

МОДИФИКАЦИЯ НЕФТЯНОГО БИТУМА МЕХАНОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫМ ШУНГИТОМ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КОКСУ

А.Р. Кенжегалиева¹, Д.Б. Абдихан¹, Е.К. Онгарбаев^{1,2*}

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

²Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

Аннотация

В работе приведены результаты экспериментов по использованию шунгитовых пород месторождения Коксу после механохимической активации в качестве модифицирующей добавки для улучшения физико-механических характеристик нефтяного дорожного битума. Использованы образцы шунгита марки «Таурит» сланцевого и карбонатного происхождения с размерами частиц 1 мм и 20 мкм. Измельченные образцы шунгита размерами частиц 5 мкм получены путем механохимической активации. Модификация битума образцами шунгита привела к снижению глубины проникания иглы и растяжимости, повышению температуры размягчения и адгезионной способности битума. Положительное влияние механохимически активированного шунгита на физико-механические свойства битума объясняется изменением структуры шунгита в результате измельчения. Оптимальным модификатором оказался образец шунгита карбонатного происхождения в количестве 0,5 мас.% после механохимической активации. Благоприятное воздействие на характеристики битума позволяет использовать природное сырье – шунгит после механохимической активации в качестве наполнителя битумных вяжущих и асфальтобетонных смесей на их основе.

Ключевые слова: битум, модификация, шунгит, механохимическая активация, измельчение.

1. Введение

Битум широко используется в строительстве дорожных покрытий благодаря своим особым вязкоупругим и эксплуатационным характеристикам [1]. Такие повреждения, как постоянная деформация колеи, усталостное и термическое растрескивание, повреждение водой возникают в дорожных покрытиях из-за сочетания транспортной нагрузки и климатического воздействия [2-4]. Модификация битума является одним из наиболее широко используемых методов улучшения эксплуатационных характеристик и уменьшения повреждений дорожных покрытий [5, 6]. Большое количество модификаторов (например, стирол-бутадиен-стирол, стирол-бутадиеновый каучук, этиленвинилацетат, резиновая крошка и т.д.) используются во всем мире для модификации битума, получения различных

битуминозных продуктов с улучшенными эксплуатационными характеристиками [7-9].

Не так давно углеродные нанотрубки [10] и наноматериалы [11-13] начали использовать в качестве модификатора битума благодаря их высокой прочности и электропроводности. В статье [14] пришли к выводу, что наноуглеродные материалы хорошо диспергируются в битуме, не теряя своих наноразмерных свойств, и улучшают низкотемпературные реологические свойства битума. Сочетание наноуглерода с наноразмерными металлами может действовать как перспективный модификатор битума.

Цена наноматериалов сильно зависит от способа получения и дороговизны оборудования, в том числе и от диапазона размера частиц, что является недостатком из-за высокой окончательной стоимости [15].

С позиции улучшения эксплуатационных характеристик битума с использованием

*Ответственный автор

E-mail: erdos.ongarbaev@kaznu.edu.kz (Е. Онгарбаев)

недорогих материалов в качестве альтернативы в данной работе применяется природный минерал – шунгит. Шунгит – это природное богатое углеродом и диоксидом кремния минеральное сырье, залегающее в основном в регионах России (Карелия) и Казахстана (Коксу, Бакырчик), и его общий запас оценивается более чем в 250 гигатонн [16, 17]. Шунгит имеет гетерогенную структуру, в которой углерод существует в неравномерно распределенных наноразмерных глобулах, изготовленных из изогнутых слоев графена [18, 19]. Графеноподобная структура шунгита делает его хорошей альтернативой синтетическому графену. Шунгит обладает высокой электропроводностью и удельной поверхностью [20-22]. В дополнение к углеродсодержащему материалу необработанный шунгит также содержит пирит, слюду, карбонаты, цирконий и другие минералы [23].

Введение шунгита (Карелита) в состав битума привело к росту вязкости, температуры размягчения, прочности и эластичности композитов [24]. В работе [25] установлено, что суммарное количество активных центров на поверхности шунгита в несколько раз превосходит эту величину для известняка. Авторами работы [26] также установлено, что уменьшение размера частиц шунгита до ультрадисперсных может привести к улучшению свойств битумных вяжущих.

Технология получения наноразмерного шунгита заключается в измельчении с помощью механохимической активации, которая не требует длительного и дополнительного воздействия. Также использование малого количества наноструктурированного шунгита для модификации битума представляет собой экономичный и эффективный способ улучшения эксплуатационных свойств битума.

Целью исследования являлось изучение влияния модифицирующей добавки шунгита месторождения Коксу на физико-механические свойства дорожного нефтяного битума.

2. Экспериментальная часть

В работе использовался дорожный нефтяной битум марки БНД 100/130 производства Павлодарского нефтехимического завода. Битум имеет следующие физико-механические показатели: глубина проникания иглы при 25 °С – 129,6·0,1 мм, температура размягчения – 46,9 °С, растяжимость при 25 °С – 111,6 см.

