

# МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ МИНЕРАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРОДУКТАМИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ТОРФА

## MODIFICATION OF SURFACE OF MINERAL MATERIALS WITH PRODUCTS OF THERMAL DECOMPOSITION OF PEAT



С. С. Будниченко,  
старший преподаватель  
кафедры «Строительство  
и эксплуатация дорог»  
Белорусского национального  
технического университета,  
г. Минск, Беларусь

*В статье предложен метод модификации поверхности минеральных заполнителей для асфальтобетона и рассмотрена возможность использования торфа как эффективной активирующей добавки.*

*The article proposes a method of modification of surface of mineral fillers into asphalt concrete and considers the possibility of use of peat as an efficient activating additive.*

### Введение

При развитии и совершенствовании сети республиканских дорог решаются задачи по минимизации затрат и повышению качества строительства и ремонта асфальтобетонных покрытий, наиболее широко применяющихся в настоящее время. Однако такие покрытия недостаточно долговечны. В основном их разрушение происходит во время эксплуатации от воздействия транспортных нагрузок и температурно-влажностных факторов окружающей среды, что приводит к необходимости проведения внеплановых ремонтных мероприятий, а иногда и к полной замене разрушенных покрытий.

Снижение влияния разрушающего воздействия транспортных нагрузок на долговечность асфальтобетонного покрытия традиционно решается путем усиления конструкции дорожной одежды и применения деформационно-устойчивых асфальтобетонов.

Наиболее сложной является проблема повышения коррозионной стойкости асфальтобетона, так как коррозия значительно снижает его долговечность. Ее решение зависит от прочности структуры материала, которая в значительной мере определяется величиной адгезионной связи, существующей на границе раздела фаз между поверхностью каменных материалов и битумом. Эффективным средством, направленным на увеличение адгезионной связи между структурными компонентами асфальтобетона, является их активация [1]. Однако данная проблема остается до конца не решенной. Накопленный обширный опыт требует обобщения и разработки новых методов повышения адгезионной прочности в системе «битум – минеральный материал» в дорожных асфальтобетонах.

## Взаимодействие битума и активатора с минеральной поверхностью

При смешении минеральных материалов с битумом поверхность зерен щебня, песка и минерального порошка покрывается тонким слоем битума, структура и свойства которого оказывают наиболее значительное влияние на свойства и качество асфальтобетона. При взаимодействии с минеральными материалами в тонком слое битума происходят сложные физические, физико-химические процессы, химические реакции. Анализируя теоретические основы взаимодействия минеральных и вяжущих материалов, можно регулировать технологические процессы приготовления смесей, устройства из них слоев дорожной одежды требуемого качества.

Известны различные мнения о структуре битума в тонком слое на поверхности каменных материалов. Так, И. А. Рыбьев [2] называет зону тонкого слоя битума, непосредственно контактирующую с поверхностью минерального материала, зоной с ориентированным расположением молекул, за которой идет внешняя зона с хаотично расположенными молекулами битума.

По предположению И. В. Королева [3, 4, 5], ближайшая к поверхности каменного материала зона слоя битума твердообразная вследствие концентрации в ней асфальтенов, дальше идут зоны структурированного, диффузного и свободного битума (рис. 1).

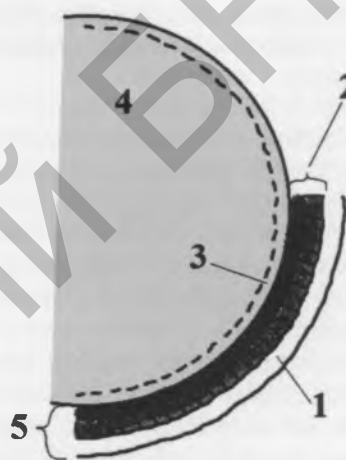
В публикациях ряда исследователей существует мнение, что слой битума на поверхности минерального зерна состоит из двух зон: адсорбированной зоны на поверхности камня и зоны эффективного контактирования соседних зерен [6, 7].



