АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD)
по образовательной программе «8D07113 – Наноматериалы и нанотехнологии в химии»

КЕНЖЕҒАЛИЕВА ӘЛИЯ РУХУЛЛАҚЫЗЫ

Модификация нефтяных битумов наноматериалами

Актуальность темы. Развитие дорожной инфраструктуры – важное условие экономического роста и повышения качества жизни населения. Одним из ключевых материалов, используемых в дорожном строительстве, является нефтяной битум. Он подвержен старению, деформации, термическому разрушению и воздействию агрессивных внешних факторов, что ограничивает эксплуатации дорожных покрытий и требует частого ремонта.

В условиях повышения требований к надежности и прочности дорожных покрытий особенно актуальна задача улучшения физико-механических и эксплуатационных характеристик битума. Одним из перспективных направлений является модификация битумов с использованием наноматериалов. Наноструктурированные добавки, благодаря высокой удельной поверхности и химической активности улучшают устойчивость к старению, и термостойкость, водо- и морозостойкость, пластичность битума. Добавление небольших количеств наноматериалов позволяет добиться положительного эффекта, что делает модификацию экономически выгодным.

Таким образом, модификация нефтяных битумов наноматериалами является актуальной научной и практической задачей, решение которой позволит повысить качество и долговечность дорожных покрытий, а также сократить затраты на их обслуживание и ремонт.

Целью работы является получение наноструктурированных модификаторов и установление их влияния в качестве добавок к битуму для улучшения характеристик.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- получение наноструктурированных образцов шунгита и определение их состава и физико-химических характеристик;
- исследование влияния наноструктурированного шунгита в качестве модификатора к дорожному битуму БНД 100/130 и определение физико-механических и реологических характеристик;
- получение биоугля из нескольких видов биомассы и анализ его состава и структуры;
- исследование влияния биоугля на реологические свойства битума PG 70/100;
- синтез оксида графена из биоугля кожуры лимона и исследование его влияния на реологические характеристики битума БНД 100/130;

- исследование эффекта омоложения битума PG 70/100 маслом на основе полимерных отходов;

- исследование влияния карбонизированной рисовой шелухи на свойства строительного битума БН 90/10 и получение битумной мастики.

Методы исследования. Для проведения исследований по теме диссертации использованы современные приборы методов анализа: ИК-спектрометр Bruker Alpha (Bruker Optics GmbH, Karlsruhe, Германия), реометры SR5000 (Rheometrics, USA) и Smart Pave 102 (Anton Paar GmbH), сканирующий электронный микроскоп Quanta 3D 200i (FEI Company, США), лазерный анализатор Winner 2000E (Jinan Winner Particle Instruments Stock Co., Ltd, Китай), атомно-силовой микроскоп Solver Spectrum (NT-MDT), термогравиметрический анализатор STA6000 (Perkin-Elmer), дифференциально-сканирующий калориметр DSC 131 (Setaram Instrumentation, France), Раман спектрометр Solver Spectrum (NT-MDT).

Объектами исследований являются шунгит месторождения Коксу, биоугли из отходов растительного сырья, оксид графена и битумы марок БНД 100/130, PG 70/100, БН 90/10.

Предметом исследований являются процессы получения наноматериалов и модифицирования ими битумов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- модификация битума БНД 100/130 шунгитом месторождения Коксу в количестве 1 мас. %, предварительно механохимически активированным в среде изопропанола со скоростью измельчения 700 об/мин при соотношении масс шунгита, изопропанола и стальных шаров 1,5:1:1,5 в течение 60 минут, повышает температуру перехода битума из вязко-упругого состояния в жидкое на 5,7 °С, после старения на 4,8 °С благодаря образованию кристаллитов графеноподобных структур размерами 27,6 нм с 3-5 слоями и наличию на поверхности модифицированного битума графеновых листов «пчелиной структуры» высотой до 100 нм с фрагментами менее 20 нм;

- биоуголь, полученный пиролизом кожуры лимона при 550 °С в течение 1,5 ч в атмосфере азота в количестве 3 мас. % повышает температуру перехода битума PG 70/100 от вязкоупругого к жидкому состоянию на 2,2 °С, модуль упругости при 50 °С на 1,8 кПа и показывает антиоксидантный эффект, что объясняется графитовой пластинообразной структурой и низкой гидрофобностью (28,9°);

