

УДК 665.775.4:665.7.032.53

**ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ТОРФА
В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА ПРИСАДОК К ДОРОЖНЫМ БИТУМАМ****канд. техн. наук, доц. А.А. ЕРМАК, И.А. БОРОДИЙ, Е.В. МИХАЙЛОВСКИЙ
(Полоцкий государственный университет)**

Проанализированы требования, предъявляемые к присадкам к дорожным битумам. Приведены компонентный состав гуминовых веществ и методика выделения их из торфа. Установлено, что выделенные из торфа и модифицированные аминами гуминовые вещества торфа непригодны для применения в качестве присадок к дорожным битумам. Доказана возможность использования гуминовых веществ торфа в качестве сырьевого компонента при синтезе присадок к дорожным битумам совместно с рапсовым маслом и диэтилентриамином. Предложен вероятный химический состав получаемого продукта. Установлено, что синтезированный продукт повышает степень сцепления битума с поверхностью как кислых, так и щелочных минеральных материалов. Показано, что продукт взаимодействия гуминовых веществ торфа с рапсовым маслом и диэтилентриамином оказывает на нефтяной дорожный битум выраженное структурирующее и стабилизирующее действие, замедляет его термоокислительное старение.

Введение. Практика эксплуатации автомобильных дорог показывает, что долговечность асфальтобетонных дорожных покрытий в значительной степени определяется качеством вяжущего материала – нефтяного дорожного битума, который должен обладать комплексом необходимых структурно-механических свойств, устойчивостью против старения, способностью обеспечивать прочное сцепление с поверхностью минеральных материалов. В силу своих природных качеств нефтяные битумы не в состоянии создавать условия для долговременной работы дорожных покрытий под действием современных транспортных нагрузок и неблагоприятных погодных условий. В последние годы специалисты в области дорожного строительства и нефтепереработки пришли к пониманию того, что для улучшения вышеперечисленных характеристик дорожных битумов в их состав необходимо вводить полимеры, главным образом термоэластопласты, и присадки широкого спектра действия – пластифицирующие, адгезионные, стабилизирующие и пр. [1; 2]. Главной целью модифицирования является: расширение интервала пластичности битумов, повышение их устойчивости к старению, усиление степени сцепления с поверхностью как основных, так и кислых минеральных материалов, промышленная и экологическая безопасность получения и применения модифицированных битумов и пр. В результате подбора оптимального соотношения компонентов в системе «битум – полимер – присадка» при необходимости можно добиться улучшения как одного, так одновременно и нескольких свойств битумного материала.

К присадкам, применяемым для регулирования свойств битумов, предъявляется ряд требований. Они должны обладать высокой термической устойчивостью, т.е. не разлагаться и не терять активность при температуре приготовления асфальтобетонной смеси и при хранении. Быть технологичными, т.е. удобными в применении, и хорошо совмещаться с битумом, равномерно распределяясь во всем его объеме. Повышать степень сцепления битума с поверхностью минеральных материалов и эффективно противостоять воздействию неблагоприятных внешних факторов: температуры, ультрафиолетового излучения, кислорода воздуха, воды. Замедлять протекание термоокислительных процессов в битуме, приводящих к снижению его пластичности и повышению хрупкости. Не придавать битуму жесткость, ломкость и хрупкость при низких температурах. Не растворяться в воде и обладать высокой устойчивостью к биологическому разложению. Таким образом, современные присадки к битумам должны быть химически, физически и биологически стабильными при хранении, переработке и в реальных условиях работы в составе дорожного покрытия. При этом они должны быть доступны и относительно недороги.

Практика и многочисленные исследования показали, что наиболее эффективным способом обеспечения хорошего сцепления битумов с поверхностью минеральных материалов является введение в их состав адгезионных добавок, содержащих катионные поверхностно-активные вещества (ПАВ). Это обусловлено тем, что нефтяные битумы обладают плохой адгезией к широко применяемым в дорожном строительстве минералам кислотного типа: песчано-гравийным смесям, гранитному щебню, кварциту.

Как правило, в качестве катионоактивных ПАВ применяют алкилдиамины, получающиеся восстановлением водородом продуктов реакции алкиламинов с акрилонитрилом, или соединения типа ациламиноаминов и алкилимидазолинов, получающиеся при сочетании различных карбоновых кислот с полиэтиленполиаминами. При введении в битум молекулы адгезионных добавок мигрируют к поверхности раздела «битум/каменный материал». При этом положительно заряженные (гидрофильные) головные группы катионного ПАВ ($-NH_3^+$) прочно прикрепляются к отрицательно заряженным участкам на поверхности каменного материала, а гидрофобные углеводородные «хвостовые части» молекул «закрепля-

ются» в битуме. Такие адгезионные добавки, носящие название «связующие активаторы», действуют как «мост» или «клей» между битумом и поверхностью каменного материала, оказывая сопротивление вытесняющему действию воды [3].

