

УДК 691.16

Аюпов Д.А. – кандидат технических наук, ассистент

E-mail: Ayupov_Damir@rambler.ru

Макаров Д.Б. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: kalegin@rambler.ru

Мурафа А.В. – кандидат технических наук, доцент

Потапова Л.И. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: ludmilapo@mail.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

Битум-полимерные вяжущие и битумные эмульсии для дорожного строительства с применением продукции нефтехимического комплекса Республики Татарстан¹

Аннотация

Осуществлена модификация нефтяных битумов смесевыми термоэластопластами, а также продуктами переработки резиновых отходов. Исследованы основные физико-технические свойства полученных вяжущих, а также асфальтобетонов на основе разработанных композиций. Получены битумно-водные эмульсии с использованием отходов химического предприятия «Нэфис», изучены характеристики разработанных эмульсий, а также битумов, полученных из этих эмульсий. Испытаны образцы холодного асфальтобетона. Показано, что предлагаемые строительные материалы превосходят требования норм и характеристики аналогов по комплексу свойств.

Ключевые слова: битум, асфальтобетон, утилизация, отходы, эмульсия, модификация.

Кафедра технологии строительных материалов, изделий и конструкций Казанского государственного архитектурно-строительного университета (КГАСУ) в течение последних 15 лет занимается модификацией нефтяных битумов дорожного и гидроизоляционного назначения промышленными полимерами, производимыми в Татарстане (эластомерами и термопластами), девулканизатами резиновых отходов, в т.ч. автомобильных шин, отходами фирмы «Нэфис» с целью повышения эксплуатационно-технических свойств битумных вяжущих и дорожных асфальтобетонов на их основе.

Цель модификации – устранить основной недостаток нефтяных битумов – узкий температурный интервал деформационной стабильности, не соответствующий реальным температурам эксплуатации дорожных покрытий. Битумное вяжущее стеклется и охрупчивается в осенне-зимний период, что является причиной появления трещин в покрытии, и размягчается в весенне-летний, вызывая оплывание и колееобразование дорожных покрытий.

Самый эффективный путь для устранения этих недостатков – совмещение битума с гибкоцепными полимерами, а именно эластомерами (каучуками), способными придать битуму эластические свойства в широком интервале температур (от -40 до + 100°C) без охрупчивания зимой и вязкого течения летом [1].

Большинство крупнотоннажных каучуков и термопластов, производимых в Татарстане, пригодны для такой модификации нефтяных битумов. Это каучуки СКЭПТ, бутиловый, изопреновый; полиолефины – полиэтилен, полипропилен.

Идеальная схема модификации структуры битума гибкоцепным полимером приведена на рис. 1.

¹Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации. Соглашение 14.В37.21.1486 «Модификация нефтяных битумов дорожного назначения продуктами переработки полимерных бытовых и промышленных отходов».

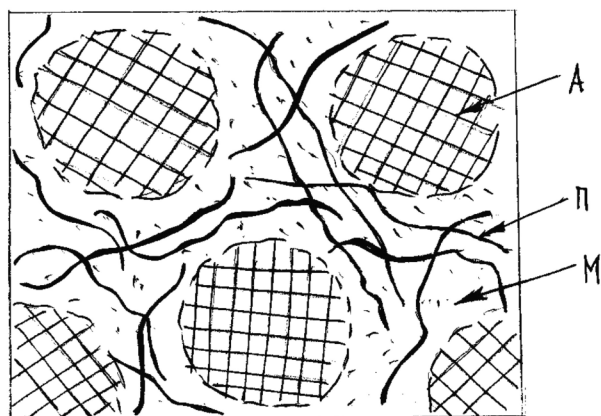


Рис. 1. Идеальная схема модификации структуры битума гибкоцепным полимером
А – асфальтены, П – макромолекулы полимера, М – маальтены

Растворившись, макромолекулы полимера «пронизывают» мальтеновую фракцию, образуя трёхмерную эластичную сетку.