1 – ориентированный слой битума;  
1а – твердообразная зона; 1б – структурированная зона; 1в – диффузионная зона; 2 – свободный битум

Рисунок 1 – Строение пленки битума на минеральном зерне [5]

Обобщая различные мнения, можно принять следующую схему структуры тонкого слоя битума на поверхности минерального зерна (рис. 2). При этом силы межмолекулярного взаимодействия между битумом и каменным материалом расслаивают битум по молекулярной плотности на асфальтены и мальтены, и это разделение ярче выражено с увеличением крупности минерального зерна. Асфальтены, как более тяжелая фракция группового состава битума, адсорбируются на поверхности минерального зерна, образуя твердоподобную зону, прочность которой больше прочности свободного битума. Дальше от поверхности зерна расположен слой свободного битума. Периферийный слой зерна в зависимости от своей пористости впитывает самую легкую и маловязкую фракцию битума – масла [8].



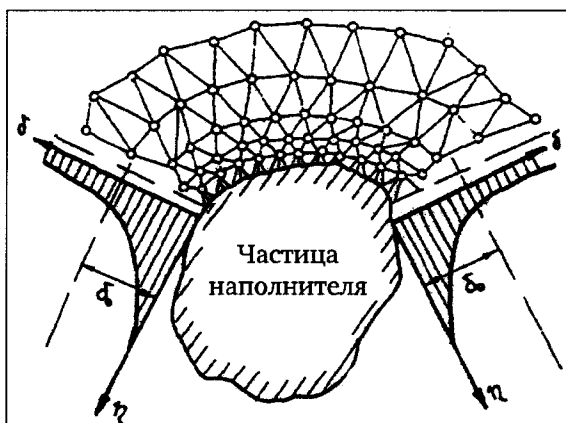
1 – зона свободного битума;  
2 – зона слоя с адсорбированными смолами и асфальтенами; 3 – слой зерна, пропитанный легкими фракциями битума; 4 – минеральное зерно;  
5 – слой битума на минеральном зерне

Рисунок 2 – Структура слоя битума на минеральном зерне в асфальтобетонной смеси [8]

Прочность, плотность и вязкость битума в тонких слоях на минеральных зернах постепенно убывает по мере удаления от поверхности зерна (рис. 3).

Толщина слоя битума пропорциональна крупности зерен. По И. В. Королеву [3], на зернах крупностью меньше 0,071 мм толщина слоя битума равна примерно 0,2 мкм, тогда как на зернах щебня она составляет несколько десятков мкм, т. е. примерно на 2 порядка больше.

Такую схему подтверждают исследования А. С. Колбановской [9], показывающие, что на свойства битума в тонких слоях большое влияние оказывает характер поверхности, на которой адсорбируется битум.



$\delta_0$  – толщина структурированной битумной пленки;  
 $\eta$  – вязкость;  $\delta$  – толщина битумной пленки

**Рисунок 3 – Схема изменения свойств битума в тонких слоях на поверхности минерального наполнителя [4]**

Таким образом, становится актуальной предварительная модификация поверхности зерен минерального материала.

Физико-химическая модификация минеральных материалов поверхностно-активными веществами (ПАВ) значительно повышает коррозионную стойкость асфальтобетона за счет улучшения взаимной «упаковки» минеральных зерен, способствующей получению наиболее благоприятной его поровой структуры [10]. Суть этой модификации заключается в адсорбции на минеральных поверхностях ориентированных слоев молекул активатора. При этом молекулы образовавшегося адсорбционного слоя активатора обращены своей полярной группой к минеральной поверхности, а углеводородной частью – в фазу битума, вызывая упрочнение его поверхностных слоев в контактной зоне [11].