Однако поверхность большинства применяемых в дорожном строительстве минеральных материалов мозаична. В частности, в работе [4] показано, что на поверхности гранита имеются активные центры различной природы – кислоты Льюиса, основания и кислоты Бренстеда. Соотношение вышеуказанных центров примерно равно 1:6:11 соответственно. В связи с этим в последнее время ведутся активные исследования по получению адгезионных присадок к битумам двойного действия, содержащих в своем составе комплекс катионных, анионных и амфолитных ПАВ [5 – 10]. При введении таких присадок в битум наряду с улучшением степени сцепления с поверхностью минералов отмечается повышение его термоокислительной стабильности и снижение вязкости, т.е. присадки оказывают на битум стабилизирующее и пластифицирующее действие [11; 12]. В настоящее время на рынке имеется достаточно широкий ассортимент адгезионных присадок к битумам. Однако одни из них достаточно дороги, что сдерживает их практическое применение в дорожном строительстве, а другие недостаточно химически стабильны в условиях получения асфальтобетонных смесей, что на практике приводит к снижению их эффективности и необходимости увеличения расхода. В связи с этим разработка технологии получения новых дешевых и высокоэффективных присадок к дорожным битумам на основе местных источников сырья является актуальной задачей.

Одним из основных способов получения адгезионных присадок к дорожным битумам является смешивание кислотного или жирового компонента с органическими полиаминами при температуре 150...180 °С в течение 3...5 часов с последующим охлаждением до 100...120 °С и при необходимости, для улучшения технологических свойств конечного продукта (повышения температуры вспышки, снижения температуры каплепадения) и регулирования активности, разбавление продукта синтеза высокоароматичным нефтяным остатком и/или исходным жировым компонентом [8]. В качестве кислотного компонента могут быть использованы вещества растительного или животного происхождения, нефтепродукты и различные отходы производства, содержащие в своем составе свободные карбоновые кислоты или жиры.

Ранее проведенные исследования [12] показали, что в результате взаимодействия рапсового масла с диэтилентриамином (ДЭТА) получаются мазеподобные продукты с температурой каплепадения менее 49 °С, практически не растворимые в воде, но хорошо растворимые в толуоле и разогретом нефтяном битуме, содержащие в своем составе мицеллообразующие ПАВ с высокими аминными числами. По химическому составу эти продукты представляют собой сложную смесь амидоаминов жирных кислот, их моно- и диглицеридов, глицерофосфолипидов и их производных, а также глицерина, солей жирных кислот, токоферолов, фитостеролов и пигментов, т.е. целый комплекс ПАВ различного функционального действия. При введении в нефтяной битум вышеуказанные продукты оказывают на него пластифицирующее действие, снижая динамическую вязкость и повышая пенетрацию, или глубину проникания, иглы, улучшают степень его сцепления с поверхностью как кислых (гранитный щебень), так и щелочных (мрамор) минеральных материалов, замедляют старение битумов при термообработке в условиях ГОСТ 18180-72 в течение 5 часов.

Помимо рапсового масла, потенциальными источниками местного сырья для получения присадок к битумам является торф. К настоящему времени уже проводились исследования по использованию измельченного торфа в качестве стабилизирующей добавки к щебеночно-мастичным асфальтобетонным смесям и как активирующей присадки для повышения прочности адгезионной связи в системе «битум - минеральный наполнитель». Выявлено положительное влияние на свойства асфальтобетона активации его минеральной части продуктами термической деструкции торфа [13]. В работе [14] предлагается подвергнуть содержащиеся в торфе гуминовые кислоты и частично окисленный торфяной битум различным химическим модификациям, например, аминированию или малеинированию, превратив их в катионоактивные или амфотерные ПАВ.

Проводились исследования и по изучению влияния добавок специально подготовленных торфов на свойства нефтяных битумов [15], которые показали возможность получения на основе торфо-битумного вяжущего мастик различного назначения. Отличительными особенностями вышеуказанных материалов были низкая теплопроводность и пластичность (растяжимость), что затрудняло их повторный разогрев и не позволяло использовать цельный торф в качестве модифицирующей добавки к дорожным битумам.

В связи с вышесказанным особый интерес представляют гуминовые вещества торфа, представляющие собой сложную смесь природных органических соединений, образующихся при биохимическом разложении отмерших растений и их гумификации. Различают несколько групп гуминовых веществ:

- 1) гуминовые кислоты, растворимые только в щелочных растворах;
- 2) гиматомелановые кислоты, извлекаемые из гуминовых кислот этиловым спиртом;
- 3) фульвокислоты – часть гуминовых веществ, растворимая в воде, щелочных и кислых растворах;
- 4) гумин – практически нерастворимое и неизвлекаемое из торфа и компостов органическое вещество.

Гуминовые вещества содержат большой набор различных функциональных групп: карбоксильных, карбонильных, аминных и пр. При обработке торфа щелочью некоторые компоненты гуминовых веществ подвергаются гидролизу и в раствор переходят их низкомолекулярные фрагменты, сахараиды, а также от 17 до 22 видов альфа-аминокислот. При этом массовая доля аминокислот в гуминовых веществах торфа может достигать 10 % масс. [16].

В работе [17] предложен способ фракционирования гуминовых веществ торфа без предварительного выделения из него битумов, т.к. это экономически нецелесообразно, путем их экстрагирования из торфа водным раствором щелочи с последующим осаждением фракций гуминовых веществ раствором соляной кислоты. Установлено, что элементный состав гуминовых веществ пушицево-сфагнового верхового торфа со степенью разложения 45 % при изменении pH раствора от 12,7 до 2,0 изменяется в % масс.: углерод – от 65,4 до 57,9; водород – от 8,0 до 5,7; азот – от 2,6 до 1,2; сера – от 0,9 до 1,0; кислород – от 23,1 до 34,2. При снижении значения pH среды содержание кислорода в составе гуминовых веществ увеличивается и растет содержание карбоксильных групп. При этом отмечается скачкообразный рост отношения кислород/углерод при значениях pH от 7,9 до 6,0. Доля фракций гуминовых веществ, выделенных при pH раствора ниже 7,9, составляет более 75 % масс. Следовательно, при получении присадок к битумам желательно использовать фракции гуминовых веществ, растворимые в нейтральной или слабокислой среде.

