

А. И. Абдуллин, Е. А. Емельянычева

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В КАЧЕСТВЕ ДОБАВКИ К ДОРОЖНЫМ БИТУМАМ

Ключевые слова: битум, вяжущее, технический углерод, модификация.

В статье приведены данные проведенных исследований по изучению влияния твердой добавки на физико-химические и эксплуатационные свойства дорожного битума. В качестве твердых добавок исследовались технический углерод, являющийся отходом от утилизации шин и модифицированный технический углерод.

Keywords: bitumen, binder, technical carbon, modification.

The article represents the data on studies on the effect of solid additives on the physico-chemical and performance properties of road bitumen. As solid additives technical carbon, the waste tire recycling product, and modified form of technical carbon have been investigated.

Введение

Нефтяные битумы являются одним из наиболее известных инженерно-строительных материалов.

Качество нефтяного битума характеризуется рядом условных показателей: пенетрация, температура размягчения, температура хрупкости, дуктильность, сцепляемость с минеральным наполнителем.

Температуры размягчения и хрупкости характеризуют интервал пластического состояния, иными словами, рабочий интервал температуры битума в изделиях.

Практически во всех изделиях, где применяется битум, в первую очередь возникает вопрос повышения температуры размягчения и понижения температуры хрупкости.

Качество битумного вяжущего, в свою очередь, влияет на качество асфальтобетона - композиционного материала на основе битума. Битумное вяжущее высокого качества позволяет обеспечить такие важные эксплуатационные характеристики асфальтобетона, как прочность, водостойкость, долговечность.

Известно и чаще всего рассматриваются в основном три способа влияния на качество битума:

1. Физический путь, который заключается в компаундировании битумов гудронами, асфальтами деасфальтизации или экстрактами селективной очистки масел, то есть продуктами, содержащими достаточно много низкомолекулярных ароматических масел с невысокой вязкостью и относительно низкой температурой застывания.

2. Химический путь, в роли которого обычно выступает каталитическое окисление. Процесс протекает с большей скоростью, чем окисление гудронов до битумов. Полученный продукт при той же температуре размягчения имеет более высокую пенетрацию и более низкую температуру хрупкости, чем битум, полученный обычным окислением.

3. Введение в битум различных добавок.

4. Механохимический путь, который может включать, а также быть совместимым с тремя предыдущими. Положительные результаты исследований, полученных в последние годы, в области про-

цессов механохимии НДС, то есть активации нефтехимического сырья в поле действия различных сил – энергетических, электромагнитных и акустических полей, дают основание их использовать для улучшения адгезионно-прочностных, упруго-деформационных и физико-химических свойств, а также качественных показателей различных материалов, в том числе и битумных.

Чаще всего для улучшения качества дорожного битума используется метод добавления в него небольших количеств химических веществ – модифицирующих добавок, в качестве которых в основном выступают разного рода полимерные материалы [1,2]. Использование таких модифицированных полимерами материалов повышает сроки службы дорожных покрытий.

Помимо полимеров в битум добавляю твердые добавки, например, добавки минеральных порошков, вводимых в битум для снижения текучести. Подобные добавки отнесены к типу стабилизирующих. Они также могут способствовать увеличению рабочего температурного интервала. Как правило, таким путем удается повысить теплостойкость материалов.

В научно-технической и патентной литературе имеются данные по использованию технического углерода (ТУ) в составе битумных композиций и асфальтобетонов с целью повышения эксплуатационных свойств этих материалов [3,4].

СибАДИ совместно с ИППУ СО РАН проводятся исследования возможности и целесообразности использования технического углерода (ТУ), в том числе некондиционного ТУ в составе битумных дорожно-строительных материалов. Технический углерод рассматривается в качестве:

- модифицирующей добавки к органическим вяжущим материалам;
- твердого порошкообразного эмульгатора для битумных паст;
- тонкодисперсного наполнителя для концентрированных битумных мастик [5].

