

Введение Битумы широко используются для получения битумоминеральных композиций, где они выполняют роль связующего материала. Главным потребителем битума является дорожное строительство в первую очередь из-за того, что битум является относительно дешевым и универсальным материалом для применения в качестве вяжущего при устройстве дорожных покрытий. Процесс структурообразования битумоминеральных композитов обязан, прежде всего, адгезионному взаимодействию битумного вяжущего с поверхностью минерального заполнителя. На всех уровнях взаимодействия битумного вяжущего с поверхностью минерального материала важной структурообразующей единицей является контактная зона, расположенная между двумя соседними частицами минерального материала. Адгезионное сцепление дорожного битума с поверхностью минеральных частиц, имеет первостепенное значение для обеспечения основных свойств асфальтобетона [1]. Дорожный битум должен обладать высокой клеящей способностью в широком диапазоне температур, чтобы прочно удерживать минеральную составляющую от выкрашивания. Это особенно важно при интенсивном движении автомобильного транспорта, возрастающем ежегодно на 10-12%. Наиболее распространенные виды разрушений асфальтобетонных покрытий происходят вследствие недостаточной адгезионной прочности на границе раздела фаз между битумом и минеральной поверхностью. Поэтому актуальной является задача разработки битумных вяжущих, обладающих наряду с улучшенными показателями качества повышенными адгезионными свойствами к минеральному материалу. Общепринято, что модификация битумов полимерами позволяет повысить долговечность асфальтобетона. Степень улучшения свойств зависит от содержания полимера в битуме и их качества. Анализ литературных источников свидетельствует о том, что введение наиболее часто применяемого полимера типа СБС при улучшении многих свойств битума практически не влияет на его сцепление с минеральным материалом. В то же время сведения об устойчивости асфальтобетонов на битумах, модифицированных полимерами, против разрушающего действия воды недостаточно, а имеющиеся сведения достаточно противоречивы [2-4]. Адгезионное взаимодействие битума с минеральным материалом Структура асфальтовяжущего вещества может быть представлена как система, в которой частицы минерального порошка являются узлами, адсорбирующими асфальто-смолистые составляющие битума и обеспечивающие взаимное сцепление компонентов; между узлами находятся масла, играющие роль смазки. В асфальтовом бетоне составляющие материалы — щебень, песок, минеральный порошок — находятся в состоянии структурной связи между собой, обусловленной физико-химическими процессами, имеющими место в результате смешения этих материалов друг с другом. Современные данные по этому вопросу объясняют взаимосвязь органических и минеральных материалов как результат действия молекулярных сил на границе раздела

между каменными материалами и битумом. Минеральная часть асфальтового бетона и особенно минеральный порошок обладают большой поверхностью, а следовательно, и значительным запасом свободной поверхностной энергии. В процессе присоединения битума свободная поверхностная энергия минеральной части уменьшается, при этом образуется новая поверхность раздела: минеральный материал — битум, вместо минерального материала — воздуха. Процесс физической адсорбции (поглощение битума поверхностью минеральных составляющих асфальтового бетона) связан с изменением величины свободной поверхностной энергии, которая может быть определена величиной поверхностного натяжения. Так как интенсивность сцепления вяжущего с поверхностью минерального материала зависит от разности полярностей этих материалов, то очевидно, что малополярный вяжущий нефтяной битум будет обладать значительным сродством с основными гидрофобными минеральными материалами (известняками, основными шлаками), а полярные (природные, сланцевые битумы и дегти) с гидрофильными кислыми минеральными материалами (кварцем, гранитом, сиенитом) [5]. Прочная связь составляющих асфальтовый бетон материалов может быть получена при хорошей смачиваемости поверхности минеральных частиц битумом. Минеральные материалы из основных пород (содержащих карбонаты кальция, магния или полуторные окислы) обладают значительно большей адсорбционной активностью, чем кислые породы (с содержанием большего, количества кремнезема). Адсорбция будет повышаться с увеличением удельной поверхности минеральных частиц и их поверхностной активностью. Процесс адсорбции будет также увеличиваться с повышением поверхностной активности органического вяжущего. Адсорбция происходит как на внешней поверхности минеральных материалов (преимущественно на плотных породах), так и на внутренней (на пористых). Попутно с избирательной адсорбцией под влиянием капиллярных сил происходит избирательная диффузия компонентов битумов. Она особенно проявляется в мелкопористых минеральных материалах, обладающих аморфной структурой и большой внутренней поверхностью. Наряду с физической адсорбцией, имеется и химическое взаимодействие (хемосорбционные процессы), обеспечивающие более высокое сцепление с минеральными материалами. Хемосорбционные процессы отличаются необратимостью (в отличие от физической адсорбции). Химические процессы главным образом наблюдаются при взаимодействии минеральных материалов с высоко-поверхностно-активными битумами [5]. Способы улучшения адгезионных свойств дорожных битумов к минеральным материалам Существует три подхода к улучшению степени сцепления между битумом и минеральным материалом: - воздействием на минеральный материал (активация); - технологией смешения битума с минеральным материалом; - активацией битумного вяжущего или введением в битумы адгезионных добавок. 1. Воздействие на минеральный