Учитывая вышесказанное, можно ожидать, что введение в состав адгезионных присадок к битумам гуминовых веществ торфа потенциально способно повысить их эффективность, а возможно, и придать им уникальные свойства.

Исследовательская часть. Целью настоящей работы является изучение возможности использования гуминовых веществ торфа в качестве компонента присадок к дорожным битумам.

В качестве объекта исследований были выбраны гуминовые вещества, выделенные из пушицево-сфагнового верхового торфа со степенью разложения 30 % и обменной кислотностью pH равной 2,24, путем промывания его 0,1н водным раствором КОН с последующей нейтрализацией 0,1н раствором HCl до значения pH равного 7. Нейтрализация проводилась с целью осаждения наиболее высокомолекулярных и наименее кислых, следовательно, потенциально коллоидно неустойчивых гуминовых кислот. В результате был получен раствор черного цвета с содержанием сухого остатка 4,2 % масс. Изучение микроструктуры полученного раствора показало, что гуминовые вещества склонны к ассоциации. При испарении воды из раствора при комнатной температуре в тонком слое (около 3 мм) наблюдается формирование объемного осадка, состоящего из хрупких лентообразных структур с однородной черной глянцевой поверхностью.

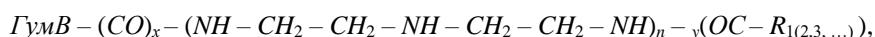
При выпаривании из раствора гуминовых веществ воды и последующем высушивании при температуре $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ наблюдается образование однородного плотного осадка, который при измельчении превращается в полидисперсный порошок с частицами сложной ассиметричной формы. Установлено, что выделенные из торфа вышеописанным способом гуминовые вещества нерастворимы в толуоле и несовместимы с нефтяными битумами, образуя седиментационно неустойчивые смеси. Кроме того, гуминовые вещества водорастворимы и подвержены интенсивному биологическому разложению под действием плесневых грибов и почвенных бактерий.

Введение в раствор гуминовых веществ ДЭТА с последующим выпариванием воды, добавлением остаточного экстракта селективной очистки нефтяных масел и выдерживанием при температуре $(140... 160)^\circ\text{C}$ в течение часа привело к образованию плотного осадка, нерастворимого ни в воде, ни в органических растворителях. Вероятно, это связано с протеканием реакций поликонденсации гуминовых веществ (ГумВ) торфа с ДЭТА и образованием следующих соединений:



Таким образом, выделенные из торфа раствором щелочи и обработанные полиаминами гуминовые вещества непригодны для использования в качестве присадки к нефтяным битумам. Достигнуть поставленной цели, вероятно, можно только в том случае, если придать гуминовым веществам способность образовывать с нефтяными битумами коллоидно устойчивые и достаточно однородные смеси. При этом они должны частично растворяться в нефтепродуктах, т.е. необходима их лиофилизация.

В качестве добавок, потенциально способных оказать на гуминовые вещества торфа подобное влияние, могут выступать компоненты растительных масел, например, жирные кислоты и глицериды рапсового масла, потенциально способные при взаимодействии с гуминовыми веществами образовывать следующие соединения:



где $R_{1, 2, 3, \dots}$ – углеводородные радикалы жирных кислот рапсового масла (олеиновой $\text{C}_{18:1}$, линолевой $\text{C}_{18:2}$, эруковой $\text{C}_{22:1}$ и пр.).

С целью получения продуктов, содержащих вышеуказанные соединения, нами предложено проводить совместный синтез гуминовых веществ и рапсового масла с полиаминами по следующей методике. В обогреваемую емкость с механической мешалкой вводятся расчетные количества нейтрального водного раствора гуминовых веществ, жировой основы – рапсового масла и от 0,2 до 0,6 % масс. кристаллического гидроксида калия, являющегося катализатором процесса взаимодействия сырьевых компонентов. Включается обогрев и мешалка. При достижении в реакторе температуры $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ в него подается расчетное количество полиамина. Затем температура в реакторе повышается до $(160 \pm 10)^\circ\text{C}$ и проводится синтез в течение часа. При необходимости, с целью улучшения технологических свойств конечного продукта, по окончании синтеза реакционная смесь разбавляется высокоароматичным нефтяным остатком.

Установлено, что в результате синтеза гуминовых веществ торфа и рапсового масла с ДЭТА по вышеуказанной методике получают нерастворимые в воде и хорошо растворимые в нефтяных битумах продукты сложного химического состава, вероятно, содержащие целый комплекс поверхностно-активных веществ различного функционального действия.

С целью выявления возможности использования гуминовых веществ торфа в качестве компонента присадок к дорожным битумам были синтезированы продукты, компонентный состав которых указан в таблице 1, и проведено сравнение их свойств с продуктом, не содержащим гуминовых веществ торфа.

