

УДК 691.16:662

В. Л. БЕСПАЛОВ, А. Р. МАРКОВ, А. В. ЮХНОВ, В. В. СИРЕНКО, Р. С. МАЙДАНИЧЕНКО
ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»**КОМПЛЕКСНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЯЖУЩИЕ НА ОСНОВЕ
ВЯЗКОПЛАСТИЧНЫХ ВТОРИЧНЫХ КУБОВЫХ ОСТАТКОВ
ФЕНОЛЬНО-АЦЕТОНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Аннотация. Целью настоящей работы является получение из ВКОФАП (вторичного кубового остатка фенольно-ацетонового производства) органического вяжущего соответствующего нормативным требованиям. ВКОФАП модифицировали комплексной добавкой, представленной отсевом поливинилхлорида и кубовыми остатками дистилляции фталевого ангидрида. Вторичный вязкопластичный ВКОФАП образуется из первичного ВКОФАП при совместном производстве фенола и ацетона методом кумольного синтеза и содержит в своем составе до 50 % продуктов осмоления и конденсации, димеры и летучие компоненты: α -метилстирол, фенол, ацетофенон. Показатели физико-механических свойств бетонов, приготовленных на комплексном органическом вяжущем, превосходят таковые горячих дегтебетонов. Для них характерна более высокая прочность при сжатии при 50 °С и более широкий температурный интервал работоспособности в вязкоупругом состоянии; меньшая температурная чувствительность механических свойств. Следовательно, покрытия, построенные из бетонных смесей на комплексном органическом вяжущем, будут долговечными под действием транспортных нагрузок.

Ключевые слова: дорожный асфальтобетон, вязкопластичный вторичный кубовый остаток фенольно-ацетонового производства, поливинилхлорид, кубовые остатки дистилляции фталевого ангидрида.

ПОСТАНОВКА НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ

Для строительства автомобильных дорог с асфальтобетонным покрытием в зависимости от ее категории необходимо израсходовать 50...200 т битума на один километр дороги. Используемые в дорожном строительстве органические вяжущие представлены в основном битумами и каменно-угольными дегтями, а также модифицированными вяжущими на их основе. В связи с этим возникает задача поиска альтернативных видов вяжущих, прежде всего, из вязкопластичных отходов нефте- и коксохимии.

При современном уровне материального потребления дорожным строительством значение фактора полноты использования и вовлечения отходов производства нефтехимического синтеза и переработки угля, в частности вторичных кубовых остатков фенольно-ацетонового производства (ВКОФАП) [1] и кубовых остатков дистилляции фталевого ангидрида [2], позволит: уменьшить ресурсную зависимость за счет использования техногенного сырья как основы органических вяжущих для дорожного строительства и снизить затраты нефтяного битума: значительно уменьшить техногенное влияние ВКОФАП на окружающую среду и соответственно уменьшить площадь земли, которая используется для захоронения данного отхода; получить прибыль в результате реализации органических вяжущих, основу которых составляет ВКОФАП.

Целью настоящей работы является получение из вязкопластичного ВКОФАП органического вяжущего, соответствующего требованиям ГОСТ 22245-90, модификацией ВКОФАП комплексной добавкой, представленной отсевом поливинилхлорида и кубовыми остатками дистилляции фталевого ангидрида.

ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ

Вторичный вязкопластичный ВКОФАП образуется из первичного ВКОФАП при совместном производстве фенола и ацетона методом кумольного синтеза и содержит в своем составе до 50 % продуктов осмоления и конденсации, димеры и летучие компоненты: α -метилстирол, фенол, ацетофенон [3].

