

УДК 625.855.3

М. К. ПАКТЕР, А. А. СТУКАЛОВ

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДОРОЖНОГО БИТУМА В СЛОЯХ РАЗЛИЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

В работе представлены результаты исследования влияния толщины слоя битума на его термоокислительные превращения по убыли массы Δm , изменению пенетрации P_{25} и температуры размягчения T_p в стационарных слоях различной толщины при $(163 \pm 1)^\circ\text{C}$ и свободном доступе кислорода воздуха. Сделан вывод о наличии поверхностного слоя толщиной $\delta = 0,16$ мм, в котором происходят основные химические превращения, связанные с диффузией кислорода в битум.

нефтяной дорожный битум, термоокислительное старение, толщина слоя битума

Известно, что определяющим фактором технологического старения битумов являются термоокислительные превращения его групповых составляющих [1]. В процессе производства асфальтобетонных смесей (АБС) и их укладки битум подвергается термоокислительному старению (ТОС) в слоях различной толщины [2, 3]: от измеряемых метрами в хранилищах до микронных пленок в АБС.

Известно, что ТОС проявляется в изменении массы битума (Δm), изменении пенетрации при 25°C (P_{25}), температуры размягчения (T_p) и хрупкости (T_{xp}), вязкости, когезии и группового химического состава битума (ГХС) [1, 4–7]. Изменением показателей Δm , P_{25} , T_p характеризуют склонность битумов к технологическому старению по ДСТУ 4044-2001 [6], эти же показатели, дополненные вязкостью, характеризуют склонность битумов к старению по европейским нормам (EN 12607-1, метод RFOT [7]). При этом по [6] старение выполняется в стационарном слое толщиной $\delta \approx 4$ мм при 163°C в течение 5 ч на воздухе, а по методу RFOT – в движущемся слое $\delta \approx 1,2$ мм при 163°C в течение 75 мин при фиксированной скорости воздуха.

Предлагается также оценивать интенсивность старения битума по изменению динамической вязкости и ГХС в процессе искусственного старения в пленке толщиной 50 мкм [8], а в работе [4, с. 104, 106] приводятся результаты исследования искусственного старения битумов для широкого температурно-временного интервала в слоях 50 мкм и 5 мкм по изменению когезии и ГХС.

Цель данной работы – установить влияние толщины слоя битума на его термоокислительные превращения (ТОС).

С этой целью изучали изменение показателей Δm , P_{25} и T_p при ТОС битума БНД 60/90 в стационарных слоях различной толщины при $(163 \pm 1)^\circ\text{C}$ в термощкафу при свободном доступе воздуха в чашках Петри.

Максимальные относительные расхождения между параллельными определениями не превышали: по Δm 0,01 %, по ΔP_{25} 5 %, по ΔT_p 2 %.

Изменение характеристик битума после ТОС P_{25} , $\Delta P_{25} = P_{25и} - P_{25с}$, T_p и $\Delta T_p = T_{pс} - T_{pи}$ приведено в табл. 1 (индексы относятся к исходному (и) и состаренному (с) битумам).

По абсолютному значению убыли массы (Δm_r) при ТОС рассчитывали удельную и относительную убыль массы и эффективную скорость реакций ТОС, связанных с Δm .

Удельную убыль массы $\Delta m_{уд}$ рассчитывали как убыль массы Δm_r в граммах на единицу открытой поверхности (S в см^2) битума:

$$\Delta m_{уд} = \frac{\Delta m_r}{S} \quad (1)$$

Таблица 1 – Изменение характеристик битума после ТОС при 163 °С

Образец битума	П ₂₅ , дмм		ΔП ₂₅ , дмм		Т _p , °С		ΔТ _p , °С	
	при толщине слоя битума δ, мм							
	2,5	4,0	2,5	4,0	2,5	4,0	2,5	4,0
Исходный БНД 60/90	62	62	–	–	47	47	–	–
<u>После ТОС</u>								
2 ч	–	56	–	6	–	47,5	–	0,5
5 ч	39	46	23	16	53	49	6	2
10 ч	31	39	31	23	59	53	12	6
20 ч	22	–	40	–	–	–	–	–