Таблица 1

Компонентный состав сырьевой смеси и свойства исследуемых продуктов

Наименование	Исследуемый продукт		
	№ 1	№ 2	№ 3
<i>Компонентный состав сырьевой смеси, % масс.</i>			
- рапсовое масло	80	72	64
- гуминовые вещества торфа (в пересчете на сухой остаток)	–	8	16
- ДЭТА	20	20	20
<i>Свойства продукта:</i>			
- растворимость в гексане при 30°C , % масс.	99,8	57	–
- растворимость в толуоле при 30°C , % масс.	99,8	70	–
- плотность при 20°C , кг/м^3	921,1	970,6	1039,7
- температура каплепадения, $^\circ\text{C}$	48	149	155
- аминное число, мг HCl/g	93,5	115,5	125,0
- аминное число после термообработки при $(160 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 5 часов, мг HCl/g	92,7	110,3	–
- температура вспышки, $^\circ\text{C}$	> 240	> 240	> 240

Установлено, что продукт № 1 практически полностью растворим в гексане, толуоле и этиловом спирте при температуре 30°C . Растворимость продукта № 2 увеличивается с ростом полярности растворителя. Нерастворимая в гексане часть продукта № 2 (43 % масс.), вероятно, состоит из продуктов взаимодействия гуминовых веществ торфа с ДЭТА и жирными кислотами рапсового масла, а растворимая часть (57 % масс.) – из продуктов взаимодействия рапсового масла с ДЭТА. Нерастворимой в гексане, но растворимой в толуоле частью исследуемого продукта (13 % масс.), вероятно, являются наиболее олеофилизированные компоненты гуминовых веществ, например, производные фульвокислот.

Выдвинутое предположение подтверждается результатами изучения микроструктуры синтезированных продуктов до и после разбавления экстрактом селективной очистки масел. Установлено, что продукт № 1 гомогенен. Продукты с добавлением гуминовых веществ торфа гетерогенны и содержат полидисперсные ассиметричные (преимущественно пластинчатые) частицы, склонные к коагуляции и образованию больших скоплений. Практически все отдельно расположенные мелкие частицы с размером менее 10 мкм и края более крупных частиц полупрозрачны в проходящем свете и имеют цвет от желто-оранжевого до розового. После разбавления экстрактом эти полупрозрачные фрагменты исчезают, и остаются только скопления непрозрачных черных частиц, которые, вероятно, состоят из смеси гуминовых и гиматомелановых кислот, последние из которых растворяются в спирте. Нерастворимый в спирте остаток продукта № 2 (12 % масс.), по-видимому, включает в себя продукты взаимодействия высокомолекулярных гуминовых веществ между собой и/или молекул гуминовых веществ с молекулами ДЭТА. Все исследуемые продукты нерастворимы в воде.

С увеличением процентного содержания гуминовых веществ в реакционной смеси наблюдается рост среднего размера частиц дисперсной фазы и количества плотных непрозрачных частиц, а также плотности получаемого продукта. Так, введение в реакционную смесь 8 % масс. гуминовых веществ торфа приводит к повышению плотности продукта на 5,37 %, а увеличение их содержания до 16 % масс. повышает плотность продукта № 3 по сравнению с продуктом № 1 на 12,88 %.

Одним из наиболее важных показателей качества адгезионных присадок к битумам является температура каплепадения, характеризующая степень межмолекулярного взаимодействия между входящими в их состав компонентами, а также определяющая их технологичность, в частности температуру разогрева перед введением в битум.

Установлено, что введение в реакционную смесь гуминовых веществ торфа приводит к резкому повышению температуры каплепадения получаемых продуктов. Так, температуры каплепадения продуктов № 2 и № 3, содержащих соответственно 8 и 16 % масс. гуминовых веществ торфа, на 101 и 107 °С выше температуры каплепадения продукта № 1. Наличие в составе исследуемых продуктов производных гуминовых веществ торфа приводит к образованию гелеобразных структур, заметное разрушение которых наблюдается только при добавлении более 60% масс. экстракта. В работе использовался экстракт с температурой каплепадения 20 °С и показателем преломления n_D , при 20 °С равным 1,55. Увеличение содержания гуминовых веществ в сырьевой смеси приводит к повышению температуры каплепадения получаемого продукта, что свидетельствует о возрастании количества коагуляционных контактов в системе (рис. 1).

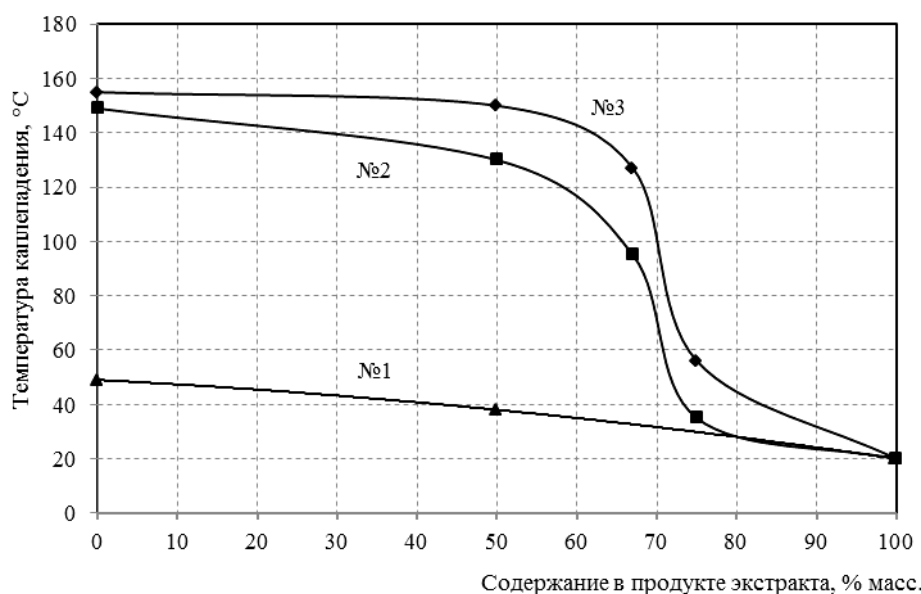


Рис. 1. Изменение температуры каплепадения исследуемых продуктов в результате разбавления остаточным экстрактом селективной очистки масел