Вторичный ВКОФАП характеризуется условной вязкостью $C_{50}^{10} = 5...20$ с, содержанием альфа-, бета- и гамма фракций 3,0, 9,8 и 87,2 % соответственно; температура хрупкости $T_{xp} = -10,7$ °С, растяжимость при 25 °С, $D_{25} = 0,37$ м, при 0 °С, $D_0 = 0,7$ м [4]. Средняя плотность бетонов, приготовленных на вязкопластичном ВКОФАП, $\rho_0 = 2\,410$ кг/м³, водонасыщение $W = 1,52$ %, набухание $H = 0,47$ %; предел прочности при сжатии при 0 °С $R_0 = 28,28$ МПа, при 20 °С $R_{20} = 5,48$ МПа, при 50 °С $R_{50} = 1,04$ МПа; коэффициент температурной чувствительности $K_T = R_0/R_{50} = 27,19$. Из-за высокого значения предела прочности при сжатии при 0 °С и температурной чувствительности бетонов следует ожидать низкой трещиностойкости и динамической прочности покрытий автомобильных дорог, которые построены из бетонных смесей с применением вязкопластичного ВКОФАП. Следовательно, ВКОФАП необходимо модифицировать в направлении расширения интервала пластичности и понижения температурной чувствительности реологических свойств.

Для модификации вязкопластичного ВКОФАП использованы отсев поливинилхлорида Днепродзержинского объединения «Азот» (марка ПВХ-С0-1) со следующими характеристиками: константа Фикентчера $K = 66-69$; насыпная плотность 400 кг/м³; удельная поверхность 300 м²/кг; частные остатки (%) после просева на ситах с размером отверстий (мм) 0,4...81, 0,25...13; плотность 1 400 кг/м³; среднечисленная молекулярная масса $10 \cdot 10^4$ и кубовые остатки дистилляции фталевого ангидрида ($C_8H_4O_3$). В ОДФА содержатся: фталевая кислота, минеральные вещества ($CaCO_3$, сульфаты) от 1 до 7 % и зола 3 %. [5]. ОДФА характеризуются следующими показателями качества; плотность – 1 527 кг/м³; влажность – 2 %; содержание гидроксильных групп, $ОН = 2,4$ мг-экв/г. Кубовые остатки дистилляции фталевого ангидрида измельчали в лабораторной мельнице до удельной поверхности $S = 450$ м²/кг.

Известно, что растворителями ПВХ являются соединения, содержащие в своем составе полярные и поляризуемые атомные группировки. ВКОФАП содержат в своем составе: фенолы ($\nu_{с-н} = 3\,507$ см⁻¹), ароматические соединения ($\nu_{с-н}$ при 3 066, 3 049, 3005 см⁻¹, $\nu_{с-с}$ при 1 379 и 1 357 см⁻¹), простые ароматические эфиры (полосы поглощения в области 571 и 554 см⁻¹).

При модификации ВКОФАП комплексной добавкой в подогретый до оптимальной температуры вязкопластичный отход (115...125 °С) в условиях турбулентности потока вяжущего вводили ОПВХ, систему перемешивали 30–35 минут, после чего добавляли тонкодисперсный ОДФА и комплексное органическое вяжущее продолжали перемешивать 25–30 минут.

Состав комплексного органического вяжущего оптимизирован: факторы варьирования – концентрации ОПВХ 1...2 % масс. (X_1) и концентрации ОДФА 20...40 % масс. (X_2) в вязкопластичном ВКОФАП; параметры оптимизации: пределы прочности при сжатии при 0 °С (Y_1) R_0 не более 13,0 МПа, при 20 °С (Y_2) R_{20} не менее 2,5 МПа; при 50 °С (Y_3) R_{50} не менее 1,0 МПа; коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении (Y_4) $K_{вд}$ не менее 0,8. Построение математических моделей (1–4) осуществлено на ПВЭМ с использованием программ Astat 2,0° и выполнено в среде MathCAD 7.0, for Windows

$$Y_1(x_1, x_2) = 12,067 + 1,22 \cdot x_2 - 1,389 \cdot x_1^2. \quad (1)$$

$$Y_2(x_1, x_2) = 3,113 + 0,56 \cdot x_2 - 0,902 \cdot x_1^2. \quad (2)$$

$$Y_3(x_1, x_2) = 1,27 + 0,156 \cdot x_1 + 0,201 \cdot x_2 - 0,271 \cdot x_1^2. \quad (3)$$

$$Y_4(x_1, x_2) = 10,904 + 0,041 \cdot x_1 - 0,078 \cdot x_2 + 0,039 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,126 \cdot x^2. \quad (4)$$

Уравнения регрессии проверены на адекватность и удовлетворяют критерию Фишера; коэффициенты множественной корреляции составляют 0,962 (1), 0,955 (2), 0,924 (3), и 0,96 (4) соответственно.

