

Группа компаний «АБЗ-1», Санкт-Петербург:

А.В. Покровский,

заместитель генерального директора по технологии и качеству работ, ЗАО «ЭКОДОР»

Н.В. Майданова,

заместитель начальника лаборатории ОАО «АБЗ-1»

Применение дефлегматоров

Хотим мы этого или нет, термины «парафины» и «воски» имеют негативный оттенок для специалистов, занимающихся производством нефтяных битумов или асфальтобетонных смесей.

Хотим мы этого или нет, термины «парафины» и «воски» имеют негативный оттенок для специалистов, занимающихся производством нефтяных битумов или асфальтобетонных смесей.

Однако синтетические парафины и природные воски неуклонно завоевывают рынок Европы и России как современные модификаторы битумных вяжущих, используемые для производства и уплотнения «теплых» асфальтобетонных смесей (Warm Mix Asphalt), а так же для придания литым асфальтобетонным смесям пластичности и лучшей удобоукладываемости. При микрорекристаллизации добавок происходят процессы упрочнения когезионных связей в битуме, что повышает прочностные характеристики асфальтобетона.

В литературных источниках эти материалы называются дефлегматорами (разжижителями). Дефлегматоры – парафины либо воски, имеющие температуру плавления 70-140°C, снижающие вязкость битумного вяжущего в диапазоне выше данных температур. В статье освещена лишь тема применения такого рода химических веществ в литых асфальтобетонах, в том числе по причине введения понятия «дефлегматоры» в проект ГОСТ на технические требования к литому асфальтобетону. Применение данных продуктов преследует несколько целей: во-первых - изменение реологических свойств вяжущих; во-вторых – снижение вязкости асфальтобетонных смесей на их основе, что приводит к повышению удобоукладываемости; в третьих – снижение температур производства и укладки асфальтобетонных смесей на основе модифицированных дефлегматорами битумов на 20-40°C. А это ведет к снижению эмиссии вредных для здоровья человека химических веществ (CO₂, окислов азота, канцерогенов).

Основными торговыми марками, представленными на строительном рынке России, являются нижеперечисленные:

1. Sasobit - длинноцепной алифатический углеводород, который получается путем газификации угля в процессе синтеза Фишера-Тропша (FT-парафины) фирмой «Sasol Wax». В англоговорящей среде применим термин полимер с маленьким молекулярным весом. Область плавления Sasobit 114°C-120°C, физическая форма – гранулы белого цвета 2-3 мм.

2. Asphaltan A и B. Компания «Romonta GmbH», Германия. Данный модификатор относится к воскам группы Ромонта, который получают из содержащего воск бурого угля с высоким содержанием озокерита экстракцией бензолом или бензином. Температура плавления 110-140°C. Гранулы коричневого цвета.

3. Licomont.BS 100 Компания «Clariant», Германия. Представляет собой продукт реакции смесей длинноцепочечных жирных кислот с алифатическими диаминами или, другими словами, амидный воск. Температура плавления 120-140°C, порошок белого цвета.

4. Rediset WMX. Компания «Akzo Nobel» Действие продукта в качестве адгезионной добавки дает как активную так и пассивную адгезию - для обеспечения хорошего покрытия каменного материала в процессе перемешивания. Температура плавления порядка 104°C. Изготавливается в виде чешуек коричневого цвета.

5. Добавка P-3. Модификатор представляет собой смесь полиэтиленовых восков отечественного производства с высокомолекулярными парафинами. Температура каплепадения 75-82°C. Пластинки светло-коричневого цвета.

Чем дефлегматоры отличаются от собственных нефтяных парафинов? В рамках многочисленных научно-исследовательских проектов Исследовательского института нефти и природного газа Клаусхаль-Целлерфельд было углубленно изучено влияние собственных нефтяных парафинов и парафинов Фишера-Тропша (FT-парафинов).

Обнаружено, что парафины могут как негативно, так и позитивно влиять на качество битума. Действие это во многом зависит от химической структуры парафина, которая включает широкий спектр между основными его типами:

- пластические микрорекристаллические парафины
- хрупкие макрорекристаллические парафины (собственно нефтяные парафины или твердые парафины)
- микрорекристаллические парафины (FT-парафины)

Микрорекристаллические парафины обуславливают пластификацию в области низких температур и кардинально не повышают температуру хрупкости по Фраасу. Благоприятное действие микропарафинов проявляется в обеспечении «смазки», т.к. маленькие кристаллы могут проще выравняться и сдвигаться относительно друг друга.