Давно известна за рубежом и у нас модификация дорожных и кровельных битумов синтетическими термоэластопластами (ТЭП) типа стирол-бутадиен-стирол (СБС). В России он производится Воронежским заводом синтетического каучука, и с 1963 г. рекомендован СоюздорНИИ для производства асфальтобетона, однако масштабного внедрения его не получилось по разным причинам, в первую очередь, ввиду высокой стоимости СБС (>50 руб./кг).

Альтернативный вариант разработан нами совместно с кафедрой химии и технологии переработки эластомеров Казанского государственного технологического университета (заведующий – проф. Вольфсон С.И.). Это смесевые ТЭП, получаемые скоростным смешением местных полиолефинов (полиэтилен и полипропилен) с местными же каучуками (СКЭП, СКИ и др.).

По эффективности в битумах смесевые ТЭП превосходят известные синтетические термоэластопласты – СБС.

Общая картина эксплуатационно-технических показателей исследуемых составов битум-полимерных вяжущих (БПВ) представлена в табл. 1.

Таблица 1

Свойства битумов и битум-полимерных вяжущих в сравнении с требованиями нормативов

№	Состав	П, 0,1мм		T _р , °С	T _{хр} , °С	Д, см		Э ₂₅ , %	Изм. T _р после прогрева, 165 °С (2 часа)	Адгезия (ГОСТ 11508-74)	
		при 0 °С	при 25 °С	при 0 °С	при 25 °С	при 0 °С	при 25 °С			мрамор	песок
1	БНД 60/90	20	77	50	-17	3,6	77	30	5	образец № 2	образец № 3
2	БНД 60/90 + 4 % ТЭП-1	23	47	65	-22	3,0	9	42	2	образец № 1	образец № 2
3	БНД 60/90 + 4 % ТЭП-2	23	50	67	-24	3,1	10	46	2	образец № 1	образец № 2
4	БНД 60/90 + 4 % ТЭП-3 (1,5 % АП)	24	57	71	-26	3,5	13	50	2	образец № 1	образец № 1
5	ГОСТ 22245-90	≥ 20	61-90	≥ 47	≤ -15	≥ 3,5	≥ 55	-	≤ 5	-	-

ТЭП-1 – СКЭПТ+ПЭВД, ТЭП-2 – СКЭПТ+СКИ+ПЭВД, ТЭП-3 – СКЭПТ+СКИ+СЭВ.

П – пенетрация, T_p – температура размягчения, T_{xp} – температура хрупкости, Д – дуктильность, \mathcal{E}_{25} – эластичность при 25 °С.

Все модифицирующие добавки, представляющие собой тонкодисперсные механические смеси, улучшают главные технические характеристики битума (температуру хрупкости и размягчения, пенетрацию при 0 °С и 25 °С, эластичность, адгезию), а получаемые битумные вяжущие существенно превосходят значения ГОСТ 22245-90.

Поэтому данные составы могут быть весьма эффективными для дорожной отрасли Республики Татарстан. Их можно производить на предприятии ТАИФ-НК или на асфальтобетонных заводах с применением РПА или коллоидных мельниц.

Физико-механические свойства щебеночно-мастичных асфальтобетонов на этих вяжущих приведены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства ЩМА на основе разработанных вяжущих

№ п/п	Состав	$\rho_{фр}$, г/см ³	Водонасыщение, % по объему	$R_{сж}$, МПа		Сдвигоустойчивость по:		Трещиностойкость при расколе, при 0 °С	Устойчив. к расслаиванию	Водостойкость при длит. водонасыщ.
				R_{20}	R_{50}	коэф. внутр. трения	спелению при сдвиге при 50 °С			
1	М/з плотная а/б смесь	2,53	3,17	3,4	0,81	0,95	0,19	2,9	0,17	0,88
2	М/з плотная а/б смесь на БПВ (БНД 60/90+4 %ТЭП 1)	2,52	2,91	4,0	1,3	0,93	0,37	4,4	0,11	0,93
3	М/з плотная а/б смесь на БПВ (БНД 60/90+4 % ТЭП 2)	2,54	2,20	4,62 65	1,7	0,94	0,54	4,4	0,09	0,95
4	М/з плотная а/б смесь на БПВ (БНД 60/90+4 % ТЭП 3)	2,54	1,93	4,4	1,6	0,74	0,58	4,8	0,12	0,96
5	ГОСТ 31015-2002	Не норм.	1,0-4,0	не менее 2,2	не менее 0,65	не менее 0,93	не менее 0,18	не менее 2,5 не более	не более 0,2	не менее 0,85

