

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
Учреждение образования
«ВИТЕБСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

ДОРОЖНЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ И ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Витебск
2012

Витебский государственный технологический университет

УДК 691
ББК 38.3
Д 69

Рецензенты:

Г.И. Журавский, доктор техн. наук, зав. отделением термохимических процессов ГНУ «Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова» НАН Беларуси.

В.Н. Марцуль, кандидат техн. наук, зав. кафедрой «Промышленная экология» УО «Белорусский государственный технологический университет».

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом УО «ВГТУ», протокол № 1 от 07.02.2012.

Д 69 Платонов, А. П. Дорожные строительные и лакокрасочные материалы: монография / А. П. Платонов [и др.]. – Витебск: УО «ВГТУ», 2012. – 100 с.

ISBN 978-985-481-233-5

В монографии рассматриваются вопросы утилизации неорганических отходов, образующихся в процессе водоподготовки на теплоэлектроцентралях и станциях обезжелезивания, с целью изготовления дорожных строительных материалов. Предложена новая рецептура и технология изготовления краски для разметки автомобильных дорог на основе отходов промышленных предприятий. Для учёных, преподавателей, руководителей предприятий.

УДК 691
ББК 38.3

ISBN 978-985-481-233-5

© Платонов А.П.,
Трутнёв А.А.,
Ковчур А.С.,
Ковчур С.Г., 2012
© УО «ВГТУ», 2012

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ ТЭЦ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АСФАЛЬТОБЕТОНА.....	7
1.1 Физико-химические основы утилизации неорганических отходов, образующихся в процессе водоподготовки на теплоэлектроцентралях	7
1.2 Исследование влияния содержания отходов и битума на физико-механические свойства асфальтобетонной смеси	12
1.3 Технология изготовления асфальтобетонной смеси.....	28
ГЛАВА 2. ДОРОЖНЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	34
2.1 Разработка рецептуры белой краски для разметки автомобильных дорог с использованием отходов промышленных предприятий	34
2.2 Оранжевая и жёлтая краска для дорожной разметки.....	37
2.3 Технология изготовления белой водно-дисперсионной дорожной разметочной краски.....	41
2.4 Технология изготовления белой, оранжевой и жёлтой краски для разметки автомобильных дорог с использованием органических растворителей.....	48
ГЛАВА 3. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ОТХОДЫ СТАНЦИЙ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ	58
3.1 Утилизация неорганических отходов станций обезжелезивания	58
3.2 Получение строительных пигментов	70
ГЛАВА 4. НАУЧНО-МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОТХОДОВ ТЕПЛОЭЛЕКТРОЦЕНТРАЛЕЙ	75
4.1 Научно-методологические основы процесса осаждения дисперсных частиц при водоподготовке на теплоэлектроцентралях	75
4.2 Исследование флокулирующей способности полиэлектролитов	86
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	94
ЛИТЕРАТУРА	96

ВВЕДЕНИЕ

Рациональное использование природных ресурсов в настоящее время приобретает особое значение. Решение этой актуальной народнохозяйственной проблемы предполагает разработку эффективных безотходных технологий за счёт комплексного использования сырья, что одновременно приводит к ликвидации огромного экологического ущерба, оказываемого хранилищами отходов. В то же время многие отходы промышленности, представляющие большой практический интерес, остаются недостаточно востребованными. Большинство отходов промышленного производства отходами не являются, поскольку успешно могут заменить природные ресурсы, а во многих случаях по своим качественным показателям являются уникальным сырьём [1, 2]. Годовой экономический ущерб от загрязнения окружающей среды отходами производства и потребления оценивается на уровне 10 % от ВВП.

Наиболее рациональным направлением утилизации промышленных отходов является их использование как техногенного сырья при получении различного вида продукции и, прежде всего, строительного назначения. Важнейший резерв ресурсосбережения в строительстве – широкое использование вторичных материальных ресурсов: неорганических отходов теплоэлектроцентралей и станций обезжелезивания. Одно из наиболее перспективных направлений утилизации промышленных отходов – их использование в производстве дорожных строительных материалов, что позволяет удовлетворить потребности в сырье до 40 %. Применение отходов промышленности позволяет на 10–30 % снизить затраты на изготовление дорожных строительных материалов по сравнению с их производством из природного сырья [3].

В настоящее время во всём мире актуальным является вопрос утилизации различных видов неорганических отходов. Одним из основных направлений утилизации таких отходов является разработка технологии комплексной утилизации неорганических отходов, образующихся при водоподготовке на теплоэлектроцентралях (ТЭЦ) и на станциях обезжелезивания. Ежегодно на станциях обезжелезивания и ТЭЦ образуются тысячи тонн отходов, которые состоят в основном из нерастворимых оксидов, гидроксидов, карбонатов железа, кальция, магния, алюминия и являются ценным химическим сырьём. Образующиеся отходы вывозятся для складирования на специально отведённые полигоны или площадки и практически не утилизируются, в результате чего теряются ценные химические компоненты и происходит загрязнение окружающей среды, а организация и эксплуатация полигонов требуют значительных затрат.

В новой редакции «Классификатора отходов, образующихся в Республике Беларусь», введённой в действие постановлением Минприроды от 30 июня 2009 г., отмечается, что величина экологического налога за размещение отходов на полигонах напрямую связана с классом опасности этих отходов. Например, при захоронении 1 т нетоксичных отходов ставка налога составляет 7600 руб., 1 т отходов четвёртого класса опасности – 96390 руб., третьего класса опасности – 193330 руб.

С 23 января 2008 года вступил в силу Закон Республики Беларусь «Об обращении с отходами». В нём, в частности, запрещается захоронение вторичных материальных ресурсов на полигонах твёрдых коммунальных отходов. В связи с этим актуальной научно-технической задачей является разработка новых технологий комплексной утилизации неорганических отходов.

Стоимость дорожного покрытия достигает 70 % от общих затрат на сооружение дороги. Поэтому устройство дорожных покрытий из местных материалов и отходов промышленности является актуальной задачей.

Народное хозяйство страны испытывает серьёзные трудности с обеспечением дешёвыми материалами для разметки автомобильных дорог. Вследствие большого дефицита ряда компонентов, входящих в состав разметочной краски, объёмы производства этого дорожного материала недостаточны. В Республике Беларусь нет предприятий, производящих краску для разметки автомобильных дорог с использованием отходов промышленных предприятий. На территории Витебской области отсутствуют предприятия, производящие дорожную разметочную краску. По краске для разметки автомобильных дорог потребность для предприятий и организаций республики составляет 1800 тонн в год. Основными потребителями краски по Витебской области являются:

Организация	Годовая потребность
РУП «Витебскавтодор»	80 тонн
ОАО «Дорстройтрест»	50 тонн
РУП «Белавтострада»	62 тонны
РПРСО «Автомагистраль»	58 тонн
УК СМЭП ГАИ	15 тонн

ГЛАВА 1. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ ТЭЦ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АСФАЛЬТОБЕТОНА

1.1 Физико-химические основы утилизации неорганических отходов, образующихся в процессе водоподготовки на теплоэлектростанциях

Вопрос утилизации отходов ТЭЦ, образующихся после водоподготовки, в Республике Беларусь до сих пор не решён. 30–40 лет назад в качестве топлива на теплоэлектростанциях использовали уголь. Технология утилизации отходов, образующихся при сгорании каменного угля (золы-уноса), разработана и внедрена в производство. В 1988–89 гг. была предложена технология утилизации жидких глино-солевых шламов ПО «Беларуськалий» (г. Солигорск) в составе дорожного бетона [1]. Для Республики Беларусь актуальной является проблема утилизации таких крупнотоннажных отходов, как глино-солевые отходы Солигорского калийного комбината (1,5 млн. тонн в год). В работе [1] предложена технология утилизации таких отходов при изготовлении асфальтобетона. Для увеличения площади контакта битума с поверхностью отходов их предварительно измельчают и используют в качестве порошка (удельная поверхность 2800–3000 см²/г). Соли натрия и калия, составляющие растворимую часть отходов, кристаллизуются на поверхности и в порах бетона и препятствуют замерзанию воды при низких температурах. Это позволяет в 1,5–2 раза повысить морозостойкость бетона. В работе [1] отмечается, что по новой технологии построено 15 км дорог с бетонным покрытием, в которых 15 % цемента заменено отходами. Отмечается хорошая устойчивость покрытий дорог к действию погодноклиматических условий и транспортной нагрузке.

20–30 лет назад в качестве топлива на ТЭЦ начали использовать мазут, а с 1998–1999 гг. в качестве топлива используется газ. Поэтому шламы обмывочной воды (после сжигания мазута) не образуется, но не решён вопрос утилизации отходов, образующихся после осветления воды. Такие отходы называются шламом продувочной воды. Учитывая, что на долю тепловых электростанций в Беларуси приходится основная часть вырабатываемой электроэнергии, масштабы образуемых шламовых отходов при технологии химической подготовки воды являются существенными для организации промышленной переработки. В работе [3] отмечается, что способы хранения шламовых отходов, практикуемые в настоящее время, имеют ряд недостатков. Шламовые отходы захороняются в поверхностных хранилищах, не оборудованных средствами защиты окружающей среды от фильтрационных вод, испарений и пылевых выбросов. Несмотря на то, что в шламах не содержится высокотоксичных веществ, как, например,

в глинозёмсодержащих, остаются проблемы с их складированием. При этом происходит отчуждение больших площадей, сельскохозяйственных угодий, создаётся угроза их засоления, повышения минерализации подземных вод прилегающих территорий и ухудшения гидрохимического режима близлежащих водоёмов.

На Витебской ТЭЦ и ТЭЦ «Южная» Витебского телезавода воду берут из реки Западная Двина и очищают её от примесей и солей жёсткости. Отходы хранятся в отстойниках и весной частично опять попадают в реку. Ежемесячно образуется около 50 тонн шлама, или 5 тонн сухих отходов. На Витебской ТЭЦ для очистки воды в качестве коагулянта используют сульфат алюминия, а в качестве флокулянта – полиакриламид, на ТЭЦ «Южная» в качестве коагулянта применяют сульфат железа. Сбрасывать отходы в реку или использовать их в качестве удобрений нельзя, так как в них содержится 10–12 % соединений алюминия и железа.

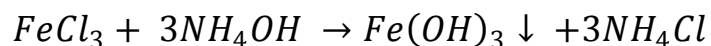
Во многих случаях химводоподготовку на ТЭЦ производят с использованием наиболее дешёвых компонентов: коагулянта (железный купорос) и осадителя (гашёная известь). Известь в качестве нейтрализующего агента применяется довольно широко, однако до сих пор нет соответствующих нормативов, регламентирующих её состав и свойства как осадителя, что приводит в случае применения обычной строительной извести к большому её перерасходу и отражается на фазовом составе шлама. Фазовый состав шлама Новогорьевской ТЭЦ представлен в основном карбонатом кальция, в качестве примесей – соединения магния и железа, гипс, кремнезём, органика [3]. В результате исследований установлено, что по функциональному назначению шлам химводоподготовки ТЭЦ может быть рекомендован в качестве сырья при производстве вяжущих веществ, так как содержит в большом количестве соединения на основе кальция. Для повышения реакционной способности шлама перед химической нейтрализацией рекомендуется проводить механоактивацию осадка путём его помола в шаровой мельнице. При механоактивации происходит процесс усреднения частиц шлама по зерновому составу. Это позволяет исключить стадию разделения частиц шлама по размерам, так как от степени дисперсности зависит кинетика и эффективность реакций нейтрализации.

В настоящей работе для исследования отходов, образующихся при водоподготовке на ТЭЦ, выбраны неорганические отходы, образующиеся на ТЭЦ «Южная» Витебского телезавода. Химический состав отходов, образующихся в процессе водоподготовки на ТЭЦ, определялся методами количественного анализа. Для определения химического состава неорганических отходов использовался весовой метод, так как непосредственное выделение из отходов составных частей в химически чистом состоянии представляет во многих случаях

трудную, а иногда и неосуществимую задачу. Поэтому часто определяемое вещество осаждают в виде осадка соединения определённого состава. Для этого взвешенное количество (навеску) анализируемого вещества переводят в раствор, к полученному раствору прибавляют соответствующий реактив, реагирующий с одним из компонентов анализируемой смеси с образованием малорастворимого соединения. При этом определяемая составная часть анализируемого вещества выделяется из раствора в виде практически нерастворимого осадка. Выделившийся осадок отделяют от раствора фильтрованием или центрифугированием, промывают с целью удаления всех растворимых в данном растворителе примесей, высушивают или прокаливают до постоянной массы и взвешивают на аналитических весах. Весовые методы анализа позволяют с относительно большой точностью определять в данном образце анализируемого вещества количественное содержание отдельных компонентов или их концентрацию в растворе [4].

Анализы химического состава неорганических отходов проводились в усреднённой пробе в трёх параллельных образцах. Образцы отходов массой от 4 до 11 г высушивались до постоянного веса при 105–110 °С. Все анализы проводились в пересчёте на безводные навески. Величина навески вещества, подвергаемого исследованию, влияет на точность анализа. Чем больше величина навески анализируемого вещества, тем выше относительная точность результатов анализа. Допустимая ошибка при взвешивании в весовом анализе не должна превышать 0,1 %. При исследовании использовались аналитические весы АДВ-200М с погрешностью $\pm 0,0001$ г.

Исследование содержания железа в отходах проводили следующим образом. Ионы железа (III) осаждали гидроксидом аммония в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Осаждение ионов Fe^{3+} проводилось 1,5-кратным избытком NH_4OH при нагревании. Рассчитанное значение pH осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ составляет 9,5.



Условия проведения реакции осаждения:

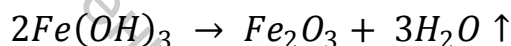
1. Осаждение проводили из кислого раствора при pH = 2–3 при 75–90 °С. Заканчивали осаждение в нейтральной или слабощелочной среде при pH = 7–9.

2. Для предупреждения образования коллоидной системы и быстрой коагуляции образующегося аморфного осадка в анализируемый раствор предварительно добавляли коагулянт – нитрат аммония. Перед осаждением навеску вещества рассчитывали по формуле

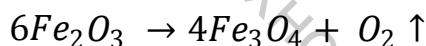
$$a = \frac{m \cdot M_1 \cdot 0,1}{n \cdot M_2}, \quad (1)$$

где a – навеска анализируемого вещества, г;
 m, n – коэффициенты, определяемые из уравнения реакций;
 M_1 – молярная масса $\text{Fe}(\text{OH})_3$, г/моль;
 M_2 – молярная масса NH_4OH , г/моль.

После проверки на полноту осаждения осадок многократно промывался 2 %-ным раствором NH_4NO_3 , а затем 5–10 мл горячей дистиллированной воды на бумажном фильтре «красная» или «чёрная» лента. Тщательное промывание осадка от хлорид-ионов имеет важное значение, иначе железо при прокаливании может теряться из-за летучести FeCl_3 [5]. После высушивания осадок в фарфоровом тигле прокаливался в муфельной печи при 800 °С в течение 25–35 минут до постоянной массы. При прокаливании гидроксид железа превращается в безводный оксид α -железа (III).



Более длительное прокалывание нецелесообразно, так как это может привести к потерям:



Содержание массовой доли железа в Fe_2O_3 определялось по формуле

$$F_{\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{m \cdot M_1}{n \cdot M_2} = \frac{2M_1}{M_2}, \quad (2)$$

где $F_{\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3}$ – аналитический множитель содержания железа;
 m, n – коэффициенты, определяемые из уравнения реакций;
 M_1 – молярная масса железа, г/моль;
 M_2 – молярная масса Fe_2O_3 , г/моль.

Процентное содержание железа определялось по формуле

$$X_{\text{Fe}} = a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot F_{\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot \frac{100}{a}, \quad (3)$$

где X_{Fe} – процентное содержание железа, %;
 $a_{Fe_2O_3}$ – масса весовой формы определяемого вещества, г;
 F_{Fe}/Fe_2O_3 – аналитический множитель содержания железа;
 a – навеска образца анализируемого вещества, г.

Прозрачный фильтрат после осаждения гидроксида железа использовался для определения содержания алюминия и кальция. Метод определения алюминия путём его осаждения аммиаком с последующим превращением осадка $Al(OH)_3$ в Al_2O_3 при прокаливании не является точным, поскольку гидроксид алюминия заметно растворим в избытке NH_4OH . Поэтому содержание алюминия определялось с помощью 8-оксихинолина. В качестве весовой формы использовался оксихинолят алюминия. Содержание кальция определялось с помощью метода комплексонометрии. Результаты определений приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Химический состав отходов, образующихся в процессе водоподготовки на ТЭЦ

Содержание в весовых процентах, в расчёте на сухое вещество	Витебская ТЭЦ	ТЭЦ «Южная»
Fe^{3+}	12,5-13,8	20,8-21,7
Al^{3+}	9,1-9,5	–
Ca^{2+} , Mg^{2+}	3,5-3,8	3,3-3,6
SiO_2	35,7-37,2	37,1-38,4
Анионы CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-	12,9-14,5	13,4-15,0
Органические вещества	остальное	остальное

Исследование содержания тяжёлых металлов в шламе продувочной воды проводилось с помощью атомно-эмиссионного анализа на спектрографе PGS-2. Установлено, что содержание тяжёлых металлов в шламе не превышает ПДК или чувствительности метода анализа. К таким металлам относятся ртуть, вольфрам, стронций, германий, кадмий, сурьма, висмут, мышьяк, хром, ванадий, никель, кобальт, бериллий, скандий, олово, цинк. Содержание тяжёлых металлов в шламе не превышает допустимых санитарных норм.

1.2 Исследование влияния содержания отходов и битума на физико-механические свойства асфальтобетонной смеси

Применяемая в дорожном строительстве органоминеральная смесь холодной укладки для ремонта покрытий автомобильных дорог имеет следующий состав [6, 7]:

- песчано-гравийная смесь (размер зёрен 0,1–15 мм) – 62 %;
- щебень гранитный (размер зёрен 5–20 мм) – 28 %;
- доломитовая мука (размер зёрен 0,1–2,5 мм) – 7 %;
- активатор (гашёная известь) – 3 %;
- битум нефтяной жидкий с вязкостью 60 с – 6 % от веса минеральных материалов.

Неорганические отходы, образующиеся в процессе водоподготовки на ТЭЦ, можно использовать в составе дорожной асфальтобетонной смеси [8]. Сущность проведения экспериментальных исследований заключалась в определении рациональных значений составляющих компонентов разрабатываемого состава органоминеральной смеси. Во многих случаях при управлении качеством продукции некоторые решения базируются на результатах многократного эксперимента. К нему прибегают при определении наиболее эффективных значений, обеспечивающих лучшие показатели качества продукции. Стратегия эксперимента заключается в получении математической модели исследуемого объекта или физического явления в условиях помех со стороны неизвестных или малоизученных факторов оптимизации управляемого процесса с использованием методов последовательного поиска оптимума и оценки эффективности каждого этапа исследования. В задачу планирования такого эксперимента входит:

- выбор необходимых для эксперимента опытов, т. е. построение матрицы планирования;
- выбор методов математической обработки результатов эксперимента.

Матрица планирования эксперимента представляет собой таблицу, в которой указаны значения уровней факторов в различных сериях опытов. Эксперимент, реализующий все возможные неповторяющиеся комбинации уровней исследуемых факторов, называется полным факторным экспериментом. Он применяется для получения регрессионной многофакторной модели при исследовании локального участка факторного пространства. Модель полинома второго порядка имеет вид:

$$y_R = b_0 + \sum_{i=1}^M b_i x_i + \sum_{\substack{i=j=1 \\ i \neq j}}^M b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^M b_{ij} x_i^2. \quad (4)$$

При подготовке исследований по оптимизации соотношения между отходами и битумом в составе асфальтобетонной смеси поставлена следующая задача: определить наиболее рациональные значения содержания неорганических отходов, образующихся в процессе водоподготовки на ТЭЦ, обеспечивающие требуемые физико-механические свойства асфальтобетонной смеси.