Интенсивность взаимодействия активатора с минеральными материалами обусловлена в основном молекулярной природой обоих компонентов [12]. Установлено [13], что адсорбция ПАВ на поверхности минеральных материалов может быть химической, физической и смешанной. Сильное хемосорбционное взаимодействие возможно лишь при наличии на поверхности минерального материала центров, способных к химическому взаимодействию с активатором и стимулирующих образование поверхностных солеобразных соединений. Слабое физическое взаимодействие имеет место при адсорбции ионных активаторов на материалах кислой породы. Наиболее часто встречающийся тип адсорбции – смешанный. Он наблюдается на неоднородных минеральных поверхностях, на которых может происходить адсорбция как ионных, так и неионогенных активирующих веществ независимо друг от друга. Как известно, минеральные материалы, используемые в

дорожном строительстве, имеют, как правило, именно такой характер поверхности.

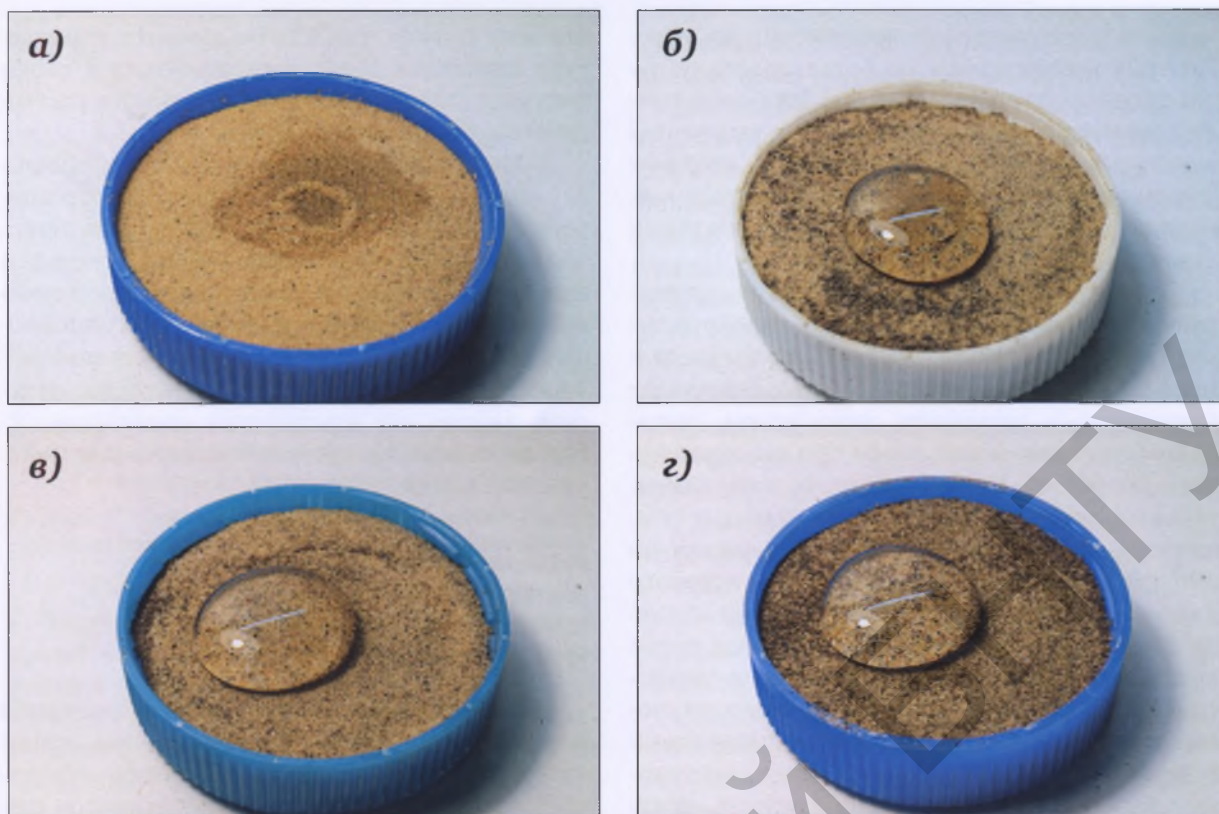
Для увеличения адгезионной связи на поверхности раздела фаз дисперсный наполнитель подвергают обработке активатором – органическим соединением с определенным типом функциональных групп, способных взаимодействовать как с полимерной матрицей, так и с активными центрами на поверхности минеральных материалов.

