

5. Из зростанням температури тверднення закономірно зростає інтенсивність і повнота перебігу реакцій гідратації для усіх цементів, які досліджувались.

6. Метод термодинамічного аналізу за допомогою диференціального мікрокалориметра дає якнайповніше визначення якісних і кількісних показників тепловиділення під час тверднення цементу в ранні терміни, які уможливають розраховувати температурні поля в бетоні, який твердне, і прогнозувати термонапружений стан бетону у виробках та конструкціях.

1. Баженов Ю.М. *Технология бетона*. – М.: Высш. шк., 1987. – 415 с. 2. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. *Физическая химия вяжущих материалов*. – М.: Высш. шк., 1989. – 384 с. 3. Мчедлов-Петросян О.П. *Химия неорганических строительных материалов*. – М.: Стройиздат, 1988. – 304 с. 4. Соловьянчик А.Р. *Борьба с трещинообразованием от температурных воздействий в наружных стенах керамзитобетонных панелей транспортных зданий: Дис...канд. техн. наук*. – М.: ЦНИИС, 1970. 5. Лукьянов В.С., Соловьянчик А.Р. *Исследование тепловыделения цемента в термосном калориметре ЦНИИСа // Сб. "Методы экспериментального определения и расчета тепловыделения в бетоне"*. – М.: ВНИПИ Теплопроект, 1971. 6. Ушеров-Маршак А.В. *Тепловыделение цемента: Обзорная информация. Сер. I. Цементная промышленность*. – М.: ВНИИЭСМ, 1980. – 68 с. 7. Мчедлов-Петросян О.П., Ушеров-Маршак А.В., Урженко А.М. *Тепловыделение при твердении вяжущих веществ и бетонов*. – М.: Стройиздат, 1984. – 225 с. 8. *Рекомендации по применению системы химических добавок "Релаксол" в бетонах и строительных растворах // 000 "Мініндустрія ЛТД", ХГТУСА*. – Запорозьє: Будіндустрія ЛТД, 1999. – 24 с. 9. Саницкий М.А. *Безгипсовые портландцементы с регулируемыи сроками схватывания: Аналитический обзор*. – М.: ВНИИЭСМ, 1990. – 64 с.

УДК 625.691.16.691.11

О.М. Львов, Я.П. Кандяк, Н.О. Васьків
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра автомобільних шляхів

ДОСЛІДЖЕННЯ МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ КИСЛИХ ГУДРОНІВ В ДОРОЖНЬОМУ БУДІВНИЦТВІ

© Львов О.М., Кандяк Я.П., Васьків Н.О., 2007

Проведено експериментальні дослідження, які підтверджують можливість використання кислих гудронів в дорожньому будівництві за певних умов.

The article contains experimental researches which confirm possibilities of the use of sour tar oil in traveling building at certain conditions.

Вступ. Дефіцит органічних в'язучих для потреб дорожнього будівництва, економія сировинних ресурсів ставлять задачі під час вивчення можливостей використання побічних відходів промисловості для їх подальшого раціонального використання.

На Львівському нафтопереробному заводі виробляються різноманітні мастила: моторні, конденсаторні, трансмісійні, трансформаторні тощо. Під час виробництва утворюються відходи – кислі гудрони, які вивозяться за межі заводу і накопичуються в озерах-накопичувачах, розташованих в 5 км від міста Львова біля с. Грибовичі в районі міського смиттєзвалища. Залежно від типу відпрацьованого мастила кислий гудрон містить сірчану кислоту в кількості більше 25 % за масою, що робить його непридатним для використання в дорожньому будівництві.

Постановка проблеми. Свіжий кислий гудрон містить 25–60 % сірчаної кислоти, 4–10 % води, 30–60 органічної маси, в тому числі 10–35 % сульфокислот. Зберігання кислих гудронів у відкритих накопичувачах призвело до вимивання сірчаної кислоти, вивільнення легких фракцій нафтопродуктів. Легкі фракції, які були на поверхні, випаровувались або їх спалювали. Над важкими гудронами накопичувалась вода, яка є сумішшю сірчаної кислоти з атмосферними опадами.

В озерах-накопичувачах на поверхні гудронів відстоюється невеликий шар мастила, який інколи спалюється. Концентрація сірчаної кислоти в гудроні з часом зменшується через вимивання її дощовими водами і фільтрацію в нижні шари ґрунтових вод. Це усе призводить до забруднення довкілля.