Изготовление образцов органоминеральной смеси для исследований проводилось следующим образом. Предварительно высушенные и нагретые до 110 °С минеральные материалы перемешивались в механическом смесителе. Допускается применение минеральных материалов с естественной влажностью до 4 %. Затем в смесь добавляют шлам и перемешивают в течение 10 минут. Постепенно, со скоростью 2–3 °С в минуту, температуру смеси доводят до 100 °С. Периодически измеряется осадка конуса. Осадку конуса изменялась от 12–14 см при 55 °С до 2–3 см при 100 °С. Через 30 минут после начала перемешивания в смесь добавляют предварительно разогретый до 65 °С битум нефтяной, дорожный, жидкий. Физико-механические свойства органоминеральной смеси определялись на цилиндрических образцах, полученных при уплотнении 640 г смеси в стальных формах при прессовании под давлением 40 МПа. По истечении 12 часов после изготовления образцы испытывались по физико-механическим показателям, регламентируемым СТБ 1115–2004. Образцы испытывались в центральной лаборатории УП «Витебскоблдорстрой» Департамента «Белавтодор» Министерства транспорта и коммуникаций Республики Беларусь. Анализы проводились в усреднённой пробе в трёх параллельных образцах [8].

Средняя плотность (объёмная масса) асфальтобетона рассчитывалась по формуле

$$P_m^a = \frac{g_0 \cdot p^B}{g_1 - g_2}, \quad (5)$$

где P_m^a – средняя плотность асфальтобетона, г/см³;

g_0 – масса образца, взвешенного на воздухе, г;

p^B – истинная плотность воды, принятая равной 1 г/см³;

g_1 – масса образца, выдержанного в воде в течение 30 мин, а затем взвешенного на воздухе, г;

g_2 – масса того же образца, взвешенного в воде, г.

Водонасыщение (в % по объёму) рассчитывалось по формуле

$$W = \frac{g_3 - g_0}{g_1 - g_2} \cdot 100 \%, \quad (6)$$

где W – водонасыщение, %;

g_3 – масса насыщенного водой образца, взвешенного в воде, г;

g_0 – масса сухого образца, взвешенного на воздухе, г;

g_1 – масса образца, выдержанного в воде в течение 30 мин и взвешенного на воздухе, г;

g_2 – масса того же образца, взвешенного в воде, г.

Набухание (приращение объёма) асфальтобетона рассчитывалось по формуле

$$H = \frac{(g_3 - g_4) - (g_1 - g_2)}{g_1 - g_2} \cdot 100 \%, \quad (7)$$

где H – набухание, %;

g_3 – масса насыщенного водой образца, взвешенного в воде, г;

g_4 – масса того же образца, взвешенного в воде, г;

g_1 – масса сухого образца, выдержанного в воде в течение 30 мин и взвешенного на воздухе, г;

g_2 – масса того же образца, взвешенного в воде, г.

Модуль остаточной деформации при 50°C, предел прочности при растяжении при 0°C и предел прочности при сжатии при 50°C рассчитывались по стандартным методикам. Для определения наиболее эффективного соотношения между отходами и битумом в составе асфальтобетонной смеси был проведён эксперимент, в качестве входных факторов которого были выбраны:

X_1 – содержание битума БНД 90/130, %;

X_2 – содержание неорганических отходов, образующихся в процессе водоподготовки на ТЭЦ, %.

Запланированные уровни входных факторов и интервалы их варьирования представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Уровни и интервалы варьирования факторов

Наименование входного фактора	Обозначение	Уровни варьирования			Интервал варьирования
		- 1	0	+ 1	
Содержание битума БНД 90/130, %	X_1	6	9	10	3
Содержание неорганических отходов, образующихся в процессе водоподготовки на ТЭЦ, %	X_2	0	16	32	16

Проводился полнофакторный эксперимент, реализующий все возможные комбинации варьирования входных параметров [9].

В результате проведения эксперимента в соответствии с матрицей были разработаны 9 вариантов составов асфальтобетонной смеси.

В качестве выходных параметров были использованы следующие показатели:

Y_1 – модуль остаточной деформации при 50 °С, МПа;

Y_2 – предел прочности при растяжении при 0 °С, МПа;

Y_3 – предел прочности при сжатии при 50 °С, МПа;

Y_4 – водонасыщение, %;

Y_5 – набухание, %;

Y_6 – остаточная пористость, %.

Матрица планирования и численные значения выходных показателей представлены в табл. 3.

Таблица 3 – Матрица планирования и значения выходных параметров эксперимента

	X_1	X_2	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5	Y_6
1	- 1,000	- 1,000	41,700	2,980	1,110	3,400	0,430	3,900
2	- 1,000	0,000	58,800	2,800	1,300	5,100	0,290	4,200
3	- 1,000	1,000	48,300	2,120	1,110	8,400	0,270	7,500
4	0,500	- 1,000	40,200	3,150	1,080	4,800	0,480	4,000

Окончание таблицы 3

5	0,500	0,000	69,400	3,350	1,290	5,400	0,190	5,800
6	0,500	0,313	66,600	3,130	1,240	6,300	0,090	6,700
7	1,000	- 1,000	33,500	2,360	1,020	4,300	0,660	4,000
8	1,000	0,000	62,200	2,600	1,100	3,800	0,170	4,100
9	1,000	1,000	48,400	2,130	1,000	10,400	0,110	11,700

Результаты, полученные в ходе проведения эксперимента, обрабатывались с использованием программы «Statistica for Windows» [10].

При обработке результатов эксперимента получены следующие математические модели для выходных параметров:

– модуль остаточной деформации при 50 °С

$$Y_1 = 68,8769 - 7,373553 \cdot X_1^2 + 5,835725 \cdot X_2 - 19,03 \cdot X_2^2; \quad (8)$$

– предел прочности при растяжении при 0 °С

$$Y_2 = 3,5610 - 0,135215 \cdot X_1 - 0,852616 \cdot X_1^2 - 0,274264 \cdot X_2 - 0,31 \cdot X_2^2 + 0,156618 \cdot X_1 \cdot X_2; \quad (9)$$

– предел прочности при сжатии при 50 °С

$$Y_3 = 1,321927 - 0,666666 \cdot X_1 - 0,110030 \cdot X_1^2 - 0,157846 \cdot X_2^2; \quad (10)$$

– водонасыщение

$$Y_4 = 4,88702 + 2,644345 \cdot X_2 + 1,909665 \cdot X_1^2; \quad (11)$$

– набухание

$$Y_5 = 0,130836 + 0,1099747 \cdot X_1^2 - 0,1732364 \cdot X_2 + 0,1212837 \cdot X_2^2 - 0,0953682 \cdot X_1 \cdot X_2; \quad (12)$$

– остаточная пористость

$$Y_6 = 4,67791 + 0,801085 \cdot X_1 + 2,823687 \cdot X_2 + 2,136386 \cdot X_2^2 + 1,0244343 \cdot X_1 \cdot X_2. \quad (13)$$

Значимость коэффициентов регрессии определялась с помощью критерия Стьюдента, значения которого представлены в табл. 4–9.

$$t_R = \frac{[A_i]}{S(A)}, \quad (14)$$

где t_R – критерий Стьюдента;

$[A_i]$ – коэффициенты регрессии;

$S(A)$ – среднее квадратичное отклонение коэффициента регрессии.

Расчетное значение сравнивалось с табличным (t_m). Если $t_R > t_m$, то коэффициент регрессии считался значимым. Иначе коэффициент

регрессии приравнивался к нулю, и соответствующий ему фактор исключался из уравнения.

В результате удаления незначимых коэффициентов регрессии получены следующие математические модели зависимости выходных параметров от входных факторов (табл. 4–9).

Таблица 4 – Значения критериев Стьюдента и коэффициентов регрессии для модели модуля остаточной деформации при 50 °С

Model: $Y1=a0+a11*x1*x1+a2*x2+a22*x2*x2$				
Final loss: 52,905578147; R= 0,97912; Variance explained: 95,868 %				
	A0	A11	A2	A22
Estimate	68,87689	-7,37355	5,835776	-19,0300
Std.Err.	2,63593	3,27847	1,504506	2,4001
t(5)	26,13005	-2,24908	3,878864	-7,9290
p-level	0,00000	0,07436	0,011655	0,0005

Таблица 5 – Значения критериев Стьюдента и коэффициентов регрессии для модели предела прочности при растяжении при 0 °С

Model: $Y2=a0+a1*x1+a11*x1*x1+a2*x2+a22*x2*x2+a12*x1*x2$						
Final loss: 0,012282756; R=0,99632; Variance explained: 99,266 %						
	A0	A1	A11	A2	A22	A12
Estimate	3,56106	-0,13500	-0,8526	-0,27426	-0,31517	0,156618
Std.Err.	0,05477	0,02612	0,0671	0,02968	0,04747	0,031431
t(3)	65,02075	-5,16800	-12,7108	-9,24020	-6,63909	4,982883
p-level	0,00001	0,01406	0,0011	0,00268	0,00696	0,015538

Таблица 6 – Значения критериев Стьюдента и коэффициентов регрессии для модели предела прочности при сжатии при 50 °С

Model: $Y3=a0+a1*x1+a11*x1*x1+a22*x2*x2$				
Final loss: 0,005366254; R=0,97255; Variance explained: 94,584 %				
	A0	A1	A11	A22
Estimate	1,32193	-0,06667	-0,11003	-0,15785
Std.Err.	0,02783	0,01337	0,03350	0,02351
t(5)	47,50394	-4,98464	-3,28424	-6,71312
p-level	0,00000	0,00416	0,02185	0,00111

Таблица 7 – Значения критериев Стьюдента и коэффициентов регрессии для модели водонасыщения

Model: $y_4 = a_0 + a_2 \cdot x_2 + a_{22} \cdot x_2^2$			
Final loss: 4,660875979; R=0,94263; Variance explained: 88,855 %			
	A0	A2	A22
Estimate	4,88702	2,644345	1,909665
Std.Err.	0,45246	0,398709	0,614752
t(6)	10,80093	6,632275	3,106400
p-level	0,00004	0,000567	0,020945

Таблица 8 – Значения критериев Стьюдента и коэффициентов регрессии для модели набухания

Model: $y_5 = a_0 + a_{11} \cdot x_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_{22} \cdot x_2^2 + a_{12} \cdot x_1 \cdot x_2$					
Final loss: 0,010415179; R=0,98182; Variance explained: 96,397 %					
	A0	A11	A2	A22	A12
Estimate	0,130836	0,109975	-0,17324	0,121284	-0,09537
Std.Err.	0,041409	0,051659	0,02367	0,037858	0,02507
t(4)	3,159582	2,128862	-7,31874	3,203669	-3,80475
p-level	0,034198	0,064336	0,00185	0,032786	0,01903

Таблица 9 – Значения критериев Стьюдента и коэффициентов регрессии для модели остаточной пористости

Model: $y_6 = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_{22} \cdot x_2^2 + a_{12} \cdot x_1 \cdot x_2$					
Final loss: 2,984889774; R=0,97199; Variance explained: 94,477 %					
	A0	A1	A2	A22	A12
Estimate	4,67791	0,801085	2,823687	2,136386	1,024344
Std.Err.	0,45196	0,340569	0,393202	0,606907	0,422574
t(4)	10,35037	2,352193	7,181258	3,520121	2,424058
p-level	0,00049	0,078327	0,001992	0,024447	0,072445

Поверхности отклика полученных моделей представлены на рис. 1–6.

$$\text{Model: } Y1=a0+a11*x1*x1+a2*x2+a22*x2*x2$$

$$z=(68,8769)+(-7,373553)*x*x+(5,835775)*y+(-19,03)*y*y$$

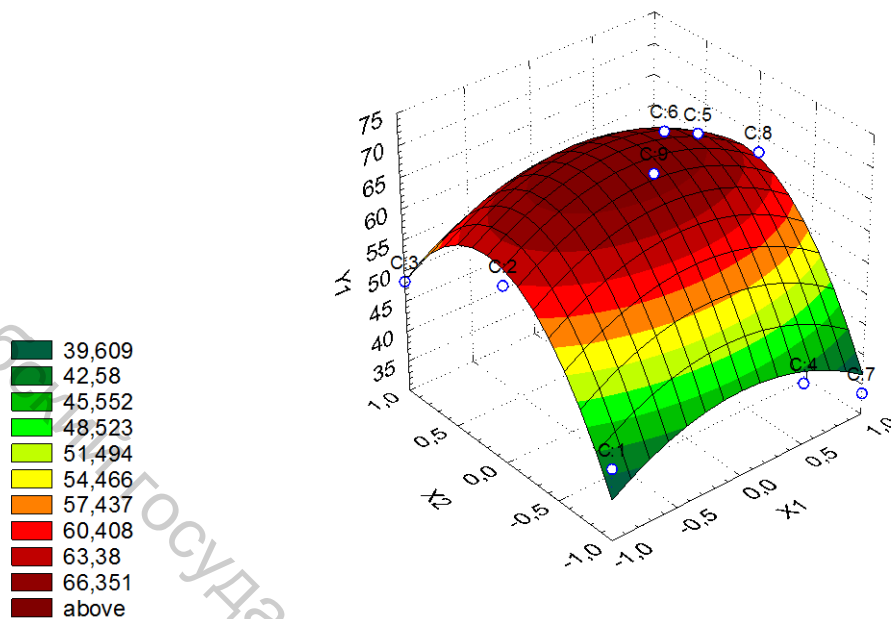


Рисунок 1 – График зависимости модуля остаточной деформации при 50 °С от содержания битума и неорганических отходов в составе асфальтобетонной смеси

$$\text{Model: } Y2=a0+a1*x1+a11*x1*x1+a2*x2+a22*x2*x2+a12*x1*x2$$

$$z=(3,561064)+(-0,135)*x+(-0,8526166)*x*x+(-0,274264)*y+(-0,315172)*y*y+(0,156618)*x*y$$

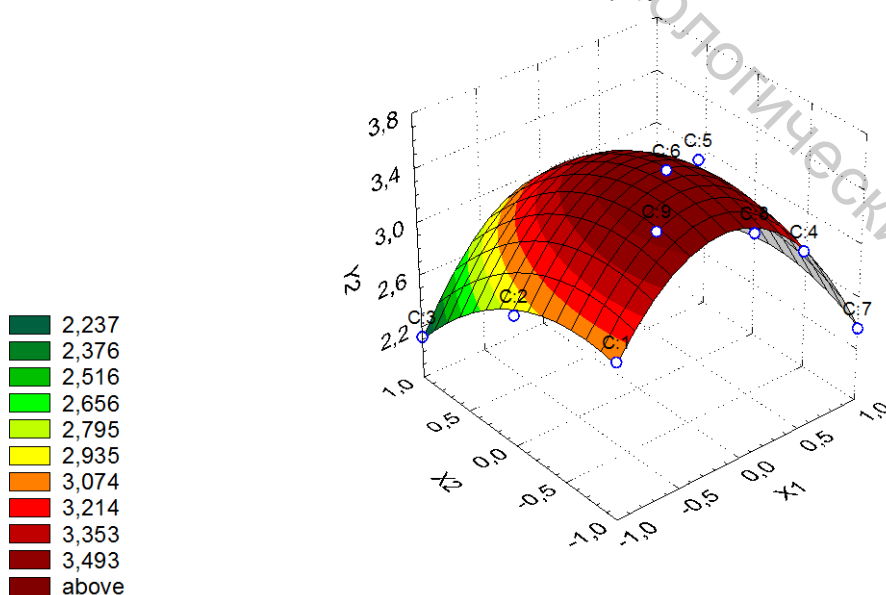


Рисунок 2 – График зависимости предела прочности при растяжении при 0 °С от содержания битума и неорганических отходов в составе асфальтобетонной смеси

$$\text{Model: } Y_3 = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_{11} \cdot x_1 \cdot x_1 + a_{22} \cdot x_2 \cdot x_2$$

$$z = (1,321927) + (-0,0666667) \cdot x + (-0,1100304) \cdot x \cdot x + (-0,157846) \cdot y \cdot y$$

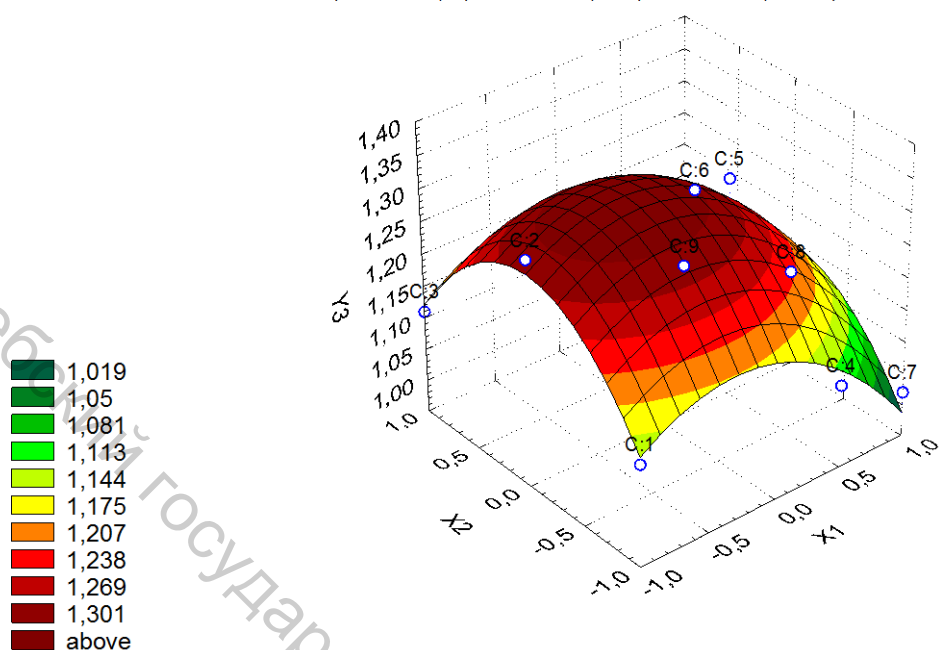


Рисунок 3 – График зависимости предела прочности при сжатии при 50 °С от содержания битума и неорганических отходов в составе асфальтобетонной смеси

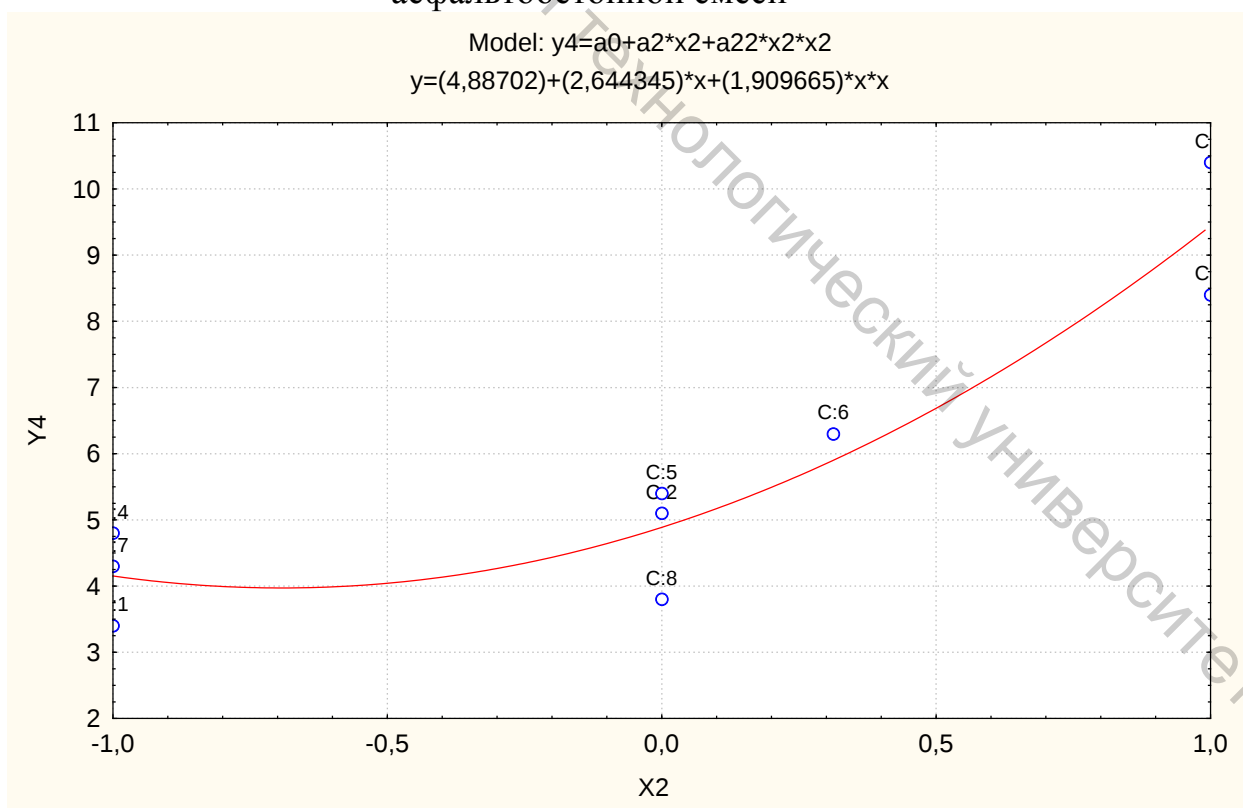


Рисунок 4 – График зависимости водонасыщения от содержания битума и неорганических отходов в составе асфальтобетонной смеси

$$\text{Model: } y_5 = a_0 + a_{11} \cdot x_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_{22} \cdot x_2 \cdot x_2 + a_{12} \cdot x_1 \cdot x_2$$

$$z = (0,130836) + (0,1099747) \cdot x \cdot x + (-0,1732364) \cdot y + (0,1212837) \cdot y \cdot y + (-0,0953682) \cdot x \cdot y$$