Макрорекристаллические парафины при охлаждении кристаллизуются, становясь центрами ассоциации ас-

Таблица 1. Интервал пластичности битума марки БНД 60/90 (Лисичанский НПЗ) в зависимости от концентрации Licomont BS 100

| Наименование показателя | Содержание Licomont BS 100, % | | | | |
|--------------------------------------|-------------------------------|------|------|-------|-------|
| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Температура хрупкости по Фраасу (°С) | -24 | -24 | -24 | -22 | -20 |
| Температура размягчения (°С) | 47,0 | 50,4 | 78,0 | 100,0 | 106,5 |

Таблица 2. Свойства битума БДУС 70/100 (ООО «ПО КИНЕФ»), модифицированного дефлегматорами

| Наименование показателя | БДУС 70/100 | БДУС 70/100 + Licomont BS 100 (3 %) | БДУС 70/100 + Sasobit (3 %) | БДУС 70/100 + Asphaltan A (3 %) |
|---|-------------|-------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| Температура размягчения по кольцу и шару, °С | 49,3 | 84,8 | 81,0 | 73,3 |
| Пенетрация при 25°С, 0,1 мм | 71 | 51 | 38 | 51 |
| Растяжимость при 25°С, см | >150 | 61 | 50,5 | 96 |
| Температура хрупкости по Фраасу, °С | -17 | -14,5 | -14 | -15,5 |
| Характеристики после 5 часов прогрева при 165°С | | | | |
| Температура размягчения по кольцу и шару, °С | 51,3 | 85,9 | 81,7 | 80,5 |
| Пенетрация при 25°С, 0,1 мм | 55 | 39 | 31 | 40 |
| Растяжимость при 25°С, см | >150 | 49 | 29,5 | 56 |
| Потеря массы в % | -0,1 | -0,03 | 0,03 | -0,03 |

фальтенов, которые образуют большие агрегаты и затем выпадают в осадок. Эти изменения приводит к нарушению реологической структуры битума и, как следствие, ухудшению эксплуатационных характеристик. Нефтяной битум, содержащий повышенное количество твердых парафинов, теряет блеск. В нормативных документах на нефтяные битумы во всех развитых странах содержание собственных парафинов, присутствующих в нефтяном дорожном битуме, регулируется и не должно превышать 2,2%. В России содержание твердых парафинов в битуме нормируется только в СТО 00044434-014-2009 на битум нефтяной дорожный с улучшенными характеристиками, производимый ООО «ЛУКОЙЛ-Ухтанефтепереработка».

Собственные битумные парафины плавятся уже при 20-70°С, что приводит к размягчению вяжущего в летний период эксплуатации покрытий. Причина – в длине молекулярной цепочки в 22-45 атомов углерода. В то же время длина молекулярной цепочки парафинов Фишера-Тропша лежит в пределах между 40 и 115 атомами углерода и более. Это показывает, что Sasobit и его аналоги отличны от собственных битумных парафинов и не могут сравниваться между собой.

В феврале-мае 2006 года в институте доктора Гауэра и доктора Хученройтера (Германия) были проведены исследования влияния добавки Licomont BS 100 на свойства битумов, используемых в Украине. Исследования показали, что модификация битума 2-3% Licomont BS 100 значительно снижает пенетрацию и существенно повышает температуру размягчения (с 47 до 100°С). Дальнейшее увеличение концентрации модификатора не приводит к заметным изменениям свойств битума.

На основе лабораторных исследований 2010 г., проведенных ОАО «АБЗ-1», выявлено влияние модификации парафинами и восками на свойства битума марки БДУС 70/100 (ООО «КИНЕФ»), а также на реологические свойства литых смесей на таких битумах. В табл. 2 представлены данные, демонстрирующие изменения свойств битума при модификации различными видами добавок с их одинаковым содержанием.

Для оценки работы полученных модифицированных вяжущих в составе литой асфальтобетонной смеси произведены дополнительные испытания по определению прочностных и деформативных характеристик этой смеси в соответствии с методикой EN 12697-20 по определению глубины вдавливания штампа (табл. 3).

Показано, что все образцы, в которых применялись модифицированные вяжущие, показали значительное уменьшение величины глубины вдавливания штампа. Наилучшие результаты показали образцы, приготовленные с использованием вяжущих, модифицированных Licomont BS 100 и Sasobit.