Рядом исследований обнаружено ингибирующее действие добавки технического углерода на старение битума [6]. Подобное влияние объясняется тем, что частицы технического углерода состоят из

мельчайших кристаллов, по строению сходных с графитом, но беспорядочно расположенных друг относительно друга. В кристаллах атомы углерода расположены в узлах правильных шестиугольников и образуют углеродные решетки. Крайние атомы в каждой решетке вследствие неполной компенсации валентности присоединяют кислород и водород. При этом образуются на поверхности углеродных частиц различные кислородсодержащие функциональные группы: фенольные, хинонные, лактонные и карбоксильные. Эти группы могут принимать участие в ингибировании окислительных процессов [6].

Для улучшения эксплуатационных характеристик получаемого битума обычно предлагается вводить модифицирующей добавки - технического углерода в количестве 1-3 массовых % на 100 массовых % сырья [3].

Есть возможность введения технического углерода непосредственно в состав асфальтобетонной смеси. Например, при добавлении 5 % технического углерода сверх массы битума, асфальтобетон обладает большей сопротивляемостью разрушающей нагрузке, выдерживает большие напряжения сдвигу и обладает большей сдвигоустойчивостью. Таким образом, рекомендуется добавление в асфальтобетонную смесь 5 % технического углерода [7].

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Целью проведенных исследований являлось изучить влияние твердой добавки на физико-химические и эксплуатационные свойства битума. В качестве твердых добавок исследовались технический углерод, являющийся отходом от утилизации шин и модифицированный технический углерод.

Для изготовления битумного вяжущего был использован вязкий дорожный битум марки БНД 90/130.

Отработанные шины загрязняют окружающую среду и создают серьезную экологическую проблему. Технический углерод (ТУ, сажа) представляет собой тонкодисперсный порошок черного или темно-серого цвета, получаемый при утилизации отработанных шин.

Мельчайшие частицы технического углерода имеют сложную структуру, состоящую из псевдографитовых кристаллитов углерода и аморфного углерода. Частицы ТУ соединяются в цепочки или образуют сложные разветвленные параграфитовые структуры. Величина частиц и удельная поверхность ТУ колеблется в довольно широких пределах. Средний диаметр частиц ТУ составляет от 9 до 320 мкм, удельная поверхность – от 12 до 250 м²/г. На поверхности частиц ТУ образуются различные функциональные группы: гидроксильные, карбоксильные, хиноидные.

При получении модифицированной формы технического углерода происходит его частичное окисление воздухом в тонком слое и при этом кислородсодержащие группы прочно адсорбируются на поверхности частиц технического углерода.

Битумное вяжущее получали следующим образом. В металлический стакан, снабженный ме-

шалкой, электрообогревателем и термометром, загружали дорожный битум марки БНД 90/130, нагревали стакан до 120⁰С и расплавляли битум. Включали мешалку и добавляли необходимое количество технического углерода. Смесь перемешивали при этой температуре 40 минут. У приготовленного битумного вяжущего определяли основные свойства.

Характеристики битумного вяжущего определяли по ГОСТ 22245-90 «Битумы нефтяные дорожные вязкие».

Свойства битумного вяжущего, полученного на основе битума БНД 90/130 с добавкой технического углерода, а также его модифицированной формы представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Свойства битумного вяжущего, полученного на основе битума БНД 90/130 с добавкой модифицированного технического углерода

Кол-во вводимой добавки	Свойства модифицированного битума			
	тразм, ⁰ С по КиШ	Пенетрация при 25 ⁰ С, ед.	Дуктильность, см.	Адгезия, в баллах*
БНД 90/130	46	86	78	2
+1%	47,6	74	73	2
+3%	62,2	73	61,5	2
+5%	64,1	53,7	52,5	2

Таблица 2 – Свойства битумного вяжущего, полученного на основе битума БНД 90/130 с добавкой технического углерода

Кол-во вводимой добавки	Свойства модифицированного битума			
	тразм, ⁰ С по КиШ	Пенетрация при 25 ⁰ С, ед.	Дуктильность, см.	Адгезия, в баллах*
БНД 90/130	46	86	78	2
+1%	48,6	79	75	4
+3%	50,15	76	62	5
+5%	63,4	57	60	4

* Расшифровка баллов при сцеплении вяжущего с поверхностью минерального материала для оценки адгезии:

2 – «неудовлетворительно», пленкой вяжущего покрыто менее 75% поверхности частиц гравия;

3 – «удовлетворительно», пленкой вяжущего покрыто 75% поверхности частиц гравия;

4 – «хорошо», пленкой вяжущего покрыто 90% поверхности частиц гравия;

5 – пленкой вяжущего покрыто 95% поверхности частиц гравия.

