

ОБ ОПЫТЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ВНЕДРЕНИЯ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ДОРОЖНО-СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В. И. Братчун, д.т.н., профессор; В. Л. Беспалов, д.т.н., доцент;
В. В. Жеванов, ст. преп.; К. Р. Губа

ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», г. Макеевка

Аннотация. На примере ряда неорганических и органических техногенных продуктов (органические продукты сливных отвалов Макеевского, Ясиновского и Авдеевского коксохимических заводов; каменноугольные дорожные дегти Макеевского и Енакиевского КХЗ; первичные отходы производства поливинилхлорида (отсев) полистирола (пыль) Горловского ОО «Стирол»; вторичные вязкопластичные и пекоподобные отходы фенольно-ацетонового производства Дзержинского фенольного завода; отсев дробления отвального мартеновского шлака металлургических заводов Донбасса; шламы нейтрализации сталепроволочно-канатных заводов, полимерсодержащие отходы производства эпоксидных смол, асфальтогранулят) показана целесообразность и эффективность использования как компонентов дорожно-строительных материалов: модифицированных органических вяжущих как альтернативу окисленным нефтяным дорожным битумам; минеральным материалам, не обладающим гидравлической активностью; механоактивированным полимерами и олигомерами минеральных порошков, характеризующихся высокой структурирующей способностью в составе асфальтобетонных и дегтебетонных смесях; отсевом дробления, характеризующимся скрытым характером гидравлической активности и обеспечивающим формирование во влажных дегтебетонах и асфальтополимербетонах с комбинированной микроструктурой с оптимальным сочетанием коагуляционных



Братчун
Валерий Иванович



Беспалов
Виталий Леонидович



Жеванов
Вячеслав Владимирович



Губа
Константин Романович

и контактно-кристаллизационных связей; тротуарной плитки повышенной долговечности; асфальтогранулята, модифицированного водной дисперсией дивинилстирольного каучука.

Ключевые слова: техногенное сырье, асфальтобетонная смесь, жидкие органические продукты сливных отвалов коксохимических заводов, каменноугольные дорожные дегти, первичные отходы производства поливинилхлорида и полистирола, вторичные кубовые остатки фенольно-ацетонового производства, отсев дробления отвального мартеновского шлака, шламы нейтрализации сталепроволочно-канатных заводов, полимерсодержащие отходы производства эпоксидных смол, асфальтогранулят.

Одними из основных требований строительного комплекса к промышленности строительных материалов и строительной индустрии являются: снижение ресурсоемкости, энергетических и трудовых расходов при строительстве и эксплуатации зданий и сооружений, сокращение длительности инвестиционного цикла в 2-2,5 раза; уменьшение удельных расходов основных строительных материалов в расчете на 1 млн. руб. строительного-монтажных работ – металлопродукции, приблизительно, на 30 %, цемента – на 45 %; прирост объемов строительства преимущественно за счет ресурсосбережения [1]. Накопленный опыт в странах СНГ, Германии, США, Китая, Франции и др. однозначно свидетельствует о том, что техногенные месторождения металлургических шлаков, пород шахтных отвалов, зол-уноса ТЭЦ, золошлаковых смесей, пород от обогащения угля, фусов, кислых смол и др. могут

успешно использоваться для функционирования строительного комплекса, например, для производства бетонных и растворных смесей в качестве заполнителей, местных малоактивных минеральных и органических вяжущих [2]. Экономическая целесообразность, например, обусловлена тем, что строительные материалы, которые получены из шлаков (шлаковая пемза, гранулированный доменный шлак, минеральная вата, щебень, песок, малоактивные минеральные вяжущие вещества и др.), на 20-50 % дешевле, чем из кондиционного минерального сырья. Удельные капитальные расходы на производство 1 м³ щебня из шлака в три раза меньше, чем из гранита. В настоящее время вторичными ресурсами заменяют на 18-20 % первичные кондиционные ресурсы при производстве строительных материалов [3].