Относительную убыль массы (степень превращения α) находили как отношение убыли массы Δm_r к исходной навеске битума (m), в %:

$$\alpha = \frac{\Delta m_r}{m} \cdot 100. \quad (2)$$

Связь α и $\Delta m_{уд}$ (г/см²) с толщиной слоя битума (δ , мм) при плотности битума $\rho = 1$ г/см³:

$$a = 1000 \cdot \frac{\Delta m_{уд}}{\delta} \quad (3)$$

Среднюю скорость реакции (\bar{g}) находили как отношение α_t (степени превращения к заданному моменту времени t) к длительности t экспозиции (ТОС):

$$\bar{g} = \frac{\alpha_t}{t}, \quad (4)$$

соответственно, среднюю удельную скорость – как

$$\bar{g}_{уд} = \frac{\Delta m_{уд}}{t} \quad (5)$$

Эти данные сведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2 – Изменение массы битума при различной экспозиции при 163 °С

Образец битума	α , %		$\Delta m_{y0} \cdot 10^4, г/см^2$		$\bar{g} \cdot 10^2, \%/ч$		$\bar{g}_{y0} \cdot 10^4, г/см^2 \cdot ч$	
	при толщине слоя битума δ , мм							
	2,5	4,0	2,5	4,0	2,5	4,0	2,5	4,0
Исходный								
БНД 60/90	–	–	–	–	–	–	–	–
<u>После ТОС</u>								
2 ч	–	0,093	–	3,72	–	4,7	–	1,86
5 ч	0,298	0,209	7,45	8,34	6,0	4,2	1,49	1,67
10 ч	0,590	0,368	14,8	14,7	5,9	3,7	1,48	1,47
20 ч	0,934	–	23,4	–	4,7	–	1,17	–

Таблица 3 – ТОС битума в течение 5 ч в слоях различной толщины

Толщина слоя битума, δ, мм	α , %	$\Delta m_{уд}$, г/см ²	\bar{g} , %/ч	$\bar{g}_{уд}$, г/см ² · ч
4,0	0,209	$8,34 \cdot 10^{-4}$	0,042	$1,67 \cdot 10^{-4}$
2,5	0,298	$7,44 \cdot 10^{-4}$	0,060	$1,49 \cdot 10^{-4}$
0,47	1,509	$7,09 \cdot 10^{-4}$	0,302	$1,42 \cdot 10^{-4}$
0,054	3,963	$2,14 \cdot 10^{-4}$	0,793	$0,43 \cdot 10^{-4}$

Из уравнений (3)...(5) находим:

$$\bar{g} = 1000 \cdot \frac{\bar{g}_{уд}}{\delta}. \quad (6)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из табл. 2 и 3, скорость (изменения степени превращения α) в расчете на единицу массы (\bar{g}) или поверхности ($\bar{g}_{\text{по}}$) образца мало изменяется с ростом экспозиции для $\delta = (0,47...4,0)$ мм. Но для $\delta = 0,054$ мм имеет место резкий скачок (уменьшение) $\bar{g}_{\text{по}}$.

На рис. 1 приведены эти данные в координатах $\bar{g}_{\text{по}} = f(\delta)$ при $t = 5$ ч, где эта зависимость (в первом приближении) представлена ломаной линией с точкой перегиба ($\delta = 0,16$ мм, $\bar{g}_{\text{по}} = 1,67 \cdot 10^{-4}$ г/см²·ч).

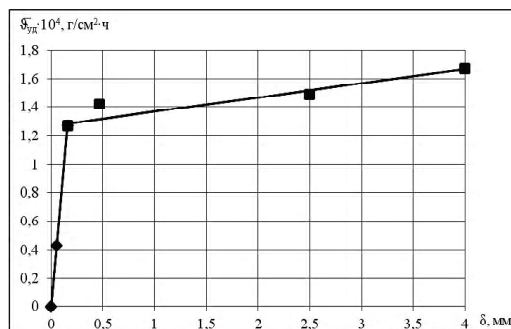


Рисунок 1 – Изменение средней скорости превращения битума ($\bar{g}_{\text{по}}$) при ТОС (163 °C / 5 ч) от толщины слоя (δ).

Мы интерпретируем это явление как наличие поверхностного слоя толщиной $\delta = 0,16$ мм, в котором происходят основные химические превращения, связанные с диффузией кислорода в битум, при экспозиции 5 часов.

При $\delta \leq 0,16$ мм весь слой битума вовлечен в процессы, связанные с ТОС. При $\delta > 0,16$ мм эти процессы происходят только в поверхностном (реакционном) слое толщиной 0,16 мм, а более глубокие слои битума участвуют преимущественно в диффузионных процессах (конвективная и молекулярная диффузия масел в реакционный слой взамен израсходованных; диффузия избытка асфальтенов, смол, пероксидных и других свободных радикалов из реакционного слоя в глубинные, обусловленная различием их концентраций).