материал. Активация минерального материала. Улучшение условий взаимодействия минеральных материалов с битумом может быть достигнуто модифицированием или физико-химической активацией минеральных поверхностей. Основная гипотеза активационно - технологической механики была выдвинута Я.Н. Ковалевым [6], в основу ее положена идея оптимизации условий для проявления наиболее активного состояния минеральных компонентов и вяжущего в момент их технологических контактных взаимодействий. Если на компоненты битумо-минеральных материалов воздействовать так, что при этом полностью реализуется их способность к активному взаимодействию на электронно-ионном уровне, то можно целенаправленно регулировать процессы адгезионного взаимодействия фаз на границе их раздела. При этом открывается реальная возможность усилить адгезионные контакты поверхностей частиц минеральных материалов, имеющих кислую природу, с органическими вяжущими (вплоть до хемосорбционного уровня). Прочной адгезионной связи на границе раздела «кислого минерального материала и органического вяжущего» можно достичь при наличии между ними достаточного уровня разнополярных электростатических взаимодействий. Одним из способов достижения этого является трибоактивация [7]. Поверхность естественных кварцевых песков характеризуется энергетической неоднородностью, что обусловлено существованием на ней различных по величине и знаков электрических зарядов. Для обеспечения интенсивного взаимодействия минеральных материалов с ПАВ или органическими вяжущими необходимо стремиться к увеличению энергетического потенциала их поверхности, что может быть достигнуто путем ее направленной трибоэлектризации. Для сообщения поверхности частиц песка отрицательного электрического заряда они должны контактировать с материалом, имеющим меньшее значение работы выхода электрона (например любым металлом), а для зарядки положительным электрическим зарядом - с материалом, имеющим величину работы выхода большую чем у песка, например, полиэтиленом. Осуществлять процесс трибоактивации можно путем продувки кварцевого песка через металлическую или диэлектрическую трубу [8]. Л.Б. Гезенцевой отмечал [9], что наиболее благоприятным для химической модификации (активации) является момент возникновения новых поверхностей, поскольку в этом случае можно использовать особое энергетическое состояние, присущее лишь свежесформированным поверхностям. Важнейшими актами, сопровождающими механохимические процессы, протекающие при физико-химической активации минеральных материалов по указанной технологии, являются: возникновение свободных радикалов вследствие разрыва химических связей, изменение структуры поверхностных слоев минеральных частиц, образующихся в процессе диспергирования. Свободные радикалы обладают исключительно большой активностью, позволяющей им легко вступать в химическое взаимодействие с