Таким образом, в связи с возрастающими экологическими и экономическими требованиями к строительным материалам актуальной задачей, помимо изыскания новых строительных материалов с повышенными физико-механическими свойствами, является снижение ресурсоемкости и энергоемкости производства строительных материалов и, прежде всего, использование техногенного сырья в качестве компонентов строительных материалов, в частности органических вяжущих, полученных переработкой органических продуктов сливных отвалов коксохимических заводов, кубовых остатков фенольно-ацетонового производства, асфальтогранулята, полученного в результате холодного ресайклинга нежестких дорожных одежд, отсева дробления отвального мартеновского шлака, шламов нейтрализации сталепроволочно-канатных заводов, полимерсодержащих отходов производства эпоксидных смол и др., которые исследованы на кафедре «Автомобильные дороги и аэродромы» ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры» [4-16].

На кафедре «Автомобильные дороги и аэродромы» на протяжении последних сорока лет ведутся плодотворные научные исследования и внедрение их результатов в нормативные документы и в производство, прежде всего через разработку ведомственных и отраслевых нормативных документов, опытно-промышленное и масштабное внедрение прикладных разработок, в частности, поиск альтернативных нефтяному дорожному битуму органических вяжущих повышенного качества, заполнителей и минеральных порошков для производства асфальтобетонных смесей.

Коксохимические предприятия являются крупными источниками различных отходов производств. При переработке поступающего на коксохимические предприятия угля только 4/5 его переходит в основную продукцию, остальная часть приходится на отходы и производственные потери. Из этого количества утилизируется только 5 %. Основная же масса (фусы каменноугольные, полимеры бензольного отделения, кубовые остатки дистилляции фталевого ангидрида, отработанный раствор цехов сероочистки, кислые смолки и др.) вывозятся в отвалы-могильники, занимающие пригодные к использованию земельные площади, или подаются на тушение кокса, вызывая загрязнение окружающей среды продуктами разложения солей.

В качестве органических вяжущих исследованы органические продукты из сливных отвалов Авдеевского, Макеевского и Ясиновского коксохимических заводов. В качестве модификаторов состава и структуры органических продуктов использованы первичные отходы полимерной промышленности: отсев поливинилхлорида (Днепродзержинское объединение «Азот»); полистирольная пыль и кубовые остатки ректификации стирола (ТУ 3810364) (Горловское объединение «Стирол»).

Обследованы сливные отвалы типичных коксохимических заводов — Авдеевского, Енакиевского, Макеевского. Ориентировочное количество отходов, например, в отвалах Авдеевского КХЗ составляет 500 тыс. т., в отвале Ясиновского и Макеевского КХЗ — 300 тыс. т. Выход органической суспензии после очистки и обезвоживания колеблется в пределах от 50 % до 85 %. Если отходы слиты более трёх лет, то pH = 7. Если слив свежий, то pH < 3 [8].

Разогретые до температуры 80° С смолистые отходы сливных отвалов нейтрализовывали 25 % раствором едкого натрия до достижения pH = 7-7,5. Нейтрализованные пробы промывали водой при температуре 60-80° С с периодическим сливом ее до удаления водорастворимых соединений с последующим выпариванием воды из смолистых отходов.

По внешнему виду при комнатной температуре переработанные смолистые отходы представляют чёрное, твёрдое, аморфное, хрупкое вещество, характеризующееся следующими свойствами: плотность 1310-1355 кг/м³; содержание веществ нерастворимых в толуоле 30-32%; температура размягчения по КиШ 62-65° С; зольность 4,8-10,2 %; адгезия к поверхности кислых и основных горных пород — отличная.

Обработанные отходы разжижали антраценовым маслом, каменноугольной смолой и каменноугольным дорожным дёгтем вязкостью $C_{10}^{30} = 35$ с. Разжиженные до концентрации вязкого дёгтя продукты переработки сливных отвалов близки по свойствам к дёгтю марки Д-6 (ГОСТ 4641-2017): температура размягчения 29-30° С; температура хрупкости от -3° С до -8° С; растяжимость при 25° С 60-62 см.