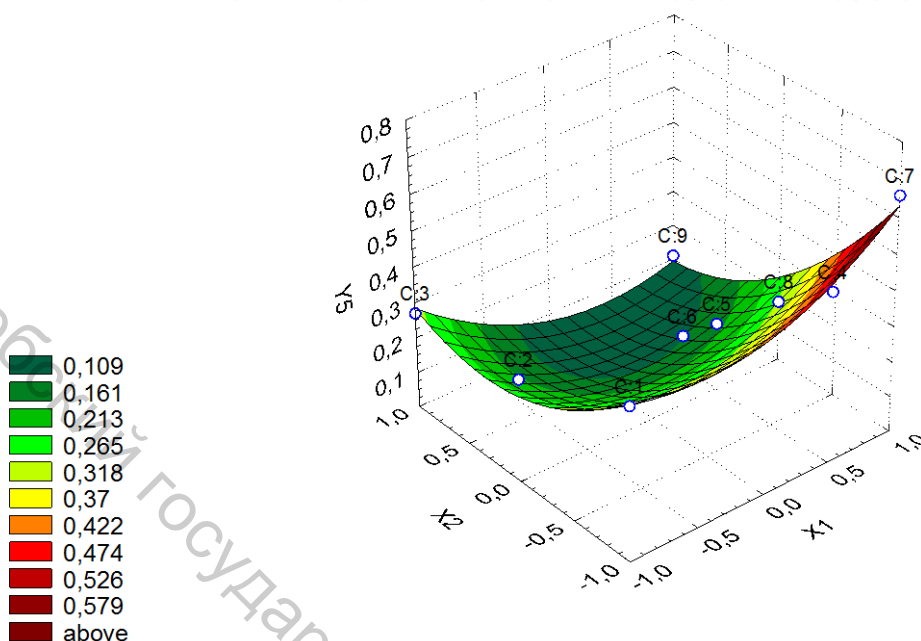


Рисунок 5 – График зависимости набухания от содержания битума и неорганических отходов в составе асфальтобетонной смеси

$$\text{Model: } y_6 = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_{22} \cdot x_2 \cdot x_2 + a_{12} \cdot x_1 \cdot x_2$$

$$z = (4,67791) + (0,801085) \cdot x + (2,823687) \cdot y + (2,136386) \cdot y \cdot y + (1,024343) \cdot x \cdot y$$

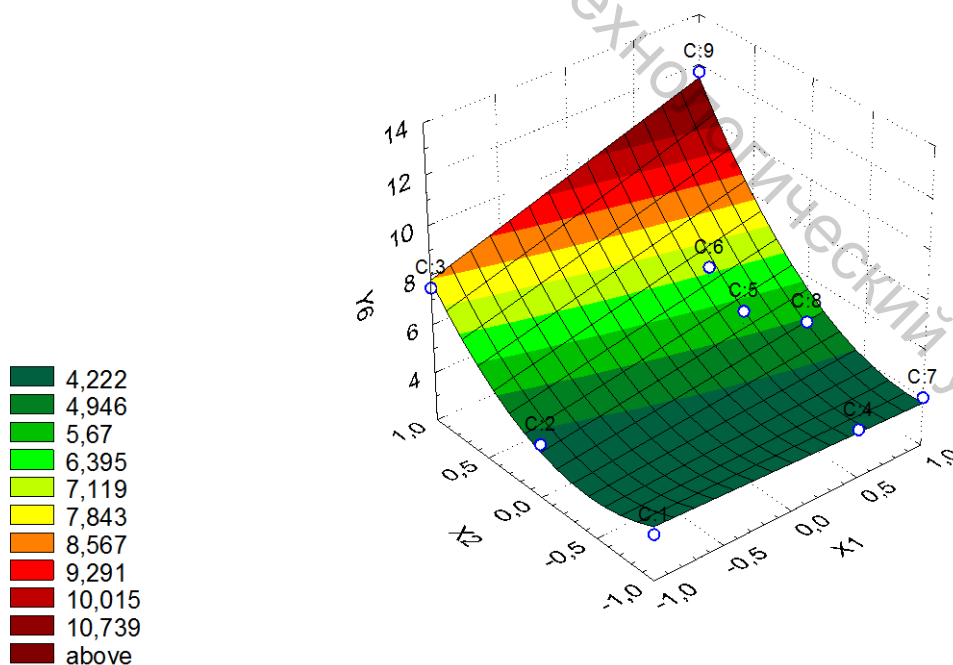


Рисунок 6 – График зависимости остаточной пористости от содержания битума и неорганических отходов в составе асфальтобетонной смеси

Проведя анализ полученных моделей, можно сделать следующие выводы:

- на модуль остаточной деформации при 50°C наибольшее влияние оказывает содержание неорганических отходов в составе асфальтобетонной смеси; наилучшее значение достигается при среднем значении содержания отходов (14 %–16 %);

- на предел прочности при растяжении при 0°C влияние оказывает как содержание неорганических отходов, так и содержание битума в составе асфальтобетонной смеси;

- на предел прочности при сжатии при 50°C влияние оказывает как содержание неорганических отходов, так и содержание битума в составе асфальтобетонной смеси, причём содержание битума влияет в большей степени;

- на водонасыщение оказывает влияние только содержание неорганических отходов в составе асфальтобетонной смеси;

- на набухание наибольшее влияние оказывает процент вложения неорганических отходов в состав асфальтобетонной смеси;

- на остаточную пористость наибольшее влияние оказывает процент вложения неорганических отходов в состав асфальтобетонной смеси.

Для получения оптимальных значений процента вложения неорганических отходов используем метод совмещения графиков зависимостей основных критериев оптимизации (в данном случае к ним относятся модуль остаточной деформации при 50°C, предел прочности при растяжении при 0°C, предел прочности при сжатии при 50°C) от входных факторов (X_1 , X_2). Для этого совмещаем графики зависимости для моделей модуля остаточной деформации при 50°C, предела прочности при растяжении при 0°C, предела прочности при сжатии при 50°C, т. к. именно эти показатели наиболее полно отражают физико-механические свойства асфальтобетонной смеси (рис. 7).

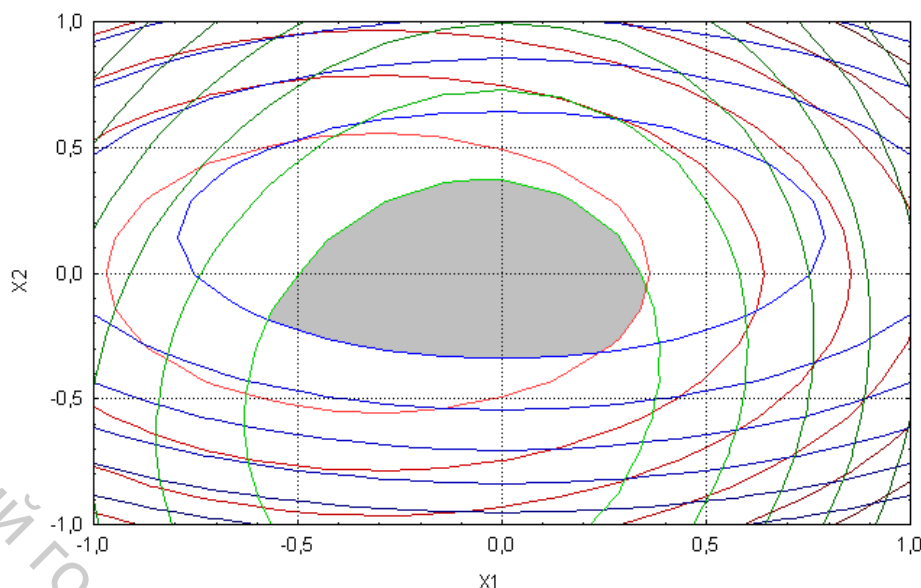


Рисунок 7 – Совмещенный график зависимости основных критериев оптимизации

Анализируя совмещенный график зависимости критериев оптимизации от входных факторов и учитывая ограничения, наложенные на них, получаем следующую область рациональных значений содержания неорганических отходов и битума в составе асфальтобетонной смеси:

1) X_1 (содержание битума БНД 90/130, %) находится в пределах от -0,25 до 0,4 в кодированных значениях, что в натуральных единицах составляет от 8 до 10 %;

2) X_2 (содержание неорганических отходов, образующихся в процессе водоподготовки на ТЭЦ) находится в пределах от -0,6 до 0,3 в кодированных значениях, что в натуральных единицах составляет от 6 % до 21 %.

Унифицируя данные значения, получаем следующие оптимальные значения содержания битума и неорганических отходов в составе асфальтобетонной смеси: $X_1 = 10\%$; $X_2 = 14\%$.

Замена минерального порошка в составе асфальтобетона сухими отходами приводит к улучшению физико-механических свойств. Для объяснения причины этого явления в КУП «Витебскоблдорстрой» изготовлены 2 серии контрольных образцов горячей асфальтобетонной смеси ЦГМБГ–III/2,0 для верхнего слоя покрытия автомобильных дорог IV–V категории в количестве 6 единиц для последующего проведения рентгеноструктурного анализа. Образцы – цилиндры, размером 71,4×71,4 мм – изготовлены уплотнением смеси в стальных формах прессованием под давлением $(40,0 \pm 0,5)$ МПа. Состав образцов представлен в табл. 10. Образцы прошли испытания по основным физико-механическим показателям.

Таблица 10 – Составы контрольных образцов

Компоненты смеси	Процентный состав
<u>1-я серия</u>	
Щебень гранитный фр. 5-20 (РУПП «Гранит», Микашевичи)	33
Песок природный (карьер «Плисса»)	42
Отсев дробления гранитного щебня (РУПП «Гранит», Микашевичи)	18
Минеральный порошок (РУПП «Доломит», пос. Руба)	7
Битум нефтяной дорожный БНД 90/130 (сверх 100 % минеральной части) РУПП «Нафтан», г. Новополоцк	6,3
<u>2-я серия</u>	
Щебень гранитный фр. 5-20 (РУПП «Гранит», Микашевичи)	33
Песок природный (карьер «Плисса»)	37
Отсев дробления гранитного щебня (РУПП «Гранит», Микашевичи)	16
Отходы ТЭЦ «Южная», г. Витебск	14
Битум нефтяной дорожный БНД 90/130 (сверх 100 % минеральной части) РУПП «Нафтан», г. Новополоцк	10

Таблица 11 – Физико-механические свойства смеси

	№ состава			
	1	2	3	4
Средняя плотность, г/см ³	2,40	2,24	2,22	2,23
Водонасыщение, %	2,1	8,1	6,4	4,3
Набухание, %	0,37	0,40	0,35	0,19
Предел прочности при сжатии при 50 °С, МПа	10,9	11,9	12,3	13,2
Модуль остаточной деформации при 50 °С, МПа	734,7	780,4	873,7	976,6
Остаточная пористость, %	2,5	8,7	7,1	4,2
Пористость минерального остова, %	15,4	9,8	15,3	18,0

В Институте технической акустики (г. Витебск) на микроскопе «MICRO-200» методом рентгеноструктурного анализа установлена структура состава образцов асфальтобетонной смеси. Результаты анализа приведены на рис. 8–9.

Анализируя представленные данные рентгеноструктурного анализа, можно выдвинуть гипотезу о том, что улучшение физико-механических показателей асфальтобетонной смеси при замене минерального порошка неорганическими отходами ТЭЦ может быть связано с более сильным вандерваальсовым взаимодействием между молекулами битума и оксида железа (III), а также лучшей смачиваемостью отходов битумом, что способствует образованию более плотной структуры асфальтобитумной смеси и уменьшению количества пор и трещин.

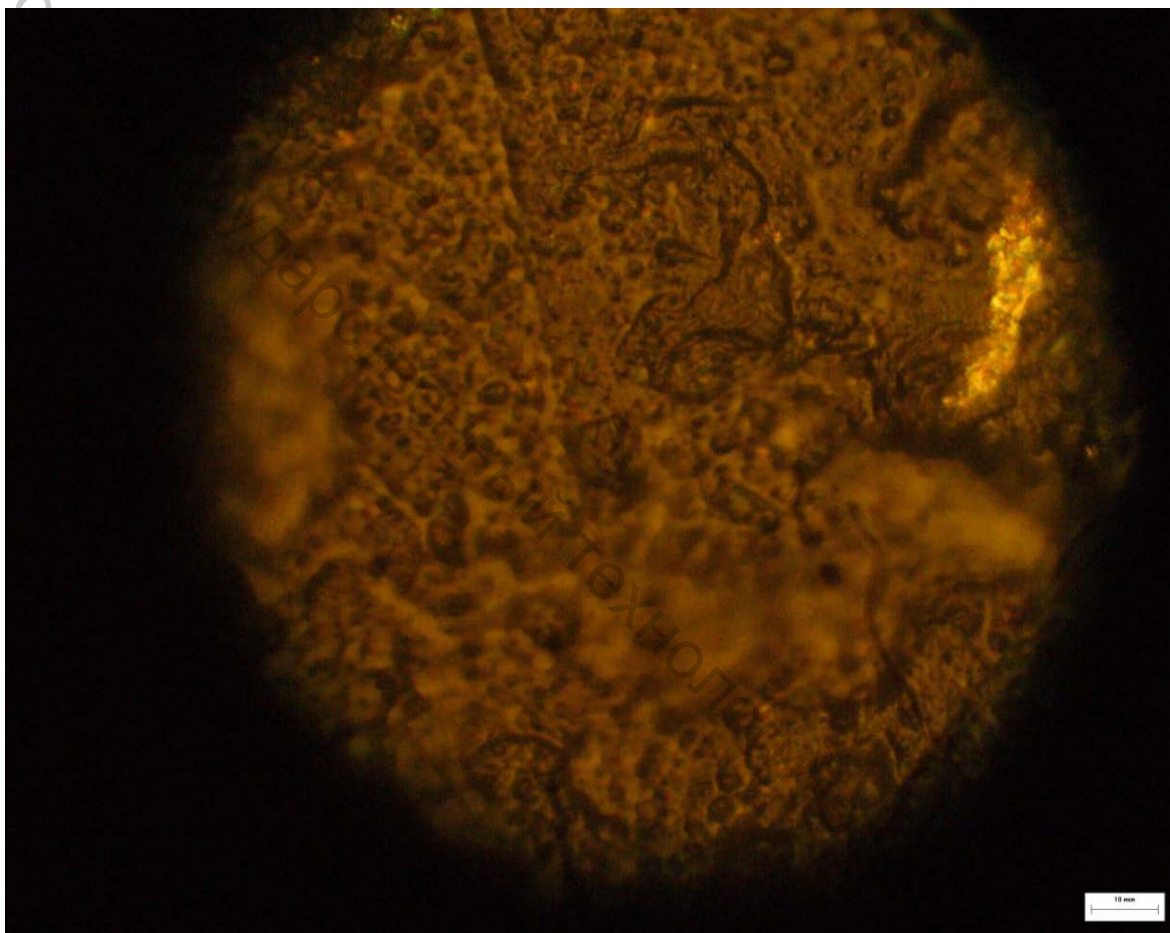


Рисунок 8 – Микроструктура образца асфальтобетонной смеси стандартного состава (увеличение в 1000 раз)

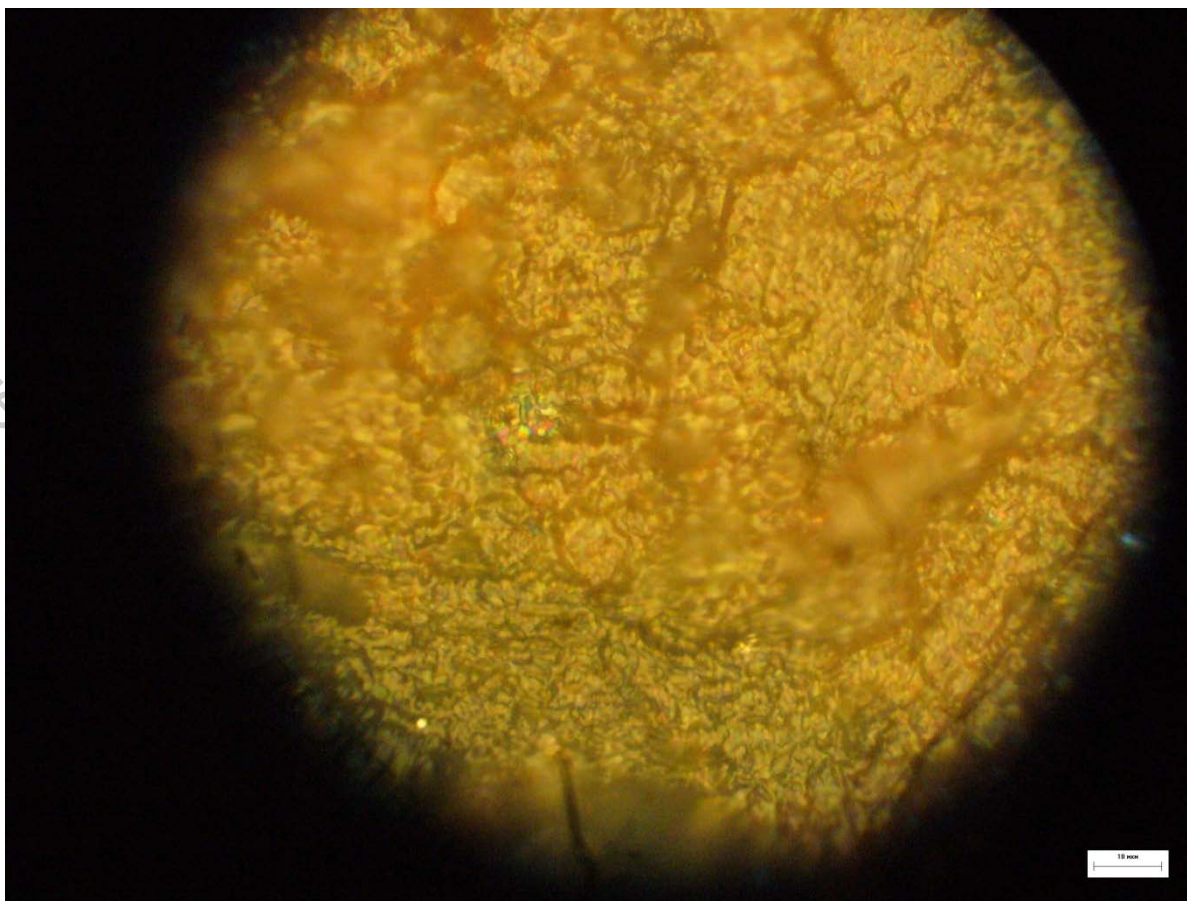


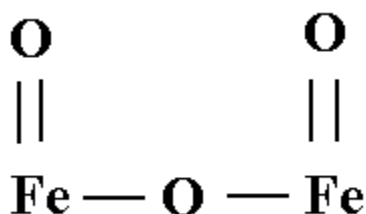
Рисунок 9 – Микроструктура образца асфальтобетонной смеси, полученного по разработанной технологии (увеличение в 1000 раз)

Это объясняется тем, что полярная молекула сильнее взаимодействует с полярной молекулой, а неполярная молекула – с неполярной. Для оценки полярности связи пользуются величиной относительной электроотрицательности. При образовании ковалентной связи между двумя атомами разных элементов общее электронное облако смещается к более электроотрицательному атому, чем больше различаются электроотрицательности взаимодействующих атомов, тем больше смещения.

Значения электроотрицательности атомов по отношению к электроотрицательности фтора, которая по Л. Полингу принята равной 4, приводятся в справочнике [11].