В качестве модифицирующей добавки использовали шунгит месторождения Коксу

(Алматинская область) марки «Таурит» сланцевого ТС и карбонатного ТК происхождения. Исходные образцы шунгита имели размер частиц 1 мм. Тонкодисперсные образцы шунгита марки ТС-Д и ТК-Д имели размер частиц 20 мкм. Образцы шунгита размерами частиц 5 мкм были получены путем механохимической активации. Измельчение проводилось в мельнице марки GT 300 при соотношении образца шунгита и шаров 1:1 со скоростью вращения 750 об/мин в течение 20 мин.

Модификацию битума проводили следующим образом: в металлический стакан, снабженный термометром и мешалкой с подогревом, загружали битум и нагревали стакан до 180 °С, затем добавляли необходимое количество шунгита (0,2; 0,5; 1%) при постоянном перемешивании в течение 1 ч.

После модификации определяли основные физико-механические показатели битума, такие как глубина проникания иглы, температура размягчения и растяжимость. Глубину проникания иглы (пенетрацию) модифицированного битума при 25 °С определяли пенетрометром АПН-360МГ4 в соответствии со стандартом СТ РК 1226-2003 [27]. Температура размягчения образцов определялась по методу «кольцо и шар» (КиШ) на приборе ИКШ-МГ4 в соответствии со стандартом СТ РК 1227-2003 [28]. Растяжимость (дуктильность) модифицированного битума измеряли при 25 °С в соответствии со стандартом СТ РК 1374-2005 [29] на приборе ДАФ 14-80. Отлитый в форму образец битума, выдержанный при температуре испытания, растягивали в приборе с постоянной скоростью и определяли максимальное удлинение.

Оценивали адгезию модифицированного битума к поверхности щебня ТОО «КазТас-Пром» в соответствии со СТ РК 1808-2008 [30]. Предварительно измельченный щебень просеивали через сито диаметром от 11 до 8 мм. Полученную фракцию промывали и просушили при температуре 110±5 °С. Далее щебень и образцы модифицированного битума разогревали до температуры смешивания в течение 2-4 ч, затем перемешивали для получения однородного покрытия камней и оставляли на силиконовом коврик при комнатной температуре. По истечении 12-64 ч образцы помещали в лабораторную колбу и заливали дистиллированной водой с температурой 5±2 °С и устанавливали колбы в машину для переворачивания колб со скоростью вращения 60±10 мин⁻¹. Машину останавливали через 6±0,25 ч.

Качество адгезии оценивали с помощью фотографии и дальнейшей их обработкой в программе Adobe Photoshop. Степень покрытия щебня битумом определяли соотношением площади камней покрытой битумом к полной площади.

3. Результаты и обсуждение

Результаты определения физико-механических характеристик исходного и модифицированных образцами шунгита битумов приведены в таблице 1. Для оценки степени твердости битума определяется глубина проникания иглы или пенетрация при 25 °С. Как видно из табличных данных, при модифицировании образцами шунгита глубина проникания иглы битума снижается. Наибольшее снижение наблюдается при добавке 0,2 мас.% механохимически активированного шунгита – при добавке измельченного шунгита марки ТС до 100,9·0,1 мм, при добавке измельченного шунгита марки ТК до 102,8·0,1 мм. Тем не менее, значения пенетрации находятся в диапазоне данного показателя (от 101 до 130), который требуется в соответствии со стандартами. Снижение пенетрации объясняется тем, что твердые частицы шунгита смешиваются с маслами в составе битума и образцы переходят в более вязкое состояние.

Переход битума из твердого состояния в жидкую фазу оценивается температурой

размягчения, определяемой по методу «кольцо и шар». Согласно таблице 1, модификация битума образцами шунгита привела к повышению его температуры размягчения. При модифицировании шунгитом сланцевого происхождения температура размягчения битума практически одинакова, ее значения находятся в пределах от 49,2 до 49,9 °С. Температура размягчения битума повышается на 2,5-3,0 °С. Максимальное значение температуры размягчения 51,5 °С имеет битум, модифицированный 0,2 мас.% шунгитом карбонатного происхождения после механохимической активации. В сравнении с шунгитом сланцевого происхождения шунгит карбонатного происхождения более благоприятно влияет на повышение температуры размягчения, в данном случае ее значение повышается на 3-4,5 °С. Это объясняется тем, что карбонатное происхождение шунгита по минералогическому составу близко к составам минеральных порошков (известняк, ракушечник), что в дальнейшем благоприятствует улучшению эксплуатационных характеристик асфальтобетонных смесей с их добавкой.