Именно эти диффузионные процессы в битуме обуславливают небольшой рост $\bar{g}_{\text{по}}$ с ростом δ .

Исходя из приведенного рассмотрения, можно (в первом приближении) представить зависимость $\bar{g}_{\text{по}} = f(\delta)$ в виде линейных уравнений (для $t = 5$ часов):

$$\delta > 0,16 \text{ мм} \quad \bar{g}_{\text{по}} = 1,27 \cdot 10^{-4} + 0,18 \cdot 10^{-4} (\delta - 0,16), \quad (7)$$

$$\delta \leq 0,16 \text{ мм} \quad \bar{g}_{\text{по}} = 7,96 \cdot 10^{-4} \cdot \delta, \quad (8)$$

где $\bar{g}_{\text{по}}$ выражена в г/см²·ч, а δ – в мм.

По данным табл. 2 можно найти зависимость скорости превращения битума ($\delta > 16$ мм) от времени (рис. 2): скорость превращения $\bar{g}_{\text{по}}$ снижается во времени, максимальную скорость найдем экстраполяцией на момент начала ТОС ($t = 0$ часов). Для слоя $\delta = 4$ мм $\bar{g}_{\text{по}} \approx 2 \cdot 10^{-4}$ г/см²·ч. С течением времени $\bar{g}_{\text{по}}$ снижается, что связано с расходом масел в реакционном поверхностном слое битума, повышением вязкости этого слоя и, следовательно, со снижением скорости диффузии кислорода [9].

Зависимость $\bar{g}_{\text{по}}$ от длительности ТОС в интервале 2...20 ч описывается уравнением регрессии:

$$\bar{g}_{\text{по}} \cdot 10^4 = 2,05 - 0,28 \ln t \quad (R^2 = 0,896) \quad (9)$$

На рис. 2 можно заметить точку перегиба в районе 7 часов ($\alpha \approx 0,3$ %).

Связь химических превращений с изменением технических характеристик битума

Известно, что химические превращения полимеров при ТОС сопровождаются испарением летучих продуктов термоокислительной деструкции и изменением технических характеристик [10–12]. Применительно к битумам это рассмотрено С. А. Апостоловым [13, с. 57, 65]: при малой концентрации асфальтенов и смол и относительно высокой растворяющей способности масляного компонента окислительные превращения могут быть представлены схемой

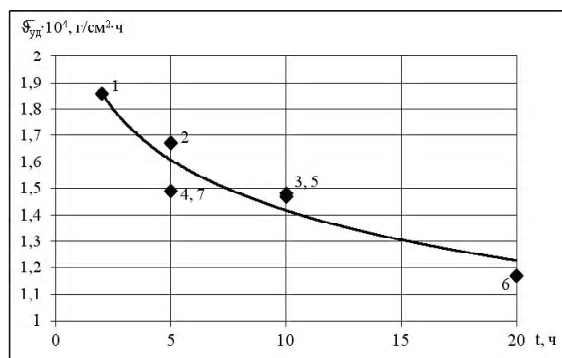
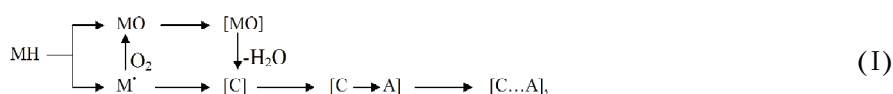
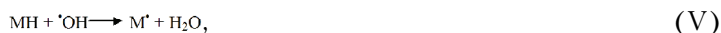
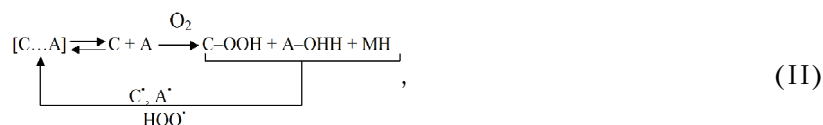


Рисунок 2 – Изменение средней удельной скорости ТОС битума ($G_{уд}$) от длительности экспозиции (t) при 163 °C и толщине слоя 4 мм (точки 1, 2, 3), 2,5 мм (точки 4, 5, 6) и 0,47 мм (точка 7).