Разжиженные отходы сливных отвалов вязкостью $C_{10}^{30} = 150-200$ с модифицировали 1-2% мас. отсевом поливинилхлорида (константа Фикентчера 66-69, среднечисленная молекулярная масса $12 \cdot 10^4$), а также полистирольной пылью (Горловское объединение «Стирол») со среднечисленной молекулярной массой $9 \cdot 10^4$. Модифицированные органические вяжущие характеризуются в сравнении со стандартными каменноугольными дорожными дегтями равной консистенции большим интервалом пластичности — 43°С против 39°С, растяжимостью при 0°С $D_0 \geq 100$ см против $D_0 \geq 35$ см; адгезией (колориметрический метод) 81-84% против 53%, эластичностью 48-52% против 0%.

Аналогичные исследования выполнены по модификации маловязких каменноугольных дорожных дегтей первичными отходами производства поливинилхлорида (отсев ПВХ) и полистирольной пылью. [7]

Сопоставление параметров растворимости антраценового масла, поливинилхлорида (ПВХ) и полистирола да.м. $\approx \delta_{\text{ПВХ}} \approx \delta_{\text{П.С.}} \approx 21,65 \approx 20,6 \approx 18,2$ показывает, что по этому показателю, как и по значению диэлек-

трической проницаемости, которая в области перехода ПВХ в высокоэластическом состоянии $\Sigma > 10$, эти системы совместимы. Этому способствует наличие полярных (NH и OH) и поляризуемых (C-H и C-C ароматического кольца) атомных группировок в каменноугольных дорожных дегтях.

Микроскопическим, кондуктометрическими и вискозиметрическими методами установлено, что при объединении полимеров с каменноугольными вяжущими существует несколько характерных температур: температура набухания (50-70° С), соответствующая переходу первичных отходов производства поливинилхлорида и полистирола из стеклообразного в высокоэластическое состояние; температура диспергирования частиц полимера на агрегатоглобулярные образования под действием давления набухания (80-100° С); температура растворения ПВХ (110-125° С) и ПС (105-110° С). Оптимальное время приготовления дегтеполимерных вяжущих при температурах растворения 50-70 минут. В этом случае дегтеполимерные вяжущие характеризуются максимальными значениями эластичности, растяжимости и адгезии.

При введении до 2 % мас. ПВХ (отсева) в дегти различной вязкости полимер растворяется и в области эксплуатационных температур образует термофлуктуационную пространственную сетку из надмолекулярных комплексов. Температура стеклования ДПВ равна таковой модифицируемой среды. При концентрации ПВХ 2 % в каменноугольных дорожных дегтях вязкостью $C_{10}^{30} = 150-200$ с дегтеполивинилхлоридное вяжущее характеризуется растяжимостью при 0° С больше 1 м, эластичность 62-67 %.

По сравнению с вязкими дегтями марок (марка Д-6 по ГОСТ 4641-2017) интервал пластичности ДВП на 8-12° С шире, растяжимость при 25° С на $(20-25) \cdot 10^{-2}$ м больше, температурная чувствительность ниже (энергия активации вязкого течения в интервале температур 0-60° С составляет 111-124 кДж/моль, а дегтей $E=159$ кДж/моль), показатель сцепления Sp ДВП с поверхностью минеральных материалов 81-84%, для каменноугольного дорожного дегтя $Sp = 58,2$ % (адгезию определяли колориметрическим методом).

Дегтеполимербетонные смеси более технологичны, чем дегтебетонные. Оптимальный температурный интервал уплотнения смесей на ДПВ 40-85° С. Процесс уплотнения дегтеполимербетонных смесей в 1,4 раза менее энергоемкий, чем дегтебетонных. Дегтеполимербетоны характеризуются более высокой плотностью и водостойкостью, чем дегтебетоны. Для них характерна более высокая прочность при сжатии при 50° С (в 1,2-1,3 раза) и более широкий температурный интервал работоспособности в вязкоупругом состоянии, меньшая температурная чувствительность, повышенная сдвигоустойчивость. Дегтеполимербетоны более долговечны: коэффициент старения после 600 ч прогрева при 60° С в климатической камере ИП-1 составляет 1,2-1,8, а у дегтебетона он равен 2,7; коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении (90 суток) составляет 0,65-0,94, для дегтебетона и асфальтобетона он равен 0,56 и 0,59 соответственно. Аналогично, коэффициент морозостойкости после

50 циклов замораживания и оттаивания для дегтеполимербетона 0,8 против 0,66 для дегтебетона.