Важным показателем, характеризующим активность адгезионной присадки катионного типа, является аминное число. Установлено, что аминные числа продуктов № 2 и № 3 выше, чем у продукта № 1. В результате термообработки при (160 ± 5) °С в течение 5 часов в слое 5 мм уменьшение аминных чисел образцов у продукта № 1 составило 0,86 %, а у продукта № 2 – 4,5 %, что свидетельствует об их достаточно высокой термической стабильности по данному показателю. Исследуемые продукты высокоустойчивы и к биологическому разложению под действием плесневых грибов и почвенных бактерий. Отмечается прямо пропорциональная зависимость между изменением устойчивости продуктов к биологическому разложению и их аминными числами. При этом благодаря нерастворимости в воде, исследуемые продукты не оказывают заметного влияния на интенсивность развития микроорганизмов, находящихся рядом с ними в водной фазе, т.е. потенциально экологически безопасны.

Результаты изучения влияния содержания продуктов № 1 и № 3 на изменение температуры размягчения и глубину проникания иглы нефтяного окисленного битума приведены на рисунке 2.

Установлено, что введение в исходный битум продукта № 1 приводит к снижению его температуры размягчения и незначительному повышению глубины проникания иглы при 25 °С, т.е. продукт оказывает на битум пластифицирующее действие. Введение в битум продукта № 3, напротив, приводит к повышению температуры размягчения и снижению глубины проникания иглы, т.е. способствует повышению теплостойкости битума, оказывая на него структурирующее действие. При этом исследуемые продукты не оказывают заметного влияния на растяжимость битума при 25 °С, значение которой находится в пределах 92...94 см.

Одним из важнейших факторов, определяющих долговечность битумных и битумно-минеральных материалов, является старение входящего в их состав битума. Под старением битумов подразумевают сово-

купность всех химических и физических процессов, приводящих со временем к изменению их свойств [1]. Устойчивость битумов к старению, в большей мере тепловому и химическому, характеризуется термоокислительной стабильностью. Для её повышения и, следовательно, для замедления старения необходимо воздействовать на происходящие процессы, уменьшая их скорость или определённым образом увеличивая сопротивляемость битума к внешним воздействиям за счёт создания более устойчивой структуры.

В работе [18] показано, что процессы старения битумов под влиянием кислорода воздуха и температуры сводятся к возникновению, развитию и разрушению в его объеме коагуляционных структур. Было выдвинуто предположение, что добавки ароматических и алифатических аминов, адсорбционно стабилизирующих асфальтены, препятствуют структурообразованию и способны замедлить старение битумов.