Таким образом, оптимально развитая сопряженная структура вязкопластичного ВКОФАП, модифицированного комплексной добавкой ОПВХ с ОДФА, состоящая из узлов-частиц кубовых остатков очистки дистилляции фталевого ангидрида, связанных между собой через адсорбционно-сольватные прослойки комплексного органического вяжущего, образуется при концентрации в модифицированном вяжущем ОПВХ 1,25...1,75 % мас. и ОДФА 25...35 % мас. (рис. 1).

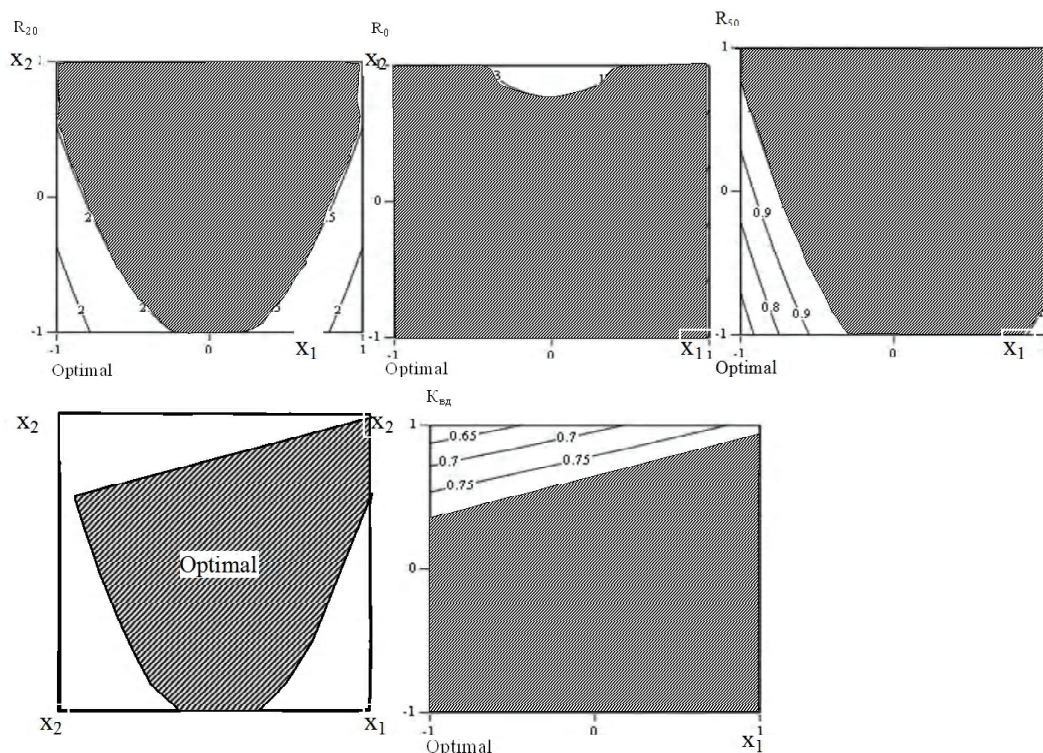


Рисунок 1 – Зависимость предела прочности при сжатии при 20 °С (R_{20}), при 0 °С (R_0), при 50 °С (R_{50}) и коэффициента водостойкости при длительном водонасыщении ($K_{ва}$), а также область оптимальных составов комплексного органического вяжущего (Opt) при фиксированных значениях факторов x_1 и x_2 .

Переход от кодированных значений к натуральным осуществляется по формулам 5 и 6

$$X_1 = 1,5 + 05 x_1. \quad (5)$$

$$X_2 = 30 + 10 x_2. \quad (6)$$

Комплексное органическое вяжущее оптимального состава характеризуется следующими показателями качества: $\Pi_{25} = 255$ град.; $\Pi_0 = 102$ град.; $T_p = 46,8$ °С; $T_{xp} = -10,7$ °С; $D_{25} = 0,69$ м (рис. 2).