обычными молекулами других веществ. Из анализа существующих нереагентных способов активации минеральных материалов можно сделать несколько выводов. Во-первых, эффект от нереагентной обработки минеральных материалов путем их дробления, в том числе и электрогидравлического, теряется вследствие образования на их поверхности пленки химически связанной воды. Удаление этой пленки с помощью тепловой обработки требует повышенных энергозатрат, а перегрев минерального материала может привести к выгоранию битума при контакте в асфальтосмесителе. Трибоэлектризация сухих материалов перспективна в случае ее применения для всех фракций щебня, песка и минерального порошка, но для этого необходимо создать соответствующее оборудование. Электризация в вихревом слое приводит к дополнительному измельчению материала, что нарушает гранулометрический состав асфальтобетона. Обработку сухих минеральных материалов радиационным воздействием, электромагнитными полями, ультрафиолетовым излучением трудно осуществить в производственных условиях современного асфальтобетонного завода, не предусматривающего дополнительных средств безопасности от излучений и физических полей. Во-вторых, интенсификация перемешивания асфальтобетонной смеси положительно сказывается в первую очередь на повышении ее однородности, но для протекания более активных физико-химических процессов необходима значительная энергия, которая может привести к дроблению частиц минерального материала и нарушению гранулометрических параметров. Это же касается и вибрационного воздействия. Электроперемешивание можно реализовать для смеси битума с минеральными порошками, но этот процесс сложно организовать на практике для всех минеральных материалов в составе асфальтобетона. В связи с этим активация отдельных его компонентов более предпочтительна. Таким образом, нереагентная обработка может быть применима на производстве при условии разработки соответствующей техники. Работами ряда исследователей: Л.Б. Гезенцева, А.С. Колбановской, А.И. Лысихиной был подтвержден эффект химической активации минерального материала. Совершенно очевидно, что величина адгезии битума к поверхности минеральных частиц в большей степени зависит от характера связей, возникающих между этими материалами. При взаимодействии битума с кислыми горными породами, имеющими отрицательный заряд поверхности, практически не образуется хемосорбционных соединений [9]. В БелдорНИИ в результате проведенных исследований было подтверждено, что изменение отрицательного электрокинетического потенциала минеральной поверхности возможно путем обработки ее солями поливалентных металлов, что приводит к переходу электрокинетического потенциала с отрицательного на положительный, а именно происходит нейтрализация кислотных свойств поверхностного слоя минеральных частиц за счет введения положительных ионов при обработке данных материалов

растворами солей поливалентных металлов [10]. Продолжая развивать идеи химической активации, разными авторами предлагались различные способы обработки минеральных материалов. Одни предлагали сначала обрабатывать поверхность минеральных материалов растворами органических кислот, а затем водными растворами солей кальция, железа, алюминия, другие - сначала растворами указанных солей, а затем растворами органических кислот или их мыл, например мылонафтом [11]. Эффективными и доступными активаторами являются известь (кипелка, пушонка) и цемент. Их можно применять в порошкообразном виде и в виде водных суспензий. В результате активации поверхности минеральных материалов известью достигается не только лучшее смачивание и прилипание битума, но и более быстрое смешение его с влажным минеральным материалом. Эффект активации зависит от влажности минерального материала, его минералогического состава и количества активатора. Для активации минеральных материалов могут применяться также медный и железный купорос, хлорное железо и соляная кислота. Расход активаторов, как правило, равен 0,5-1,5 процента от массы минерального материала [12]. Кроме обработки материалов вышеперечисленными способами, известны способы активирования с помощью органических компонентов. Например, обработка холодных минеральных материалов смолой из отходов переработки древесины, в которую в обязательном порядке необходимо добавлять известь или цемент для нейтрализации водорастворимых соединений [13]. Помимо этого существует способ активирования дорожных минеральных материалов аэрозолем от пиролиза отходов древесины. Активированные минеральные порошки. Сущность производства активированных порошков состоит в том, что в процессе размола порошок обрабатывается активирующей смесью, состоящей из поверхностно-активного вещества и битума. Количество активирующей смеси составляет от 1,5 до 2,5% от массы порошка. Применение активированных порошков позволяет в широких пределах регулировать важнейшие свойства асфальтобетона. Особенно существенно влияние таких порошков на свойства песчаного асфальтобетона. Асфальтобетоны, содержащие активированный минеральный порошок, отличаются повышенной прочностью (особенно при высоких эксплуатационных температурах), плотностью и теплоустойчивостью, а также пониженной битумоемкостью. Такие асфальтобетоны менее водопроницаемы или водонепроницаемы. Активированные пески. Для производства асфальтобетона применяют в основном естественные пески. Многие из них по гранулометрическому и петрографическому составам, а также по форме зерен и характеру поверхности часто не удовлетворяют требованиям, необходимым для получения высококачественного асфальтобетона. Одним из наиболее эффективных способов улучшения свойств кварцевого песка является его физико-химическая активация, производимая в условиях обнажения новых поверхностей зерен.