При обработке ПАВ следует иметь в виду, что его количество должно обеспечивать плотную «упаковку» молекул на поверхности минерального материала. Одним из основных условий эффективного закрепления ПАВ на минеральной поверхности является наличие на ней достаточного количества активных центров. Это, а также химическая природа функциональных групп, определяют максимально возможную в данном случае адгезионную связь между минеральным материалом и вяжущим.

Интенсивность взаимодействия минеральной поверхности с ПАВ зависит также от условий нанесения последнего. Прежде всего, ПАВ должен покрывать минеральную поверхность мономолекулярным слоем, что резко изменяет свойства такой поверхности, условия взаимодействия компонентов, интенсивность протекания технологических процессов [14]. Поскольку равномерное распределение малого количества ПАВ по всей поверхности не обеспечивается его непосредственным введением [15], то целесообразно ПАВ вводить в виде газовых аэрозолей или водных растворов нужной концентрации с предварительным тонким диспергированием.

#### **Предпосылки использования торфа для проведения процесса активации**

Торф – горючее полезное ископаемое, образующееся в процессе естественного отмирания и неполного распада болотных растений в условиях избыточного увлажнения и затрудненного доступа воздуха. Наиболее характерным свойством органического вещества торфа является его термическая неустойчивость. При температурном воздействии происходит изменение органического вещества – его термическая деструкция (термолиз). В результате этого процесса образуются твердые, жидкие и газообразные продукты [16, 17]. Причем процесс термолиза торфа протекает стадийно. Эти стадии характеризуются определенным рядом однотипных групп реакций со специфическими кинетическими закономерностями [18]. Так как состав торфа достаточно сложен, то проблематично конкретизировать процессы, протека-



а – песок без обработки; б – песок с 1 % торфа; в – песок с 5 % торфа; г – песок с 10 % торфа

Рисунок 4 – Оценка гидрофобности активированного песка

произведен выбор факторов, которые максимально влияли на ход активации: температура перемешивания ( $t$ , °С) с минеральным материалом, время воздействия разогретой минеральной части на торфяную крошку ( $T$ , мин.), количество добавляемой торфяной крошки ( $k$ , % от массы минеральной части).

После активации минеральный материал проходил процедуру оценки адгезии с битумом (определение сцепления битума с поверхностью минеральной части асфальтобетонной смеси) по СТБ 1115 [21].

Сцепление оценивали визуально по величине поверхности минерального материала, сохранившей битумную пленку после кипячения в водном растворе поваренной соли. Для этой оценки использовали фотоэлектрический блескомер БФ-2. В результате определяли так называемый коэффициент адгезии  $K_{адг}$ , представлявший собой величину поверхности минерального материала, покрытой пленкой битума после кипячения, выраженную в % от общей поверхности материала (таблица 1).

На основании полученных результатов оценки адгезии были построены трехмерные поверхности отклика, которые наглядно позволили представить закономерность

изменения адгезии битума к поверхности минерального материала  $K_{адг}$  в зависимости от изменения активационных факторов (рис. 5 и 6).