Температура механического стеклования у дегтеполимербетонов смещается на 10-25° С в область более низких температур по сравнению с традиционным дегтебетоном.

Приоритет предлагаемых способов модифицирования каменноугольных дорожных дегтей и дегтебетонов подтвержден шестнадцатью авторскими свидетельствами и патентами.

Результаты научных экспериментальных исследований внедрены при производстве дегтеполимербетонных смесей в дорожно-строительных организациях Донецкой, Харьковской, Запорожской и Белгородской областях.

Построены технологические линии по производству дегтеполимерных и дегтеполимербетонных смесей (Артемовское управление «Дорспецстрой», трест «Донбассдорстрой», Славянское и Горловское УРСЭА, Бердянский РайДРСУ). Произведено более 500 тыс. тонн дегтеполимербетонных смесей, которые уложены в верхние слои дорожных одежд автомобильных дорог: Харьков-Артемовск-Ростов; Славянск-Краматорск; Донецк-Днепропетровск; Мариуполь-Запорожье; Киев-Днепропетровск-Донецк и др.

Результаты исследований вошли в: «Рекомендации по улучшению каменноугольных смол и дегтей отходами производства поливинилхлорида» (Минавтодор РСФСР, 1981 г.); «Методические рекомендации по приготовлению и применению комплексных органических вяжущих на основе тяжелых продуктов переработки нефти и угля, ПАВ, полимеров и других высокодисперсных наполнителей» (Министерство транспортного строительства СССР) [8-10].

Теоретически и экспериментально обоснована технология переработки вязкопластичных и пекоподобных вторичных кубовых остатков фенолацетонового производства (ВКОФАП) (на примере Дзержинского фенольного завода) в органические вяжущие, модификацией вязкопластичного ВКОФАП комплексной добавкой, состоящей из первичного отхода производства поливинилхлорида – отсева и кубового остатка очистки дистилляции фталевого ангидрида ($S=400$ м²/кг), а пекоподобного ВКОФАП сплавлением с нефтяным битумом III структурно-реологического типа [11].

Установлено, что в зависимости от температурного режима ректификации первичного КОФАП и степени отбора сложных фенолов образуется вязкопластичный, условная вязкость $C_{10}^{30} = 5-20$ с и пекоподобный ВКОФАП ($P_{25} = 2$ град).

С использованием экспериментально-статистического моделирования определены области оптимальных составов комплексного органического вяжущего: вязкопластичный ВКОФАП – 100 м. ч., отсев поливинилхлорида 1,25-1,75 м. ч., кубовые остатки дистилляции фталевого ангидрида (ОДФА) 25-35 м. ч. При данном концентрационном соотношении компонентов в вяжущем формируется сопряженная пространственная сетка, состоящая из узлов – частиц ОДФА, связанных между собой посредством адсорбционно-сольватных слоев из ВКОФАП, модифици-

рованного отсева поливинилхлорида. Комплексное органическое вяжущее характеризуется следующими показателями качества: $P_{25} = 255$ град, $P_0 = 102$ град, $T_p = 46,8^{\circ}\text{C}$, $T_{xp} = -11^{\circ}\text{C}$, $D_{25} = 0,69$ м.

Доказано, что пекоподобный ВКОФАП и нефтяной дорожный битум III структурно-реологического типа совместимы. Свойства компаундированного вяжущего аддитивны показателям качества входящих в него компонентов. Об этом свидетельствуют прямолинейность кривых на диаграмме фазовых равновесий, отделяющих зоны вязкопластического, стеклообразного и вязкотекучего состояний, близкие значения поверхностного напряжения органического вяжущего ($\sigma = 30,5$ мДж/м²), данные калориметрических и термогравиметрических исследований. КОВ в условиях непрерывного сдвигового деформирования характеризуется пределом сдвиговой прочности и следующими показателями качества: $T_p = 56^{\circ}\text{C}$, $T_{xp} = -11^{\circ}\text{C}$, $D_{25} = 0,77$ м.