Сировинні матеріали і методи досліджень. В експериментах використовували кислий гудрон Львівського ПМЗ. Кислотне число гудрону не перевищувало 200 мг КОН/г. Отримане в'язуче випробовували за стандартною методикою. Склад кислих гудронів з озер-накопичувачів поблизу сміттєзвалища в с. Грибовичі наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Склад кислих гудронів

Компоненти	Вміст за масою, %
Вуглеводи	20,6
Смоли, карбони, корбоїди, зола, продукти окислення	78,2
Сірчана кислота та сульфокислоти	1,2
Кислотне число (мг КОН/Г)	14

Присутність сульфокислот у гудронах може використовуватись як поверхнево-активні речовини.

Мета роботи – дослідити можливість переробки кислих гудронів для подальшого їх використання як в'язучого для дорожніх асфальтобетонів.

Аналіз останніх досліджень. Проводились неодноразові спроби розробити ефективну технологію переробки кислих гудронів, однак складність та дорожнеча запропонованих методик не привела до їх широкого застосування в промисловості.

Найбільш відомі методи переробки кислих гудронів:

– кислий гудрон, який має кислотне число 30,0 мг КОН/г, нейтралізують водним розчином луку за температури 95 °С впродовж 5 год, відганяють воду за температури 130 °С 3 год і окислюють за температури 195 °С 6 год з витратою повітря 30 л/хв-кг. До отриманого продукту додають 40–60 % за масою асфальту деасфальтизації і отриману суміш доокислюють за температури 140–160 °С. Отриманий бітум за фізико-механічними властивостями задовольняє вимогам стандарту;

– спосіб отримання бітумів з кислих гудронів запропонований кафедрою технології нафти і нафтохімічного синтезу НУ “Львівська політехніка” полягає в наступному: в смінь завантажують суміш кислого і прямогонного гудронів. Під час її нагрівання до температури 180–320 °С спочатку випаровується вода, а потім вільна сірчана кислота і сільфосполуки розщеплюються і окислюють органічну масу. Окислення органіки викликає реакції ущільнення з утворенням смол і асфальтенів. За сумісного нагрівання кислого і прямогонного гудронів в результаті зниження концентрації окислюючого агента і вільних радикалів від розщеплення сульфосполук – реакції ущільнення перебігають менш глибоко і утворюється гомогенна бітумна маса, а не гетерогенна суміш з високим вмістом карбоїдів, як під час нагрівання тільки одного кислого гудрону. Леткі продукти після охолодження і конденсації поступають в сепаратор, де відганяються мастила і вода, а неконденсовані продукти – в адсорбент, в якому сірчаний ангідрид поглинається розчином кальцинованої соди з утворенням сульфату натрію.

Основним чинником, що впливає на якість бітуму, є співвідношення органічної маси кислого і прямогонного гудронів до сірчаної кислоти, яка вміщується в кислому гудроні. Із збільшенням цього показника температура розм'якшення знижується, а докільність і пенетрація зростають. Для отримання бітумів, які б задовольняли умовам ДСТУ, необхідно витримувати певне

співвідношення органічної маси і сірчаної кислоти. Крім того, показники якості бітуму впливають на походження кислого і прямогонного гудронів і температуру нагрівання реакційної суміші.

Результати досліджень. Кафедрою автомобільних шляхів запропонований метод, який ґрунтується на відомій методиці нейтралізації лугами кислоти, яка присутня в гудроні. Як лужна добавка до кислого гудрону використовуються хвости флотації Роздільського ГКХ, які складаються з карбонату кальцію з домішками 2–6 % елементарної сірки. Змішування вапнякових відходів з кислим гудроном нейтралізувало останній і нами була зроблена спроба отримання в такий спосіб в'язучого.

Процес отримання в'язучого полягає в наступному: кислий гудрон і бітум марки БНД 200/300 нагрівали до температури 95 °С, після чого в суміш добавляли мінеральний порошок з хвостів флотації. Суміш ретельно перемішували впродовж двох годин, а в кінці нейтралізації температура суміші доводилась до 250 °С з метою розкладення сульфокислот. За нейтралізації суміш збільшувалась в об'ємі і утворювалась велика кількість піни. Для зменшення піноутворення застосовували антипінну присадку. Результати досліджень наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Результати досліджень

№ проби	Склад кислого гудрону, % за масою			Пенетрація	Дуктильність	Температура розм'якшення, °С	Кислотне число
	бітум БНД 200/300	кислий гудрон	хвости флотації				
I	80	13	7	59	33	38	0,0028
II	60	27	13	125	55	45	0,0015
III	40	40	20	125	60	45	0,0012

Аналізуючи отримані результати, спостерігаємо, що за нейтралізації кислого гудрону в суміші з бітумом 200/300 було отримано чорне в'язуче більшої в'язкості. Ймовірно, що кислоти, які є в складі кислого гудрону, значно інтенсифікують відсоток окислення бітуму та змінюють його ґрунтовий склад: масла – смоли – асфальтени.