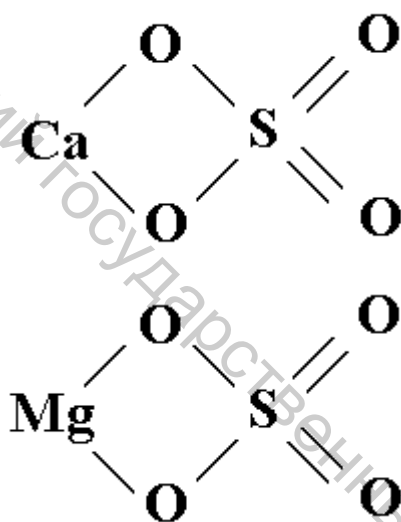
№	Элемент	Значение электроотрицательности
1	Кислород	3,5
2	Железо	1,6
3	Магний	1,2
4	Кальций	1,04
5	Сера	2,6

1. Значение электротрицательности оксида железа Fe_2O_3 :



$$\text{ЭO}_O - \text{ЭO}_{Fe} = 3,5 - 1,6 = 1,9$$

2. Значение электротрицательности доломита $CaSO_3 \cdot MgSO_3$:



$$\text{ЭO}_O - \text{ЭO}_{Ca} = 3,5 - 1,04 = 2,46$$

$$\text{ЭO}_O - \text{ЭO}_S = 3,5 - 2,6 = 0,9$$

$$\text{ЭO}_O - \text{ЭO}_{Mg} = 3,5 - 1,2 = 2,3$$

$$\text{ЭO}_O - \text{ЭO}_S = 3,5 - 2,6 = 0,9$$

Связь Me–O более полярна в доломите, чем в Fe_2O_3 . Вследствие этого оксид железа менее полярен, чем доломит, и поэтому Fe_2O_3 будет лучше взаимодействовать с битумом ($C_{10}H_{22} - C_{20}H_{42}$), который является неполярным веществом, чем с доломитом. Частицы оксида железа будут лучше смачиваться битумом, чем частицы доломита. Поэтому структура асфальтобетона, содержащего в качестве минерального порошка отходы ТЭЦ с влажностью 2–3 %, в составе которых 20–25 % оксида железа (образец 2, рис. 9), будет существенно отличаться от структуры асфальтобетона, содержащего в качестве минерального порошка доломит (образец 1, рис. 8).

В первом случае образуется монолитная структура, не содержащая пор, пустот и обладающая вследствие этого лучшими физико-механическими свойствами. Во втором случае на рисунке заметны неровности, поры, что можно объяснить частичным разложением доломита при температуре 160 и выделением CO_2 (температура полного разложения доломита 500 °C) [12].

1.3 Технология изготовления асфальтобетонной смеси

На основании проведённых исследований разработан состав асфальтобетонной смеси. Схема технологического процесса представлена на рис. 10–11. Приготовление асфальтобетонной смеси происходит следующим образом. Холодный влажный песок и щебень подаются со склада в бункеры агрегата питания 1.

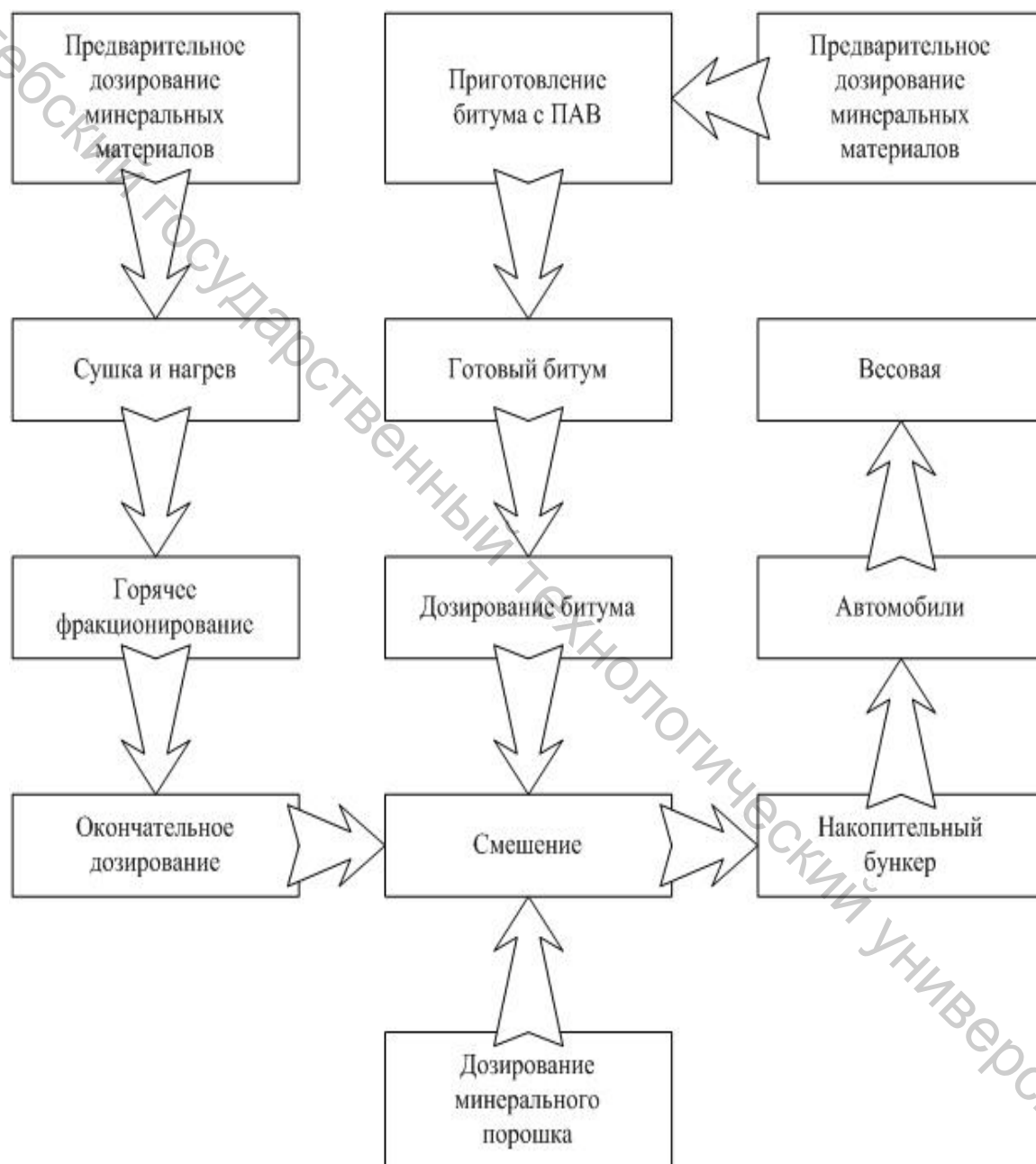


Рисунок 10 – Технологическая линия приготовления асфальтобетона

Из бункеров агрегата питания холодный и влажный песок и щебень непрерывно подаются с помощью питателей в определенных пропорциях в барабан сушильного агрегата 2. В барабане песок и щебень высушиваются и нагреваются до рабочей температуры. Нагрев материала осуществляется вследствие сжигания жидкого или газообразного топлива в топках сушильных агрегатов. Температура нагрева регулируется интенсивностью подаваемого топлива и количеством минеральных материалов: 200–220 °С при использовании холодного минерального порошка и 160–180 °С при горячем минеральном порошке. Затем нагретые песок и щебень поступают из сушильного агрегата 2 в смесительный агрегат 3. Неорганические отходы ТЭЦ предварительно высушиваются до влажности 3 %, а затем с помощью дозаторов или питателей, обеспечивающих необходимый процент вложения этих компонентов в составе смеси, поступают к смесительному агрегату 3 из агрегатов 4 и 5.

Битум, разогретый до жидкотекучего состояния с помощью нагревательно-перекачивающего агрегата 6, подаётся в нагреватель битума 7, в котором он обезвоживается и нагревается до рабочей температуры. Обезвоженный и нагретый до рабочей температуры битум дозируется и вводится в смеситель [13].

Все компоненты, поданные в смеситель, перемешиваются. Затем готовая смесь направляется с помощью подъёмника в бункер для готовой смеси 8. Если отходы применяются горячими, более целесообразным является предварительное объединение щебня и песка с битумом, а шлам ТЭЦ необходимо добавлять на последней стадии перемешивания [14].

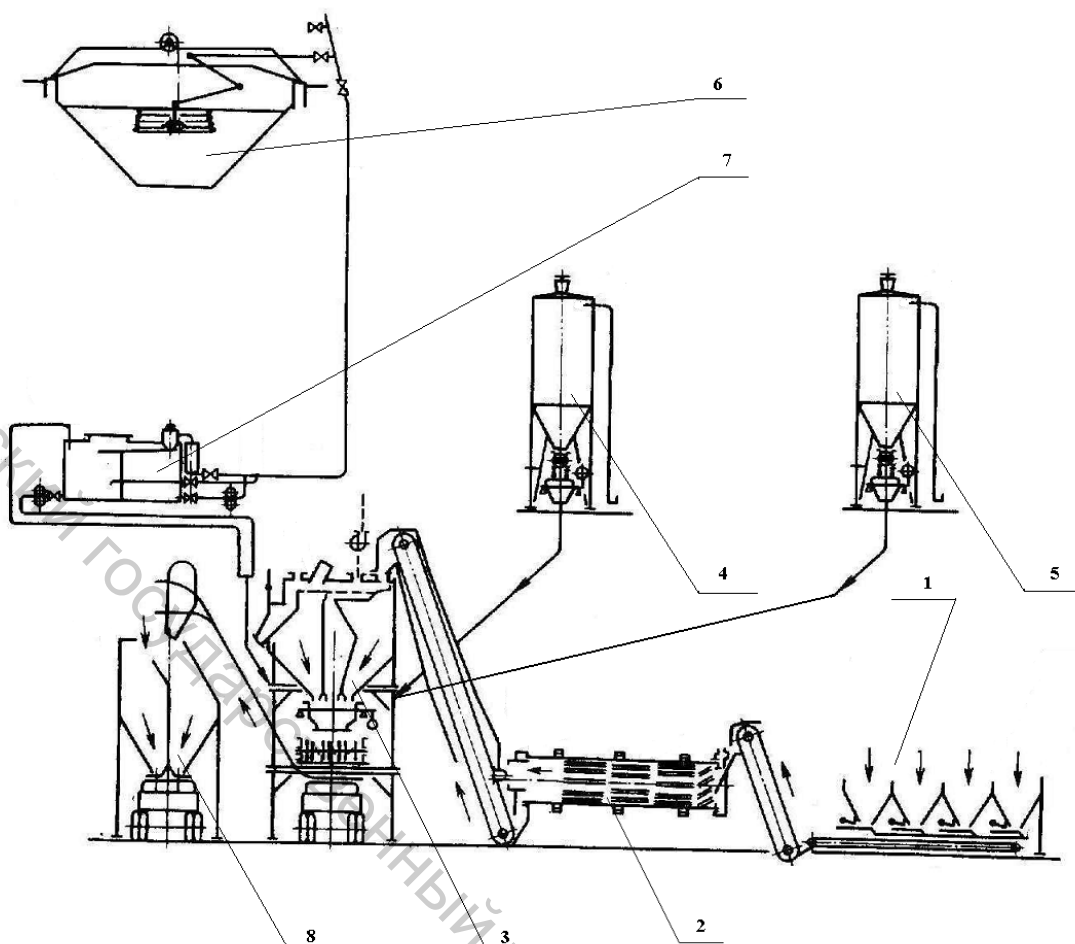


Рисунок 11 – Технологическая схема приготовления асфальтобетонной смеси с неорганическими отходами, образующимися в результате водоподготовки на ТЭЦ: 1 – агрегат питания; 2 – сушильный агрегат; 3 – смесительный агрегат; 4 – агрегат для минерального порошка; 5 – агрегат для неорганических отходов; 6 – нагревательно-перекачивающий агрегат для битума; 7 – нагреватель битума; 8 – бункер для готовой смеси

Заменяв минеральное связующее в составе асфальтобетона отходами ТЭЦ, их можно утилизировать без предварительного высушивания или прокаливания. Вода в асфальтобитумных смесях в момент уплотнения выполняет роль смазывающего вещества и способствует сближению зёрен минерального материала. Например, объёмный вес образца, сформированного из смеси песка и битума, в количестве 8 %, составил $2,17 \text{ г/см}^3$, а объёмный вес образца, сформированного из того же состава, но с добавкой воды в количестве 10 % от веса минерального материала – $2,22 \text{ г/см}^3$. С увеличением плотности увеличивается коэффициент внутреннего трения смеси, что и обуславливает повышение прочности образцов при сжатии. Кроме того, благодаря присутствию воды, в минеральном материале происходят процессы гидролиза и гидратации, и в местах контакта

зёрен образуются жёсткие кристаллизационные связи, что также приводит к повышению прочности асфальтобитумных смесей при сжатии.

Асфальтобитумные смеси с добавкой воды имеют хорошую тепло- и влагоустойчивость и характеризуются малым набуханием. Это даёт основание полагать, что такое покрытие будет хорошо служить в зонах с неблагоприятными климатическими условиями. Высокая прочность образцов с добавкой воды позволяет производить укладку смеси в сырую погоду и по влажному основанию.

Перспективным является применение влажного шлама продувочной воды в составе битумных эмульсий, состоящих из нефтяного битума, эмульгатора, воды и соляной кислоты. В состав шлама входит флокулянт (полиакриламид), который, являясь поверхностно-активным веществом, обладает эмульгирующими свойствами. В качестве эмульгаторов применяют поверхностно-активные вещества типа аминов, диаминов, полиаминов и четвертичных аммониевых солей. Использование шлама позволит экономить дорогостоящий эмульгатор. По физико-механическим свойствам битумная эмульсия соответствует нормам, приведённым в табл. 12.

Таблица 12 – Физико-механические показатели битумных эмульсий

Наименование показателя	Марка эмульсии		
	ЭБК-Б-60	ЭБК-С-65	ЭБК-М-55
Внешний вид	Гомогенная жидкость тёмно-коричневого цвета		
Содержание вяжущего с эмульгатором, %	57,6-62,5	62,6-67,5	53,0-57,5
Однородность по остатку на сите 0,63 мм, не более, %	0,5	0,5	0,5
Условная вязкость по вискозиметру СТВ-4 при 20 °С, с	12	20	12
Значение pH	2,0-3,0	3,0-4,0	2,0-4,0

Примечание: ЭБК-Б-60 – эмульсия битумная катионная быстрораспадающаяся, с содержанием остаточного вяжущего от 57,6 до 62,5 %;
 ЭБК-С-65 – эмульсия битумная катионная среднераспадающаяся, с содержанием остаточного вяжущего от 62,6 до 67,5 %;
 ЭБК-М-55 – эмульсия битумная катионная медленно-распадающаяся, с содержанием остаточного вяжущего от 53,0 до 57,5 %.

Весь эмульгатор в составе эмульсии можно заменить влажным (до 10 % воды) шламом продувочной воды.

При производстве асфальтобетонных смесей и битумных эмульсий выделяются вредные вещества, содержание которых в воздухе рабочей зоны не должно превышать предельно допустимых концентраций, регламентированных СанПиН.

Таблица 13 – ПДК и класс опасности вредных веществ в воздухе рабочей зоны

Наименование вещества	ПДК, мг/м ³	Класс опасности
Бензапирен	0,00015	1
Бензол	15/5	2
Фенол	0,3	2
Амины алифатические	1	2
Стирол	30/10	3
Уксусная кислота	5	3
Ангидрид сернистый	10	3
Оксид углерода (II)	20	4
Пары углеводородов битумов	300	4

Примечание: в числителе приведена максимальная разовая, а в знаменателе – среднемесячная ПДК.

При приготовлении асфальтобетонных смесей должно соблюдаться требование в части ограничения величины выбросов загрязняющих веществ из асфальтобетонных установок в окружающую среду и содержания радионуклидов в исходных материалах. Нормы предельно допустимых выбросов загрязняющих веществ в атмосферу необходимо устанавливать в соответствии с требованиями СТБ, ГОСТ. Удельная эффективная активность естественных радионуклидов, содержащихся в составляющих компонентах асфальтобетонных покрытий дорог и улиц, не должна превышать в пределах территории населённых пунктов и зон перспективной застройки 740 Бк/кг, вне населённых пунктов и зон перспективной застройки – 1350 Бк/кг.

Для повышения качества асфальтобетона разработана технология повторного использования отходов кожевенно-обувного производства и резиновой крошки для выпуска битумных материалов. Резиновая крошка смешивается с горячим битумом, происходит её набухание, обусловленное диффузией низкомолекулярных компонентов битума внутрь резины. Получается резинобитумное вяжущее. Асфальтобетон на основе резинобитумного вяжущего обладает пониженной жёсткостью при отрицательных температурах, повышенной износо- и теплостойкостью, стабильностью при хранении.

Количество вводимой резины или отходов составляет 5–7 % от массы битума. Равномерно распределённые по объёму асфальтобетона частицы резины создают в нём развитую систему центров эластичности. Эти центры будут воспринимать часть внутренних напряжений асфальтобетона, особенно при отрицательных температурах. Благодаря высокой удельной поверхности частицы резины структурируют битум, переводя его в ориентированное состояние в большей степени, чем минеральный порошок. Учитывая это свойство резиновой крошки, рекомендуется использовать её в составе смеси как заменитель минерального порошка (доломитовой муки).

Свежеприготовленная смесь обладает значительной упругостью, плохо поддаётся уплотнению ввиду наличия крупных частиц резины, химически не связанных с молекулами битума. Для повышения качества смеси необходима её выдержка в накопительных бункерах при 140–160 °C в течение 2–3 часов. При этом происходит образование резинобитумного вяжущего в пограничном слое резина-битум, что приводит к уменьшению размера частиц и улучшению свойств вяжущего.

Полученный асфальтобетон будет обладать повышенной эластичностью в широком интервале температур, более высоким коэффициентом сцепления колёс автомобиля с покрытием, пониженным шумом от движущихся автомобилей. Эффективно использовать такой асфальтобетон в верхних слоях покрытия, а также при строительстве слоёв износа. Расход материала 2,25–2,5 л/м². После разлива вяжущего производят укатку мелкой каменной крошки на толщину 0,95–1,25 см.

ГЛАВА 2. ДОРОЖНЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

2.1 Разработка рецептуры белой краски для разметки автомобильных дорог с использованием отходов промышленных предприятий

В лакокрасочной промышленности в качестве плёнкообразующих веществ широко применяются сополимеры акрилонитрила или винилхлорида, например, смола БМК-5 (сополимер бутилметакрилата с метакриловой кислотой), смола СВМ-31 (сополимер винилбутилового эфира с метилметакрилатом), сополимер винилхлорида с винилиденхлоридом, винилтолуолакриловый сополимер [15, 16]. Известен состав краски дорожной разметочной, включающий акриловый плёнкообразователь, смолу поливинилхлоридную хлорированную ПСХ-ЛС, пигменты, наполнители, пластификатор, органические растворители [17]. Однако данный состав имеет следующий недостаток: плёнкообразователь не обеспечивает повышенные эксплуатационные характеристики краски, в частности, атмосферостойкость. Известен состав дорожной разметочной краски, содержащей в качестве полимерного связующего сополимер бутилметакрилата, метилметакрилата и метакриловой кислоты с соотношением мономеров 37:2:1 [18]. Кроме диоксида титана, кальцита, аэросила, дибутилфталата и бутилацетата дополнительно в состав введены смола акриловая амидосодержащая, уайт-спирит, ксилол и ацетон. Сочетание компонентов в определённом соотношении обеспечивает высокую водо-, соле- и износостойкость и малое время высыхания.

На кафедрах «Химия», «Охрана труда и промэкология» УО «Витебский государственный технологический университет» разработана рецептура белой краски для разметки автомобильных дорог [19]. Краска предназначена для нанесения линий на автомобильных дорогах с асфальтобетонным и цементобетонным покрытиями [20]. В табл. 14 приведены загрузочные рецептуры.

Таблица 14 – Загрузочные рецептуры белой краски для разметки дорог

Компоненты	Расход материалов на 1 тонну (кг)
1. Дисперсия Mowilith LDM 6636	326
2. Диспергатор Mowiplus XW 330	7
3. Антивспениватель ВУК 037	10
4. Диоксид титана	69
5. Кальцитовый наполнитель МК 10	516
6. Кальцитовый наполнитель МК 40	25
7. Бутанол	16
8. Бутилдигликоляцетат	12
9. Вода	19

1. Дисперсия Mowilith LDM 6636 – водная непластифицированная сополимерная дисперсия на основе эфиров акриловой кислоты и стирола. Водородный показатель: $\text{pH} = 8,5 \pm 0,5$; вязкость: 100-160 с; плотность при 20 °C: 1,01 г/мл; морозостойкость – 15 °C; температура хранения: 5–25 °C; внешний вид – белая жидкость.