Как видно, прочность асфальтобетона при 20 °С возрастает на 35 % в зависимости от состава БПВ, а прочность при 50 °С возрастает почти в 2 раза. Прочность при сжатии для ЩМА-15 с применением БПВ при положительных температурах выше, чем при применении обычного битума, а при низких температурах (0 °С) наблюдается повышение показателя трещиностойкости при расколе.

Водостойкость щебеночно-мастичных асфальтобетонов при введении добавок смеси ТЭП остается высокой в режиме водонасыщения под вакуумом.

Сдвигоустойчивость по коэффициенту внутреннего трения при содержании 2 % смесового ТЭП в битуме практически не изменяется, но происходит резкий рост показателя сцепления при сдвиге при 50 °С. Анализ полученных данных позволяет предполагать, что щебеночно-мастичный асфальтобетон на БПВ является более устойчивым к образованию наплывов и волн в условиях, способствующих их образованию.

В результате проведенных исследований показана целесообразность использования смесового ТЭП как добавки в битум, т.к. его применение позволяет получить материалы, характеризующиеся повышенной прочностью и сдвигоустойчивостью при положительной температуре, хорошей деформативностью при отрицательной температуре.

Нами впервые также была разработана технология модификации нефтяного битума путём девулканизации резиновой крошки в его расплаве. Поскольку девулканизация резины (сшитого каучука) происходит непосредственно в битуме, то получается битумно-резиновое вяжущее с большим содержанием эластомера (до 20 %). Технология нами запатентована.

Битумно-резиновые вяжущие, полученные по разработанной нами технологии, также обладают высоким уровнем всех свойств (состав 2, табл. 3), особенно эластичностью. Приведенные для сравнения данные битумной композиции, модифицированной Элвалом (состав 3), значительно ниже по морозостойкости, к тому же Элвалой – дорогая зарубежная добавка (производитель – фирма «Дюпон»).

Таблица 3

Основные свойства битумполимерных вяжущих

№ п/п	Состав, м.ч.	Тр, °С	П25, 0,1 мм	П0, 0,1 мм	Д25, см	Д0, см	Э, %	Г, Ш 5 см, °С	Тхр, °С	Твс, °С	Адгезия к минерал. части
1	БНД 90/130	44	97	50	95	0	13	+5	- 19	230	Образец № 2
2	БНД 90/130 -100, РК – 20, девулк. агент – 0,1	76	45	36	9,7	5	84	-25	- 35	250	Образец № 1
3	БНД 90/130 -100, Элвалой – 1,5	64	58	41	19	5,8	52	-10	- 22	255	Образец № 1

Таким образом, разработанный способ девулканизации резины позволяет получать композицию, по свойствам превосходящую известные аналоги.

В табл. 4 представлены эксплуатационно-технические свойства асфальтобетона, разработанного на основе битумно-резинового вяжущего, полученного по нашей технологии.

Таблица 4

Основные свойства песчаных асфальтобетонов

Свойства Вяжущее	Рсж20, МПа	Рсж0, МПа	Рсж50, МПа	Водостойкость
БНД 90/130	3,1	7,70	1,0	0,94
БНД 90/130 -100, РК – 20, девулк. агент – 0,1	5,74	8,78	1,83	0,96
БНД 90/130–100, Элвалой-1	4,18	8,33	1,39	0,96
Требования по ГОСТ 9128	≥ 2,5	≤ 9-13*	≥ 1,1-1,6*	≥ 0,85-0,95*

Асфальтобетон на разработанном битум-полимерном вяжущем при всех температурах обладает прочностью почти в 2 раза большей, чем на немодифицированном битуме, а также повышенной водостойкостью.