Бетонные смеси, содержащие в своем составе комплексное и компаундированное органические вяжущие, отличаются повышенной уплотняемостью при температурах 50-100° С. Бетоны характеризуются широким интервалом вязкоупругого поведения в покрытии дорожной одежды (температура механического стеклования минус 10° С, а температура перехода в вязкопластическое состояние 60° С), повышенным сопротивлением сдвигу (устойчивость по Маршаллу 26,8 кН) и динамическим модулем упругости в области положительных температур. По сравнению с горячим деттебетоном бетон на компаундированном органическом вяжущем значительно устойчив к старению, более водостоек и морозостоек.

При переработке сталеплавильных шлаков на щебень образуется отсев (до 30 % от перерабатываемого мартеновского шлака). Установлено, что в составе мартеновского шлака содержатся следующие минералы, % масс.: $C_3S = 10-12$; $\beta-C_2S = 15-17$; $C_3A = 0.5-1.0$; $C_4AF = 3-4$; $\bar{C}_2F = 5-7$; $MgO = 4-5$; $CaS = 0.5-1.0$; $C_2MS_2 = 5-6$; $C_2(AM)S_3 = 5-7$; $C_3VS_2 = 10-12$; $CMS = 10-12$; $C_2AS = 15-17$; $Fe_3O_4 = 3-5$; стекло перемешанного состава до 5. Наличие в составе мартеновского шлака минералов портландцементного клинкера свидетельствует о гидравлической активности отсева дробления отвального мартеновского шлака, а невысокое их содержание характеризует замедленный характер проявления вяжущих свойств мартеновского шлака.

Установлено, что гидратация шлака практически прекращается к двум годам твердения (28 суток – 1,0 МПа, 90 суток – 1,8 МПа, 1 год – 13,7 МПа, 2 года – 14,2 МПа). При этом формируется гелевая структура новообразований, о чем свидетельствует: наличие экзотермических эффектов на термограммах при температурах 100-700° С (эффект кристаллизации геля при нагревании); гелеподобные натечные образования на поверхности частиц мартеновского шлака, отличающиеся как по химическим элементам, так и по их количеству (данные рентгеновского микроанализа); наличие сети трещин синерезиса.

Показано, что эффективным способом активации вяжущих свойств отсева дробления мартеновского шлака является введение в водошлаковую смесь 2-3 % портландского цемента. Водный раствор $Ca(OH)_2$, образующийся при гидролизе трехкальциевого силиката, создает в среде затворения $pH > 12$. Катионы Ca^{+2}

разрушают оболочку из $Al(OH)_3$ и $Si(OH)_3$ на гидратированных участках шлака. В поровом пространстве возникают низкоосновные волокнистые гидросиликаты кальция $(0,8 - 1,35) CaO \cdot SiO_2 \cdot 2.5H_2O$, а также двухкальцевый гексакислый гидроалюминат и гидрогеленит. Формируется кристаллизационная микроструктура шлакового бетона.

Разработаны составы и технология производства цементно-песчаных смесей, содержащих искусственный песок из отсева дробления отвального мартеновского шлака, для изготовления тротуарных плит методом вибропресования с немедленной распылкой на конвейерном станке «Continua». Оптимальной является смесь с в/т = 8-9 %, содержащая в своем составе комплексную химическую добавку (СДБ (0,2 %) + СДБ (0,02 %) + NaOH (0,3 %)). Такой состав обеспечивает 100 % - марочную прочность после комбинированного твердения (пропаривание + гидротермальная обработка) и по показателям качества: предел прочности при сжатии $\sigma_{сж} = 45,6$ МПа, при изгибе $\sigma_{изг} = 6,1$ МПа, истираемости $I = 2,6$ кг/м³, морозостойкости $F > 200$ циклов и водопоглощению $B < 6$ % значительно превосходит нормативные значения, приведенные в ГОСТ 17608, для тротуарных дорожных плит.