Согласно данным таблицы 1 и 2 с увеличением количества добавляемых добавок во всех двух случаях происходит увеличение температуры размягчения по КиШ, которая характеризует переход битума из упругопластичного состояния в вязкое.

Это связано с тем, что при введении добавки в битум смолы адсорбируются на поверхности частиц твердой добавки, в результате чего объем дисперсной фазы увеличивается и происходит загущение системы.

У битумного вяжущего с добавкой модифицированного ТУ, температура размягчения по КиШ увеличивается в большей мере, чем с добавкой ТУ.

Для характеристики вязкости, точнее, величины обратной вязкости, то есть текучести битумов, принимается условный показатель — глубина проникания иглы в битум (пенетрация). Чем больше вязкость, тем меньше проникание иглы в битум. В нашем случае, среда битумного вяжущего обедняется маслами, израсходованными на дополнительные сольватационные связи с введенными твердыми добавками, поэтому пенетрация, будучи параметром вязкости, начинает снижаться вследствие повышения вязкости всей системы.

Дуктильность при 25⁰С характеризует степень структурированности вяжущего. По данным таблиц, можно сделать вывод, что с увеличением количества добавляемых добавок значение дуктильности битумного вяжущего уменьшается.

Дуктильность характеризует пластические свойства вязких битумов. Эти свойства зависят от температуры, группового состава и структуры битума. Пластичность — важное свойство битума, она понижается с понижением содержания масел и повышением содержания дисперсной фазы в структуре битума. В нашем случае с увеличением количества технического углерода происходит увеличение количества дисперсной фазы увеличивается, поэтому дуктильность понижается.

Важным эксплуатационным свойством битумных вяжущих является адгезия к минеральным материалам. Адгезия — это межфазное взаимодействие, результат стремления системы к уменьшению поверхностной энергии.

Результаты определения адгезии битумного вяжущего к минеральному материалу, свидетельствует о том, что при добавлении в битумное вяжущее технического углерода до 3% масс увеличивается его адгезия к минеральной части асфальтобетона. Это может быть объяснено тем, что на поверхности частиц технического углерода имеются различные функциональные группы, такие как гидроксильные, карбонильные, хиноидные, способные улучшать адгезионные свойства материала. При дальнейшем повышении содержания добавки, адгезия ухудшается. В случае модифицированного технического углерода, улучшение адгезии битумного вяжущего к минеральному материалу не происходит. Можно предположить, что характер функциональных групп на поверхности технического углерода при его модификации меняется, и новые функциональные группы уже не работают в отношении минеральных материалов кислого характера.

Подводя итог, можно сказать, что модифицированный техническим углеродом дорожный битум, можно условно считать асфальтовяжущим веществом.

Асфальтовяжущее вещество в асфальтобетоне является непрерывной матрицей, заполняющей межзерновое пространство в смеси крупного и мелкого заполнителей, а также оно склеивает и делает монолитом зерна каркаса, образованного крупным и мелким заполнителями. Поэтому асфальтовяжущее как матрица должно обладать достаточной прочностью и водостойкостью, а как вяжущее — необходимой адгезией.

Асфальтовяжущее вещество — это бинарная дисперсная система, в которой твердой фазой является ТУ, а средой — битум.

Битум в асфальтовяжущем веществе может находиться в следующих состояниях:

– свободное вяжущее (объемный битум), заполняющее межзерновое пространство и находящееся вне зоны влияния физико-химических процессов на границе раздела фаза-среда;

– связанное вяжущее (пленочный битум) — адсорбционно-сольватная пленка с высокой степенью структурирования за счет физико-химических процессов на поверхности раздела фаз.