2. Диспергатор Mowiplus XW 330 – аммониевая соль полиакриловой кислоты (30-процентный водный раствор). Жидкость желтоватого цвета; плотность: 1,0 г/мл; водородный показатель: $\text{pH} = 7-8$; вязкость при 20 °C: 300 МПа·с.

3. Антивспениватель ВУК 037 – эмульсия гидрофобных компонентов и минеральных масел на основе парафина, силиконосодержащая. Жидкость белого цвета; плотность при 20 °C: 0,94 г/мл; вязкость при 20 °C: 45 МПа·с; с водой не смешивается.

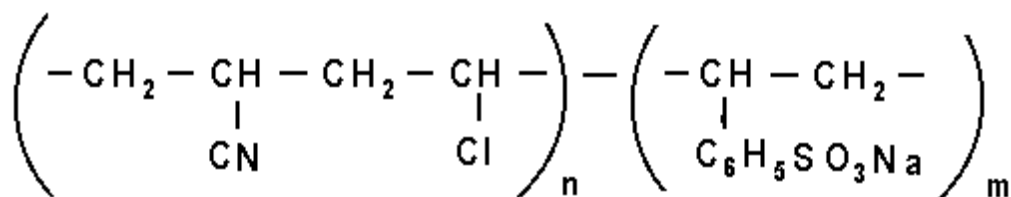
4. Диоксид титана. Синтетический неорганический пигмент рутильной формы, полученный гидролизом раствора сернокислого титана с последующим прокаливанием гидратированного диоксида титана. Массовая доля рутильной формы: не менее 95 %; водородный показатель в водной суспензии: $\text{pH} = 6,5-7,5$; разбеливающая способность: 1500 у.е.; укрывистость: не более 40 г/м²; плотность: 4 г/см³; дисперсность: не более 15 мкм.

5. Бутанол – технический бутиловый спирт, получаемый оксосинтезом, альдолизацией ацетальдегида, предназначенный для использования в качестве растворителя в лакокрасочной промышленности. Применяется для снижения поверхностного натяжения и улучшения перемешивания. Плотность при 20 °C: 0,809–0,811 г/мл; массовая доля бутилового спирта: не менее 99,4 %; массовая доля воды: не более 0,1 %; массовая доля кислот в пересчёте на уксусную кислоту: не более 0,003 %; массовая доля нелетучего остатка: не более 0,0025 %.

6. Плёнкообразующее – бутилдигликоляцетат. Бесцветная жидкость; плотность при 20 °C: 0,981 г/мл; температура вспышки: 120 °C; температура замерзания: -50 °C; температура кипения при давлении 101,3 кПа: 246,7 °C.

7. Наполнитель – микронизированный кальцит – белый порошок высокой степени дисперсности, полученный путём микроизмельчения кальцитов-мраморов. Массовая доля карбоната кальция и карбоната магния в пересчёте на CaCO_3 : не менее 97 %; водородный показатель: $\text{pH} = 8-9$; массовая доля остатка на сите № 0063: не более 0,5 %; на сите № 0045: не более 2,0 %; показатель белизны: 8 у.е.; массовая доля частиц с диаметром эквивалентной сферы: размером менее 20 мкм – 90–99 %, размером менее 10 мкм – 60–92 %, размером менее 5 мкм – 40–70 %.

В качестве связующего вещества целесообразно использовать сополимер акрилонитрила, винилхлорида и полистиролсульфоната натрия. Состав сополимера определён методом газожидкостной хроматографии и выражается следующей формулой:



Сополимер имеет следующий состав в мас. %: акрилонитрил – 47,80; винилхлорид – 51,43; полистиролсульфонат натрия – 0,77. Винилхлорид придаёт сополимеру химстойкость, негорючесть; акриловая составляющая придаёт свето- и атмосферостойкость, хорошую адгезию. Сополимер содержит мало групп, совместимых с водой – это обеспечивает гидрофобность и морозостойкость покрытий. В состав сополимера входит поверхностно-активное вещество (полистиролсульфонат натрия), это способствует лучшему перетиру при производстве краски. В качестве сополимера можно использовать отходы, имеющиеся на ОАО «Полимир». Применение отходов в составе краски снижает её стоимость на 15–20 %. Перед приготовлением краски все компоненты должны пройти контроль на соответствие требованиям ГОСТ, ТУ, СТБ. В табл. 15 приведены нормируемые показатели компонентов краски.

Таблица 15 – Нормируемые показатели компонентов краски

Компонент	Контролируемый показатель
Вода (гидропластификатор)	pH = 6–9
Кальцитовый наполнитель	Белизна 94 у.е.
Диоксид титана	Укрывистость не более 40 г/м ²
Mowilith LDM 6636	Белый цвет pH = 8,3–9,5
Mowiplus XW 330	Жёлтый цвет pH = 8,5–9,0
Бутанол	Плотность 0,809–0,811 г/мл
Бутилдигликоляцетат	Плотность 0,881 г/мл
ВУК 037	Плотность 0,94 г/мл
Сополимер акрилонитрила, винилхлорида и полистиролсульфоната натрия	Белый порошок со степенью дисперсности 0,4–0,8 мм

2.2 Оранжевая и жёлтая краска для дорожной разметки

Для изготовления краски для разметки автомобильных дорог оранжевого цвета разработана рецептура, в составе которой вместо пигмента и наполнителя предлагается использовать неорганические прокалённые отходы станций обезжелезивания.

В качестве исходного материала использовались неорганические отходы (шлам) станций обезжелезивания № 4 г. Витебска. Химический состав отходов определялся с помощью метода комплексонометрии. Шлам в естественном состоянии представляет собой влажную массу тёмно-коричневого цвета. В зависимости от сезона образцы содержали от 5 до 35 % влаги. Анализы проводились в усреднённой пробе в трёх параллельных образцах. Образцы массой от 4 до 11 г высушивались до постоянного веса при 105–110 °С. В дальнейшем все анализы выполнялись в пересчёте на безводные навески. Для определения содержания двухвалентного железа образцы растворялись в соляной кислоте различной концентрации. Качественный анализ показал, что ионы двухвалентного железа в пробах отсутствуют. Растворимая часть пробы декантировалась и использовалась для анализа. Для определения ионов трёхвалентного железа выбран гравиметрический метод осаждения в виде гидроксида, так как определение ионов трёхвалентного железа с помощью жёлтой кровяной соли затруднительно из-за плохого осаждения мелкодисперсного синего осадка и длительного фильтрования. Прозрачный фильтрат, после осаждения гидроксида железа, использовался для определения содержания кальция и магния. Анализ проводился комплексонометрическим методом с помощью трилона Б и индикаторов хромогена чёрного для определения суммы Ca^{2+} и Mg^{2+} и мурексида для определения Ca^{2+} . Результаты определений приведены в табл. 16.

Таблица 16 – Состав отходов станций обезжелезивания

Содержание в весовых процентах в пересчёте на сухое вещество	Станции обезжелезивания г. Витебска			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Fe^{3+}	32,2-33,1	31,9-32,1	32,4-33,0	31,8-32,3
Ca^{2+}	4,1-4,2	4,1-4,3	4,2-4,3	4,1-4,2
Mg^{2+}	2,0-2,1	2,3-2,4	2,0-2,2	2,1-2,2
SiO_2	48,3-49,2	49,1-49,6	48,4-49,5	49,1-50,3
анионы HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^-	11,4-13,4	1,6-12,6	11,0-13,0	11,0-12,9

В пересчёте на Fe_2O_3 содержание оксида трёхвалентного железа в отходах изменялось в пределах от 14 до 22 %, что по качественным показателям соответствует строительному пигменту «охра». В табл. 17 приведены показатели качества отходов водозабора № 4.

Таблица 17 – Качественные показатели отходов

Наименование показателя	Норма	Метод испытания
1. Внешний вид	Однородная масса тёмно-коричневого цвета	ТУ 17-2071665-1-97
2. Степень дисперсности	150–250 мкм	ТУ 17-2071665-1-97
3. Содержание воды по массе	5–30 %	ТУ 17-2071665-1-97
4. Потери при прокаливании при 900 °С в течение 2 часов, % по массе	25–30 %	ТУ 17-2071665-1-97

Содержание тяжёлых металлов (микроэлементов) в железосодержащем шламе определялось на спектрографе PGS-2. Содержание микроэлементов исследовалось в непрокалённых и прокалённых отходах. Чувствительность метода выражается в мг на килограмм сухого вещества. Результаты анализа приведены в табл. 18.

Таблица 18 – Содержание микроэлементов (тяжелых металлов) в железосодержащих отходах водозаборов № 1–4 Витебска

Элемент	Mn	Ti	Cu	Zr	Pb	Ba	Y	Mo	Zn	Cr	V	Ni	Co	Be
Чувствительность метода, мг/кг	10	10	3	6	8	50	5	1	200	6	10	5	4	1
Непрокалённые отходы	70	130	8,7	13	87	290	16	1,7	1600	—	—	—	—	—
Прокалённые отходы	130	200	16	15	80	500	30	1,5	640	—	—	—	—	—

Элемент	Yb	Nb	Sc	Sn	Ga	Ag	Cd	Sb	Bi	As	W	Hg	Tl	Sr	Ge
Чувствительность метода, мг/кг	1	10	4	1	4	0,5	10	100	10	200	30	300	10	100	10
Непрокалённые отходы	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Прокалённые отходы	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Содержание в отходах большинства тяжёлых металлов незначительно, т. е. не превышает предела чувствительности метода анализа. К таким элементам относятся кадмий, сурьма, висмут, мышьяк, вольфрам, германий, хром, ванадий, никель, бериллий, иттрий, скандий. Содержание микроэлементов в отходах необходимо контролировать постоянно. Из данных табл. 18 следует, что содержание большинства тяжёлых металлов в отходах не превышает допустимых санитарных норм.

Разработан температурный режим прокаливания отходов. Учитывая, что соединения железа, кальция и магния разлагаются при следующих температурах: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и основные соли железа: 600–630 °С; MgCO_3 : 350 °С; CaCO_3 : 898 °С, неорганические отходы прокаливались при 900°С в течение 2 часов. Цвет прокалённых отходов – тёмно-красный. Содержание оксида трёхвалентного железа в прокалённых отходах изменялось в пределах 68–84 %, что по качественным показателям соответствует строительному пигменту «сурик». Степень дисперсности прокалённых отходов составила 120–130 мк [21]. В табл. 19 приведён состав оранжевой краски.

Таблица 19 – Состав оранжевой краски

Компоненты	Расход материалов на 1 тонну (кг)
1. Дисперсия Mowilith LDM 6636	326
2. Диспергатор Mowiplus XW 330	7
3. Антивспениватель ВУК 037	10
4. Прокалённые отходы станций обезжелезивания	610
5. Бутанол	16
6. Бутилдигликоляцетат	12
7. Вода	19

В составе краски прокалённые отходы станций обезжелезивания заменяют пигмент и наполнитель.

Разработана рецептура жёлтой краски для разметки автомобильных дорог (табл. 20).

Таблица 20 – Состав жёлтой краски

Компоненты	Расход материалов на 1 тонну (кг)
1. Дисперсия Mowilith LDM 6636	326
2. Диспергатор Mowiplus XW 330	7
3. Антивспениватель ВУК 037	10
4. Пигмент жёлтый железистоокисный	69

Окончание таблицы 20

5. Кальцитовый наполнитель МК 10	516
6. Кальцитовый наполнитель МК 40	25
7. Бутанол	16
8. Бутилдигликоляцетат	12
9. Вода	19

Внедрение разработанных рецептур краски для разметки автомобильных дорог приведёт к улучшению экологической ситуации на станциях обезжелезивания и промышленных предприятиях в результате переработки отходов. Предлагаемые составы краски являются ресурсосберегающими, экспортоориентированными, важными в плане импортозамещения, экологобезопасными.

2.3 Технология изготовления белой водно-дисперсионной дорожной разметочной краски

В табл. 21 приведена очередность загрузки компонентов краски для разметки дорог.

Таблица 21 – Очередность загрузки компонентов краски

Очередность загрузки	Компоненты
1 очередь, скорость 40 об/мин	Mowilith LDM 6636
	Вода
	Mowiplus XW 330
	ВУК 037
2 очередь, скорость 40 об/мин 1000 об/мин	Титана диоксид
	Кальцитовый наполнитель МК 10
	Кальцитовый наполнитель МК 40
3 очередь, скорость 40 об/мин	Бутанол
	Бутилдигликоляцетат
	ВУК 037

В табл. 22 приведена карта технологического процесса.

Таблица 22 – Карта технологического процесса

Последовательность операций	Оборудование и приспособления	Технологическая характеристика оборудования	Наименование сырьевых материалов
1	2	3	4
1. Приготовление пигментной пасты	Диссоolver, дежа	Скорость вращения рамной мешалки 40 об/мин. Скорость вращения зубчатой фрезы 1000 об/мин. Общий объём дежи 0,785 м ³ . Полезный объём дежи 0,4 м ³ .	Вода Mowilith LDM 6636 Mowiplus XW 330 ВУК 037 Кальцит МК 10 Кальцит МК 40 Титана диоксид Бутанол Бутилдигликоляцетат
1.1. Дозирование материалов, 5 минут	Весы РП-100	Размер платформы: длина 600 мм, ширина 450 мм. Погрешность при весе 1–25 кг – 5 г	Первая очередь загрузки: Вода Mowilith LDM 6636 Mowiplus XW 330 ВУК 037
1.2. Перемешивание, 10 минут	Диссоolver с рамной мешалкой, дежа	Скорость перемешивания 40 об/мин	
1.3. Дозирование материалов при постоянном перемешивании. Время дозирования 10 минут, время перемешивания 20 минут	Диссоolver с рамной мешалкой, дежа, весы РП-100	Скорость перемешивания 40 об/мин	Вторая очередь загрузки: Диоксид титана Кальцит МК 10 Кальцит МК 40
1.4. Диспергирование	Диссоolver с зубчатой фрезой, дежа	Скорость диспергирования 1000 об/мин	Время диспергирования 20 минут
1.5. Охлаждение	Дежа	До температуры 40 °С	Время охлаждения 1 час
2. Приготовление краски	Диссоolver с рамной мешалкой, дежа	Скорость перемешивания 40 об/мин	Время приготовления 35 минут
2.1. Дозирование материалов при постоянном перемешивании. Время дозирования 5 минут, время перемешивания 30 минут	Диссоolver с рамной мешалкой, дежа, весы РП-100	Скорость перемешивания 40 об/мин	Третья очередь загрузки: ВУК 037 Бутанол Бутилдигликоляцетат
2.2. Выдержка	Дежа	24 часа	

Технология приготовления краски для дорожной разметки заключается в следующем. Необходимо отвесить дисперсию Mowilith, влить в дежу и при медленном перемешивании рамной мешалки со скоростью 40 об/мин влить воду, добавить диспергатор Mowiplus и половину от необходимого количества антивспенивателя ВУК 037. При постоянно работающей мешалке медленно всыпать пигмент – диоксид титана и кальцитовый наполнитель, сначала МК-10, затем МК-40. Перемешивать до получения однородной консистенции. Перенести дежу под фрезу и при скорости диспергирования 1000 об/мин достичь «эффекта воронки». Диспергирование длится 20 минут. После окончания диспергирования полученная пигментная масса охлаждается до температуры не выше 40°C и отбирается проба для определения степени перетира. После охлаждения дежа с пигментной пастой устанавливается под рамную мешалку и при скорости вращения мешалки 40 об/мин необходимо добавить бутанол, бутилдигликольацетат и оставшуюся половину ВУК 037. Перемешивание продолжается до полной гомогенизации. До расфасовки краску необходимо выдерживать не менее 24 часов [22].

На рис. 12 приведена технологическая схема изготовления водно-дисперсионной дорожной разметочной краски.

В лабораторных условиях проведены технические испытания дорожной разметочной краски [23]. Условная вязкость краски определялась в соответствии с ГОСТ 8420–74 «Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости». Для определения вязкости использовался вискозиметр ВЗ-4. Для проведения измерений вискозиметр устанавливается вертикально, сопло диаметром $4 \pm 0,2$ мм закрывается и в резервуар наливается краска объёмом 100 мл при температуре 18–22 °C. Затем открывается отверстие сопла и одновременно с появлением краски, стекающей в подставленную ёмкость, включают секундомер. Время в секундах, прошедшее на истечение краски из вискозиметра, является её условной вязкостью. Вискозиметр ВЗ-4 предназначен для измерения условной вязкости от 10 до 150 секунд.

Массовая доля летучих и нелетучих веществ определялась в соответствии с ГОСТ 17537–72 «Материалы лакокрасочные. Методы определения массовой доли летучих и нелетучих твёрдых и плёнообразующих веществ». Метод основан на нагревании навески краски при температуре 105°C. Содержание летучих веществ (X , %) рассчитывалось по формуле

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100 \%}{m_1}, \quad (15)$$

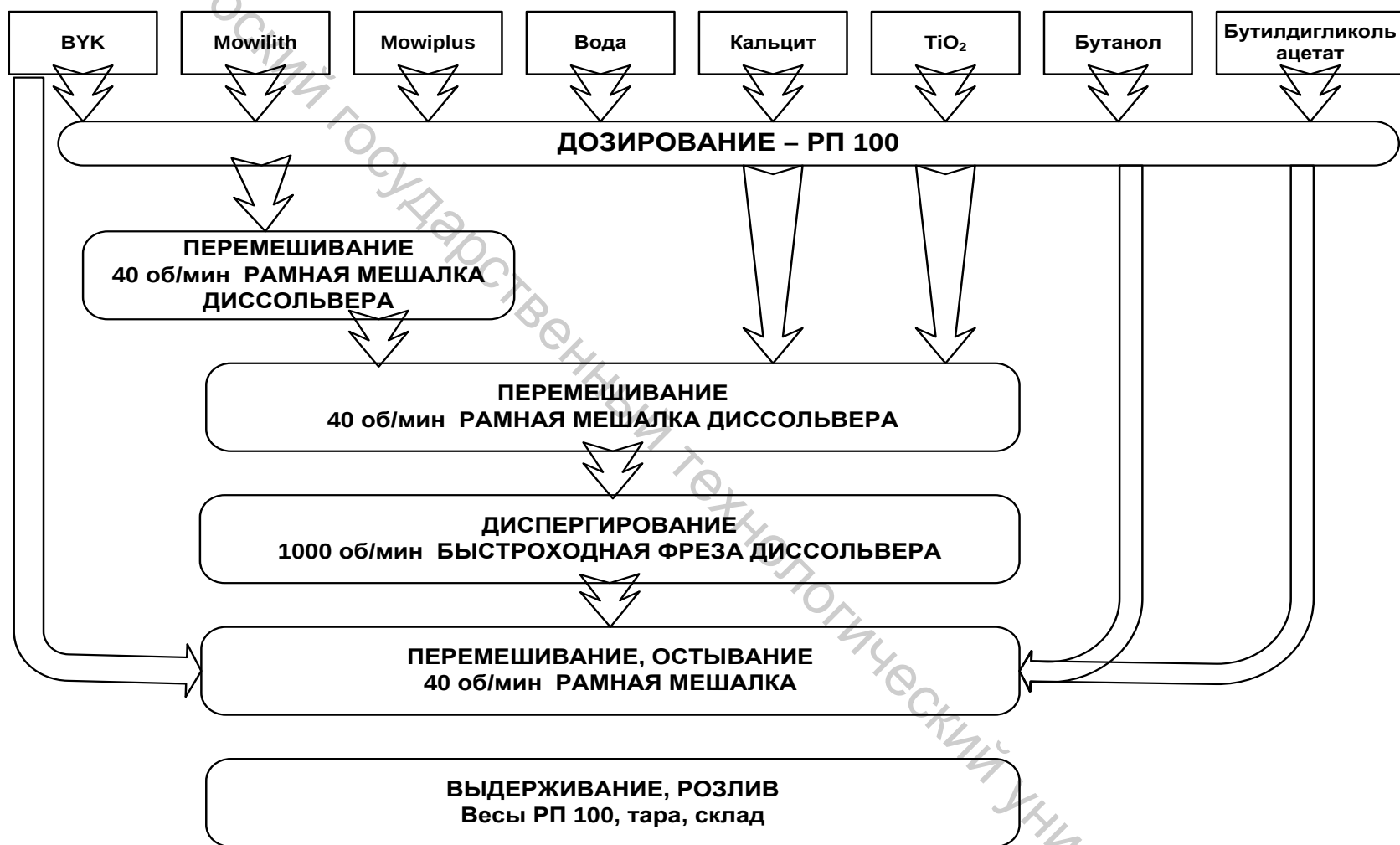


Рис. 12 – Технологическая схема изготовления водно-дисперсионной дорожной разметочной краски

а нелетучих веществ (X_1 , %):

$$X_1 = \frac{m_2 \cdot 100 \%}{m_1}, \quad (16)$$

где m_1 , m_2 – масса испытуемого материала до и после нагревания соответственно, г.