С использованием отсева дробления отвального мартеновского шлака Енакиевского металлургического завода и жидкого битумополимерного вяжущего битум БНД 60/90 модифицировали латексом СБС марки Butonal NS198, а затем разжижали техническим керосином приготовлены холодные влажные асфальтополимершлакобетонные смеси, активированные гидратированной известью (2 % мас.). Отсев дробления подогревали до температуры 80° С, смешивали с битумополимерным вяжущим ($T = 80-90^{\circ}\text{C}$, 30 сек.), а затем добавляли 10-12 % мас. воды и продолжали перемешивание 30 секунд. В процессе укладки, уплотнения и эксплуатации в асфальтополимершлакобетоне при массовой концентрации воды 9-10 % мас. и битума 7-8 % мас. формируется сопряженная коагуляционно-конденсационная структура с оптимальным сочетанием коагуляционно-конденсационных контактов $n_v = 0,4-0,6$ (n_v – число конденсационных контактов). Температурный интервал уплотнения асфальтополимершлакобетонных смесей колеблется в пределах 30-70° С. Коэффициент уплотнения составляет $K_y = 0,98$. После 28 суток деформационно-прочностные характеристики покрытия нежесткой дорожной одежды стабилизируются и, например, предел прочности при сжатии влажного асфальтополимершлакобетона составляет $R_{20} = 3,7$ МПа. По результатам исследований для ГП «АВТОДОР» Министерства транспорта ДНР разработаны «Рекомендации по производству и применению влажных асфальтополимершлакобетонных смесей». Расчетный срок службы покрытий асфальтобетонных дорог I, II и III технических категорий до капитального ремонта в Донецкой Народной Республике и в России не выдерживается. После трёх-пяти лет эксплуатации они нуждаются в капитальном ремонте. Ремонт дорожных одежд как правило осуществляется либо традиционным способом, или способом термопрофилирования. Основным недостатком этих способов является образование на вновь уложенных или восстановленных слоях покрытия

отраженных трещин и, в конечном итоге, сокращение срока службы отремонтированного покрытия. С появлением дорожных фрезерных машин (холодных фрез W1000, RC-50B, ФДН-500, ДЭМ-121, ФДХС-К, ФДХС-Г, W200/W200i и др.) в экономически развитых странах мира широко применяют способ «переукладки», заключающийся в удалении растрескавшихся и потерявших несущую способность асфальтобетонных слоев дорожной одежды и устройстве новых монолитных слоев. Этот способ позволяет получить дорожную одежду со сроком службы, аналогичным достигаемому при новом строительстве. Недостатком является большой расход новой асфальтобетонной смеси и, следовательно, высокая стоимость работ. В связи с этим целесообразно использовать технологию глубокой холодной регенерации дорожных одежд нежесткого типа (до 35 см) и эффективно повторно использовать регенерированный «старый» асфальтогранулят – 20-30 % мас. в составе «новой» асфальтобетонной смеси. При проведении исследований асфальтогранулят отбирался при холодной регенерации дорожно-уличной сети асфальтобетонных дорог г. Горловки. Методом экстрагирования отмывался нефтяной дорожный битум, минеральный материал высушивался и определялся его зерновой состав, который корректировался (обогащался) при производстве новой асфальтобетонной смеси на стационарном асфальтобетонном заводе при введении 30 % мас. в состав новой асфальтобетонной смеси. Органическое вяжущее в составе асфальтогранулята регенерировалось введением в составленную асфальтобетонную смесь стирол-дивинил-стирольной водной дисперсии «Butonal-NS198». Это позволило использовать холодные асфальтогранулобетонные смеси для устройства оснований и покрытий нежестких дорожных одежд, для укрепления обочин из щебеночных и гравийных материалов.

На сталепроволочно-канатных заводах в процессе нейтрализации обработанных серноокислотных растворов известковым молоком ежегодно в Донецкой Народной Республике (Харцызский сталепроволочный завод) и в Российской Федерации образуются многотоннажные отходы как жидких шламов, так и отходов из под пресс-фильтров (кек), которые вывозятся в отвалы. Для изучения физико-химических свойств шлама обезвоживали при 105°С и измельчали до прохождения сквозь сито № 0071. Высушенный и измельченный шлам характеризуется следующими свойствами: удельная поверхность – 560 м²/кг; плотность 3460 кг/м³; средняя плотность под нагрузкой 40 МПа – 2290 кг/м³; пористость – 66 %; битумоемкость – 92 %. По показателям битумоемкости и пористости шлам нейтрализации не отвечает требованиям нормативных документов к минеральным порошкам для производства асфальтобетонных смесей.