Пластические свойства битума оцениваются его растяжимостью (дуктильностью), которая зависит от его состава и структуры. Растяжимость снижается с уменьшением содержания масел в составе битума. По данным таблицы 1, при модифицировании битума образцами шунгита наблюдается резкое

Таблица 1. Физико-механические характеристики битума БНД 100/130, модифицированного шунгитом месторождения Коксу

Марка, размер и количество шунгита, добавленного в битум БНД 100/130	Глубина проникания иглы при 25 °С, 0,1 мм	Температура размягчения, °С	Растяжимость при 25 °С, см
Битум БНД 100/130 без добавки	129,6	46,9	111,6
ТС, 1 мм, 1%	124,1	49,9	68,9
ТС-Д, 20 мкм, 1%	111,7	49,7	79,1
ТС после механоактивации, 1%	113,5	49,6	77,6
ТС после механоактивации, 0,5%	112,9	49,3	85,0
ТС после механоактивации, 0,2%	100,9	49,2	68,6
ТК, 1 мм, 1%	108,0	50,3	82,7
ТК-Д, 20 мкм, 1%	126,8	50,0	97,3
ТК после механоактивации, 1%	115,0	49,5	66,7
ТК после механоактивации, 0,5%	112,7	49,8	82,6
ТК после механоактивации, 0,2%	102,8	51,5	50,9
Требования СТ РК 1373-2013 на БНД 100/130	101-130	не ниже 43	не менее 90
Требования СТ РК 2534-2014 на БМП 100/130	101-130	не ниже 52	не менее 32

снижение растяжимости, соответственно пластичности битума. Минимальные значения растяжимости показали образцы битума, модифицированные 0,2 мас.% механохимически активированным шунгитом марки ТС – 50,9 см, марки ТК – 68,6 см. Тем не менее, значения растяжимости удовлетворяют требованиям СТ РК по данному показателю (не менее 32 см), предъявляемым к модифицированным битумам. Растяжимость битума, модифицированного 1 мас.% шунгитом карбонатного происхождения ТК-Д дисперсностью 20 мкм, составила 97,3 °С, что удовлетворяет требованиям СТ РК на дорожные нефтяные битумы.

На рис. 1 показаны зависимости глубины проникания иглы образцов битума от количества добавленного механохимически активированного шунгита. Как видно из рисунка, наблюдается плавное повышение глубины проникания иглы битума с увеличением содержания шунгита. Как было отмечено выше, сильное влияние на снижение пенетрации оказали модифицирование 0,2 мас.% образцами шунгита. Добавление 0,5 мас.% модификатора показало одинаковое значение пенетрации битума независимо от происхождения шунгита.

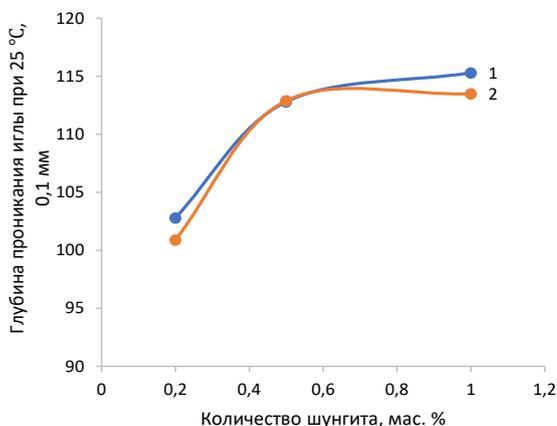


Рис. 1. Зависимость глубины проникания иглы (пенетрации) битума от добавленного количества шунгита после механохимической активации: 1 – ТК, 2 – ТС.

Рисунок 2 демонстрирует зависимости температуры размягчения битумов от содержания модифицирующей добавки – шунгита после механохимической активации. В случае шунгита сланцевого происхождения наблюдается постепенное повышение температуры размягчения, в то время как в случае шунгита карбонатного происхождения – резкое сни-

жение данного показателя с увеличением количества шунгита. Добавка 0,2 мас.% механохимически активированного шунгита марки ТК привела к сильному повышению значения температуры размягчения до 51,5 °С, что значительно выше по сравнению с другими количествами.

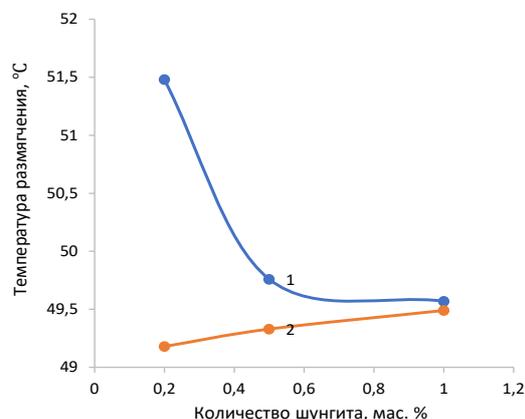


Рис. 2. Зависимость температуры размягчения битума от добавленного количества шунгита после механохимической активации: 1 – ТК, 2 – ТС.