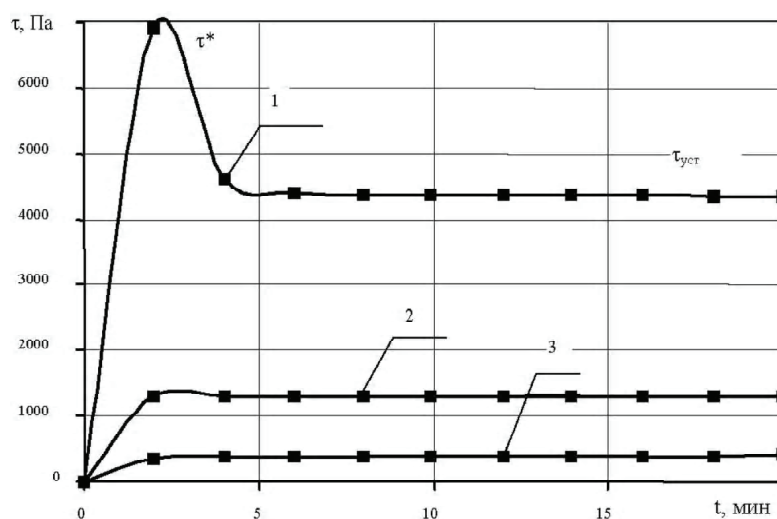


Рисунок 2 – Кинетика выхода напряжений τ на установившийся режим течения комплексного органического вяжущего при скоростях сдвига: 1 – $\gamma = 1,5912 \text{ c}^{-1}$; 2 – $\gamma = 0,31824 \text{ c}^{-1}$; 3 – $\gamma = 0,1326 \text{ c}^{-1}$ и температуре 50 °С.

Показатели физико-механических свойств бетонов, приготовленных на комплексном органическом вяжущем, превосходят таковые горячих дегтебетонов (таблица). Для них характерна более высокая прочность при сжатии при 50 °С и более широкий температурный интервал работоспособности в вязкоупругом состоянии; меньшая температурная чувствительность механических свойств $K_T = 8,4$, чем у горячих дегтебетонов и асфальтобетонов $K_T > 10$ (таблица).

Таблица – Физико-механические свойства бетонов

№ п/п	Вид вяжущего в мелкозернистом бетоне (тип В)	ρ_a^m , кг/м ³	Н, %	W, %	Предел прочности при сжатии, МПа при			K _{вд}	$K_T = \frac{R_0}{R_{50}}$
					0 °С	20 °С	50 °С		
1.	Комплексное органическое вяжущее (вязкопластичный ВКОФАП модифицирован 1,5 % мас. ОПВХ и 30 % мас. ОДФА)	2 452	0,63	1,12	9,80	3,14	1,15	0,90	8,52
3.	Каменноугольный дорожный деготь, $C_{50}^{10} = 75$ с	2 400	0,83	3,60	10,4	3,90	1,00	0,74	10,40
4.	Битум нефтяной дорожный БНД 40/60	2 451	0,58	1,40	9,57	3,13	0,95	0,92	10,26

Данные, приведенные на рис. 3, свидетельствуют о достаточно высоких критических напряжениях бетона с использованием комплексного органического вяжущего $\sigma_{кр} = 0,7$ МПа.

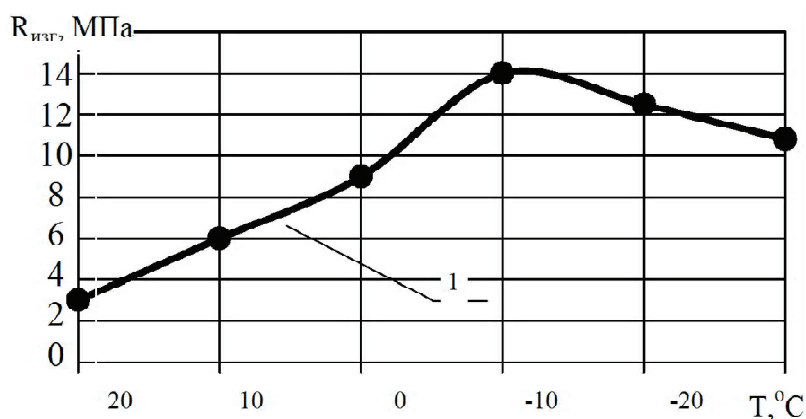


Рисунок 3 – Зависимость предела прочности при изгибе $R_{изг}$ мелкозернистого бетона (тип В) от температуры T с использованием вяжущего: 1 – комплексное органическое вяжущее (вязкопластичный ВКОФАП, модифицированный 1,5 % масс. ОПВХ и 30 % ОДФА).