где МН – масла;
МО – кислородсодержащие вещества;
С – смолы;
А – асфальтены;
[] – вещество в состоянии ассоциата.

При увеличении концентрации в битуме смол и асфальтенов (как это имеет место с увеличением α в наших экспериментах или в точке перегиба на рис. 2) термоокислительные превращения можно представить в виде следующей схемы последовательно-параллельных реакций:



Процессы (I)–(VI) учитывают физическое агрегирование в реакционном слое, что поясняет влияние толщины слоя битума и степени превращения на средние скорости ТОС (см. выше).

Эти же схемы иллюстрируют образование легких продуктов окисления (воды, свободных радикалов), которые должны испаряться при 163 °C.

Кстати, схема Гуна [14] предусматривает образование газообразных продуктов окисления не только из компонентов масел (парафино-нафтенных, моноциклоароматических, бицикло- и полициклоароматических углеводородов), но также из смол и асфальтенов.

Из приведенных данных однозначно следует наличие связи убыли массы (α) и изменений Π_{25} , T_p . Об этом свидетельствуют данные табл. 1 и 2 и рис. 3. Зависимость $\Delta\Pi_{25} = f(\alpha)$ и $\Delta T_p = y(\alpha)$ имеют вид несимметричных S-образных кривых. При этом точка перегиба, соответствующая максимуму $d(\Delta\Pi_{25})/d\alpha$ и $d(\Delta T_p)/d\alpha$, на этих кривых соответствует $\alpha \approx 0,3$ (как на рис. 2).

Однако на рис. 3 представлен упрощенный вариант корреляции (при $\alpha \geq 0,1$ %) в виде монотонных кривых с высокой степенью детерминации (R^2):

$$\Delta\Pi_{25} = 14,5 \ln \alpha + 39,4 \quad (R^2 = 0,986), \quad (10)$$

$$\Delta T_p = 36 \cdot \alpha^{1,77} \quad (R^2 = 0,973). \quad (11)$$

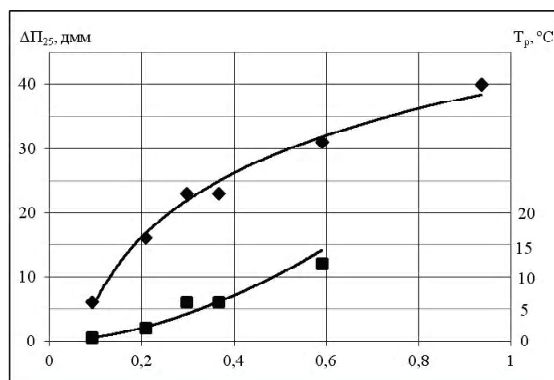


Рисунок 3 – Корреляция изменения пенетрации (ΔP_{25} , ♦) и температуры размягчения (ΔT_p , ■) со степенью превращения битума (α) при ТОС (163 °С).

Изменение технических характеристик битума при ТОС в тонких слоях

Используя приведенные зависимости (7–9), можно рассчитать \bar{g}_{yo} для слоев битума различной толщины при различной длительности ТОС, а по этим данным из уравнений (4–6) найти степень превращения (α_t) и удельную убыль массы ($\Delta m_{уд}$) к заданному моменту времени t часов ТОС.

Уравнения (10, 11) позволяют найти изменения технологических показателей (ΔP_{25} и ΔT_p), соответствующие найденному выше значению α .

Разумеется, конкретные значения α , ΔP_{25} и ΔT_p , найденные по упомянутым экспериментальным зависимостям, относятся к изученному нами конкретному битуму БНД 60/90 ($P_{25} = 62$ дмм, $T_p = 47$ °С). Однако проанализировать тенденции изменения α , ΔP_{25} и ΔT_p с изменением толщины слоя и длительности ТОС для любого вязкого дорожного битума этот подход позволяет.