При производстве твердых эпоксидных смол, прежде всего, эпоксидно-новолачных (ЭН-6, ЭН6НХ, УП-692, УП-643 и др.) образуются отходы в виде водноорганических эмульсий, содержащих значительное количество твердых смол, а также органических растворителей, направляемых в коллектор сжигания (ПОЭС).

Исследован физико-химический состав полимерсодержащих отходов опытного производства

УкрНИИпластмасс г. Донецка: сумма летучих компонентов 35-60 %, вода – 25...45 %; органические растворители: толуол, ацетон, ИПС и др. 10-15%; зола, менее 12 %; хлористый натрий, менее 7 %; хлор омыляемый, менее 6 %; полимерный остаток 35-50 %.

При концентрации полимерсодержащего отхода производства эпоксидных смол 2-2,5 % мас. на поверхности шлама станций нейтрализации (ШСН) травильных растворов сталепроволочно-канатных заводов формируется оптимально-структурированный слой модификатора, связанный межмолекулярными, водородными и донорно-акцепторными связями с поверхностью шлама. Модифицированные асфальтобетонные смеси, которые содержат в своем составе в качестве минерального порошка ШСН, поверхностно-активированные ПОЭС, характеризуются повышенной уплотняемостью в интервале 70-130°С, а асфальтополимербетон характеризуется устойчивостью по Маршаллу 19 кН, коэффициентом длительной водостойкости $K_{вд} = 0,98$, коэффициентом морозостойкости после 100 циклов $F = 0,79$; пределом прочности при сжатии при 50°С $R_{50} = 1,7$ МПа. Электронномикроскопические исследования показали, что при двухпроцентной концентрации ПОЭС на поверхности части минерального порошка из шлама станций нейтрализации формируется слой модификатора, полностью насыщающий поверхность минерального порошка.

ИК-спектр системы «ШН – 2 % ПОЭС» практически полностью соответствует спектру шлама нейтрализации. Основные полосы поглощения ПОЭС (ОН-группы, простые эфирные связи, ароматика и метильные группы) практически не заметны. Также не проявляются более сильные водородные связи ПОЭС (максимум 3430 см⁻¹) на фоне ВС шлама нейтрализации (максимум 3373 см⁻¹). Это свидетельствует о равномерном распределении полимерсодержащего отхода производства эпоксидных смол на внешней поверхности ШН и в поверхностных порах шлама нейтрализации.

Данные калориметрических исследований модельной системы (шлам нейтрализации – эпоксидиановая смола ЭД-16 с содержанием 17 % эпоксидных групп 1:1) в изотермическом режиме при температурах 110°С и 150°С на калориметре ДАК-1-1А свидетельствуют о химическом взаимодействии амфотерных гидроксидов железной кислоты или гидроксида трёхвалентного железа, содержащихся в ШН, с эпоксидными группами ЭД-16 как на поверхности раздела фаз «ШН – ЭД-16», так и в порах частиц шлама нейтрализации. Установлено, что толщина слоя эпоксидиановой смолы, в котором происходит сшивка макромолекул эпоксидного олигомера, равна примерно 70 нм (от 1 до 6 глобул смолы).