В таблицах 4.1, 4.2, 4.3 приведены данные определения физико-механических характеристик литого асфальтобетона с различными добавками при испытании на изгиб (ГОСТ 12801-97, п.17) стандартных балочек размером 40x40x160 мм при температурах 20°С, 0°С, минус 20°С.

Видно, что модификация литых асфальтобетонных смесей привела к значительному увеличению предела прочности на растяжение при изгибе (на 20-60%), а также уменьшению величины относительной деформации (на 25-55%) и увеличению модуля деформации в 1,5-2,5 раза по сравнению с образцами, приготовленными на битуме марки БДУС 70/100. Влияние обусловлено образованием внутри структуры дополнительных физико-химических связей, что и привело к изменению работоспособности материала в условиях действия изгибающих усилий.

Дефлегматоры при 0°С по-прежнему оказывают значительное влияние на механические показатели литых асфальтобетонов. Наблюдается увеличение предела прочности (на 20-50%), уменьшение относительной деформации (на 38-52%) и увеличение модуля деформации в 2-3 раза по сравнению с образцами, приготовленными на БДУС 70/100.

Табл. 4.3 показывает, что при низких температурах, порядка -20°С, влияние модификаторов на механические показатели литых асфальтобетонов незначительно, так как материал становится хрупким, достигая температуры стеклования и добавки не влияют на пластические и элас-

Таблица 3.

Глубина вдавливания штампа испытываемых образцов литых асфальтобетонных смесей при 40°С в течение 30 мин, площадь штампа 500 мм², мм

| БДУС 70/100 + Licomont BS 100 (3 %) | БДУС 70/100 + Sasobit (3 %) | БДУС 70/100 + Rediset WMX (3 %) | БДУС 70/100 + Asphaltan B (3 %) | БДУС 70/100 + P-3 (3 %) | БДУС 70/100 |
|-------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------|-------------|
| 2,47 | 2,69 | 5,02 | 5,49 | 5,66 | 9,95 |

Табл. 4.1. Физико-механические показатели литых асфальтобетонных смесей при изгибе при температуре 20°C

| Наименование показателя | Sasobit (3 %) | Licomont BS 100 (3 %) | Asphaltan A (3 %) | Rediset WMX (3 %) | P-3 (3 %) | БДУС 70/100 |
|---|---------------|-----------------------|-------------------|-------------------|-----------|-------------|
| Максимальный предел прочности R, МПа | 1,40 | 1,49 | 1,67 | 1,43 | 1,87 | 1,18 |
| Относительная деформация ϵ , % | 2,71 | 4,55 | 4,41 | 4,11 | 4,55 | 5,99 |
| Модуль деформации E, МПа | 51 | 33 | 37 | 35 | 41 | 20 |

Табл. 4.2. Физико-механические показатели литых асфальтобетонных смесей при изгибе при температуре 0°C

| Наименование показателя | Sasobit (3 %) | Licomont BS 100 (3 %) | Asphaltan A (3 %) | Rediset WMX (3 %) | P-3 (3 %) | БДУС 70/100 |
|---|---------------|-----------------------|-------------------|-------------------|-----------|-------------|
| Максимальный предел прочности R, МПа | 8,86 | 7,42 | 7,89 | 7,38 | 9,32 | 6,24 |
| Относительная деформация ϵ , % | 1,48 | 1,64 | 1,59 | 1,65 | 1,26 | 2,66 |
| Модуль деформации E, МПа | 597 | 451 | 502 | 446 | 737 | 236 |

Таблица 4.3. Физико-механические показатели литых асфальтобетонных смесей при изгибе при температуре -20°C

| | Sasobit (3 %) | Licomont BS 100 (3 %) | Asphaltan A (3 %) | Rediset WMX (3 %) | P-3 (3 %) | БДУС 70/100 |
|---|---------------|-----------------------|-------------------|-------------------|-----------|-------------|
| Максимальный предел прочности R, Мпа | 11,41 | 13,09 | 12,88 | 11,62 | 12,36 | 11,53 |
| Относительная деформация ϵ , % | 0,43 | 0,54 | 0,52 | 0,40 | 0,49 | 0,41 |
| Модуль деформации E, Мпа | 2747 | 2455 | 2485 | 2568 | 2564 | 2852 |

тические свойства битумных пленок, а так же температуру хрупкости асфальтового вяжущего вещества (АВВ).

