Кеменев, М.Б. Бугаенко // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2012. №2. С.60-75.

51. Дияров И.Н., Батуева И.Б., Садыкова А.Н., Солодова Н.Л. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям: Учеб. пособие для вузов. Л.:, 1990. 240 с.;

52. Поконова, Ю.В. Химия смолисто-асфальтеновых веществ нефти .- Л.: Изд-во. ЛТИ им. Ленсовета, 1978. – 86с.;

53. ВСН 21-83 Минавтодор РСФСР, Москва, Транспорт. – 1985., 125 с.

Раздел 1.
БИОЛОГИЧЕСКИ СТОЙКИЕ БИТУМНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ГИДРОИЗОЛЯЦИОННЫХ И АСФАЛЬТОБЕТОННЫХ СМЕСЕЙ
Раздел 2.
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНТЕГРАЛЬНОГО ЭКСПРЕСС-МЕТОДА ДЛЯ ОЦЕНКИ БИОСТАТИЧЕСКИХ И БИОЦИДНЫХ СВОЙСТВ БИТУМНЫХ КОМПОЗИТОВ

ЦЕЛЬЮ РАБОТЫ- является исследование микробиологической стойкости дорожных битумных композитов и разработка составов асфальтобетонных смесей, обладающих биоцидными свойствами.

Учёными из Мордовского гос.университета было изучено влияние различных веществ, вводимых в битум, на грибостойкость последнего. Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты испытаний добавок на грибостойкость битумов и гудронов

№ п/п	Вид добавки	Количество добавки, % (от массы битума)	Грибостойкость материалов, баллы
1	Аммоний	5,0	4
2	Гексахлорбензол	0,5	4
3	Бифенил	1,0	4
4	Медный купорос	30,0	3
5	Оксихлорид меди	30,0	3
6	Пек древесный	100,0	4
7	ТЕЛАЗ Л-С	20,0	2
8	ТЕЛАЗ Л-1	20,0	1
9	ТЕЛАЗ М-3	20,0	4
10	АМДОР-9	20,0	2
11	Резиновая крошка	30,0	4
12	ДСТ	35,0	3
13	Эракрин	30,0	4
14	Тиурам	30,0	0
15	Genicel	30,0	4
16	F4HB	30,0	2
17	Sasobit	30,0	3

Как видно из рисунка, все изученные добавки являются в исходной концентрации сильными токсикантамии даже при разбавлении в 10000 раз способны угнетать жизнедеятельность бактерий. По эффективности добавки можно расположить в ряд:
ОСП СМО = ОСП СКО > ОСП ДК > каптакс > ионол > ацетонанил > тиурам > нафтам

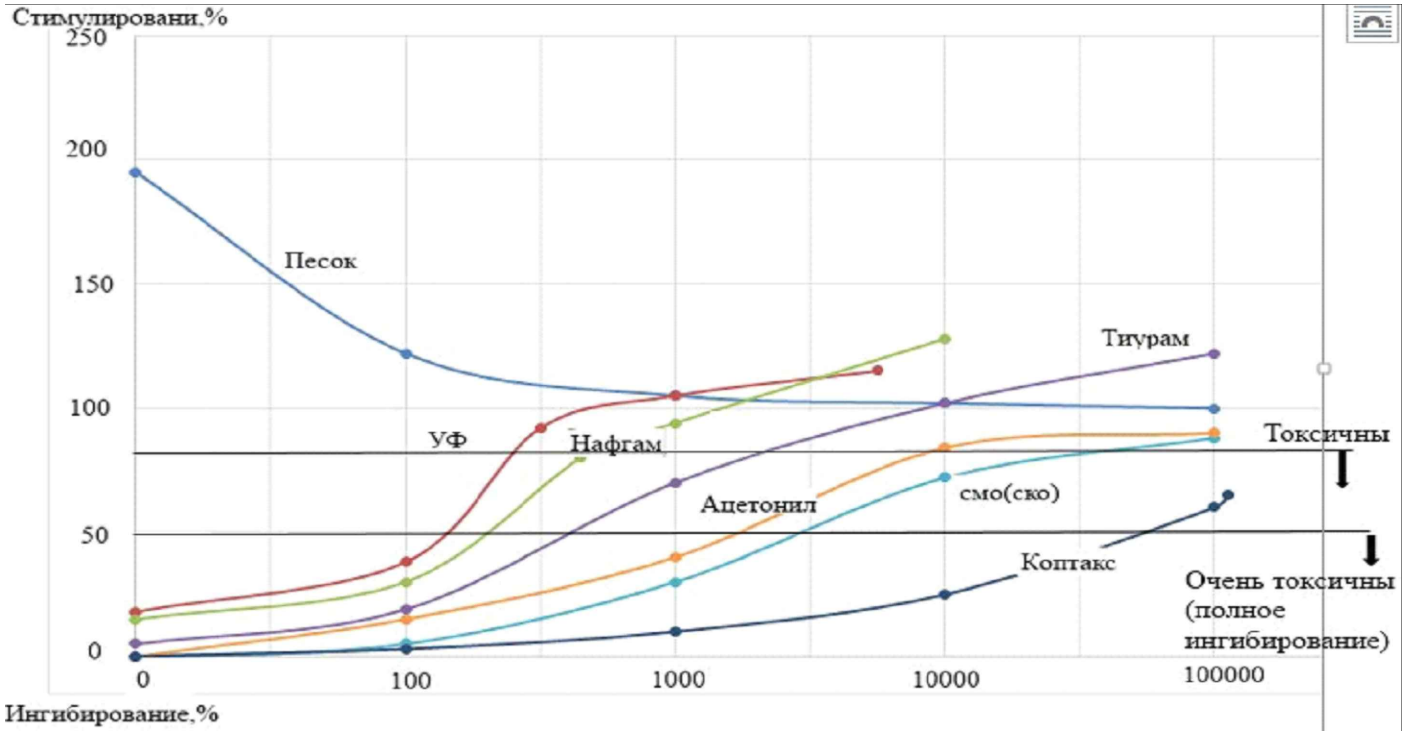


Рисунок 2. – Воздействие природных и синтетических антиоксидантов на метаболизм светящихся бактерий

Таким образом:

1. **Используя специальные биоцидные добавки можно на длительный срок снизить обрастаемость микроскопическими грибами асфальтобетона.**
2. **Создание дорожных асфальтобетонных покрытий, имеющих в своём составе биоцидные и фунгицидные добавки, выделяющиеся из материала при увлажнении позволит резко снизить угрозу биологического заражения населения страны.**
3. **Сочетание экспрессного биотеста с использованием светящихся бактерий и существующих методов оценки биологического сопротивления строительных материалов открывает дополнительные возможности для получения новых биостойких строительных материалов и их проверки в ходе эксплуатации.**