ВЫВОД

Покрытия, построенные из бетонных смесей на комплексном органическом вяжущем, будут долговечными под действием транспортных нагрузок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Беспалов, В. Л. О получении модифицированных органических вяжущих из вторичного кубового остатка фенольно-ацетонового производства / В. Л. Беспалов. – Текст : непосредственный // Вісник Донбаської державної академії будівництва і архітектури. – 2000. – Випуск 2 (22). – С. 58–62.
- Ремонт и содержание автомобильных дорог : справочник инженера-дорожника / А. П. Васильев, В. И. Баловнев, М. Б. Корсунский [и др.] ; под редакцией А. П. Васильева. – Москва : Транспорт, 1989. – 237 с. – Текст : непосредственный.
- Лысихина, А. И. Дорожные покрытия и основания с применением битумов и дегтей / А. И. Лысихина. – Москва : Автотрансиздат, 1962. – 360 с. – Текст : непосредственный.
- Тарасенко, Л. П. Использование отходов промышленности в строительстве сельских дорог / Л. П. Тарасенко. – Москва : Транспорт, 1973. – 64 с. – Текст : непосредственный.
- Гунн, Р. Б. Нефтяные битумы / Р. Б. Гунн. – Москва : Химия, 1973. – 432 с. – Текст : непосредственный.

Получена 20.12.2021

В. Л. БЕСПАЛОВ, А. Р. МАРКОВ, А. В. ЮХНОВ, В. В. СИРЕНКО,
Р. С. МАЙДАНІЧЕНКО
КОМПЛЕКСНІ ОРГАНІЧНІ В'ЯЖУЧІ НА ОСНОВІ ВТОРИННИХ
В'ЯЗКОПЛАСТИЧНИХ ВТОРИННИХ КУБОВИХ ЗАЛИШКІВ ФЕНОЛЬНО-
АЦЕТОНОВОГО ВИРОБНИЦТВА
ДООУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури»

Анотація. Метою цієї роботи є отримання з ВКЗФАВ (вторинного кубового залишку фенольно-ацетонового виробництва) органічного в'язучого, що відповідає нормативним вимогам. ВКЗФАВ модифікували комплексною добавкою, представленою відсіванням полівінілхлориду та кубовими залишками дистиляції фталевого ангідриду. Вторинний в'язкопластичний ВКЗФАВ утворюється з первинного ВКЗФАВ при спільному виробництві фенолу та ацетону методом кумольного синтезу та містить у своєму складі до 50 % продуктів осмолення та конденсації, димери та легкі компоненти: α -метилстирол, фенол, ацетофенон. Показники фізико-механічних якостей бетонів, виготовлених на комплексному органічному в'язучому, перевершують такі гарячих дьогтебетонів. Для них властива більш висока міцність при стисканні при 50 °С продуктів та більший температурний інтервал працездатності у в'язкопружному стані; менша температурна чутливість механічних властивостей. Отже, покриття, збудовані з бетонних сумішей на комплексному органічному в'язучому, будуть довговічними під дією транспортних навантажень.

Ключові слова: дорожній асфальтобетон, в'язкопластичний вторинний кубовий залишок виробництва фенолу-ацетону, полівінілхлорид, кубові залишки перегонки фталевого ангідриду.