Таблица 1 – Результаты оценки адгезии на блескомере БФ-2

Номер обработанного образца	Температура перемешивания, $t$ , °С	Время перемешивания $T$ , мин	Количество добавки $k$ , % от минеральной массы	$K_{адг}$ , %
1	240	9	1	78,42
2	160	9	1	77,58
3	240	1	1	80,53
4	160	1	1	77,37
5	240	9	0,3	77,58
6	160	9	0,3	76,11
7	240	1	0,3	75,47
8	160	1	0,3	74,74
9	240	5	0,65	79,47
10	160	5	0,65	77,79
11	200	9	0,65	79,47
12	200	1	0,65	78,42
13	200	5	1	84,21
14	200	5	0,3	79,47
15	200	5	0,65	81,58
Материал без обработки	0	0	0	73,16

Примечание – Для песка без битума  $K_{адг} = 0\%$ , для песка с битумом до кипячения  $K_{адг} = 100\%$ .



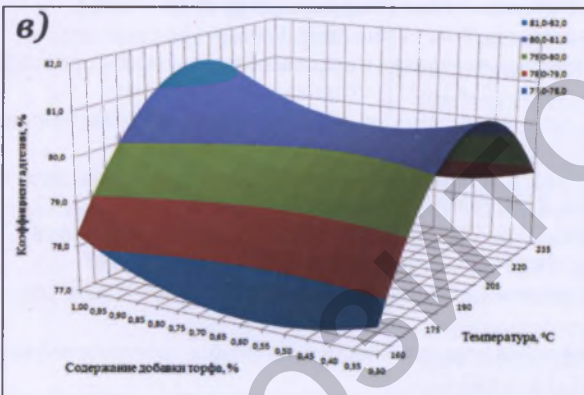
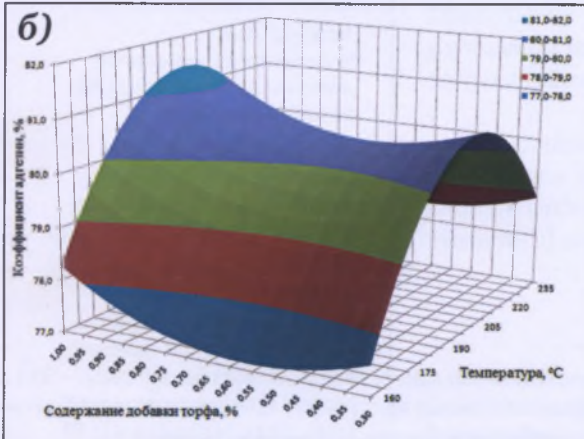
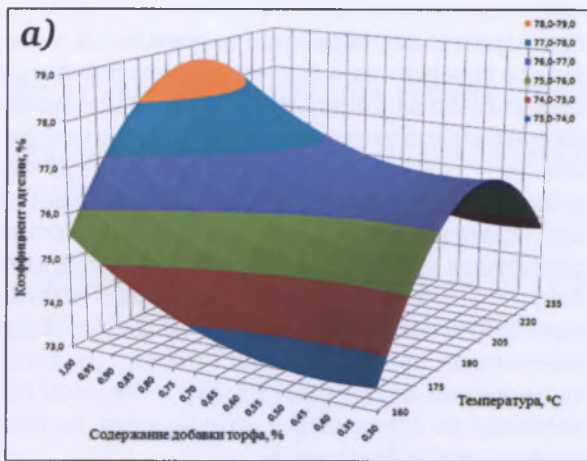


Рисунок 5 – Зависимость  $K_{адг}$  от температуры перемешивания ( $t$ , °C) и содержания торфяной крошки ( $k$ , %) при времени перемешивания  $T$ : а) 1 мин; б) 5 мин; в) 9 мин