Нагревание проводилось в сушильном шкафу.

В лабораторных условиях определена термостойкость лакокрасочного покрытия. Термостойкость – способность лакокрасочного покрытия выдерживать действие высоких температур, сохраняя или незначительно изменяя внешний вид и адгезию плёнки, а также исходные значения её прочности при изгибе и ударе. Образец асфальтобетона с высушенным покрытием помещают в термостат и нагревают, соблюдая температуру и продолжительность нагревания, установленные в технических условиях на краску. После охлаждения осматривают покрытие, сравнивая его с покрытием, не подвергшимся нагреву. Покрытие после испытания должно удовлетворять по внешнему виду и прочности плёнки при изгибе и ударе требованиям технических условий.

Определялась стойкость лакокрасочного покрытия к резким колебаниям температуры. Под стойкостью к изменению температуры подразумевают способность лакокрасочного покрытия выдерживать резкие колебания температуры. Испытания плёнок по этому показателю проводят при температурных колебаниях: + 60 °С и – 40 °С. Образец асфальтобетона с высушенным покрытием помещают в термостат и нагревают, а затем помещают в холодильную камеру, после удаления из которой завершается первый цикл испытаний. После этого сразу помещают образец в термостат, затем в холодильную камеру, завершая второй цикл испытаний. Число циклов, температурный перепад, продолжительность выдержки образцов в термостате и холодильной камере должны соответствовать требованиям технических условий.

Адгезия – способность лакокрасочных покрытий к прочному сцеплению с окрашиваемой поверхностью. От величины адгезии зависят механические и защитные свойства покрытий. Перед определением адгезии образец асфальтобетона выдерживался после холодной сушки в течение 48 часов. Расхождение в толщине плёнки не должно превышать 5 мкм при замере толщины не менее чем на двух участках поверхности испытуемого образца. Для определения адгезии в качестве гибкой подложки применяли медную фольгу, которую натягивали на стеклянной пластинке и обезжиривали ацетоном. На фольгу наносят слой краски, а после его высушивания – второй слой, на который накладывают ткань из стекловолокна толщиной 0,04–0,06 мм, плотно прижимая её к фольге. Затем отслаивают фольгу от плёнки со

стеклотканью на длину около 35 мм. Полученную полоску плёнки со стеклотканью (толщиной 70–100 мкм) закрепляют на разрывной машине. За конечный результат принимают величину адгезии плёнки, вычисленную как среднее арифметическое из восьми определений.

Продолжительность высыхания определяют временем, за которое испытуемый материал, нанесённый на пластинку слоем определённой толщины, приобретает степень высыхания при заданных условиях сушки. Степень высыхания характеризует состояние поверхности слоя материала, нанесённого на пластинку. Время высыхания определялось в соответствии с ГОСТ 19007–73 «Материалы лакокрасочные. Метод определения времени и степени высыхания». Пластинку со слоем нанесённого лакокрасочного материала естественной сушки выдерживают в горизонтальном положении при 20 ± 2 °С и относительной влажности воздуха 65 ± 5 % до момента отсутствия липкости. Затем кладут пластинку горизонтально и насыпают тонким слоем с высоты 10–13 см около 0,5 г стеклянных шариков диаметром 100–180 мкм. Временем высыхания до степени 1 считают время от начала высыхания до полного и лёгкого удаления мягкой кистью шариков с поверхности слоя.

Белизна лакокрасочного покрытия измерялась на фотоэлектрическом блескометре ФБ-2 с использованием эталонной пластинки, блеск которой равен 65 %.

Укрывистость высушенной плёнки выражается в граммах краски, необходимой для того, чтобы сделать невидимым цвет закрываемой поверхности площадью в 1 м². Для проведения испытаний использовали стеклянную пластинку размером 100x300 мм, толщиной 2 мм, на одной стороне которой имеются три полосы: по краям две полосы, нанесённые чёрной краской, а между ними полоса, нанесённая белой краской. Краска наносилась на лицевую сторону поверхности предварительно взвешенной пластинки с тремя полосами на обратной стороне, закрашивая площадь до тех пор, пока полосы на пластинке становятся невидимыми, причём пластинка помещается на лист белой бумаги.

Сущность метода определения эластичности плёнки при изгибе заключается в определении минимального диаметра стержня, при изгибании на котором окрашенной металлической пластинки не происходит разрушения лакокрасочного материала. Краска наносилась на пластинку из чёрной полированной жести толщиной 0,25 мм, шириной 20 мм и длиной 100 мм.

Устойчивость сухой плёнки к статическому воздействию 3-процентного водного раствора хлорида натрия определялось следующим образом. Металлическую пластину с нанесённой с обеих сторон и высушенной краской погружали на 2/3 высоты в 3-процентный

раствор поваренной соли и выдерживали при 20^{±2} в течение 24 – 120 часов. Затем пластинку высушивали и осматривали внешний вид.

В табл. 23 приведены физико-механические и физико-химические свойства плёнок дорожной разметочной краски.

Таблица 23 – Технические характеристики белой водно-дисперсионной краски

Технический показатель	Стандартный образец (СТБ 1119–98, 1231–2000)	Образец краски с использованием промышленных отходов
Условная вязкость при 20 ^{±2} °С (с)	90	100
Время высыхания до степени 2 при 20 ^{±2} °С (мин.)	15-18	20
Внешний вид после высыхания	После высыхания не должно быть заметных дефектов	После высыхания не обнаружено нарушений однородности, цвета, меления покрытий
Коэффициент диффузного отражения (%)	85	82
Массовая доля нелетучих веществ (%)	60	65
Укрывистость (г/м ²)	200	205
Эластичность плёнки при изгибе (мм)	10	10
Устойчивость плёнки к статическому воздействию 3-процентного раствора NaCl (час)	110	110
9. Адгезия к: асфальтобетону (МПа) цементобетону (МПа)	7 10	7 10
Твёрдость плёнки краски (у.е.)	0,2	0,2
Температура размягчения, °С	70	78
Растекаемость при 140 °С (мм)	4-5	4-5
Срок службы (месяц)	7	8-9

По техническим показателям дорожная разметочная краска соответствует требованиям СТБ 1089–97 «Эмали для горизонтальной разметки автомобильных дорог», СТБ 1231–2000 «Разметка дорожная», ТУ РБ 811000117–2001 «Краска водно-дисперсионная для разметки автомобильных дорог». Новая краска пригодна для разметки проезжей части автомобильных дорог с асфальтовым, бетонным или асфальтобетонным покрытием [24].

2.4 Технология изготовления белой, оранжевой и жёлтой краски для разметки автомобильных дорог с использованием органических растворителей

На кафедре химии Витебского государственного технологического университета разработан состав краски для разметки автомобильных дорог с использованием органических растворителей. Связующим веществом является сополимер акрилонитрила, винилхлорида и полистиролсульфоната натрия. Для сополимера растворителем является диметилформамид (ДМФА), а разбавителями – ацетон и Р-12. В качестве пигмента используется диоксид титана рутильной формы, наполнитель – мел, пластификатор – дибутилфталат или диоктилфталат.

Технологический процесс производства краски включает следующие стадии: подготовка сырья; растворение плёнообразующего вещества и получение лака; перетир лака с пигментом, наполнителем, пластификатором и поверхностно-активным веществом; постановка краски на тип; очистка краски от примесей и фасовка в тару. Технологическая схема приготовления краски представлена на рис. 13. Цифрами обозначены: 1, 2, 3 – ёмкости для постановки краски на «тип»; 4 – шаровая мельница для получения белой краски; 5 – шаровая мельница для получения жёлтой краски; 6 – шаровая мельница для получения оранжевой краски; 7, 8, 9 – весовые мерники для лака; 10, 14, 17 – насосы; 11 – накопительная ёмкость для лака; 12 – смеситель для получения лака; 13 – ёмкость для смешанного растворителя; 15 – жидкостной счётчик для растворителя; 16 – жидкостной счётчик для пластификатора; 18 – ёмкость для пластификатора.

Качество сырья должно соответствовать государственным стандартам и технологическим условиям. Загрузка производится в соответствии с загрузочными рецептурами. Смешанный растворитель готовится в ёмкости объёмом 2–3 м³. Сначала в ёмкость заливается ацетон, затем Р-12 и диметилформамид. Принудительное перемешивание не обязательно. Температура в смесителе должна быть в пределах 15–25 °С. Смеситель должен быть герметичен. Подача растворителей в смеситель должна регулироваться с помощью

жидкостных счётчиков. Диметилформаид является растворителем, а ацетон и Р-12 относятся к разбавителям. Разбавитель Р-12 состоит из 30 % (масс.) бутилацетата, 10 % ксилола, 60 % толуола. Соотношение между растворителем и разбавителем выбирается таким, чтобы обеспечить получение стабильного раствора, требуемую вязкость и скорость испарения.

Витебский государственный технологический университет

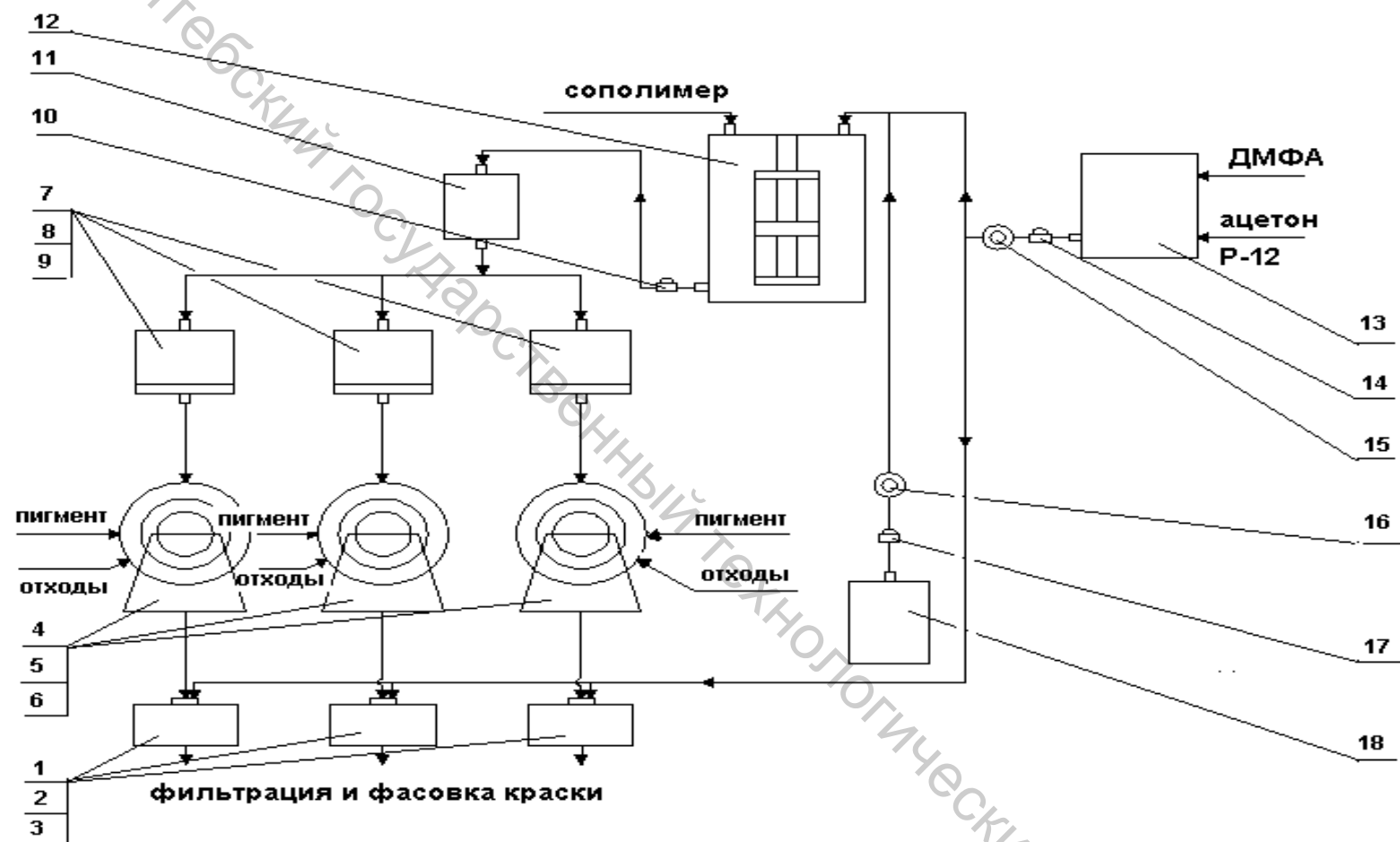


Рисунок 13 – Технологическая схема изготовления дорожной разметочной краски с использованием органических растворителей

Для оценки стабильности системы растворитель-разбавитель определяют число разбавления титрованием раствора полимера разбавителем до достижения критической точки (помутнение раствора). Число разбавления равно отношению содержания разбавителя к содержанию растворителя:

$$K = \frac{\text{количество разбавителя}}{\text{количество растворителя}}.$$

Избыток разбавителя вызывает выпадение плёнообразующего (связующего) в осадок. Для сополимера акрилонитрила и винилхлорида основным растворителем является диметилформамид, а разбавителями – ацетон и Р-12. Величина K определялась с помощью титрования раствора и оказалась равной $1,5 \pm 0,1$. При подборе растворителей и разбавителей необходимо, чтобы разбавитель испарялся быстрее, чем растворитель, так как если плёнообразующее окажется в среде, которая его не растворяет, оно выпадет в осадок. Поэтому растворитель должен кипеть при более высокой температуре, чем разбавитель. Наименее летучий растворитель, дольше других остающийся в плёнке, должен испаряться медленнее, чем вода, иначе при более быстром испарении поверхность плёнки будет охлаждаться и её температура может понизиться ниже температуры точки росы. Пары воды из окружающего пространства будут конденсироваться на поверхности, смешиваться с плёнообразующим и вызывать его выпадение из раствора. Диметилформамид, применяемый как активный растворитель краски, отвечает перечисленным требованиям, а также общим требованиям, предъявляемым к растворителям: 1) полное растворение всех компонентов краски; 2) химическая устойчивость при хранении; 3) бесцветность; 4) отсутствие воды; 5) нейтральность реакции.

Приготовление лака производится в смесителе 12, оборудованном рамной или якорной мешалкой. Загрузка компонентов в реактор производится в следующей последовательности: 1) смешанный растворитель закачивается в реактор из ёмкости 13 через счётчик насосом; 2) пластификатор (дибутилфталат) закачивается в реактор через счётчик насосом из ёмкости 18; 3) сополимер загружается вручную при работающей мешалке, температура в реакторе должна быть в пределах 18–30 °С. Растворение сополимера протекает в течение 3,5–4 часов при работающей мешалке. Процесс получения лака в реакторе можно осуществить другим способом. Для этого после загрузки растворителя, пластификатора и сополимера реактор закрывают и выдерживают в течение 12 часов. Затем включают мешалку и перемешивают лак в течение 1 часа. Полученный лак может храниться в герметичной ёмкости в течение 6–7 месяцев. Качество полученного лака проверяется наливом на стекло – должны отсутствовать крупинки нерастворившегося сополимера. Плотность

лака составляет 1,1 г/см³ при 20 °С. В табл. 24 приведены загрузочные рецептуры для реактора объёмом 1 м³ и 2 м³.

Таблица 24 – Загрузочные рецептуры

Наименование компонентов	Объём реактора 1 м ³	Объём реактора 2 м ³
Сополимер	98,2 кг	196,4 кг
Смешанный растворитель	702 л	1404 л
Дибутилфталат	36 л	72 л

Полученный лак из реактора 12 перекачивается в накопительную ёмкость 11. Диспергирование компонентов и получение краски проводится в шаровой мельнице. Число шаровых мельниц устанавливается по числу цветов. Шаровая мельница должна быть предназначена для мокрого помола. При эксплуатации мельницы необходимо руководствоваться данными паспорта. Загрузка компонентов в мельницу проводится в следующей последовательности:

1. Сначала загружают шары (фарфоровые, базальтовые, диабазовые или стальные – последние пригодны для получения только цветных красок). Мельница на 1/3 заполняется шарами.

2. Лак поступает из ёмкости 11 самотёком или с помощью насоса через весовой мерник.

3. Вручную загружаются предварительно взвешенные на весах наполнители и пигменты.

Из оставшегося объёма мельницы (2/3) она заполняется компонентами на 3/4, так как большее заполнение приводит к затруднению перетира. В шаровой мельнице ёмкостью 50 л за 1 цикл можно приготовить 25 л или 29 кг краски, а в шаровой мельнице ёмкостью 100 л можно приготовить 50 л или 58 кг краски. По окончании загрузки мельницу закрывают и пускают в ход. Перетир производится в течение 20–24 часов. Через 8 часов производится отбор проб через сливной кран. Предварительно останавливают мельницу и спускают образовавшиеся пары растворителей, подсоединив шлангом «воздушку». Степень перетира должна быть не более 140 мк. Контроль проводят по прибору «Клин». При неудовлетворительном результате проверки перетир необходимо продолжать.

1 Изготовление белой краски

При объёме барабана шаровой мельницы 50 л необходимо следующее количество компонентов: 3500 г отходов сополимера акрилонитрила, винилхлорида и полистиролсульфоната натрия; 2900 г диоксида титана рутильной формы; 10440 г кальцитового наполнителя; 11 л ацетона; 3050 мл диметилформамида; 550 мл дибутилфталата. Последовательность технологического процесса описана выше.

2 Изготовление жёлтой краски

При объёме барабана шаровой мельницы 50 л необходимо следующее количество компонентов: 3500 г отходов сополимера акрилонитрила, винилхлорида и полистиролсульфоната натрия; 2900 г пигмента жёлтого железистоокисного; 10440 г кальцитового наполнителя; 11 л ацетона; 3050 мл диметилформамида; 550 мл дибутилфталата [25, 26].

3 Изготовление оранжевой краски

При объёме барабана шаровой мельницы 50 л необходимо следующее количество компонентов: 3500 г отходов сополимера акрилонитрила, винилхлорида и полистиролсульфоната натрия; 13340 г прокалённых неорганических отходов станций обезжелезивания; 11 л ацетона; 3050 мл диметилформамида; 550 мл дибутилфталата [27, 28].

При изготовлении краски нет необходимости добавлять поверхностно-активное вещество (ПАВ), так как в состав сополимера входит поверхностно-активное вещество – полистиролсульфонат натрия (4–5 %). Покрытия на основе сополимера акрилонитрила и винилхлорида обладают высокими физико-механическими и физико-химическими свойствами [29].

Разработана новая технология производства краски для разметки автомобильных дорог, позволяющая значительно сократить продолжительность технологического процесса. Это связано с новой последовательностью технологических операций. Технологический процесс производства краски включает следующие стадии: подготовка сырья; растворение плёнкообразующего вещества и получение лака; перетир лака с пигментом, наполнителем, пластификатором и поверхностно-активным веществом; постановка краски на тип; очистка краски от примесей и фасовка в тару. По новой технологии предлагается следующая последовательность стадий: подготовка сырья; перетир (измельчение) твёрдых компонентов (плёнкообразующего вещества, пигментов, наполнителей); диспергирование твёрдых компонентов с растворителем, пластификатором, поверхностно-активным веществом; постановка краски на тип; очистка краски от примесей и фасовка в тару. Новая технология производства краски сокращает продолжительность технологического процесса на 7–9 часов, что даёт возможность экономить топливно-энергетические ресурсы и повышать производительность труда. В табл. 25 приведены нормы технологического процесса изготовления краски.