Экономическая целесообразность применения предлагаемых композиций определяется низкой стоимостью отходов-модификаторов по сравнению с целевыми полимерными добавками:

- цена резиновой крошки – 20 руб./кг;
- цена Элвало – 280 руб./кг.

Экономический эффект по сравнению с модифицированной Элвалом (1,5 %) композицией составляет на 1 т вяжущего для битумов, модифицированных деструктатом РК (20 %), – 1200 руб.

Экологический эффект разработанных технологий определяется способностью к утилизации отходов одной тонны полученного оптимального состава вяжущего. Для композиций с девулканизованной резиновой крошкой этот эффект достигает 200 кг.

Еще одним направлением исследования нашей кафедры является создание наномодифицированных битумных эмульсий (БЭ) дорожного назначения. Новизна разработки заключается в получении и использовании новых доступных эмульсий по технологии комбинированного эмульгирования с использованием промышленных отходов химического предприятия «Нэфис» без изменения существующего технологического оборудования. Наномодификация битумных эмульсий промышленными латексами, кремнезолями, полисульфидами позволяет получить на их основе битумно-полимерные композиции тонкодисперсной структуры с высокими эксплуатационными показателями.

Результаты наших исследований представлены в табл. 5.

Таблица 5

Свойства холодных асфальтобетонов в сравнении с требованиями стандартов

Состав	Объемный вес, г/см ³	W, %	W _д , %	Набухание, %	Пределы прочности на сжатие, МПа				K ^B	K ^B _д
					R ₀	R ₂₀	R ₂₀ ^B	R ₅₀		
Минеральная часть – 100 % Битумно-водная эмульсия – 12 %	2,43	2,4	4,1	0,6	3,6	2,2	1,85	0,8	0,85	0,80
Минеральная часть – 100% Битумно-латексная эмульсия – 12% (СКС 65-ГП – 2,5 %)	2,45	2,2	3,8	0,3	3,25	2,3	2,0	1,0	0,87	0,82
Минеральная часть – 100% Битумно-латексная эмульсия – 12% (СКС 65-ГП – 5 %)	2,46	2,1	3,6	0,2	2,9	2,4	2,2	1,2	0,91	0,85
Минеральная часть – 100% Битумно-латексная эмульсия – 12 % (СКС 65-ГП – 7,5 %)	2,48	2,1	3,5	0,1	2,8	2,5	2,1	1,1	0,93	0,87
ГОСТ 9128-97 (для холодного АБ)	-	5-9	-	-	-	1,5	1,2	-	> 0,8	-
ГОСТ 9128-97 (для горячего АБ)	-	2-5	-	-	< 12	> 2,2	-	> 1,0	> 0,85	> 0,75

Как видно из таблицы, физико-механические свойства асфальтобетонной смеси (АБС) превышают требования ГОСТ для холодного АБ. Модификация БЭ латексом позволяет намного улучшить физико-механические показатели АБС. Так, например, прочность при 20 °С повышается на 30 %, при 50 °С на 40 %, водопоглощение и набухание снижаются. Разработанные АБС на битумно-латексных эмульсиях отвечают требованиям ГОСТа не только для холодного АБС, но и для горячего, в то время как асфальтобетонная смесь на известных БЭ отвечает требованиям ГОСТа только для холодного АБС.

Производство битумно-водных эмульсий возможно осуществить на известном промышленном оборудовании при АБЗ.

Основные выводы по результатам исследований битум-полимерных вяжущих и асфальтобетонов на их основе:

1. Модификация дорожного нефтяного битума смесевыми термоэластопластами улучшает технические характеристики битума (температура хрупкости и размягчения, пенетрация при 0 °С и 25 °С, эластичность), которые существенно превосходят значения ГОСТ 22245-90. По долговечности АБ на битумах с добавками смесевых ТЭП превосходит таковой на битумах, модифицированных СБС.

2. Смесевой термоэластопласт ТЭП-3, содержащий 1,5 % полифункциональной адгезионной присадки, значительно улучшает адгезионные свойства битум-полимерного вяжущего, полученного на его основе, что особенно важно при эксплуатации дорожного покрытия.