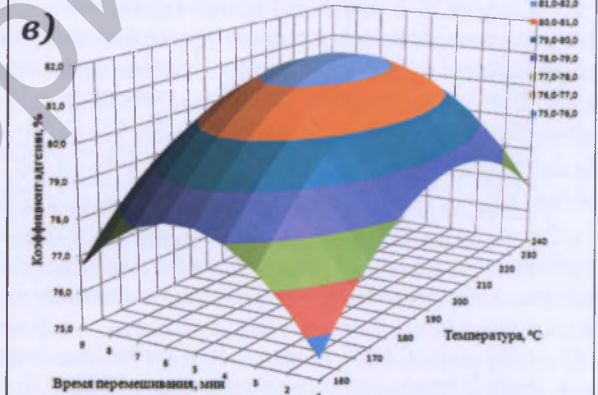
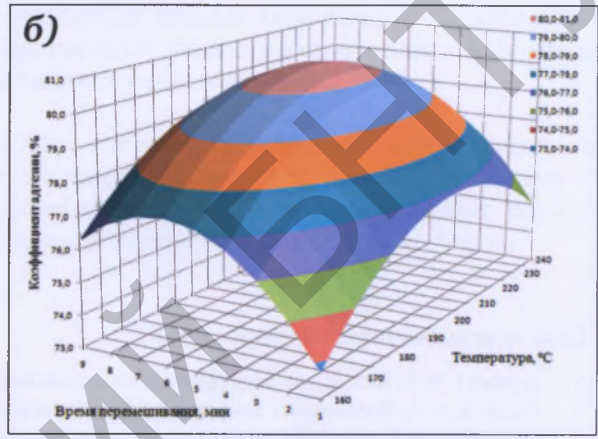
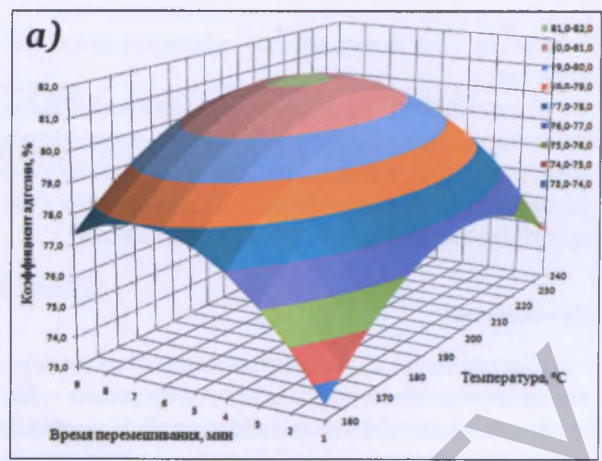


Рисунок 6 – Зависимость  $K_{адг}$  от температуры перемешивания ( $t$ , °C) и времени перемешивания ( $T$ , мин) при содержании торфяной крошки  $k$ : а) 0,3%; б) 0,65%; в) 1%

Анализ результатов экспериментов показал следующее:

1) материал, не прошедший активацию, показал наихудший результат по адгезии ( $K_{адг} = 73,16\%$ ) по сравнению с максимальной полученной величиной  $K_{адг} = 84,21\%$ ;

2) с повышением температуры перемешивания до  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$   $K_{адг}$  увеличивается, но с дальнейшим подъемом температуры величина  $K_{адг}$  падает, что обусловлено слабой термической

стойкостью веществ, выделяющихся из торфа и оседающих на поверхности минерального материала;

3) с увеличением времени перемешивания (5–6 мин в нашем случае)  $K_{адг}$  растет до некоторого значения, а затем начинает падать, что связано с физическим стиранием пленки активатора при длительном механическом воздействии, а также обусловлено слабой термической стойкостью веществ, выделяющихся из торфа и

оседающих на поверхности минерального материала;

4) количество торфяной крошки в смеси существенно влияет на адгезионные свойства минерального материала, так как большее ее количество выделяет больше активирующих веществ (высокомолекулярных соединений).

### Заключение

Для усиления адгезионных контактов в системе «поверхность минерального материала – битум» наиболее эффективным способом является активация. Значительный интерес представляет

предварительная обработка минеральных материалов поверхностно-активными веществами до введения основного вяжущего при приготовлении асфальтобетонных смесей. При рассмотрении битумов твердых углеродных горючих ископаемых (угля, древесины, торфа), полученных при термоллизе, было установлено, что их состав примерно одинаков и тождественен нефтяному битуму. Поэтому адгезия минеральных частиц, имеющих на своей поверхности предварительно нанесенный промежуточный слой из продуктов термической деструкции торфа, с битумом будет выше по сравнению с материалами, не подвергшимися активации.