Битумное вяжущее обладает наилучшим комплексом свойств при оптимальной концентрации добавки-наполнителя (ТУ), обеспечивающей перевод вяжущего в связанное состояние, другими словами, соответствующей образованию его оптимальной структуры.

Вследствие высокой дисперсности и большой удельной поверхности технического углерода для достижения данных условий требуется незначительное количество данной твердой добавки, по сравнению с классическим асфальтовяжущим веществом, состоящим из битума и минерального порошка.

Технический углерод имеет низкую насыпную плотность в уплотненном состоянии (508 кг/м³), высокую пустотность (74,3 об. %) и очень высокий показатель битумоемкости (378,3 г/100 см³).

Истинная плотность ТУ равняется 1978 кг/м³, удельная адсорбционная поверхность — 200 м²/г, удельная внешняя поверхность — 175 м²/г.

Наилучшие значения показателей качества битумного вяжущего с добавкой технического углерода соответствуют оптимальному значению концентрации добавки. Для технического углерода это 5% масс.

Выводы и результаты

Исходя из полученных в результате исследований данных, можно сделать следующие выводы:

1. Обе исследованные добавки положительно влияют на теплостойкость битума. Влияние модифицированного технического углерода на температуру размягчения битумного вяжущего лучше, чем его не модифицированной формы. Однако, вследствие того, что модифицированный технический углерод не оказывает влияния на адгезионные свойства вяжущего, рекомендовать его в качестве

модифицирующей добавки для дорожных битумных вяжущих нецелесообразно.

2. Технический углерод можно рассматривать в качестве возможной добавки для дорожных битумов, поскольку наряду с улучшением теплоустойчивости битума, данная добавка положительно влияет на адгезионные свойства битума к минеральному материалу. Рекомендуемое количество вводимой добавки технического углерода – 5% масс.

3. Использование технического углерода, полученного при утилизации отработанных шин, в дорожном строительстве можно рассматривать как возможность решения еще одной экологической проблемы загрязнения окружающей среды.

Литература

1. Абдуллин А.И., Емельянычева Е.А., Прокопий А.М. Улучшенное битумно-полимерное вяжущее. Вестник технологического университета, 2012. - №12. - С. 182-185.
2. Абдуллин А.И., Емельянычева Е.А., Юсупов А.И. Дорожный битумный композиционный материал. Вестник технологического университета, 2012. - №12. - С. 205-208.
3. Пат. 2330057 Российская Федерация, МПК С 10 С3/04. Способ получения битума из кислого гудрона / О. П. Филиппова, А. М. Михайлова [и др.]; ЯГТУ. - № 2007115684/04 ; опубл. 25.04.2007, Бюл. № 5. - 2 с.
4. Прокопец В.С. Битумные композиции с добавкой агрегатов наночастиц / В. С. Прокопец, В. Д. Галдина // Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в промышленности строительных материалов (XIX научные чтения): сб. докл. Междунар. науч.-практ. конф., 5-8 окт. 2010 г., Белгород / Белгород. гос. технол. ун-т. - Белгород, 2010. - Ч. 1 - с. 277-281.
5. Соколов Ю.В., Галдина В.Д., Цеханович М.С., Жолос А.И. Исследование структуры и свойств концентрированных битумных мастик на основе битумов и технического углерода. Строительные материалы, 2005. - №10. - С. 10-11.
6. Бессчетнов Б.В. Асфальтобетон повышенной длительной трещиностойкости на модифицированных битумных вяжущих. Автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.23.05. Ростов-на-Дону., 2011. 16 с.
7. Левкович Т.И. Оценка сдвигоустойчивости модифицированных асфальтобетонных смесей [Электронный ресурс] / Т.И. Левкович и др. - Режим доступа: http://science-bsea.bgita.ru/2006/stroy_2006/levkovich.htm, свободный.

© А. И. Абдуллин – к.т.н., доц. каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, ayaz_abdullin@kstu.ru;
Е. А. Емельянычева – к.т.н., доцент той же кафедры, emelyanycheva@gmail.com.