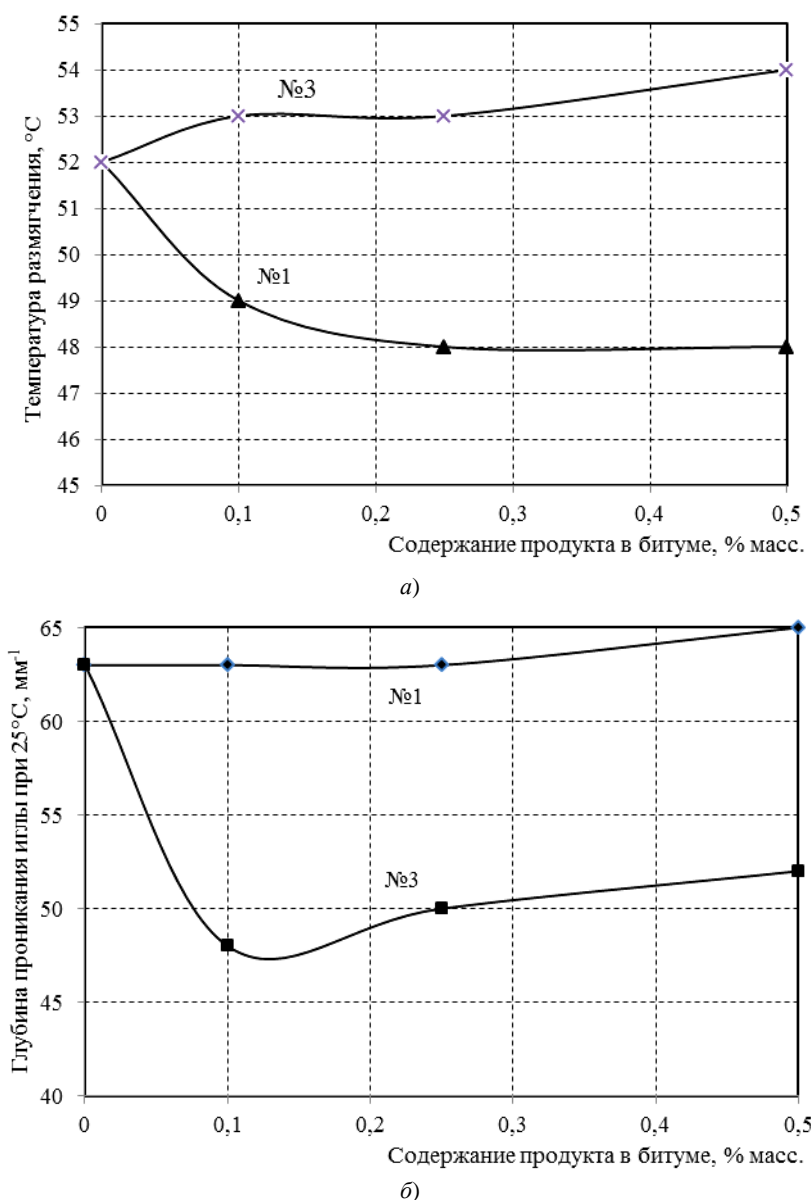


Рис. 2. Влияние содержания продуктов № 1 и № 3 на температуру размягчения (а) и глубину проникания иглы (б) нефтяного окисленного битума

Устойчивость к термоокислительному старению модифицированных присадками битумов согласно СТБ 1463-2011 [19] оценивается по изменению разности температур размягчения и глубины проникания иглы при 25 °С исходного и активированного битума после прогрева при температуре (160 ± 5) °С в течение 30 часов. Результаты изучения влияния исследуемых продуктов на устойчивость битума к термоокислительному старению приведены в таблице 2.

Установлено, что в результате термообработки исходного битума его температура размягчения увеличилась на 13 °С, а глубина проникания иглы снизилась на 57 мм^{-1} , т.е. на 25 и 90,5 % соответствен-

но. Индекс пенетрации, характеризующий изменение коллоидной структуры битумов, уменьшился более чем в 11 раз. Согласно [18] это свидетельствует о наступлении заключительного 3 этапа старения битума, который связан с разупрочнением и разрушением его коагуляционной структуры за счет возникающих в отдельных узлах и элементах структурной сетки высоких внутренних напряжений и недостатка дисперсионной среды для стабилизации вновь образующихся асфальтенов.

Таблица 2

Изменение свойств исходного и активированного исследуемыми продуктами битума в результате термообработки в течение 30 часов при температуре $(160 \pm 5) ^\circ\text{C}$

Наименование показателя	Исходный битум	Битум + 0,5 % масс. продукта		Битум + 0,3 % масс. экстракта и 0,2 % масс. продукта	
		№ 1	№ 3	№ 1	№ 2
Потеря массы, %	0,03	0,07	0,09	0,02	0,02
Температура размягчения, $^\circ\text{C}$					
- до термообработки	52	48	54	52	52
- после термообработки	65	61	74	55	54
- изменение абсолютное	плюс 13	плюс 13	плюс 20	плюс 3	плюс 2
Изменение разности температур размягчения исходного и активированного битума после прогрева, $^\circ\text{C}$	–	0	плюс 7	минус 10	минус 11
Глубина проникания иглы (пенетрация) при 25°C , мм^{-1}					
- до термообработки	63	65	52	97	61
- после термообработки	6	21	10	44	47
- изменение абсолютное	минус 57	минус 44	минус 42	минус 53	минус 14
Изменение разности глубины проникания иглы для исходного и активированного битума после прогрева, мм^{-1}	–	минус 13	минус 15	минус 4	минус 43
Индекс пенетрации					
- до термообработки	минус 0,14	минус 1,09	минус 0,15	плюс 1,12	минус 0,23
- после термообработки	минус 1,79	минус 0,61	плюс 0,197	минус 0,32	минус 0,39
- изменение абсолютное	минус 1,65	плюс 0,48	плюс 0,35	минус 1,44	минус 0,16
- изменение в % отн.	минус 1141,6	плюс 44,2	плюс 228,7	минус 128,6	минус 69,6

Введение в битум 0,5 % масс. продукта № 1 не повлияло на изменение температуры размягчения в результате термообработки, но уменьшило изменение глубины проникания иглы. Значение индекса пенетрации при этом возросло на 44,2 %. Введение в битум 0,5 % масс. продукта № 3 привело в результате термообработки к значительному росту температуры размягчения на $20 ^\circ\text{C}$, но при этом отмечено снижение изменения глубины проникания иглы по сравнению с исходным битумом на 15 мм^{-1} , или на 9,7 %. Значение индекса пенетрации при этом возросло на 228,7 %.

Таким образом, введение в битум исследуемых продуктов способствует формированию в нем устойчивых к разрушению коагуляционных структур. При этом наличие в продукте производных гуминовых веществ торфа, проявляющих склонность к коагуляционному взаимодействию, усиливает структурообразование в битуме. Согласно требованиям СТБ 1463-2011, предъявляемым к адгезионным присадкам для дорожных битумов по показателю «Влияние присадки на устойчивость битума к термоокислительному старению», продукт № 1 соответствует марке АП «адгезионная присадка, не снижающая интенсивность термоокислительного старения». Продукт № 3 соответствует требованиям, предъявляемым к стабилизирующей присадке марки АПС по показателю «Изменение разности глубины проникания иглы для исходного и активированного битума после прогрева», но не соответствует требованиям СТБ 1463-2011 по изменению температуры размягчения. Было выдвинуто предположение, что причиной недостаточной устойчивости к термоокислительному старению активированного исследуемыми продуктами битума является их избыток в системе, что приводит не только к стабилизации компонентов дисперсной фазы исходного битума, но и к формированию новых пространственных коагуляционных структур. В связи с этим с целью снижения структурирующего действия исследуемых продуктов было предложено снизить содержание в них активного компонента с 0,5 до 0,2 % масс. и ввести в их состав пластифицирующую добавку – остаточный экстракт селективной очистки масел. Кроме того, продукт № 3 был заменен продуктом № 2, содержащим в 2 раза меньше производных гуминовых веществ торфа.