На рис. 3 представлены зависимости растяжимости битума от количества добавленного механохимически активированного шунгита. Здесь для обеих марок шунгита кривые изменения растяжимости проходят через максимум, максимальные значения растяжимости имеют образцы битума, модифицированные 0,5 мас.% шунгитом.

Исходя из указанных физико-механических свойств модифицированных битумов, установлены оптимальное количество и марка

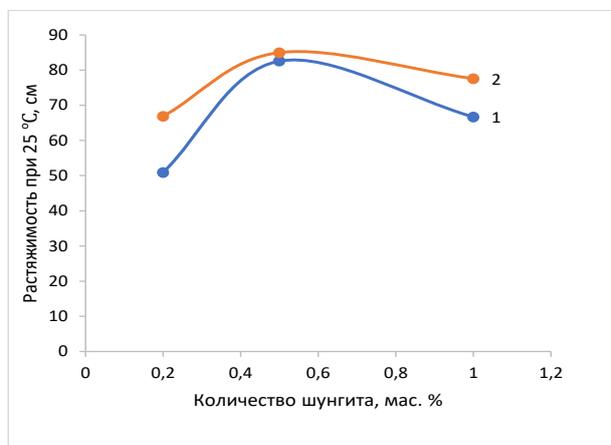


Рис. 3. Зависимость растяжимости битума от добавленного количества шунгита после механохимической активации: 1 – ТК, 2 – ТС.

шунгита, которые привели к улучшению показателей битума. К оптимальному снижению пенетрации (112,7·0,1 мм) и растяжимости (82,6 см) и повышению температуры размягчения (49,8 °С) приводят образцы битума, модифицированные 0,5 мас.% механохимически активированным шунгитом карбонатного происхождения марки ТК.

Далее была оценена адгезия модифицированных битумов к минеральному наполнителю и определена способность удерживаться на предварительно покрытой битумом поверхности щебня при воздействии воды и механическом воздействии при температуре окружающей среды. На рис. 4 показаны значения степени покрытия щебня образцами битумов. Как видно из диаграммы, при модифицировании битума образцами шунгита происходит повышение его адгезионной способности. Исходный битум имеет степень покрытия щебня 47%, после модифицирования данное значение повышается до 62%. Максимальную адгезионную способность имеет битум, модифицированный 0,5 мас.% шунгитом марки ТК после механохимической активации.

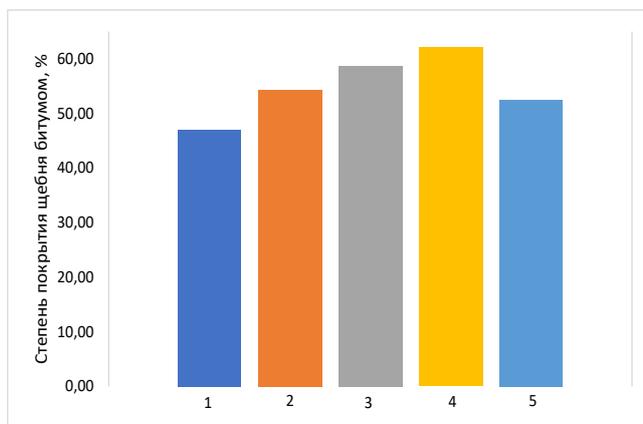


Рис. 4. Степень покрытия щебня образцами битума: 1 – исходного; модифицированного: 2 – 1 мас.% шунгитом марки ТК, 1 мм; 3 – 1 мас.% шунгитом марки ТС, 1 мм; 4 – 0,5 мас.% шунгитом марки ТК после механохимической активации, 5 – 0,5 мас.% шунгитом марки ТС после механохимической активации.

Таким образом, ультратонкодисперсные образцы шунгита месторождения Коксу, полученные в процессе механохимической активации, снизили пенетрацию и растяжимость, но при этом повысили температуру размягчения и адгезионные свойства дорожного нефтяного битума.

После механохимической активации сверхтонкоизмельченный шунгит, благодаря изменению структуры и аморфизации компонентов, будет обладать высокой пористостью по сравнению с известными модификаторами битумов. В частицах шунгита значительное количество смол битума будут аккумулированы в поверхностных микропорах, а часть масел за счет избирательной диффузии проникает внутрь материала. Поэтому при использовании пористого тонкодисперсного шунгита структурированные пленки битума на поверхности частиц будут иметь более прочное сцепление по сравнению с порошком из плотных пород [31].

Характер поверхности тонкодисперсных частиц шунгита имеет большое значение при формировании структуры битума и асфальтобетона, так как сколы, дефекты и микротрещины, которые образуются при механохимической активации, способствуют большему внутреннему трению и лучшему взаимодействию битума с модификатором.