### Список использованной литературы

1. Ковалев, Я. Н. Активационные технологии дорожных композиционных материалов. – Минск : БелЭн, 2002. – 336 с.
2. Рыбьев, И. А. Повышение качества и долговечности асфальтобетонных покрытий // Сб. «Доклады и сообщения на научно-техническом совещании по строительству автомобильных дорог». – М., 1963. – С. 76–82.
3. Королев, И. В. Дорожный теплый асфальтобетон / И. В. Королев. – Киев : Высшая школа, 1984. – 200 с.
4. Королев, И. В. Пути экономии битума в дорожном строительстве. – М. : Транспорт, 1986. – 148 с.
5. Королев, И. В. Модель строения битумной пленки на минеральных зернах в асфальтобетоне / И. В. Королев // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1981. – № 8. – С. 63-67.
6. Brannan, C. J., Jeon, Y. W., Perry, L. M. and Curtis, C. W. Adsorption behavior of asphalt models and asphalts on siliceous and calcareous aggregates // Transportation Research Record, 1323. – 1991. – P. 10–21.
7. Curtis, C. W., Terrel, R. L., Perry, L. M., Al-Swailmi, S., Brannan, C. J. Importance of asphalt-aggregate interactions in adhesion // Journal of Association of Asphalt Paving Technologists. – 1991.
8. Горелышев, Н. В. Асфальтобетон и другие битумо-минеральные материалы. – М. : Можайск–Терра, 1995. – 176 с.
9. Колбановская, А. С., Михайлов, В. В. Дорожные битумы. – М. : Транспорт, 1973. – 264 с.
10. Гегелия, Д. И. К вопросу о водонепроницаемости асфальтобетона // Труды СоюздорНИИ. – 1977. – Вып. 100. – С. 48–54.
11. Ребиндер, П. А., Маргаритов, В. Б. Физико-механические основания активности и активации наполнителей каучука // Резиновая промышленность. – 1935. – № 11. – Т. 12. – 991 с.
12. Леб, Л. Статическая электризация. – М. – Л. : Госэнергоиздат, 1963. – 408 с.
13. Толстая, С. Н., Шабанова, С. А. Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности. – М. : Химия, 1976. – 176 с.
14. Митина, Т. Д. Исследование мицеллярного состояния ионогенных ПАВ в водных и солевых растворах в связи с применением их для гидрофобизации солевых минералов : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.11; Акад. наук БССР, Ин-т общей и неорганической химии. – Минск, 1978. – 21 с.
15. Карибаев, К. К. Поверхностно-активные вещества в производстве вяжущих материалов. – Алма-Ата : Наука, 1980. – 336 с.
16. Раковский, В. Е. Общая химическая технология торфа / В. Е. Раковский. – М. – Л., 1949. – 363 с.
17. Раковский, В. Е. Химия пирогенных процессов / В. Е. Раковский, Ф. Л. Каганович, Е. А. Новичкова. – Минск : АН БССР, 1959. – 208 с.
18. Смольянинов, С. И. Термобрикетирующее торфа / С. И. Смольянинов, С. Г. Маслов. – Томск, 1975. – 108 с.
19. Агде, Г. Процесс образования кускового кокса / Г. Агде, Л. Линкер. – Харьков : Техническое изд-во, 1931. – 78 с.
20. Физико-химические основы технологии торфяного производства / И. И. Лиштва [и др.]. – Минск : Наука и техника, 1983. – 232 с.
21. Смесей асфальтобетонные дорожные, аэродромные и асфальтобетон. Методы испытаний : СТБ 1115–2013.

Статья поступила в редакцию 10.09.2015.