Сущность процесса активации состоит в обнажении новых поверхностей зерен песка в присутствии активатора. Такого рода обработка осуществляется в специальных машинах (вибрационные, ударно-центробежные и другие мельницы), в которых песок и активатор одновременно подаются в требуемых соотношениях. В случае применения в качестве активатора извести (обычно используется известь-пушонка) ее количество принимается 3—4% от массы песка. Активирование гравия. На территории РФ имеются огромные запасы гравийных материалов, включая песчано-гравийные смеси, которые до последнего времени не допускались к применению в асфальтобетоне. Это было вызвано тем, что гравийные материалы во многих случаях отличаются большой разнородностью (по прочности и петрографическому составу). Кроме того, окатанная форма зерен способствует снижению угла внутреннего трения, а, следовательно, и снижению сдвигоустойчивости устраиваемого покрытия. Модифицирование свежесформированных поверхностей минеральных частиц гравийного материала может существенно изменить свойства асфальтобетона, получаемого на основе такого материала. Для этой цели гравийный материал (частицы крупнее 3 или 5 мм) до его применения в асфальтобетоне подвергался дроблению с одновременной физико-химической активацией продуктов дробления. Свежесформированные поверхности зерен обрабатывались активирующей смесью, состоящей из битума и поверхностно-активного вещества. Образующиеся при этом первичные контактные битумные слои модифицируют поверхность зерен, что коренным образом изменяет их адсорбционные свойства. Исследованиями установлено, что асфальтобетон, получаемый на основе активированных продуктов дробления гравия, отличается повышенной прочностью, плотностью, тепло- и водостойкостью. Одновременно несколько снижается расход битума. Активация щебня. Наблюдения показывают, что недостаточная долговечность используемых в настоящее время щебенистых асфальтобетонов в значительной степени обусловлена плохим сцеплением битума с щебнем из кислых горных пород. Один из возможных и весьма эффективных способов подобной активации, может быть осуществлен в процессе электрогидравлического дробления минеральных материалов. Особое значение приобретает возможность совмещения процесса измельчения с обработкой получаемых при этом продуктов органическими вяжущими материалами или с физико-химической активацией. В этом случае меняется жидкая фаза, в которой осуществляется процесс дробления: вместо обычно применяемой воды используются битумные эмульсии, водные растворы поверхностно-активных веществ. Использование в качестве жидкой фазы битумной эмульсии позволяет сразу же получать черный щебень (а также и образующиеся при этом черные высевки). В случае же применения водных растворов поверхностно-активных веществ достигается эффективное модифицирование поверхности частиц. При такой обработке максимально

реализуется высокая химическая активность, присущая свежееобразованным поверхностям. Новые поверхности сразу же наиболее полно взаимодействуют с веществами, предназначенными: для их обработки [14].

2. Технологические приемы улучшения адгезии битума к минеральным материалам.

Образованию тонких битумных пленок на минеральной поверхности предшествует ее смачивание битумом, величина которого определяется главным образом природой минерального материала и молекулярно - поверхностными свойствами битума - его поверхностным натяжением. Снизить поверхностное натяжение битума можно переводом его во вспененное состояние путем смешения горячего вяжущего с влажным минеральным материалом. Вспенивание битума интенсифицирует процесс смачивания минеральной поверхности и за счет этого может повысить их адгезию [15, 16]. При взаимодействии битума с неактивированными минеральными материалами имеет место явления избирательной фильтрации компонентов битума в поры и капилляры зерен порошка. Процесс избирательной фильтрации компонентов нефтяного битума может быть ограничен или прекращен при использовании двухстадийной технологии введения органических вяжущих при производстве асфальтобетонной смеси. На первой стадии применяют вяжущее, имеющее высокую адгезию к поверхности минеральных материалов, на второй стадии - битум, обеспечивающий высокую когезию [17].