В табл. 4 сведены эти расчеты по вышеприведенным зависимостям: для ТОС при 163 °С в тонких слоях битума ($\delta \leq 0,16$ мм). Из уравнений (6) и (8) следует, что для этих слоев $\bar{g} \approx 0,8$ %/ч. Из уравнения (4) находили $\alpha_t = \bar{g} \cdot t = 0,8 \cdot t$ (где α_t – время экспозиции в часах). ΔP_{25} при $\alpha \geq 0,1$ % находили по уравнению (10). При $\alpha < 0,1$ % ($t < 7,5$ мин) принимали прямую пропорциональность зависимости $\Delta P_{25}(\alpha)$:

$$\Delta P_{25}(t) = \frac{\Delta P_{25}(7,5)}{\alpha_{7,5}} \cdot \alpha_t = \frac{6,1}{0,1} \cdot \alpha_t = 61\alpha_t, \quad (12)$$

ΔT_p при $\alpha \geq 0,1$ % находили по уравнению (11). При $\alpha < 0,1$ % принимали:

$$\Delta T_p(t) = \frac{\Delta T_p(7,5)}{\alpha_{7,5}} \cdot \alpha_t = \frac{0,61}{0,1} \cdot \alpha_t = 6,1\alpha_t, \quad (13)$$

где $\Delta P_{25}(t)$ и $\Delta P_{25}(7,5)$ – показатели ΔP_{25} к моменту t минут и 7,5 минут (табл. 4).

$\Delta T_p(t)$ и $\Delta T_p(7,5)$ – ΔT_p к моменту t и 7,5 минут.

α_t и $\alpha_{7,5}$ – степень превращения битума к моменту t и 7,5 минут.

Таблица 4 – Изменение характеристик БНД 60/90 при термоокислительном старении (163 °С) в тонких слоях ($\delta \leq 0,16$ мм)

Экспозиция ТОС, t, мин	α , %	ΔP_{25} , дмм	ΔT_p , °С	Показатели состаренного битума	
				P_{25} , дмм	T_p , °С
0,0	0,0	0,0	0,0	62	47,0
0,5	0,007	0,4	0,04	62	47,0
1,0	0,013	0,8	0,08	61	47,1
7,5	0,10	6,1	0,61	56	47,6
10,0	0,13	9,9	0,97	52	48,0
37,5	0,50	29,4	10,6	33	57,6
60,0	0,80	36,5	24,1	25	71,1

Как следует из табл. 4 (в полном соответствии с рис. 3), для БНД 60/90 при производстве асфальтобетона (смешивание, хранение, транспортировка, укладка) допустим лишь кратковременный контакт тонких ($\delta \leq 0,16$ мм) пленок битума с кислородом воздуха, поскольку в этих технологических процессах происходит не только «сиюминутное» окисление (в момент контакта битума с воздухом), но и «продолжительное» (за счет вовлеченной мелкодисперсной воздушной среды при смешивании битума с минеральными материалами), как это убедительно показано Дон Брокком [15].

При 163 °С даже десятиминутный контакт приводит к изменению пенетрации на 10 дмм. Следовательно, необходимо ограничивать контакт битума с воздухом уже на стадии смешивания материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технологическое старение дорожного битума как двухфакторный процесс [Текст] / В. И. Братчун, М. К. Пактер, А. А. Стукалов [и др.] // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди : Зб. наук. праць. – Рівне, 2012. – Вип. 23. – С. 31–41.
2. Силкин, В. В. Асфальтобетонные заводы [Текст] / В. В. Силкин, А. П. Лупанов. – М. : Эконом-Информ, 2008. – 266 с.
3. Викторенков, Я. В. Влияние гранулометрии минерального порошка на состав и прочность асфальтобетона [Текст] / Я. В. Викторенков, Р. А. Голиков, М. К. Пактер // Современные проблемы строительства : Ежегодн. науч.-техн. сб. – Донецк : ДП «Донецкий Промстройпроект», 2013. – С. 98–102.
4. Колбановская, А. С. Дорожные битумы [Текст] / А. С. Колбановская, В. В. Михайлов. – М. : Транспорт, 1973. – 264 с.
5. Братчун, В. И. Особенности реологического поведения состаренных битумов [Текст] / В. И. Братчун, М. К. Пактер, А. А. Стукалов [и др.] // Вісник ДонНАБА. – 2013. – Вип. 2013-1(99) : Сучасні будівельні матеріали. – С. 92–100.
6. ДСТУ 4044-2001. Битумы нефтяные дорожные вязкие. ТУ [Текст]. – Взамен ГОСТ 22245-90 ; введ. 01.01.2002. – К. : Госстандарт Украины, 2001. – 10 с.
7. ОДМ 218.7.005-2008. Рекомендации по методу определения устойчивости к старению вязких нефтяных дорожных битумов [Текст]. – Утверждены распоряжением Росавтодора от 20.10.2008 г. № 438-р. – М. : Росавтодор, 2009. – 16 с.
8. ОДМ 218.3.020-2012. Методические рекомендации по обеспечению устойчивости битумов против старения в технологических процессах изготовления и применения асфальтобетонных смесей [Текст]. – Введен впервые. – М. : Росавтодор, 2012. – 38 с.
9. Чалых, А. Е. Диффузия в полимерных системах [Текст] / А. Е. Чалых. – М. : Химия, 1987. – 312 с.
10. Грасси, Н. Деструкция и стабилизация полимеров [Текст] / Н. Грасси, Дж. Скотт. – М. : Мир, 1988. – 446 с.
11. Павлов, Н. Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях [Текст] / Н. Н. Павлов. – М. : Химия, 1982. – 224 с.
12. Гладышев, Г. П. Стабилизация термостойких полимеров [Текст] / Г. П. Гладышев, Ю. А. Ершов, О. А. Шустова. – М. : Химия, 1979. – 272 с.
13. Апостолов, С. А. Научные основы производства битумов [Текст] / С. А. Апостолов. – Л. : Изд. Лен. ун-та, 1988. – 168 с.
14. Гун, Р. Б. Нефтяные битумы [Текст] / Р. Б. Гун. – М. : Химия, 1973. – 432 с.
15. Brock, J. D. Oxidation of asphalt. Technical Paper T-103 [Текст] / J. D. Brock. – Chattanooga : Astec Industries, Inc., 1986. – 20 p.