4. Заключение

Модификация нефтяного дорожного битума марки БНД 100/130 образцами шунгита месторождения Коксу сланцевого и карбонатного происхождения с разными размерами частиц (1 мм, 20 и 5 мкм) показала благоприятное воздействие на физико-механические характеристики битума. Модифицированный шунгитом битум имеет относительно низкую глубину проникания и растяжимость, но высокую температуру размягчения и адгезионную способность к щебню. Среди образцов с различным происхождением карбонатные шунгиты показали более положительное влияние на свойства битума из-за сходства состава к минеральным наполнителям асфальтобетонных смесей. Образцы шунгита после механохимической активации лучше влияют на характеристики битума, чем исходные и тонкодисперсные, что связано с изменениями структуры и аморфизации шунгита в результате измельчения. Оптимальным модификатором оказался образец шунгита марки ТК после механохимической активации с количеством 0,5 мас.%. Исходя из полученных данных, шунгит можно рассматривать в качестве модифицирующей добавки для дорожных нефтяных битумов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки МОН РК по грантовому проекту AP08856559 «Разработка сорбентов на основе шунгитовых пород для очистки нефтезагрязненных почв».

Литература

- [1]. Jasso M., Bakos D., MacLeod D., Zanzotto L. Preparation and properties of conventional asphalt modified by physical mixtures of linear SBS and montmorillonite clay // *Constr. Build. Mater.* – 2013. – Vol.38. – P.759-765.
- [2]. Feng Z.G., Xu S., Sun Y.B., Yu J.Y. Performance evaluation of SBS modified asphalt with different anti-aging additives // *J. Test. Eval.* – 2012. – Vol.40. – P.728-733.
- [3]. Modarres A. Investigating the toughness and fatigue behavior of conventional and SBS modified asphalt mixes // *Constr. Build. Mater.* – 2013. – Vol.47. – P.218-222.
- [4]. Zhang J.T., Yang J., Kim R. Characterization of mechanical behavior of asphalt mixtures under partial triaxial compression test // *Constr. Build. Mater.* – 2015. – Vol.79. – P.136-144.
- [5]. Ouyang C.F., Wang S.F., Zhang Y., Zhang Y.X. Improving the aging resistance of styrene-butadiene-styrene tri-block copolymer modified asphalt by addition of antioxidants // *Polym. Degrad. Stab.* – 2016. – Vol.91. – P.795-804.
- [6]. Feng Z.G., Yu J.Y., Zhang H.L., Kuang D.L., Xue L.H. Effect of ultraviolet aging on rheology, chemistry and morphology of ultraviolet absorber modified bitumen // *Mater. Struct.* – 2013. – Vol.46. – P.1123-1132.
- [7]. K k B.V., Yilmaz M.,  akirođlu M., Kulogđlu N., Seng r A. Neural network modeling of SBS modified bitumen produced with different methods // *Fuel.* – 2013. – Vol.106. – P.265-270.
- [8]. Khadivar A., Kavussi A. Rheological characteristics of SBR and NR polymer modified bitumen emulsions at average pavement temperatures // *Constr. Build. Mater.* – 2013. – Vol.47. – P.1099-1105.
- [9]. Zhambolova A., Vocaturo A.L., Tileuberdi Y., Ongarbayev Y., Caputo P., Aiello I., Rossi C.O., Godbert N. Functionalization and Modification of Bitumen by Silica Nanoparticles // *Applied Sciences.* – 2020. – Vol.10(17). – P.6065-6075.
- [10]. Wu S., Tahri O. State-of-art carbon and graphene family nanomaterials for asphalt modification // *Road Mater. Pavement.* – 2019. – Vol.22. – P.1-22.
- [11]. Yang Q., Liu Q., Zhong J., Hong B., Wang D., Oeser M. Rheological and microstructural characterization of bitumen modified with carbon nanomaterials // *Construct. Build. Mater.* – 2019. – Vol.201. – P.580-589.
- [12]. Ziari H., Moniri A., Norouzi N. The effect of nanoclay as bitumen modifier on rutting performance of asphalt mixtures containing high content of rejuvenated reclaimed asphalt pavement // *Petrol. Sci. Technol.* – 2019. – Vol.37. – P.1946-1951.
- [13]. Amin I., El-Badawy S.M., Breakah T., Ibrahim M.H.Z. Laboratory evaluation of asphalt binder modified with carbon nano tubes for Egyptian climate // *Construct. Build. Mater.* – 2016. – Vol.121. – P.361-372.
- [14]. Sabaraya I.V., Filonzi A., Hajj R., Das D., Saleh N.B., Bhasin A. Ability of nanomaterials to effectively disperse in asphalt binders for use as a modifier // *J. Mater. Civ. Eng.* – 2018. – Vol.30. – P.04018166.
- [15]. Caputo P., Porto M., Angelico R., Loise V., Calandra P., Rossi C. O. Bitumen and asphalt concrete modified by nanometer-sized particles: Basic concepts, the state of the art and future perspectives of the nanoscale approach // *Advances in Colloid and Interface Science.* – 2020. – Vol.285. – P.102283.
- [16]. Chou N.H., Pierce N., Lei Y., Perea-L pez N., Fujisawa K., Subramanian S., Robinson J.A., Chen G., Omichi K., Rozhkov S.S., Rozhkova N.N., Terrones M., Harutyunyan A.R. Carbon-rich shungite as a natural resource for efficient Li-ion battery electrodes // *Carbon.* – 2018. – Vol.130. – P.105-111.
- [17]. Volkova I.B., Bogdanova M.V. Petrology and genesis of Karelian shungite - high rank coal // *Int. J. Coal Geol.* – 1986. – Vol.6(4). – P.369-379.
- [18]. Tiwari S.K., Kumar V., Huczko A., Oraon R., Adhikari A.D., Nayak G.C. Magical allotropes of carbon: Prospects and applications // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* – 2016. – Vol.41(4). – P.257-317.
- [19]. Gusm o R., Sofer Z., Bouša D., Pumera M. Synergetic metals on carbocatalyst shungite // *Chem. Eur. J.* – 2017. – Vol.23(72). – P.18232-18238.
- [20]. Ongarbayev Y., Baigulbayeva M., Tileuberdi Y., Ualiev P., Abdieva G. Carbonized Sorbents of Shungite and Rice Husk for Purification of Petroleum Contaminated Soils // *Journal of Ecological Engineering.* – 2022. – Vol.23(5). – P.16-25.
- [21]. Tamburri E., Carcione R., Politi S., Angiellari M., Lazzarini L., Vanzetti L.E., Macis S., Pepponi G., Terranova M.L. Shungite carbon as unexpected natural source of few-layer graphene platelets in a low oxidation state // *Inorg. Chem.* – 2018. – Vol.57(14). – P.8487-8498.