Активация битумных вяжущих

Среди способов активации битума и других органических вяжущих можно выделить следующие:

- Тепловая обработка (происходит повышение подвижности молекул в зоне контакта);
- Гидродинамическая кавитация. Воздействие силовых полей (происходит деформация смолисто-асфальтовых комплексов и освобождение активных радикалов от масляных экранов);
- Электромагнитные поля (происходит переориентация полярных звеньев молекул вяжущего);
- Ультразвуковая обработка (происходит разрушение асфальтенов с образованием активных радикалов);
- Радиационное воздействие (происходит ионизация молекул);
- Электрогидравлический эффект.

Комбинированная электроимпульсная обработка (происходит крекинг молекул битума и изменение его группового состава).

3. Введение в битумы адгезионных добавок.

Взаимодействие между битумом и каменным материалом может быть улучшено посредством добавления небольших количеств адгезионных добавок. Это способствует повышению его сцепления с каменными материалами, позволяет повысить водостойкость, износостойкость и морозостойкость асфальтобетона. Адгезионные добавки облегчают распределение связующего вещества по поверхности каменного материала. Адгезионные добавки к дорожным битумам

Химическая модификация битумов адгезионными добавками позволяет в значительной степени решить проблему сцепления битумов с минеральным материалом. Хорошее сцепление битума с минеральным материалом, прежде всего, обеспечивается хорошим смачиванием и взаимодействием активных

компонентов битума и минерального материала. Это достигается за счет использования поверхностно-активных веществ (ПАВ), способствующих снижению поверхностного натяжения и усилению адсорбционных и хемосорбционных процессов на границе раздела фаз [18,19]. В дорожном строительстве могут применяться различные ПАВ – анионные, катионные, неионогенные. Наиболее эффективными адгезионными добавками являются катионоактивные ПАВ на основе азотсодержащих химических соединений – имидазолинов, амидоаминов, аминов. Большинство зарубежных и российских компаний выпускают адгезионные добавки на этой основе. Различия в технологических и эксплуатационных свойствах обусловлены различиями в технологических условиях производства и применяемого сырья. Однако, дорожники-практики, оценивая адгезионные и другие эксплуатационные характеристики адгезионных добавок, часто высказывают нарекания в связи с их неприятным запахом, который зависит от сырья, которое применяется в производстве [20]. Таким образом, для повышения адгезии используются адгезионные добавки имидозолины (амидо-, бис-, алкил- аминоэтилимидозолин), полиамидное волокно, соединения, содержащие аминные группы (углеводородный триамин, гексометилентетрамин, триэтанолламин, смола анилина). Наиболее эффективными из катионных ПАВ являются имидазолины [21]. Адгезионные добавки представляют собой молекулы катионного поверхностно-активного вещества [22]. Молекулы концентрируются на поверхности раздела битум – каменный материал. Адгезионная добавка действует как мост или клей между битумом и поверхностью каменного материала, оказывая сопротивление вытесняющему действию воды [23].

Рис. 1 – Адгезионные добавки и их действие

Однако широкое внедрение катионоактивных адгезионных добавок в практику дорожного строительства сдерживается ограниченными возможностями по их производству и дефицитностью сырьевых ресурсов, соответственно их высокой ценой (стоимость даже отечественных адгезионных добавок находится на уровне 100-160 тыс. руб. за тонну). В дорожной практике в качестве адгезионных добавок используют также зачастую малоэффективные отходы химической, лесохимической, пищевой промышленности, обладающие непостоянством состава и неконтролируемыми показателями качества. В последние года в нашей стране наметился определенный сдвиг в сфере адгезионных добавок дорожного назначения. Фирмой «Амдор» организован выпуск адгезионных катионоактивных добавок под одноименным торговым наименованием. Некоторые из выпускаемых марок при обычной температуре являются вязкими продуктами, имеющими мажеобразную консистенцию, или вовсе твердыми веществами и поэтому требуют предварительного расплавления перед введением в дорожный битум, то есть без предварительной подготовки затруднена перекачка и дозирование данных добавок в битумные котлы [20]. В отраслевом