Для отримання дорожнього бітуму нами також був випробуваний метод нейтралізації кислого гудрону з використанням негашеного вапна (Ca(OH)₂). Використовувати негашене вапно з активністю не менше 70 % та кислий гудрон, кислотність якого не перевищувала 200 мг КОН/г кислого гудрону.

Кислий гудрон нагрівали до температури 95–100 °С і в нього добавляли порціями вапно за постійного інтенсивного перемішування упродовж 4-х год. Після нейтралізації визначалось кислотне число суміші. Склад сумішей наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Експериментальні склади сумішей

№ суміші	Кислий гудрон, % за масою	Вапно, % за масою	Кислотне число
I	85	15	0,024
II	80	20	0,018
III	75	25	0,012

Випробування в'язучого, отриманого після нейтралізації кислого гудрону вапном, показало, що воно не відповідає вимогам чинного стандарту, передусім за дуктильністю, яка становить 1–3 см, що свідчить про дуже погану еластичність отриманих бітумів.

Застосування вапна (Ca(OH)₂) як нейтралізації суміші бітуму БНД 200/300 та кислого гудрону дає позитивні результати (отримані дорожні бітуми за властивостями задовольняють умовам чинного стандарту, але з економічної точки зору необхідно надати перевагу способу нейтралізації з використанням хвостів флотації, які є відходом виробництва і значно дешевші, ніж негашене вапно).

Для оцінки можливості використання в асфальтобетонах в'язучого, виготовленого на основі кислого гудрону, були виготовлені та випробувані зразки асфальтобетонів. Результати випробувань наведено в табл. 4.

Результати випробувань зразків асфальтобетонів

№ проби	Склад в'язучого, % за масою				Об'ємна маса г/см ²	Водонасичення %, за масою	Набухання, % за масою
	бітум БНД 200/300	кислий гудрон	хвости флотації	вапно (Ca(OH) ₂)			
I	5,56	0,9	0,49	-	2,35	1,5	0,1
II	4,30	1,96	0,94	-	2,35	2,3	0,28
III	5,64	0,95	-	0,35	2,35	1,6	0,1

Продовження табл. 4

Результати випробувань зразків асфальтобетонів

Міцність при стику, МПа			$\frac{R_B}{R_{20}}$	$\frac{R_{20}}{R_{50}}$	Міцність на стиск за довготривалого водонасичення, МПа		
R_{20}	R_{50}	R_B			R_B	W, %	R_B / R_{20}
3,95	1,35	2,6	0,91	2,93	3,01	3,2	0,75
5,7	2,2	5,4	0,94	2,59	4,05	3,5	0,71
4,0	2,33	3,8	0,95	3,00	3,1	3,4	0,78

Висновки. Аналізуючи результати досліджень, можна зробити такі висновки:

1. Для отримання дорожніх бітумів можна використовувати суміш кислого гудрону з дорожнім бітумом. Як нейтралізатор сірчаної кислоти, яка знаходиться в складі кислого гудрону, можна використовувати вапнякові відходи Роздільського ГХК – хвости флотації або негашене вапно (Ca(OH)₂). Потрібно надати перевагу хвостам флотації як значно дешевшому продукту.
2. Часткове заміщення бітуму в асфальтобетоні нейтралізованим кислим гудроном дає змогу досягти економії бітуму в межах 20–40 %.
3. Асфальтобетони, виготовлені на комплексному в'язучому – бітум + кислий гудрон + нейтралізатор, можуть бути застосовані в дорожньому будівництві.

1. Ласкорин Б.Н. и др. Проблемы развития безрасходных производств. – М.: Строииздат, 1985. – 122 с. 2. Королев И.В. Пути экономии битума в дорожном строительстве. – М.: Транспорт, 1986. – 144 с. 3. Дорожные асфальтобетонны / Под ред. Л.Б. Гезенцевя. – М.: Транспорт, 1976. – 336 с.