Установлено, что введение в битум 0,2 % масс. продукта № 1 с 0,3 % масс. экстракта позволило снизить изменение температуры размягчения при термообработке на $10 ^\circ\text{C}$, или с 25 до 5,8 % отн. При

этом изменение глубины проникания иглы битума уменьшилось с 90,5 до 54,64 %, а изменение индекса пенетрации по сравнению с исходным битумом уменьшилось в 8,9 раза. Добавление к продукту № 1 экстракта позволило значительно улучшить устойчивость битума к изменению температуры размягчения в результате термообработки. Однако это привело к резкому ухудшению показателя «Изменение разности глубины проникания иглы для исходного и активированного битума после прогрева», который для присадки марки АПС согласно СТБ 1463-2011 должен снижаться не менее чем на 15 мм⁻¹.

Эффективной стабилизирующей добавкой к дорожному битуму является продукт № 2. Так, при введении его в битум в количестве 0,2 % масс. с 0,3 % масс. экстракта отмечается снижение изменения температуры размягчения активированного битума по сравнению с исходным на 11 °С, а глубины проникания иглы на 43 мм⁻¹, т.е. продукт № 2 полностью соответствует требованиям, предъявляемым к стабилизирующим присадкам марки АПС согласно СТБ 1463-2011.

Анализ изменения индекса пенетрации исходного и активированного битума в результате термообработки показал, что относительная эффективность продукта № 2 по стабилизации коллоидной структуры битума по сравнению с продуктом № 1 выше в 1,85 раза. При этом основной вклад в активность присадки вносят компоненты продукта № 2, а не экстракт. Так, дополнительное введение 5 % масс. экстракта в уже активированный продуктом № 2 битум приводит к незначительному снижению устойчивости битума к термоокислительному старению – изменение разности температур размягчения и глубины проникания иглы исходного и активированного битума после прогрева снижается на 8 °С и 36 мм⁻¹ соответственно, т.е. присадка сохраняет соответствие марке АПС. Однако при этом наблюдается резкое снижение индекса пенетрации активированного битума до минус 1,66, что не соответствует требованиям ГОСТ 22245-90.

Изучение адгезионных свойств исходного и активированных битумов проводилось по методу А ГОСТ 11508-74 «Битумы нефтяные. Методы определения сцепления битума с мрамором и песком». В свежеприготовленных образцах битумно-минеральных смесей поверхность минералов полностью покрыта битумом. Они соответствуют контрольному образцу № 1 ГОСТ 11508-74. В результате обработки по методу А на образцах, полученных с использованием исходного битума, наблюдается практически полное его смывание с поверхности частиц песчано-гравийной смеси – соответствие контрольному образцу № 3 ГОСТ 11508-74, и незначительная потеря битума с поверхности частиц мрамора – соответствие контрольному образцу № 2 ГОСТ 11508-74. При добавлении исследуемых продуктов наблюдается значительное улучшение адгезионных свойств битума. В результате обработки по ГОСТ 11508-74 (Метод А) поверхность частиц мрамора полностью покрыта битумом и соответствует образцу № 1, а поверхность частиц песчано-гравийной смеси остается покрытой битумом более чем на $\frac{3}{4}$ и соответствует контрольному образцу № 2.

В заключение исследования можно сделать следующие **выводы**:

- в результате взаимодействия рапсового масла и гуминовых веществ торфа с ДЭТА получают продукты, потенциально пригодные для использования в качестве присадок к битумам;
- продукты взаимодействия рапсового масла с ДЭТА оказывают на нефтяные битумы пластифицирующее действие;
- введение в состав продукта взаимодействия рапсового масла с ДЭТА гуминовых веществ торфа приводит к коренным изменениям характера его влияния на свойства битума, способствует повышению его теплостойкости, оказывая на битум выраженное структурирующее действие;
- присадка, полученная при взаимодействии гуминовых веществ торфа с рапсовым маслом и ДЭТА, соответствует требованиям СТБ 1463-2011, предъявляемым к стабилизирующей адгезионной присадке марки АПС. Присадка, не содержащая гуминовых веществ торфа, соответствует требованиям СТБ 1463-2011, предъявляемым к присадке марки АП;
- стабилизирующее действие присадки, содержащей гуминовые вещества торфа, проявляется только при определенном её содержании в битуме (около 0,2 % масс.) и наличии пластификатора;
- продукты взаимодействия рапсового масла и гуминовые вещества торфа с ДЭТА повышают степень сцепления битума с поверхностью как кислых, так и щелочных минеральных материалов.

Таким образом, результаты исследований показали принципиальную возможность использования гуминовых веществ торфа в качестве компонента присадок к дорожным битумам. Выявлено выраженное усиление стабилизирующего действия присадок, содержащих продукты взаимодействия гуминовых веществ и рапсового масла с ДЭТА, на свойства и коллоидную структуру активированных ими дорожных битумов под воздействием повышенных температур и кислорода воздуха. На основании полученных результатов подана заявка на изобретение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуреев, А.А. Производство нефтяных битумов / А.А. Гуреев. – М.: Изд-во «Нефть и газ», 2007. – 102 с.