- модификация битума БНД 100/130 оксидом графена, полученным методом Хаммерса из биоугля пиролизом кожуры лимона при 500-600 °С, в количестве 3 мас. % привела к повышению его прочности и пластичности с увеличением эффективного напряжения сдвига на 25 кПа и устойчивостью к разрушению при циклической нагрузке, усталостной долговечности в 2 раза благодаря равномерному распределению высот в профиле поверхности оксида графена в диапазоне 20-250 нм с высокой степенью диспергируемости и преобладании нанолистовой структуры;

- модификация битума БН 90/10 рисовой шелухой, карбонизованной при температуре 600 °С в атмосфере аргона в течение 1 ч и механохимически активированной со скоростью 1600 об/мин в течение 60 мин, в количестве 1 мас. % позволила получить гидроизоляционную битумную мастику с повышенными значениями температуры размягчения на 10 °С, гидрофобности со средним углом контакта 112,3 °, благодаря увеличению содержания углерода в рисовой шелухе до 57,5 % и образованию графеноподобных кристаллитов размером 36,5 нм с количеством слоев 3-5.

Основные результаты работы:

1. Механохимической активацией в среде изопропанола со скоростью измельчения 700 об/мин при соотношении масс шунгита, изопропанола и стальных шаров 1,5:1:1,5 в течение 60 минут получены наноструктурированные образцы шунгитовых пород месторождения Коксу с частицами размером 67,2-91,3 нм. Раман спектроскопический анализ образцов шунгита показал образование кристаллитов графеноподобных структур размерами 27,6 нм с 3-5 слоями.

2. Модификация битума БНД 100/130 механохимически активированным шунгитом в количестве 1 мас. % повышает его температуру перехода от вязкоупругого к жидкому состоянию (T*) битума на 5,7 °С, после старения на 4,8 °С. Атомно-силовой микроскопический (АСМ) анализ показал на поверхности модифицированного битума свернутых графеновых листов «пчелиной структуры» высотой до 100 нм. Добавление механохимически активированного шунгита в изопропаноле образует битум с равномерной поверхностью с фрагментами менее 20 нм по данным АСМ-анализа, что способствует улучшению устойчивости структуры битума к старению.

3. Биоуголь, полученный пиролизом кожуры лимона при 550 °С в течение 1,5 ч в атмосфере азота показал повышение температуры перехода T* на 2,2 °С, модуля упругости при 50 °С на 1,8 кПа при добавлении в битум PG 70/100 в количестве 3 мас. %. Данный положительный эффект объясняется формированием графитовой пластинообразной структуры и низкой гидрофобностью.

4. Синтезирован оксид графена из биоугля, полученного пиролизом кожуры лимона модифицированным методом Хаммерса при 500-600 °С. Профиль поверхности по АСМ-анализу имеет равномерно распределение высот в диапазоне 20-250 нм, что свидетельствует о его высокой дисперсности и преобладании в основном нанослойных структур. Модификация битума БНД 100/130 оксидом графена в количестве 3 мас. % привела к повышению его прочности и пластичности, увеличивает эффективное напряжение сдвига на 25 кПа и устойчивость к разрушению при циклической нагрузке, повышает усталостную долговечность в 2 раза.

5. Модификация битума PG 70/100 маслом на основе полимерных отходов (PFU) в количестве 3 мас. % показала омолаживающую эффективность после старения со снижением температуры перехода T*, что

объясняется увеличением содержания насыщенных соединений в составе асфальтенов по данным ИК-спектроскопического анализа.

6. Карбонизацией рисовой шелухи при температуре 600 °С в атмосфере аргона в течение 1 ч и механохимической активации со скоростью 1600 об/мин в течение 60 мин получены образцы с увеличением содержания углерода 57,5 %, размером кристаллитов 36,5 нм и количеством слоев 3-5. Модификация битума БН 90/10 карбонизованной и механохимически активированной рисовой шелухой в количестве 1 мас. % позволила приготовить гидроизоляционную битумную мастику с повышенными значениями температуры размягчения на 10 °С, гидрофобности со средним углом контакта 112,3°.

Научная новизна полученных результатов.