VITALY BESPALOV, ARTUR MARKOV, ANATOLY YUKHNOV, VLADISLAV
SIRENKO, RODION MAIDANICHENKO
COMPLEX ORGANIC BINDER BASED VISCO-PLASTIC SECONDARY VAT
RESIDUES PHENOL-ACETONE PRODUCTION
Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Abstract. The purpose of this work is to obtain from VKOFAP (secondary VAT residue of phenol-acetone production) an organic binder that meets regulatory requirements. VCOFAP was modified with a complex additive represented by polyvinyl chloride screening and distillation residues of phthalic anhydride distillation. Secondary viscoplastic HCOFAP is formed from primary HCOFAP during the joint production of phenol and acetone by the cumene synthesis method and contains up to 50 % of resinous and condensation products, dimers and volatile components: α -methylstyrene, phenol, acetophenone. The indicators of physical and mechanical properties of concrete prepared on a complex organic binder exceed those of hot tar concrete. They are characterized by higher compressive strength at 50 °C and a wider temperature range of performance in the viscoelastic state; lower temperature sensitivity of mechanical properties. Consequently, coatings built from concrete mixes based on a complex organic binder will be durable under the action of transport loads.

Key words: road asphalt concrete, viscoplastic secondary cubic residue of phenolic-acetone production, polyvinyl chloride, cubic residues of distillation of phthalic anhydride.

Беспалов Виталий Леонидович – доктор технических наук, доцент кафедры автомобильных дорог и аэродромов ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: синтез органических вяжущих для производства композиционных дорожно-строительных материалов, используемых при строительстве конструктивных слоев жестких дорожных одежд автомобильных дорог повышенной долговечности.

Марков Артур Романович – магистрант кафедры автомобильных дорог и аэродромов ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: получение технологичных и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных слоев жестких дорожных одежд на основе модифицирования органических вяжущих.

Юхнов Анатолий Вячеславович – магистрант кафедры автомобильных дорог и аэродромов ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: получение технологичных и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных слоев жестких дорожных одежд на основе модифицирования органических вяжущих.

Сиренко Владислав Викторович – магистрант кафедры автомобильных дорог и аэродромов ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: получение технологичных и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных слоев жестких дорожных одежд на основе модифицирования органических вяжущих.

Майданиченко Радион Сергеевич – магистрант кафедры автомобильных дорог и аэродромов ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: получение технологичных и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных слоев нежестких дорожных одежд на основе модифицирования органических вяжущих.

Беспалов Віталій Леонідович – доктор технічних наук, доцент кафедри автомобільних доріг і аеродромів ДООУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: синтез органічних в'язучих для виробництва композиційних дорожньо-будівельних матеріалів, які використовуються при будівництві конструктивних шарів нежорстких дорожніх одягів автомобільних доріг підвищеної довговічності.

Марков Артур Романович – магистрант кафедри автомобільних доріг і аеродромів ДООУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: отримання технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежорстких дорожніх одягів на основі модифікування органічних в'язучих.

Юхнов Анатолій Вячеславович – магистрант кафедри автомобільних доріг і аеродромів ДООУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: отримання технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежорстких дорожніх одягів на основі модифікування органічних в'язучих.

Сиренко Владислав Вікторович – магистрант кафедри автомобільних доріг і аеродромів ДООУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: отримання технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежорстких дорожніх одягів на основі модифікування органічних в'язучих.

Майданиченко Радіон Сергійович – магистрант кафедри автомобільних доріг і аеродромів ДООУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: отримання технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежорстких дорожніх одягів на основі модифікування органічних в'язучих.

Bespalov Vitaly – D. Sc. (Eng.), Associate Professor, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: synthesis of organic binders for the production of composite road-building materials used in the construction of structural layers of non-rigid road clothes of highways of increased durability.

Markov Artur – master's student, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: production of technological and durable road concretes for the construction of structural layers of non-rigid road pavements based on the modification of organic binders.

Yukhnov Anatoly – master's student, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: production of technological and durable road concretes for the construction of structural layers of non-rigid road pavements based on the modification of organic binders.

Sirenko Vladislav – master's student, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: production of technological and durable road concretes for the construction of structural layers of non-rigid road pavements based on the modification of organic binders.

Maidanichenko Rodion – master's student, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: production of technological and durable road concretes for the construction of structural layers of non-rigid road pavements based on the modification of organic binders.