дорожном методическом документе от 2003 года [22] говорится о том, что требование по обеспечению хорошего сцепления дорожных битумов с минеральным материалом может быть выполнено за счет введения в битум добавок катионных ПАВ «Амдор-9», «БП-ЗМ», «Дорос-АП». Добавка «Амдор» представляющей собой смесь полиаминоамидов и полиаминоимидазолинов, катионные ПАВ предыдущего поколения типа БП-3 и ПАБ-1, производились, как правило, из отходов химической промышленности. Для приготовления добавки БП-ЗМ применяются высокомолекулярные органические кислоты (природные либо синтетические или их кубовые остатки) и фракция 160 - 210°С полиэтиленполиаминов. Добавка адгезионная для дорожных битумов «Дорос-АП» - химическое соединение класса имидазолинов. Добавки «Амдор-9», «БП-ЗМ» и «Дорос-АП» характеризуются специфическим неприятным запахом, поэтому в случаях необходимости их использования в жаркую безветренную погоду работникам, занятым на таком производстве, следует пользоваться специальными средствами для защиты органов дыхания. Данные адгезионные добавки рекомендовано вводить в битум в количестве 0,5 - 1,5%. Превышение оптимального содержания ПАВ в битуме и асфальтобетоне может привести к отрицательному эффекту, что обусловлено способностью ПАВ, нескомпенсированного минеральным материалом, привлекать (солюбилизировать) воду. Это в свою очередь может приводить к снижению водо- и морозостойкости асфальтобетона [24]. Перед введением в битум или на поверхность минеральных материалов «Амдор-9» не рекомендуется разогревать выше 50 °С, «БП-ЗМ» - не выше 80 °С и «Дорос-АП» - выше 70 °С. Добавку «БП-ЗМ», разогретую до 60 - 80 °С, следует вводить во внутренний слой битума, не допуская ее попадания на поверхность горячего битума. Для этого используют специальное приспособление. Ввиду низкой пожаробезопасности и малой термостабильности большинства адгезионных добавок температура битума в битумном котле должна быть ограничена. Время реализации всего объема приготовленного с использованием адгезионных добавок битума также ограничено, например, оно не должно превышать 16 часов для битума с добавкой «БП-ЗМ», битум с добавкой «Дорос-АП» также рекомендуется использовать в течение одного рабочего дня (10 - 12 часов) [24]. На рынке России существуют также адгезионные добавки импортного производства, например «Ветфикс» (Wetfix), «Клинг» (Kling), «Перма-Так» (Perma-Tac) и «Диамин» (Diamine) [25]. Но импортные адгезионные добавки также как и добавки российского производства не лишены недостатков. Поскольку адгезионные добавки характеризуются различной чувствительностью к пребыванию в горячем битуме, то добавку предпочтительно вводить на поздней стадии процесса [26]. Адгезионные добавки постепенно теряют свою активность в горячем битуме, который преимущественно используется в разнообразных дорожных технологиях. Эта потеря активности происходит в результате

реакции между щелочным амином и кислотными компонентами битума [27-29]. Нельзя допускать перегрев продуктов, так как это может повлиять на их эффективность. Для хранения адгезионных добавок необходимо использовать емкости из углеродистой стали с целью предотвращения коррозии, так как многие адгезионные добавки являются крайне коррозионноактивными. Многие из поверхностно-активных веществ проявляют высокую токсичность по отношению не только к организму человека, но и к водным организмам, таким как рыбы, дафнии и водоросли. Исходя из вышесказанного, можно сформулировать ряд требований, которые должны учитываться исследователями при разработке адгезионных добавок к битумным вяжущим дорожного назначения:

- 1) Способность улучшать адгезионные свойства битумов к минеральному материалу при минимальных концентрациях адгезива в битуме.
- 2) По возможности отсутствие неприятного токсичного запаха;
- 3) Отсутствие необходимости предварительной подготовки до введения в дорожное битумное вяжущее;
- 4) Простота и технологичность способа введения добавок;
- 5) Пожаробезопасность;
- 6) Термостабильность в горячем битуме;
- 7) Сохранность свойств битумной композиции при хранении;
- 8) Некоррозионность по отношению к технологическому оборудованию, отсутствие необходимости в особых условиях хранения;
- 9) Нетоксичность по отношению к организму человека;
- 10) Экологичность;
- 11) Конкуренентоспособность по качественным и ценовым признакам среди импортных аналогов