- впервые показано наличие на поверхности битума БНД 100/130, модифицированного механохимически активированным шунгитом месторождения Коксу свернутых графеновых листов «пчелиной структуры» высотой до 100 нм с фрагментами менее 20 нм;

- впервые синтезирован оксид графена методом Хаммерса из биоугля, полученного пиролизом кожуры лимона при 500-600 °С и установлено его влияние на реологические характеристики битума БНД 100/130 за счет образования прочной и гибкой сетчатой структуры при взаимодействии гидроксильных, карбоксильных, эпоксидных групп оксида графена с асфальтено-смолистыми компонентами битума, которая поглощает и перераспределяет механические нагрузки, предотвращая развитие трещин и повышая прочность и жесткость битума;

- впервые получена гидроизоляционная битумная мастика с улучшенными физико-механическими характеристиками при модификации битума БН 90/10 1 мас. % карбонизованной и механохимически активированной рисовой шелухой. Увеличение содержание углерода, распределение графеноподобных наноструктур с образованием наноармирующей сетки и наличие на поверхности остаточных функциональных групп повышает температуру размягчения, гидрофобность и адгезию битума.

Теоретическая значимость работы заключается в обосновании положительного влияния наноматериалов, таких как наноструктурированный шунгит, биоуголь лимонной кожуры, оксид графена, карбонизованная рисовая шелуха на свойства битумов распределением графеноподобных наноструктур. Практическая значимость исследований заключается в улучшении эксплуатационных характеристик битумных материалов - повышение прочности, эластичности и устойчивости к старению, что увеличивает срок службы дорожных покрытий и снижает расходы на ремонт и содержание дорог.

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам. Диссертационная работа выполнена в рамках реализации грантового проека «Жас ғалым» по теме AP25795719 «Разработка технологии

модифицирования битума твердым продуктом пиролиза отработанных шин и пищевых отходов для придания антиоксидантных свойств».

Публикации. Опубликованы 12 публикаций, из них 5 статьи в международных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, 3 статьи в республиканских журналах из Перечня рекомендованных изданий, 4 докладов в материалах конференций.

Личный вклад докторанта в подготовку каждой публикаций:

1. Статья «Модификация нефтяного битума механохимически активированным шунгитом месторождения Коксу» в журнале «Горение и плазмохимия»: подготовка обзора и анализ литературных данных, получение и обработка результатов.
2. Статья «Mechanochemically Activated Shungite as an Additive to Improve Bitumen Characteristics» в журнале «Journal of Ecological Engineering»: подготовка обзора и анализ литературных источников, получение и обработка результатов анализов.
3. Статья «Influence of Adhesion Additives on the Grip of Bitumen to Stone Material and Water Resistance of Asphalt Concrete» в журнале «Eurasian Chemico-Technological Journal»: получение и обсуждение экспериментальных данных, подготовка обзора литературных данных.
4. Статья «Модификация битумов и асфальтобетонов углеродными наноматериалами» в журнале «Горение и Плазмохимия»: подготовка обзора и анализ литературных источников.
5. Статьи «Effect of Nanostructured Shungite on the Rheological Properties of Bitumen» в журнале «Infrastructures»: получение и обсуждение экспериментальных данных.
6. Статьи «Modification of bitumen with char from pyrolysis of lemon peel waste» и «Modification of Bitumen with Carbonized Rice Husk» в журнале «Journal of Physics: Conference Series»: получение и обсуждение экспериментальных данных.
7. Статья «Реологические характеристики нефтяных битумов по системе Superpave» в журнале «Горение и Плазмохимия»: получение и обсуждение экспериментальных данных.
8. Статья «Integration of Coke and CNMs with Bitumen: Synthesis, Methods, and Characterization» в журнале «Nanomaterials»: подготовка обзора и анализ литературных источников.
9. Статья «Valorization of Agricultural Wastes into Environmentally Sustainable Asphalt Binders» в журнале «Molecules»: получение и обсуждение экспериментальных данных.
10. Материалы докладов научных конференций и симпозиумов: описание и представление экспериментальных данных и результатов анализов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав и заключения. Работа изложена на 152 страницах, содержит 27 таблиц, 52 рисунков. Список использованных источников включает 186 наименований.