Список литературы

1. Шукина, Е. Г. Комплексное использование минерального сырья и отходов промышленности при производстве строительных материалов / Е. Г. Шукина, Р. Р. Бепле, Н. В. Архинчеева // Учебное пособие. – Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2004. – 110 с.
2. Дворкин, Л. И. Строительные материалы из отходов промышленности / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин //

- Учебно-справочное пособие. Ростов н/Д: Феникс, 2007. – 368 с.
3. Шишакина, О. А., Паламарчук А. А. Обзор направлений утилизации техногенных отходов в производстве строительных материалов // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. – 2019. – № 4. – С. 198-203.
 4. Братчун, В. И. Рекомендации по улучшению качества каменноугольных смол и дегтей отходами производства поливинилхлорида / В. И. Братчун, В. А. Золотарев // *Минавтодор РСФСР, Введ. 01.01.82*. – М.: 1982. – 21 с.
 5. Братчун, В. И. Методические рекомендации по приготовлению и применению комплексных органических вяжущих на основе тяжелых продуктов переработки нефти и угля, ПАВ, полимеров и других высокодисперсных наполнителей / В. И. Братчун, Л. М. Гохман, Д. С. Шемонаева, Е. М. Гурарий и др. // *Министерство транспортного строительства СССР, Государственный Всесоюзный дорожный институт, СоюздорНИИ*, – М.: 1987. – 50 с.
 6. Каменноугольные дегти, улучшенные отходами промышленности: Учебное пособие. Вяжущие материалы в производстве строительных конструкций. – К: Вища шк., 1989. – С.9-59.
 7. Братчун, В. И. Дорожный дегтеполимербетон: монография / В. И. Братчун, В. А. Золотарев, А. Н. Бачурин // К: Вища школа, 1987. – 107 с.
 8. Братчун, В. И. Об утилизации смолистых отходов коксохимических заводов / В. И. Братчун, В. Ф. Коробкин, В. Н. Левченко // *Вестник Донбасской государственной академии строительства и архитектуры*, вып. 96 – 3 (4). – С. 88-93.
 9. Братчун, В. И. О структурообразовании в системе смолистый отход сливных отвалов коксохимических заводов – полистирольная пыль / В. И. Братчун, В. Ф. Коробкин, С. С. Поливцев, А. П. Доня, В. П. Демешкин, Д. В. Левченко // *Композиционные материалы для строительства*. – *Вестник ДГАСА 98-1 (9)*. – М.1998. – С. 24-26.
 10. Братчун, В. И. Модифицированные дегти и дегтебетоны повышенной долговечности: монография / В. И. Братчун, В. А. Золотарев // *МОН Украины – ДонГАСА, Макеевка, 1998*. – 226 с.
 11. Братчун, В. І. Відходи фенольно-ацетонового виробництва, як в'язуча речовина / В. І. Братчун, В. Л. Беспалов // *Автомобільні дороги і дорожнє будівництво* – 2000. – 58. С. 51-53.
 12. Братчун, В. И. Вторичные кубовые остатки фенольно-ацетонового производства – исходное сырье для получения компаундированных органических вяжущих // В. И. Братчун., В. Л. Беспалов // *Автомобільний транспорт і дорожнє будівництво*. – 2001. – вип. 61. – С 71-74.
 13. Братчун, В. И. Об утилизации шламов нейтрализации сталепроволочно-канатных заводов / Братчун В. И., Беспалов В. Л., Рыбалко И. Ф., Пактер М. К., Самойлова Е. Э. // *Современные проблемы строительства / Укрстрой, Донпромстрой НИИпроект*. – 2004. – №2 (7). – С. 118-124.
 14. Братчун, В. И. О закономерностях формирования структуры и свойств асфальтошлакобетонов, приготовленных на жидких битумах, модифицированных латексом BUTONAL NS 198 / В. И. Братчун, В. В. Жеванов, Е. А. Ромасюк // «Современные строительные материалы» / *Макеевка: ГОУ ВПО ДОННАСА. Вып., 2020-1 (141)*, С. 52-59
 15. Губа, К. Р. О целесообразности повторного использования старого асфальтобетона / К. Р. Губа // «Современные строительные материалы» / *Макеевка: ГОУ ВПО ДОННАСА. Вып. 2020-1 (141)*, С. 39-44
 16. Братчун, В. И. Теоретико-экспериментальные принципы получения модифицированных асфальтобетонов повышенной долговечности / В. И. Братчун, В. Л. Беспалов, М. К. Пактер, Е. А. Ромасюк // монография. – *Донецк: Издательство ООО НПП «Фолиант», 2020*. – 244 с.