Таким образом, модификация битума марки БДУС 70/100 дефлегматорами привела к значительному увеличению прочностных характеристик литых асфальтобетонных смесей, полученных на его основе. Из опыта лабораторных и практических работ ОАО «АБЗ-1» следует, что улучшение удобоукладываемости литых асфальтобетонов происходит в литых смесях на 20-50%, а в литых полимерасфальтобетонах на 10-20%. К сожалению, модификация литых смесей дефлегматорами не повышает эластические свойства вяжущих, столь необходимых литым смесям для сохранения сплошности при знакопеременных нагрузках в режиме отрицательных температур. Снижение величин относительных деформаций и абсолютной величины прогибов в материале может косвенно свидетельствовать о снижении усталостной долговечности материала при существенных значениях амплитуд колебаний мостового полотна.

Наглядной демонстрацией тезиса о ключевой роли вяжущего в формировании реологических свойств асфальтобетонов могут служить данные табл. 5. В ней представлены показатели усталостной долговечности литых полимерасфальтобетонов с применением ПБВ40 по ГОСТ Р 52056-2003 (столбец 1, 2) и литого асфальтобетона на дорожном битуме БНД 60/90.

Работы выполнены в 2008 года в ФГУП «РОСДОРНИИ» по оригинальной методике определения параметров усталостной долговечности на приборе ФР-2. Заказчиком испытаний являлся ОАО «Асфальтобетонный завод №1», Санкт-Петербург. Испытания на усталость выполнялось в режиме постоянной деформации при циклическом изгибе при частоте 14,5 Гц с амплитудой прогиба 0,72 мм, что соответствует относительной деформации 0,0051. Это крайне жесткие условия испытаний. Вяжущее для составов ЛПБВ 1 и ЛПБВ 2 содержали термоэластопласты типа стирол-бутадиен-стирол. В результате показатели количества циклов до разрушения образца полимерасфальтобетонов превышают показатели немодифицированного полимерами литого состава ЛБНД в 3-10 раз. Результаты, полученные в ходе этого исследования еще раз подтверждают факт того, что рациональный подбор вяжущего дает возможность управлять свойствами конечного продукта и прогнозировать

Таблица 5. Показатели усталостной долговечности литых асфальтобетонов в зависимости от типа применяемого вяжущего

| Температура испытаний, °C | Количество циклов нагружения балочек условно обозначенных составов до разрушения образца, ед. циклов | | |
|---------------------------|--|--------|--------|
| | ЛПБВ 1 | ЛПБВ 2 | ЛБНД |
| 1 | 2 | 3 | 8 |
| +20°C | 54 392 | 72 334 | 15 537 |
| 0°C | 13 368 | 8 240 | 3 588 |
| -16°C | 3 482 | 1 858 | 356 |

его работу, пользуясь методиками, определяющими функциональные характеристики материалов покрытий.

Как показано выше, введение дефлегматоров влияет на физико-механические характеристики литой смеси, увеличивая прочностные показатели и удобоукладываемость, повышая экологическую безопасность. Однако, модификация литых смесей (битумов) лишь дефлегматорами не должна рассматриваться заказчиками и самими подрядчиками как адекватная замена модификации термоэластопластами типа СБС. При использовании литых асфальтобетонов на мостовых сооружениях с ортотропными металлическими плитами стоит крайне тщательно подходить к выбору материала. В проекте ГОСТ на технические требования к литым асфальтобетонам изложены рекомендации к применению литых смесей на ПБВ по ГОСТ Р 52056-2003 именно на металлических мостах и эстакадах. Связано это с крайне жесткими условиями эксплуатации таких сооружений в режиме широкого диапазона амплитуд и частот колебаний.

Более чем девятилетний опыт применения литых асфальтобетонов компанией ОАО «АБЗ-1» доказывает необходимость применения дефлегматоров в практике производства и укладки смесей. При применении литых асфальтобетонов дефлегматоры используются как со-модификация ПБВ40, обеспечивающего повышенную усталостную долговечность материала покрытий мостов.

В мире уже уложены сотни тысяч квадратных метров литых асфальтобетонных смесей с применением дефлегматоров. Активно внедряются в практику иные типы разжижителей, химические формулы которых не имеют отношения к парафинам или воскам. Снижения температуры, экономических издержек, вредных выбросов при производстве смесей и их укладке стало мировой тенденцией. ●