3. Технология модификации нефтяных битумов девулканизатами резиновых отходов отличается не только высокой технической, но и экономической эффективностью и может быть реализована в РТ, поскольку имеются действующие предприятия по переработке автомобильных шин в резиновую крошку.

4. Показатели физико-механических свойств образцов асфальтобетонов, приготовленных с применением БПВ, и наномодифицированных битумно-водных эмульсий превосходят аналогичные показатели свойств асфальтобетонов на горячих и «холодных» битумах.

Список литературы

1. Кисина А.М., Куценко В.И. Полимер-битумные кровельные и гидроизоляционные материалы. – Л.: Лениздат, 1983. – 133 с.
2. Мурафа А.В., Нагуманова Э.И., Мурузина Е.В., Макаров Д.Б., Хакимуллин Д.Б., Хозин В.Г. Исследование молекулярной подвижности и свойств систем битум-термоэластопласты // Сб. научных трудов «Материалы VIII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». – Казань: КГУ, 2001. – С. 43-44.
3. Аюпов Д.А., Мурафа А.В., Хакимуллин Ю.Н., Хозин В.Г. Битум-полимерные композиции, модифицированные девулканизатами резин. // Сб. научных трудов «Достижения и проблемы материаловедения и модернизации строительной индустрии. Т.1». – Казань, 2010. – С. 478-482.
4. Мурафа А.В., Макаров Д.Б., Нуриев М.А., Хозин В.Г. Наномодифицированные битумные эмульсии строительного назначения // Известия КазГАСУ, 2010, № 2 (14). – С. 245-249.

Ayupov D.A. – candidate of technical sciences, assistant

E-mail: Ayupov_Damir@rambler.ru

Makarov D.B. – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: kalegin@rambler.ru

Murafa A.V. – candidate of technical sciences, associate professor

Khazin V.G. – doctor of technical sciences, professor

E-mail: khazin@kgasu.ru

Potapova L.I. – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: ludmilapo@mail.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Asphalt-polymer binders and bitumen emulsions with the application of petrochemical production for road construction

Resume

The Republic of Tatarstan has got its own high-grade specialists in the area of polymers production and large-scale production facilities, but for some reason today almost all polymer modifiers for bitumen are produced abroad and therefore pretty expensive. The Kazan State University of Architecture and Engineering offers its investigations in the field of bitumen modification. The first way is the modification of oil bitumen by mixed thermoelastoplasts. Each of TEP has got its own duty: one increases the heat-resistance, second - the flexibility in cold, third – adhesion etc. This modifier can become a nice alternative to a popular SBS. The second way is the modification of bitumen by reclaimed rubbers produced by rundown tires breakage. The main different of this way is that rubber crump destructs and dissolves in bitumen. The third way is bitumen emulsions production. The point is that emulgent is the by-product of «Nefis»-company. Main emulsion's, bitumen's and asphalt's properties were investigated. All building materials excel the requirements of governing documents and analogues' properties.

Keywords: bitumen, asphalts, utilization, waste, emulsion, modification.

References

1. Kisina A.M., Kutsenko V.I. Polymer-bitumen roof and water-proof materials. – L.: Lenizdat, 1983. – 133 p.
2. Murafa A.V., Nagumanova E.I., Muruzina E.V., Makarov D.B., Khakimullin Y.N., Khozin V.G. The investigation of bitumen-TEP systems' molecular mobility and properties. // The collection of proceedings «Materials of VIII All-Russian conference «Structure and dynamics of molecular systems». – Kazan: KSU, 2001. – P. 43-44.
3. Ayupov D.A., Murafa A.V., Khakimullin Y.N., Khozin V.G. Bitumen-polymer compositions, modified by devulcanized rubbers. // The collection of proceedings «Material engineering and building industry modernization superlatives and problems. V.1». – Kazan, 2010. – P. 478-482.
4. Murafa A.V., Makarov D.B., Nuriev M.A., Khozin V.G. Nanomodified bitumen emulsion for construction purposes // News of the KSUAE, 2010, № 2 (14). – P. 245-249.