Таблица 25 – Временные нормы технологического процесса производства краски для разметки автомобильных дорог

Наименование стадии	Продолжительность стадии	
	Стандартная технология	Новая технология
1. Подготовка сырья	30 мин	30 мин
2. Растворение плёнкообразующего (получение лака)	4–4,5 часа	–
3. Перетир лака с пигментом, наполнителем, пластификатором и поверхностно-активным веществом	18–24 часа	–
4. Измельчение твёрдых компонентов (плёнкообразующего, пигмента, наполнителя)	–	5–6 часов
5. Диспергирование твёрдых компонентов с растворителем, пластификатором, поверхностно-активным веществом	–	10–12 часов
6. Постановка краски на тип	1 час	1 час
7. Очистка краски от примесей и фасовка в тару	30 мин	30 мин
ИТОГО	24–30,5 часа	17–20 часов

Краска, изготовленная по новой технологии, соответствует требованиям СТБ 1231–2000 «Разметка дорожная», ТУ РБ 81100117–2001 «Краска водно-дисперсионная для разметки автомобильных дорог».

Вязкость краски должна быть в пределах 40–50 с по вискозиметру ВЗ-4. Разбавление краски включается в процесс её производства на стадии «постановка краски на тип». Обычно краску доводят до рабочей вязкости растворителем. Добавление растворителя снижает физико-механические и эксплуатационные свойства краски. В настоящей работе впервые предложено разбавлять краску лаком – 10-процентным раствором плёнкообразующего вещества. В краску можно добавлять от 5 до 10 % лака, т. е. примерно 50–100 л лака на 1 тонну краски. После добавления лака краску перемешивают в течение 30 минут и затем снова проверяют вязкость. Остаточное содержание растворителя в плёнке сильно влияет на физико-механические свойства и структуру лакокрасочных покрытий. Повышенное содержание остаточных растворителей приводит к росту водопоглощения

и к ухудшению водостойкости покрытий. Ограничения в применении растворителей при разбавлении краски связаны также с ПДК растворителя в воздухе рабочей зоны. Для получения рабочей вязкости растворов плёнкообразователя необходимо добавлять большое количество растворителя, что экологически и экономически невыгодно.

Краска пожаровзрывоопасна вследствие наличия в её составе органических растворителей. Характеристика пожароопасности растворителей приведена в табл. 26.

Таблица 26 – Характеристика пожароопасности растворителей

Наименование растворителя	Температура, °С		Концентрационные пределы воспламенения, объёмные %		Температурные пределы воспламенения, °С	
	вспышки	самовос- пламенения	нижний	верхний	нижний	верхний
Диметилформамид	59	420	4,9	13,6	50	85
Ацетон	– 18	465	2,2	13,0	– 20	6

Токсикологические характеристики и класс опасности компонентов, входящих в состав краски, приведены в табл. 27.

Таблица 27 – Токсикологическая характеристика компонентов краски

Наименование компонента	ПДК в воздухе рабочей зоны, мг/м ³	Класс опасности	Воздействие на человека
Сополимер акрилонитрила, винилхлорида и полистиролсульфоната	10	3	Пыль раздражает дыхательные пути
Диметилформамид	10	2	Раздражает слизистые оболочки, проникает через кожу
Ацетон	200	4	Наркотическое действие
Дибутилфталат	1	2	Вызывает раздражение дыхательных путей

Окончание таблицы 27

Диоктилфталат	1	2	Вызывает раздражение дыхательных путей
Диоксид титана	10	8	При высоких концентрациях вызывает катар дыхательных путей
Кальцитовый наполнитель	10	3	Пыль вызывает раздражение оболочек глаз, носа
Пигмент жёлтый железистоокисный	10	2	Вызывает раздражение дыхательных путей

Периодичность контроля воздуха производственных помещений должна производиться в соответствии с Перечнем регламентированных в воздухе рабочей зоны вредных веществ (СанПиН № 11-9-94), утверждённых Главным государственным санитарным врачом Беларуси. Определение концентраций вышеуказанных вредных веществ в воздухе рабочей зоны необходимо проводить по методике, вошедшей в Перечень методик выполнения измерений, применяемых в Республике Беларусь.

Получение краски должно осуществляться в специальных помещениях, оборудованных эффективной приточно-вытяжной вентиляцией.

Все работающие с краской должны проходить предварительный и периодические медицинские осмотры.

Предлагаемый состав краски для разметки автомобильных дорог имеет следующие преимущества:

- полная замена или существенное сокращение расхода дефицитных компонентов (эпоксидная смола, пигменты, наполнители), входящих в состав выпускаемой отечественной промышленностью нитроэпоксидной эмали;

- пониженные токсичность, взрыво- и пожароопасность предлагаемого состава;

- использование имеющихся в дорожных организациях средств механизации для устройства разметки автомобильных дорог;

– утилизация промышленных отходов, позволяющая значительно улучшить экологическую ситуацию на промышленных предприятиях и снизить затраты на природоохранные мероприятия.

Витебский государственный технологический университет

ГЛАВА 3. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ОТХОДЫ СТАНЦИЙ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ

3.1 Утилизация неорганических отходов станций обезжелезивания

Вода, подающаяся потребителям (населению, предприятиям), предварительно очищается от солей жёсткости и минеральных примесей на водоочистительных станциях. При этом образуются неорганические отходы (шлам с полей фильтрации), снимаемые с фильтров на станциях обезжелезивания. Периодически, не реже одного раза в год, на водозаборах производят чистку ёмкостей, и накопившийся шлам сливают в специальные отстойники. Один раз в 2-3 года отстойники освобождают от шлама и вывозят его на свалку. В результате непроизводительно используется техника и ухудшается экологическая ситуация. На некоторых водозаборах шлам не собирают, а периодически сбрасывают в реку, что приводит к заилению и обмелению [30].

На станциях обезжелезивания, собирающих шлам с полей фильтрации, накапливается большое количество отходов, содержащих соли железа, кальция, магния. Перед подачей на водоочистительные станции г. Витебска жёсткость воды колеблется от 10 до 18 $\frac{\text{мг-экв}}{\text{л}}$. На четырёх водозаборах ежегодно образуется 100–120 тонн отходов. Такое же положение и в других крупных городах Республики Беларусь. Например, в Минске самая крупная действующая станция обезжелезивания имеется на водозаборе № 6, где накопилось около 800 тонн неорганического шлама. В России и других странах СНГ до настоящего времени не разработана технология комплексной утилизации отходов станций обезжелезивания. Такие отходы нашли применение в сельском хозяйстве для подкормки плодовых деревьев, особенно яблонь, с целью повышения их урожайности. Исследования, проведённые на кафедре химии Витебского государственного технологического университета, показали, что неорганические отходы станций обезжелезивания можно использовать для изготовления строительных материалов: цветной тротуарной плитки и фасадной краски.

В качестве сырья для производства цветной тротуарной плитки используются: цемент, песок, отходы водонасосных станций, вода. Отходы (шлам) могут быть прокалённые и непрокалённые. Тонкость помола отходов должна характеризоваться прохождением через сито 008 в количестве не менее 85 % от исходной массы. В случае необходимости шлам необходимо измельчить в шаровой мельнице в течение 20–30 минут. Влажность непрокалённых отходов не должна превышать 5 %. Поэтому целесообразно отходы завозить в летнее время и хранить

в закрытом помещении или под навесом, что уменьшит энергозатраты на их сушку.

Размеры цветной тротуарной плитки: 30x30x8 см. Учитывая невысокую себестоимость отходов водонасосных станций, тротуарную плитку можно изготовить цветной во всем объёме. Но в этом случае, как показали испытания, прочность плитки не будет соответствовать требованиям СТБ.

Технология изготовления цветной тротуарной плитки заключается в следующем: в смеситель загружаются песок, цемент, вода и перемешиваются по обычной заводской технологии. Затем формируются серые тротуарные плитки размером 30x30x6 см (масса одной плитки 20–22 кг). Одновременно в другом смесителе готовится цветная смесь. Для этого в смеситель загружают отходы (непрокалённые или прокалённые), заливают необходимое количество воды и смесь перемешивают в течение 15 мин. Затем в смеситель засыпается расчётное количество цемента и смесь снова перемешивается в течение 30 мин. После этого на серую тротуарную плитку наносят цветной слой толщиной 2-2,5 см и сушат по обычной заводской технологии.

Масса одной цветной плитки 25–26 кг.

Технические характеристики цветной тротуарной плитки: марка плитки ЗК8, класс бетона В25, марка бетона 300, отпускная прочность 290 МПа, морозостойкость 200, водопоглощение 6 %, количество плит в 1 м² – 11 штук.

Технические характеристики компонентов: цемент ПЦ-400, песок: объёмная масса 1690 кг/м³, загрязненность – 1,2 %; объёмная масса бетонной смеси 2500 кг/м³; водоцементное отношение – 0,4. Дозирование: весовое (цемент, отходы), объёмное (вода, песок).

Расход цемента в расчёте на 1 м³ смеси:

$$Ц = В : В/Ц = 210 : 0,4 = 525 \text{ кг.}$$

Расход воды: 210 л.

$$\text{Расход песка: } П = 2500 - (Ц + В) = 2500 - 210 - 525 = 1765 \text{ кг.}$$

$$1765 \text{ кг: } 1690 = 1,04 \text{ м}^3.$$

Отходы водонасосных станций включаются в состав бетона, заменяя весь песок и пигмент.

Состав смеси для получения серых тротуарных плиток (на 1 м³ смеси, 120 плиток):

цемент – 525 кг

песок – 1765 кг

вода – 210 л

Состав смеси для получения серых тротуарных плиток на 1 замес (30 плиток):

цемент – 131 кг

песок – 0,25 м³

вода – 54 л.

Состав смеси для получения цветной тротуарной плитки на основе непрокалённых отходов (на 1 м³ смеси, светло-коричневый цвет):

цемент – 525 кг
отходы – 1700 кг
вода – 210 л

Состав смеси для получения цветной тротуарной плитки на основе прокалённых отходов (на 1 м³ смеси, кирпичный цвет):

цемент – 525 кг
отходы – 1700 кг
вода – 210 л

Состав смеси для получения цветной тротуарной плитки на основе прокалённых отходов (на 1 м³ смеси, оранжевый цвет):

цемент – 525 кг
песок – 850 кг
отходы – 850 кг
вода – 210 л

В производственной лаборатории проведены технические испытания цветной тротуарной плитки. Для этого изготовлены плитки размером 10x10x8 см.

Определена водостойкость, морозостойкость, солестойкость, атмосферостойкость цветных тротуарных плиток и прочность цветного слоя к истиранию. Установлено, что все показатели находятся в пределах ГОСТа. Атмосферостойкость цветного слоя составила не менее 5 лет в атмосферных условиях умеренного климата. Однако, достоверность ускоренных методов испытания (в аппарате искусственной погоды) составляет не более 40–50 %. Поэтому проводится испытание цветных тротуарных плиток в естественных условиях.

На кафедре химии ВГТУ разработана новая технология производства фасадных красок, позволяющая утилизировать неорганические отходы водоочистительных станций. В Белгоспатенте получен патент № 6049 «Композиция для покрытия». Изобретение описывает состав и технологию производства новой фасадной краски [31].

В настоящее время для отделки фасадов зданий применяются фасадные краски отечественного производства (силикатные, полимерцементные, полихлорвиниловые) или импортные фасадные краски. Фасадные краски должны обладать как декоративными, так и защитными свойствами, надежно предохраняющими строительные материалы от разрушающего действия кислотных дождей. Находят применение дешевые бесполимерные краски на основе минеральных связующих, например, известковая, цементная, силикатная. Эти краски имеют ряд недостатков: невысокие деформационные и декоративные свойства, качество и атмосферостойкость покрытий сильно зависят от

условий их нанесения. Распространено применение красок с высоким содержанием полимеров: кремнийорганических, нефтеполимерных. Недостатком этих красок являются низкая паропроницаемость и высокая стоимость.

За последнее десятилетие во многих странах наблюдается устойчивая тенденция роста потребления отделочных составов на основе акриловых смол. Такие краски имеют высокие физико-механические свойства, долговечны, декоративны.

На кафедре химии ВГТУ разработаны составы двух новых фасадных красок с использованием отходов водоочистительных станций на основе полистирола и сополимера акрилонитрила и винилхлорида. Компоненты красок выпускаются на предприятиях Витебской области: в объединениях «Полимир», «Доломит», «Нафтан». Многие компоненты являются отходами производства. Использование отходов позволяет в 2–3 раза снизить себестоимость краски по сравнению с лучшими зарубежными аналогами (Россия, Чехия, Финляндия).

В составе фасадной краски 45–50 % пигментов (охра, сурик) и наполнителей (мел, доломит). Новая технология позволяет заменить все пигменты и наполнители отходами водоочистительных станций. Если использовать непрокалённые, высушенные неорганические отходы станций обезжелезивания, то цвет фасадной краски будет аналогичен цвету краски на основе пигмента «охра». При прокаливании отходов в течение 1 часа при 800 °С получается высококачественный пигмент, аналогичный железному сурику.

От типа плёнообразующего вещества (полистирола или акриловых сополимеров) зависят основные свойства краски: атмосферостойкость (срок службы покрытия), водостойкость, химстойкость.

ФАСАДНАЯ КРАСКА НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА

Краска на основе полистирола (ПС) представляет собой суспензию пигментов и наполнителей (отходов водоочистительных станций) в растворе полистирола (пенополистирола) с добавками пластификатора и поверхностно-активного вещества. Краска предназначена для окрашивания оштукатуренных бетонных и кирпичных поверхностей, поверхности из ячеистого бетона, а также деревянных поверхностей. Краска наносится кистью, валиком, методами безвоздушного и пневматического распыления. Плотность краски: 1,15–1,20 г/см³; плотность сухой плёнки: 1,18–1,22 г/см³. Краска ПС должна соответствовать техническим требованиям и нормам, приведенным в табл. 28.

В состав краски ПС в качестве плёкообразующего вещества входят отходы (или целевой продукт) полистирола или пенополистирола. Для приготовления краски пригодны любые марки пенополистирола

в виде бисера, гранул и дробленой крошки. Можно использовать бисерный некондиционный пенополистирол, у которого частично улетучился газообразователь и он не пригоден для изготовления деталей. Можно использовать отходы пенополистирола, имеющиеся на телевизионных и машиностроительных заводах. В качестве плёнообразующего вещества можно применять полистирол любых марок или его отходы. Наиболее пригоден полистирол белого цвета. Например, ударопрочный полистирол широко применяется на многих промышленных предприятиях (заводы по производству холодильников, бытовой техники, химвпредприятия), где накапливается большое количество его отходов. Пенополистирол растворяется в растворителе при энергичном перемешивании в течение 5–10 мин.; для растворения полистирола в аналогичном растворителе при непрерывном перемешивании необходимо 1,5–2 часа. Для производства фасадной краски ПС можно использовать следующие растворители: ксилол (орто, мета или пара), сольвент, бутилацетат, РС-2. Растворитель РС-2 состоит из 30 % (массовых) ксилола и 70 % уайт-спирита.

Таблица 28 – Технические требования и нормы для краски ПС

Наименование показателя	Значение
1. Цвет и внешний вид плёнки	После высыхания эмаль должна образовывать однородную глубоко-матовую плёнку. Цвет плёнки эмали должен быть в пределах допустимых отклонений утверждённых образцов цвета
2. Массовая доля нелетучих веществ	40–50 %
3. Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-4 при температуре 20±2 °С, не более	45–65 с
4. Степень перетира, не более	130 мкм
5. Время высыхания до степени 3 при температуре 20±2 °С, не более	2 ч
6. Эластичность плёнки при изгибе, не менее	10 мм
7. Укрывистость высушенной плёнки, не более	
для белой краски	140 г/м ²
для цветных красок	110 г/м ²

В качестве наполнителя вместо мела и доломита можно применять неорганические отходы водоочистительных станций.

Массовая доля воды в отходах не должна превышать 3 %. Около 70 % пигментов (охры и сурика) также заменяются отходами при получении красок красного, оранжевого и бордового цветов. Применение в качестве наполнителей и пигментов отходов водонасосных станций существенно повышает атмосферостойкость фасадной краски. Перед применением отходы необходимо просеять через сетку № 014.

В качестве пластификатора в составе фасадной краски можно использовать дибутилфталат или диоктилфталат. Оба вещества придают покрытиям эластичность и термостойкость.

Для ускорения перетира в состав краски необходимо добавлять поверхностно-активное вещество (ПАВ). В качестве ПАВ можно применять: высшие олифатические амины, ОП-7, ОП-10 или их аналог – «Превацелл», который используется на шёлковых комбинатах.

Технологический процесс получения фасадной краски включает следующие стадии:

1. Подготовка сырья.
2. Перетир пигментов и наполнителей в шаровой мельнице.
3. Растворение плёнкообразующего вещества и получение лака.
4. Перетир лака с пигментами, наполнителями (неорганическими отходами водоочистительных станций) в шаровой мельнице.
5. Постановка краски на тип.

Диспергирование (перетир) пигментов и наполнителей в шаровой мельнице проводится в течение 8 часов. Число шаровых мельниц устанавливается по числу цветов. Шаровая мельница должна быть предназначена для мокрого помола. При эксплуатации мельницы необходимо руководствоваться данными паспорта. Мельница на 1/3 заполняется керамическими шарами. Из оставшегося объёма мельница заполняется компонентами на 2/3, так как большее заполнение приводит к затруднению перетира. За один цикл можно приготовить 25 л или 29 кг краски (плотность краски 1,1–1,2 г/см³) в шаровой мельнице объёмом 50 л; 58 кг или 50 л краски в мельнице объёмом 100 л и 250 л краски в мельнице объёмом 500 л.

При постановке краски на тип определяется вязкость краски. Для определения вязкости применяется вискозиметр ВЗ-4. Вязкость краски должна быть в пределах от 45 до 65 сек. При нанесении кистью или валиком вязкость краски должна составлять 60–65 сек, при пневматическом распылении – 45–55 сек. Если краска получилась слишком густой, в неё добавляют растворитель в количестве не более 5 % от массы краски, т. е. 50–60 л растворителя на 1 т краски. После добавления растворителя краску перемешивают в течение 30 мин до получения однородного раствора и затем снова проверяют вязкость. Добавление большого количества растворителя снижает физико-механические и эксплуатационные свойства краски. Более технологично разбавлять краску лаком. В густую краску можно

добавлять от 5 до 10 % лака, т. е. примерно 50–100 л лака на 1 т краски. После добавления лака краску необходимо перемешивать в течение 30 мин. Следует помнить, что разбавить краску просто, а добавить в неё твердые компоненты, т. е. повысить вязкость – сложная, трудоёмкая операция.

При наличии только одной шаровой мельницы необходимо получить достаточное количество краски одного цвета, так как переход с одного цвета на другой в одной мельнице – трудоёмкая операция, связанная с промывкой мельницы растворителями. Переход с одного цвета на другой необходимо делать в такой последовательности: сначала получают белую краску, краски светлых тонов, а затем тёмные краски.

ФАСАДНАЯ КРАСКА НА ОСНОВЕ АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Состав краски разработан на основе сырья и отходов промышленных предприятий. Акриловая краска представляет собой суспензию пигмента и наполнителя (неорганических отходов водоочистительных станций) в растворе сополимера акрилонитрила и винилхлорида. Краска предназначена для окрашивания бетонной, оштукатуренной, кирпичной поверхности, старых фасадных покрытий. Плотность краски: 1,10–1,25 г/см³, плотность сухой плёнки: 1,14–1,30 г/см³.

Краска, содержащая в качестве плёнкообразующего вещества сополимер акрилонитрила и винилхлорида, имеет следующие преимущества. Винилхлорид придаёт покрытиям химстойкость, негорючесть; акриловая составляющая придаёт свето- и атмосферостойкость, хорошую адгезию. Плёнки на основе сополимера отличаются высокой эластичностью и поэтому могут применяться без пластификаторов. Сополимер содержит мало групп, совместимых с водой, что обеспечивает гидрофобность и морозостойкость покрытий. Сополимер акрилонитрила и винилхлорида содержит в своём составе поверхностно-активное вещество парастиролсульфонат натрия в количестве 0,5–1 %. Это вещество является хорошим структурообразователем и диспергатором. Поэтому нет необходимости в состав акриловой краски дополнительно вводить ПАВ.

В табл. 29 приведён материальный баланс в расчёте на 1 т акриловой краски. Для производства 1 т краски в среднем необходимо 45 кВт-час электроэнергии.