2. Худякова, Т.С. Особенности структуры и свойств битумов, модифицированных полимерами / Т.С. Худякова, А.Ф. Масюк, В.В. Калинин // Дорожная техника: ежегодный каталог-справочник. – СПб.: Издат. дом «СЛАВУТИЧ», 2003. – С. 174 – 181.
3. Адгезионные добавки для битума: техн. бюл. компании AkzoNobel, 2010. – 28 с.
4. Ядыкина, В.В. Повышение качества асфальто- и цементобетона из техногенного сырья с учетом состояния его поверхности: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.05 / В.В. Ядыкина. – Белгород, 2004. – 42 с.
5. Кемалов, А.Ф. Интенсификация производства окисленных битумов и модифицированные битумные материалы на их основе: дис. ... д-ра техн. наук: 02.00.13 / А.Ф. Кемалов. – Казань, 2005. – 354 с.
6. Якимович, И.В. Асфальтобетон с адгезионной добавкой ДАД-1: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / И.В. Якимович. – Белгород, 2009. – 178 с.
7. Кортянович, К.В. Улучшение свойств дорожных битумов модифицирующими добавками: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / К.В. Кортянович. – Уфа, 2007. – 143 с.
8. Способ получения адгезионной битумной присадки: пат. РФ № 2192438, МПК C08L 95/00 / Андрианов В.М., Гелев А.Б., Бурган С.Т., Кутьин Ю.А., Викторова Г.Н., Телицкий В.Б. (RU). – № 2001119672/04; заявл. 16.07.2001; опубл. 10.11.2002 // Бюл. № 11.
9. Способ получения адгезионной битумной присадки: пат. РФ № 2326144, МПК C08L 95/00, C04B 26/26, C07C 231/00 / Викторова Г.Н., Кутьин Ю.А., Мавлютов А.Ф., Скарлыккина А.П., Галеев Т.В. (RU). – № 2006141569/04; заявл. 14.11.2006; опубл. 10.06.2008 // Бюл. № 16.
10. Катионактивная адгезионная присадка к битумам и способ её получения: пат. РФ № 2374280, МПК C08L 95/00, C04B 26/26 / Ганиева Т.Ф., Кемалов А.Ф., Фахрутдинов Р.З., Кемалов Р.А., Дияров И.Н., Надыршин Р.Г., Ахметова А.Н. (RU). – № 2007143424/04; заявл. 23.11.2007; опубл. 27.11.2009 // Бюл. № 33.
11. Кучма, М.И. Поверхностно-активные вещества в дорожном строительстве / М.И. Кучма. – М.: Транспорт, 1980. – 191 с.
12. Ермак, А.А. Влияние продукта взаимодействия рапсового масла с диэтилентриамином на свойства дорожного битума / А.А. Ермак, Е.В. Михайловский, И.А. Мандрика // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. – 2012. – № 11. – С. 113 – 117.
13. Ковалев, Я.Н. Применение торфа как активизирующей добавки в асфальтобетон / Ковалев Я.Н., С.С. Будниченко // Строительная наука и техника. – 2009. – № 3. – С. 12 – 16.
14. Стабилизирующая добавка для асфальтобетонной смеси на основе торфа (варианты) и способ получения для него структурообразователя: пат. РФ № 2479524, МПК C04B 26/26, C08L 95/00 / Кудряшов А.П., Кудряшов И.В., Кудряшов П.А., Гермашев В.Г., Ядыкина В.В. (RU). – № 2011126791/03; заявл. 29.06.2011; опубл. 20.04.2013 // Бюл. № 11.
15. Ермак, А.А. Вяжущие материалы на основе торфо-нефтяных композиций: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / А.А. Ермак. – Новополоцк, 1998. – 109 с.
16. Орлов, Д.С. Гуминовые вещества в биосфере / Д.С. Орлов // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 2. – С. 56 – 63.
17. Янута, Ю.Г. Получение и регулирование свойств сорбционных материалов на основе гуминовых веществ торфа: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Ю.Г. Янута. – Минск, 2006. – 19 с.
18. Колбановская, А.С. О механизме старения битумов разной структуры / А.С. Колбановская, А.Р. Давыдова, К.И. Давыдова // Докл. Акад. наук СССР. – 1965. – Т. 165, № 2. – С. 376 – 379.
19. Присадки адгезионные для дорожных битумов. Общие технические условия: СТБ 1463-2011 / Госстандарт Респ. Беларусь. – Введ. 01.07.2011. – Минск: ГП «БелдорНИИ», 2011 – 18 с.

Поступила 06.06.2013

PROSPECTS FOR THE USE OF PEAT HUMIC SUBSTANCES AS AN ADDITIVE COMPONENT TO ROAD BITUMEN

A. YERMAK, I. BORODIY, E. MIKHAILOVSKY

The requirements to be met by additives to road bitumen are considered. A component structure of humic substances and methods of their extraction from peat are presented. The suitability of peat humic substances for use as raw component in the synthesis of additives for road bitumen with rapeseed oil and diethylenetriamin is demonstrated. A probable chemical composition of the resultant product was supposed. It is shown, that the reaction product of humic substances of peat with rapeseed oil and diethylenetriamine gives road bitumen expressed structuring and stabilizing effect, slows its thermo-oxidative aging. It is established, that the synthesized product increases the adhesion to the surface of the bitumen as acid, alkali and mineral materials.