Получено 30.12.2014

М. К. ПАКТЕР, О. А. СТУКАЛОВ

ТЕРМООКИСНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ДОРОЖНЬОГО БІТУМУ В ШАРАХ РІЗНОЇ ТОВЩИНИ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

У роботі представлені результати дослідження впливу товщини шару бітуму на його термоокисні перетворення за втратою маси Δm , зміною пенетрації P_{25} і температури розм'якшення T_p в стаціонарних шарах різної товщини при $(163 \pm 1)^\circ\text{C}$ і вільному доступі кисню повітря. Зроблені висновки про наявність поверхневого шару товщиною $\delta = 0,16$ мм, в якому відбуваються основні хімічні перетворення, що пов'язані з дифузією кисню в бітум.

нафтовий дорожній бітум, термоокисне старіння, товщина шару бітуму

MIXAIL PAKTER, ALEKSANDR STUKALOV
THERMO-OXIDATIVE CONVERSION ROAD BITUMEN IN THE LAYERS
DIFFERENT THICKNESSES

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

In this work presented the results of investigation of influence of the layer's thickness of the bitumen on its thermo-oxidative conversion which were expressed of mass loss Δm , change of penetration P_{25} and softening temperature T_p in stationary layers of varying thickness at $(163 \pm 1)^\circ\text{C}$ with free access of air oxygen. Concluded about presence of surface layer of thickness $\delta = 0,16$ mm, in which there are basic chemical transformations associated with the diffusion of oxygen into the bitumen.

petroleum road bitumen, thermo-oxidative aging, layer's thickness of bitumen

Пактер Михайло Костянтинович – кандидат технічних наук, доцент кафедри автомобільних доріг і аеродромів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: фізико-хімічна механіка технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежорстких дорожніх одягів на основі модифікованих органічних в'язучих і комплексного модифікування структури бетонів.

Стукалов Олександр Анатолійович – асистент кафедри автомобільних доріг і аеродромів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: здобуття технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежорсткого дорожнього одягу на основі модифікування органічних в'язучих.

Пактер Михаил Константинович – кандидат технических наук, доцент кафедры автомобильных дорог и аэродромов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: физико-химическая механика технологических и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных слоев нежестких дорожных одежд на основе модифицированных органических вяжущих и комплексного модифицирования структуры бетонов.

Стукалов Александр Анатольевич – ассистент кафедры автомобильных дорог и аэродромов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: получение технологических и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных слоев нежестких дорожных одежд на основе модифицирования органических вяжущих.

Pakter Mixail – PhD (Eng.), Associate Professor, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: physical and chemical mechanics of technological and lasting road concretes for building of structural layers of non-rigid road coats on the basis of modification of organic astringent and complex microstructure modification of concretes; elaboration of effective technologies of processing of technogenous raw material in to the components of compositional materials.

Stukalov Aleksandr – Assistant, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: receipts of technological and lasting travelling concretes for building of structural layers of non-rigid travelling clothes on the basis of retrofitting of organic astringent.