- [22]. Krasnovyd S.V., Konchits A.A., Shanina B.D., Valakh M.Y., Yanchuk I.B., Yukhymchuk V.O., Yefanov A.V., Skoryk M.A. Local structure and paramagnetic properties of the nanostructured carbonaceous material shungite // *Nanoscale Res. Lett.* – 2015. – Vol.10(1). – P.78.
- [23]. Chazhengina S.Y., Kovalevski V.V. Structural characteristics of shungite carbon subjected to contact metamorphism overprinted by greenschist-facies regional metamorphism // *Eur. J. Mineral.* – 2013. – Vol.25(5). – P.835-843.
- [24]. Сорокина О.В., Потапов Е.Э., Резниченко С.В., Бобров А.П., Смаль В.А., Ядыкина В.В., Тикунова И.В. Исследование свойств высоконаполненных композитов на основе битума и шунгита (Карелита) // *Каучук и резина.* – 2018. – Т.77, №2. – С. 92-94.
- [25]. Высоцкая М.А., Русина С.Ю., Беляев Д., Киселев О. Шунгит – как компонент битумо-минеральной композиции для дорожной отрасли // *Сборник статей и докладов ежегодной научной сессии Ассоциации исследователей асфальтобетона.* – М., 2015. – С.18-26.
- [26]. Шевердяев О.Н., Крынкина В.Н. Новые высокодисперсные минеральные наполнители для битумно-полимерных композиционных материалов // *Энергосбережение и водоподготовка.* – М. – 2007. – С.74-75.
- [27]. СТ РК 1226-2003. Битумы и битумные вяжущие. Метод определения глубины проникания иглы. – Астана, 2003.
- [28]. СТ РК 1227-2003. Битумы и битумные вяжущие. Определение точки размягчения методом кольца и шара. – Астана, 2003.
- [29]. СТ РК 1374-2005. Битумы и битумные вяжущие. Метод определения растяжимости. – Астана, 2005.
- [30]. СТ РК 1808-2008. Битумы и битумные вяжущие. Методы определения адгезии вяжущего. – Астана, 2008.
- [31]. Черноусов Д.И. Применение асфальтового вяжущего с шунгитом при устройстве дорожных покрытий // *Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук.* – Воронеж, 2011. – 19 с.
- [4]. Zhang JT, Yang J, Kim R (2015) *Constr. Build. Mater.* 79:136-144. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2014.12.085.
- [5]. Ouyang CF, Wang SF, Zhang Y, Zhang YX (2016) *Polym. Degrad. Stab.* 91:795-804. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2005.06.009.
- [6]. Feng ZG, Yu JY, Zhang HL, Kuang DL, Xue LH (2013) *Mater. Struct.* 46:1123-1132. DOI:10.1617/s11527-012-9958-3.
- [7]. K k BV, Yilmaz M,  akirog lu M, Kulog lu N, Seng r A (2013) *Fuel* 106:265-270. DOI:10.1016/j.fuel.2012.12.073.
- [8]. Khadivar A, Kavussi A (2013) *Constr. Build. Mater.* 47:1099-1105. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2013.05.093.
- [9]. Zhambolova A, Vocaturo AL, Tileuberdi Y, Ongarbayev Y, Caputo P, Aiello I, Rossi CO, Godbert N (2020) *Applied Sciences* 10(17):6065-6075. DOI:10.3390/app10176065.
- [10]. Wu S, Tahri O (2019) *Road Mater. Pavement* 22:1-22. DOI:10.1080/14680629.2019.1642946.
- [11]. Yang Q, Liu Q, Zhong J, Hong B, Wang D, Oeser M. (2019) *Construct. Build. Mater.* 201:580-589. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2018.12.173.
- [12]. Ziari H, Moniri A, Norouzi N (2019) *Petrol. Sci. Technol.* 37:1946-1951. DOI:10.1080/10916466.2018.1471489.
- [13]. Amin I, El-Badawy SM, Breakah T, Ibrahim MHZ (2016) *Construct. Build. Mater.* 121:361-372. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2016.05.168.
- [14]. Sabaraya IV, Filonzi A, Hajj R, Das D, Saleh NB, Bhasin A (2018) *J. Mater. Civ. Eng.* 30: 04018166. DOI:10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002315.
- [15]. Caputo P, Porto M, Angelico R, Loise V, Calandra P, Rossi CO (2020) *Advances in Colloid and Interface Science* 285:102283. DOI:10.1016/j.cis.2020.102283.
- [16]. Chou NH, Pierce N, Lei Y, Perea-L pez N, Fujisawa K, Subramanian S, Robinson JA, Chen G, Omichi K, Rozhkov SS, Rozhkova NN, Terrones M, Harutyunyan AR (2018) 130:105-111. DOI:10.1016/j.carbon.2017.12.109.
- [17]. Volkova IB, Bogdanova MV (1986) *Int. J. Coal Geol.* 6(4):369-379. DOI:10.1016/0166-5162(86)90011-X.
- [18]. Tiwari SK, Kumar V, Huczko A, Oraon R, Adhikari AD, Nayak GC (2016) *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 41(4):257-317. DOI:10.1080/10408436.2015.1127206.
- [19]. Gusm o R, Sofer Z, Bouša D, Pumera M (2017) *Chem. Eur. J.* 23(72):18232-18238. DOI:10.1002/chem.201703974.
- [20]. Ongarbayev Y, Baigulbayeva M, Tileuberdi Y, Ualiev P, Abdieva G (2022) *Journal of Ecological Engineering.* 23(5):16-25. DOI:10.12911/22998993/146386.

References

- [1]. Jasso M, Bakos D, MacLeod D, Zanzotto L (2013) *Constr. Build. Mater.* 38:759-765. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2012.09.043.
- [2]. Feng ZG, Xu S, Sun YB, Yu JY (2012). *J. Test. Eval.* 40:728-733. DOI:10.1520/JTE20120047.
- [3]. Modarres A (2013) *Constr. Build. Mater.* 47:218-222. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2013.05.044.

- [21]. Tamburri E, Carcione R, Politi S, Angjellari M, Lazzarini L, Vanzetti LE, Macis S, Pepponi G, Terranova ML (2018) *Inorg. Chem.* 57(14):8487-8498. DOI:10.1021/acs.inorgchem.8b01164.
- [22]. Krasnovyd SV, Konchits AA, Shanina BD, Valakh MY, Yanchuk IB, Yukhymchuk VO, Yefanov AV, Skoryk MA (2015) *Nanoscale Res. Lett.* 10(1): 78. DOI:10.1186/s11671-015-0767-9.
- [23]. Chazhengina SY, Kovalevski VV (2013) *Eur. J. Mineral.* 25(5):835-843. DOI:10.1127/0935-1221/2013/0025-2327.
- [24]. Sorokina OV, Potapov EE, Reznichenko SV, Bobrov AP, Smal VA, Yadykina VV, Tikunova IV (2018) *Rubber [Kauchuk i rezina]* 77(2):92-94. (In Russian).
- [25]. Vysotckaya MA, Rusina SY, Beliaev D, Kiselev O (2015). Shungite as a component of a bitumen-mineral composition for the road industry [Shungit – kak komponent bitumominalnoi kompozitsii dlya dorozhnoi otrasli]. Proceedings of the annual scientific session of the Asphalt Concrete Researchers Association. Moscow, 2015. P.18-26. (In Russian).
- [26]. Sheverdiaev ON, Krynkin VN (2007) Energy saving and water treatment [Energoberezhenie i vodopodgotovka] 74-75. (In Russian).
- [27]. ST RK 1226-2003. Bitumen and bitumen binders. Method for determining the depth of penetration of the needle [GSI. Bitumy i bitumnye vyazhushchie. Metod opredeleniya glubiny pronikaniya igly]. Astana, Kazakhstan 2003. (in Russian and Kazakh)
- [28]. ST RK 1227-2003. Bitumen and bitumen binders. Determination of the softening point by the ring and ball method [GSI. Bitumy i bitumnye vyazhushchie. Opredelenie točki razmyagcheniya metodom kol'ca i shara]. Astana, Kazakhstan 2003. (in Russian and Kazakh).
- [29]. ST RK 1374-2005. Bitumen and bitumen binders. Method for determining extensibility [GSI. Bitumy i bitumnye vyazhushchie. Metod opredelenie rastyazhimosti]. Astana, Kazakhstan 2005. (in Russian and Kazakh).
- [30]. ST RK 1374-2005. Bitumen and bitumen binders. Method for determining the adhesion of the binder [Bitumy i bitumnye vyazhushchie. Metod opredelenie adgezii vyazhushchego]. Astana, Kazakhstan 2008. (in Russian and Kazakh).
- [31]. Chernousov DI Use of asphalt binder with shungite in the construction of road surfaces [Primenenie asfaltovogo viazhushhego s shungitom pri ustroistve dorozhnyh pokrytii]. Abstract of the dissertation for the degree of candidate of technical sciences, Voronezh, 2011. 19 p.

Modification of petroleum bitumen with mechanochemically activated shungite of the Koxsu deposit

A.R. Kenzhegalieva¹, D.B. Abdikhan¹, Y.K. Ongarbayev^{1,2*}

¹Al-Farabi Kazakh National University, 71 al-Farabi ave., 71, Almaty, Kazakhstan

²Institute of Combustion Problems, 172 Bogenbai batyr str., Almaty, Kazakhstan

Abstract

The paper presents the results of experiments on the use of shungite rocks from the Koxsu deposit after mechanochemical activation as a modifying additive to improve the physical and mechanical characteristics of oil road bitumen. Samples of shungite brand "Taurit" shale and carbonate origin with a particle size of 1 mm and 20 microns are used. Superfine samples of shungite with a particle size of 5 μm were obtained by mechanochemical activation. Modification of bitumen with shungite samples led to a decrease in the depth of penetration of the needle and extensibility, an increase in the softening temperature and adhesive ability of bitumen. The positive effect of mechanochemically activated shungite on the physical and mechanical properties of bitumen is explained by the change in the structure of shungite as a result of grinding. The optimal modifier was a sample of shungite of carbonate origin in the amount of 0.5 wt.% after mechanochemical activation. A favorable effect on the characteristics of bitumen allows the use of natural raw material - shungite after mechanochemical activation as a filler for bituminous binders and asphalt concrete mixtures based on them.

Keywords: bitumen, modification, shungite, mechanochemical activation, grinding.

Мұнай битумын механохимиялық белсендірілген Көксу кен орнының шунгитімен түрлендіру

А.Р. Кенжеғалиева¹, Д.Б. Әбдіхан¹, Е.К. Оңғарбаев^{1,2*}

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, әл-Фараби даңғ., 71, Алматы, Қазақстан

²Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр к-сі, 172, Алматы, Қазақстан

Аннотация

Жұмыста мұнай жол битумының физика-механикалық сипаттамаларын жақсарту үшін Көксу кен орнының шунгит жыныстарын механохимиялық белсендіруден кейін түрлендіргіш қоспа ретінде пайдалану тәжірибесінің нәтижелері берілген. Бөлшектерінің өлшемі 1 мм және 20 мкм болатын «Таурит» тақтатас және карбонат текті шунгит үлгілері қолданылды. Механохимиялық белсендіру арқылы

бөлшектерінің өлшемі 5 мкм шунгиттің өте ұсақ үлгілері алынды. Битумды шунгит үлгілерімен түрлендіру иненің ену тереңдігі мен созылғыштығының төмендеуіне, битумның жұмсару температурасы мен жабысу қабілетінің жоғарылауына алып келді. Механохимиялық белсендірілген шунгиттің битумның физика-механикалық қасиеттеріне оң әсері ұнтақтау нәтижесінде шунгит құрылымының өзгеруімен түсіндіріледі. Оңтайлы түрлендіргіш механохимиялық белсендіруден кейін битумға 0,5 мас.% қосылған карбонат текті шунгит үлгісі болды. Битумның сипаттамаларына қолайлы әсер ету табиғи шикізат - шунгитті механохимиялық белсендіруден кейін битумды тұтқыр заттар мен олардың негізіндегі асфальтбетонды қоспалар үшін толтырғыш ретінде пайдалануға мүмкіндік береді.

Кілт сөздер: битум, түрлендіру, шунгит, механохимиялық белсендіру, ұнтақтау.