Таблица 29 – Материальный баланс в расчёте на 1 т акриловой краски

Наименование компонента	Масса компонента, кг/т краски	
	белая краска	цветная краска
1. Сополимер акрилонитрила и винилхлорида	82	82
2. Растворитель	509	509
3. Двуокись титана или цинковые белила или оксидно-цинковый пигмент	203	–
4. Мел	206	–
5. Отходы водоочистительных станций	–	409

Технологический процесс ведётся при атмосферном давлении.

В табл. 30 приведены нормы технологического режима для производства краски.

Таблица 30 – Нормы технологического режима для производства краски

Наименование стадий	Продолжительность, час, мин	Температура, °С
1. Приготовление смешанного растворителя	20 мин	15–25
2. Получение лака	2–2,5 часа	18–25
3. Загрузка компонентов в шаровую мельницу	20 мин	15–25
4. Диспергирование в мельнице	6–7 часов	20–30
5. Постановка на тип	1 час	15–25
6. Слив краски в тару	20 мин	15–25
ИТОГО:	10–11 часов	

В лабораторных условиях краска наносилась по керамике, кирпичу, штукатурке, бетону. Время высыхания краски при температуре 20 ± 2 °С и влажности 65 ± 5 % до степени 1 составляет 1,5–2 часа, время полного высыхания – 24 часа. Толщина покрытия при двухслойном нанесении изменяется от 70 до 190 мк в зависимости от типа плёнообразующего пигмента и наполнителя.

Определена устойчивость покрытий к различным реагентам, т. е. химстойкость. Лакокрасочные покрытия испытывались к действию: 30-процентного раствора серной кислоты, 15-процентного раствора щёлочи, 50-процентного раствора поваренной соли, 15-процентного

раствора аммиака. Во всех случаях устойчивость покрытий удовлетворительна.

В производственной лаборатории проведены исследования покрытий на основе фасадной краски с использованием отходов водоочистительных станций. Краска наносилась в два слоя на керамические подножки, которые выдерживались при 180 °С и давлении 11 атм. в течение 8 часов. После испытаний не обнаружено меления покрытий, потемнения или появления трещин.

Испытания красок на атмосферостойкость проведены в климатической камере с перепадом температур от -45 °С до +40 °С при 100 % влажности. Испытания проводились в климатической камере по следующим циклам.

1. Гидростат при 40 ± 2 °С и относительной влажности 98 ± 2 % в течение 6 часов.

2. Камера холода при минус 45 ± 2 °С в течение 3 часов.

3. Аппарат искусственной погоды – в течение 7 часов (ультрафиолетовое облучение, орошение водой).

4. Выдержка на воздухе в течение 6 часов.

Параллельно проведено испытание покрытия на основе фасадной краски ХВ-161, срок службы которой составляет 5 лет. В результате испытаний установлено, что покрытия фасадной краской на основе полистирола могут эксплуатироваться в атмосферных условиях умеренного климата не менее 4 лет. Покрытия фасадной краской на основе сополимера акрилонитрила и винилхлорида могут сохранять первоначальный декоративный вид не менее 8 лет, а защитные свойства – до 10 лет. Увеличение срока службы фасадных красок объясняется использованием неорганических отходов водоочистительных станций вместо обычных строительных пигментов и наполнителей.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОКРАСКЕ ФАСАДОВ

Краску наносят кистью, валиком, безвоздушным или пневмораспылением по старым алкидным, перхлорвиниловым, масляным покрытиям, а также по кирпичным, бетонным, оштукатуренным и другим поверхностям при температуре 18–22 °С и влажности 65 ± 5 %. Возможна окраска гладких, бугристых и рельефных поверхностей.

Поверхности, подлежащие окраске, должны быть предварительно подготовлены: с помощью металлических щёток с поверхности должны быть удалены загрязнения, плёнки, затем поверхность следует обеспылить струей сжатого воздуха.

Окраску фасадной краской следует производить в два слоя. Нанесение второго слоя допускается не ранее чем через 3 часа после нанесения первого слоя. Не рекомендуется производить окраску

в дождливую погоду, по влажной поверхности, влажной кистью или валиком. Минимальное время, необходимое для высыхания краски в отсутствие влаги, составляет 1 час. Не допускается попадание в краску воды, так как под действием воды плёнкообразующее вещество быстро полимеризуется и краска свёртывается. Краску необходимо хранить в сухой таре.

Расход краски в зависимости от способа нанесения и вида поверхности: 150–300 г/м² при двухслойном нанесении.

Перед употреблением краска должна тщательно перемешиваться до полного устранения слоя осевших пигментов. При загустевании краску следует разбавлять до необходимой вязкости растворителем при непрерывном перемешивании.

ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ФАСАДНОЙ КРАСКИ

В табл. 31 и 32 приведены допустимые количества выбросов при производстве фасадной краски.

Таблица 31 – Выбросы в атмосферу, допустимые при производстве фасадной краски

Наименование выброса	Количество источников выброса	Объём газов, м ³ /час	Периодичность	Температура газа, °С	Состав выброса, мг/м ³	Допустимое количество в атмосфере, кг/час
1. Вентиляционный выброс паров растворителя на стадии диспергирования в шаровой мельнице ёмкостью 500 л	1	5100	1 ч/сут.	20	пары растворителя 50	0,85
2. Вентиляционный выброс паров растворителя на стадии получения краски	1	5100	12 ч/сут.	15-20	пары растворителя 30	0,85
3. Сточные воды не образуются	–	–	–	–	–	–

Таблица 32 – Жидкие и твёрдые отходы, образующиеся при производстве фасадной краски

Наименование отхода	Куда складывается	Количество отходов в сутки, кг	Периодичность образования	Химический состав	Удельный вес, кг/м ³
1. Жидкие отходы, образующиеся при промывке оборудования	Собираются в бочки и используются для разбавления краски	200–250	При окончании выпуска краски или при переходе с цвета на цвет	Бутилацетат. Класс опасности – 4. Р-12. Класс опасности – 3. Ацетон. Класс опасности – 4	0,880 0,873 0,792
2. Твёрдые отходы: механические потери	–	3–5	После каждой загрузки	Смесь пигментов. Не токсичные, класс опасности – 4. Плёнки красок, класс опасности – 4	–

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА ФАСАДНОЙ КРАСКИ

В процессе производства фасадной краски пожар может произойти при образовании взрывоопасных концентраций паров в воздухе при следующих условиях:

- разлив растворителей;
- неисправность приточно-вытяжной вентиляции;
- осмотр, ремонт, чистка оборудования с нарушением правил ТБ;
- несвоевременный спуск паров растворителя из шаровой мельницы;
- работа с инструментом, способным давать искру при ударе;
- применение открытого огня;
- накопление зарядов статического электричества;
- несоблюдение температурного режима.

Необходимо обеспечить надёжную герметизацию всего технологического оборудования, исключаящую выделение паров в рабочую зону. Для помещений, в которых возможно выделение больших количеств взрывоопасных паров, должно быть предусмотрено устройство аварийной вытяжной вентиляции, которая должна

обеспечивать не менее чем 8-кратный обмен воздуха в час по полному внутреннему объёму помещения.

В табл. 33 приведены пожаро-взрывоопасные свойства и токсичность сырья.

Таблица 33 – Пожаро-взрывоопасные свойства и токсичность сырья при производстве фасадной краски

ПДК, мг/м ³	Характеристика токсичности	Температура, °С			Наименование сырья
		самовос-пламенения	воспла-менения	вспышки	
200	Класс опасности – 4	450	13-48	29	Бутилацетат
300	Класс опасности – 4	340	270	33-36	Уайт-спирит
50	Класс опасности – 3	590	230	27-29	Ксилол
95	Класс опасности – 3	550	5-36	9	Р-12
200	Класс опасности – 4	465	-20+6	- 18	Ацетон
1	Класс опасности – 2	390	202	168	Дибутилфталат
8,5	Класс опасности – 3	375-490	285-345	–	Полистирол
10	Пожароопасное вещество. Класс опасности – 3	–	–	–	Сополимер акрилонитрила и винилхлорида
25	Пожароопасны, не токсичны	–	–	–	Неорганические отходы водоочистительных станций

3.2 Получение строительных пигментов

Пигменты являются важными ингредиентами пластмасс, резины, линолеума, синтетических волокон, бетона, керамики, лакокрасочных и других строительных материалов. При производстве пигментов расходуется значительное количество руд. Прогноз на ближайшие годы свидетельствует о росте дефицита на эти соединения, так как запасы этих руд неограничены. Повторное применение пигментов и регенерация содержащихся в них металлов невозможны, поэтому вопрос об экономичном их использовании с каждым годом приобретает всё большую актуальность. Он может решаться двумя путями: а) разработкой новых видов пигментов, для синтеза которых не требуется дефицитного сырья; б) повышением эффективности использования известных аналогичных материалов [32].

В настоящее время среди хроматических неорганических пигментов самое широкое распространение получили железоксидные, причём в мире наблюдается тенденция постоянного роста потребления данного вида пигментных материалов [33]. Так, если в начале 90-х ежегодное мировое потребление составило около 600 тыс. т/год, то в 2001-2002 гг. – около 750 тыс. т/год, а в 2005 г. – около 1 млн. т/год [34, 35]. Поскольку Республика Беларусь не имеет собственного производства железосодержащих пигментов, а их потребность превышает 5000 т/год, в связи с возникшей проблемой замены импортного сырья и создания ресурсосберегающих технологических процессов, появляется необходимость разработки технологии пигментов на базе дешёвого местного сырья [36]. Наличие большого количества железосодержащих шламов, их малоизученность и отсутствие приемлемых для практического использования технологических решений диктует необходимость проведения целенаправленных исследований способов и условий переработки шламов для создания технологии пигментов и пигментов-наполнителей различного функционального назначения. Использование отечественных пигментов позволит значительно снизить (на 20–25 %) стоимость получаемых с их использованием изделий и материалов [37].

По литературным данным основным источником сырья для получения высококачественных синтетических железосодержащих пигментов является металлическое железо и его растворимые соли [38]. В настоящее время наметились определённые тенденции между стремлением к повышению качества выпускаемых синтетических пигментов и использованием дешёвого сырья для их получения, в частности, отходов различных производств. Такими отходами являются: растворы, содержащие соли железа (отработанные травильные растворы), твёрдые соли (железный купорос), твёрдые оксидные и пастообразные гидроксидные железосодержащие отходы

(окалина, железосодержащие шламы). В литературе нет сведений о получении пигментов из отходов (шлама) станций обезжелезивания.

По составу железooksидными пигментами являются: жёлтые – оксигидраты железа (III) α -модификации; красные – α -модификация оксида железа (III); чёрные – смешанные оксиды железа (II) и (III) ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$); коричневые – гидратированные оксиды железа (III) ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$); смесь чёрных и красных или жёлтых железooksидных пигментов. Исходя из обобщения и анализа известных данных следует, что высокая красящая и кроющая способность, чистота цвета и яркость зависят от способа и условий получения пигментов, определяющих химический, фазовый, дисперсный состав, и влияющих на пигментные свойства. Наибольшую значимость приобретают способы, основанные на кристаллизации оксида железа (III) в водных растворах или суспензиях солей железа (III), что позволяет получать монодисперсные пигменты высокого качества, используя типовые технологические приёмы и оборудование. Осуществляя кристаллизацию $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ в присутствии специальных носителей, возможно синтезировать композиционные пигменты с регулируемым составом и цветовыми характеристиками. Одним из видов композиционных пигментов являются так называемые оболочковые или «кernовые» частицы, которые представляют собой инертное ядро, покрытое пигментной оболочкой. В качестве инертного носителя используются частицы слюды, талька, каолина, ярозита, оксида кремния, оксида титана, микрокальцита, сульфата бария, силикатов кальция. Сущность синтеза таких пигментов сводится к тому, что частицы носителя при гидролитическом превращении соли железа и образовании $-\text{Fe}_2\text{O}_3$, являясь центрами кристаллизации, покрываются равномерным слоем последнего, толщина которого зависит от условий гидролиза и определяет интенсивность цвета получаемых пигментов. Варьируя условия гидротермальной обработки суспензии, включающей носитель, соль железа и воду, а также изменяя тип носителя, можно получать железосодержащие пигменты с широкой цветовой гаммой.

В качестве исходного сырья для получения железосодержащих пигментов в последние годы всё шире применяются железосодержащие отходы химической, металлургической, металлообрабатывающей и машиностроительной промышленности. С этой целью исследованы условия переработки травильных растворов, содержащих соли железа, пастообразных шламов, образующихся при очистке сточных вод гальванических производств, окалина, отработанных железосодержащих катализаторов, железосодержащей пыли, золы котельных станций [39].

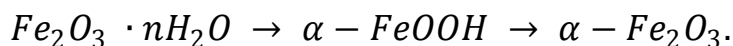
Все промышленные методы получения красных железooksидных пигментов можно разделить на две группы. Первая группа включает прокалочную и осадочно-прокалочную технологии, основанные на

высокотемпературной обработке железосодержащего сырья. Для получения красных железоксидных пигментов применяется также способ Рутнера, заключающийся в окислении растворов FeCl_2 в печах кипящего слоя, при котором в качестве побочного продукта образуется хлороводород, возвращающийся в цикл производства. Основными недостатками перечисленных способов является их энергоёмкость и многостадийность, образование газообразных побочных продуктов, а также спекание частиц пигмента, обуславливающее необходимость мокрого помола с последующей сушкой. Осадочно-прокалочная технология состоит в предварительном получении гидратированных оксидов железа (жёлтых или чёрных железоксидных пигментов) путём окисления металлического железа в водных растворах солей железа (II) нитробензолом или кислородом воздуха. Водную пасту или высушенные пигменты термообработывают в барабанных печах при температуре 600–700 °С в окислительной атмосфере. При этом протекают процессы дегидратации и окисления. Производство красных железоксидных пигментов осадочно-прокалочным способом позволяет синтезировать вещество с более высокой красящей способностью, лучшей диспергируемостью, чем при прокаливании железного купороса. Однако пигменты, полученные данным способом, характеризуются полидисперсным составом, что снижает их физико-технические показатели.

Вторая группа объединяет способы получения красного железоксидного пигмента из водных растворов или суспензий соединений железа. Как показали результаты многочисленных исследований [40, 41], данный подход к синтезу красных железоксидных пигментов позволяет более чётко управлять процессами образования центров кристаллизации и в широких пределах варьировать форму и размер частиц.

В основе процессов получения $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в водной среде лежат реакции гидролиза, окисления и дегидратации, однако определяющими являются процессы гидролиза, так как от направлений их протекания зависят пигментные свойства, выход и скорость кристаллизации $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Различают процессы «медленного» и «быстрого» гидролиза [42–44]. Под «быстрым» гидролизом понимают смешивание в эквивалентных количествах растворов соли железа (III) и щёлочи. При этом в зависимости от условий смешивания могут образовываться или отдельные гидратированные молекулы $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, или поликатионы железа (III). Образующиеся молекулы $\text{Fe}(\text{OH})_3$ вследствие протекания процессов оксоляции объединяются кислородными мостиками в цепочки, содержащие до 1000 атомов железа. В дальнейшем происходит удвоение цепочек за счёт образования водородных связей. Протекание указанных процессов обуславливает образование на

начальной стадии аморфных продуктов железа, дальнейшее старение которых происходит по схеме:



В настоящее время широкое распространение как способ получения синтетических неорганических пигментов получил гидротермальный синтез, т.е. синтез в водной среде при повышенных температурах и давлениях. Создание гидротермальных условий приводит к изменению механизмов кристаллизации по сравнению с методами прокаливания. Если при прокаливании стабильная оксидная фаза образуется в результате реакций разложения и дегидратации, и при этом наблюдается спекание частиц пигмента, то в гидротермальных условиях рост кристаллов оксидной фазы протекает по механизму «растворения-осаждения». Применяется также гидротермальный способ синтеза пигмента, представляющего собой оксид железа (III) α -модификации, имеющей пластинчатую форму кристаллов.

Использование такого пигмента в различных рецептурах красок, грунтовок и эмалей придаёт покрытиям высокие защитные свойства, прочность, низкую водопроницаемость и долговечность [45]. Таким образом, по синтезу железоксидных пигментов выполнены многочисленные исследования, относящиеся в большой степени к осадочно-прокалочным способам. В литературе нет работ, описывающих получение железосодержащих пигментов из отходов (шлама) станций обезжелезивания.

На основе неорганических отходов водонасосных станций можно получить высококачественный строительный пигмент. Степень дисперсности строительного пигмента не должна превышать 150 мк. Поэтому отходы необходимо предварительно измельчать в шаровой мельнице. Исходный высушенный шлам с влажностью 2–3 % можно использовать в качестве строительного пигмента типа «охра». После прокаливания шлама при 800 °С в течение 1 часа получается высококачественный пигмент, аналогичный железному сурику.

Одна из важнейших характеристик строительных пигментов – их укрывистость. Укрывистость непрокалённых и прокалённых отходов определялась в лабораторных условиях. Укрывистость – это свойство пигмента закрывать поверхность подложки так, чтобы цвет её становился невидимым. Количественно укрывистость выражают в граммах сухого пигмента, необходимого для того, чтобы сделать невидимым цвет закрываемой поверхности площадью в 1 м². Для проведения испытаний использовали стеклянную пластинку размером 100х300 мм, толщиной 2–2,5 мм, на одной стороне которой имеются три полосы: по краям две полосы, нанесённые чёрной краской, а между ними полоса, нанесённая белой краской. Ширина каждой полосы 15 мм,

длина 250 мм. Полосы находятся на равном расстоянии друг от друга. Непрокалённые или прокалённые отходы растирались с натуральной олифой «Оксоль» и наносились на лицевую сторону поверхности предварительно взвешенной пластинки с тремя полосами на обратной стороне, закрашивая площадь 100x250 мм до тех пор, пока полосы на пластинке становились невидимыми, причём пластинка помещалась на лист белой бумаги.

В результате испытаний установлено, что укрывистость непрокалённых отходов составляет не более 70 г/м². Для сравнения, укрывистость охры марки О-1 составляет не более 65 г/м². Укрывистость прокалённых отходов составляет не более 20 г/м². Для сравнения, укрывистость железного сурика также составляет не более 20 г/м². Таким образом, по качественным показателям непрокалённые и прокалённые неорганические отходы водонасосных станций не уступают строительным пигментам «охра» и «сурик».

На кафедре химии Витебского государственного технологического университета разработаны и утверждены технические условия «Отходы водонасосных станций. Добавка к вяжущим строительным материалам» (ТУ 17-2071665-1-97).

ГЛАВА 4. НАУЧНО-МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОТХОДОВ ТЕПЛОЭЛЕКТРОЦЕНТРАЛЕЙ

4.1 Научно-методологические основы процесса осаждения дисперсных частиц при водоподготовке на теплоэлектроцентралях

Для улучшения качества очистки воды на теплоэлектроцентралях и получения большего количества неорганических железосодержащих отходов, используемых для изготовления дорожных строительных материалов, разработаны научно-методологические основы процесса осаждения дисперсных частиц при водоподготовке на ТЭЦ.

Научно-методологическое исследование процесса осаждения дисперсных частиц проводили на примере подготовки промышленной воды Витебской ТЭЦ. Предположим, что в момент времени t в жидкости, заполняющей объём $V_{\text{ж}}$, содержится смесь дисперсных частиц массой m .

В каждом литре раствора содержится жидкость и смесь частиц массой $\frac{m}{V_{\text{ж}}}$, а в объёме $V_{\text{с}}$, который поступает в жидкость, содержится раствор коагулянта массой $V_{\text{с}} \cdot \frac{m}{V_{\text{ж}}} = \frac{m_0 \cdot m}{\rho_{\text{с}} \cdot V_{\text{ж}}}$.

Обозначим величину $K_m = \frac{m_0}{\rho_{\text{с}} \cdot V_{\text{ж}}}$ – интенсивность действия коагулянта или флокулянта – и получаем массу смеси $K_m \cdot m$. Если бы в течение единицы времени, начиная с момента времени t , концентрация раствора оставалась неизменной, какой она была в момент времени t , то количество раствора в сосуде за эту единицу времени уменьшилось бы на величину $K_m \cdot m$. Величина $K_m \cdot m$ является скоростью оседания дисперсных частиц в сосуде для момента времени t .

С другой стороны, производная $\frac{dm}{dt}$ равна скорости прироста массы смеси в момент t , поэтому скорость оседания частиц в сосуде в момент времени t можно представить как $-\frac{dm}{dt}$.

Получаем дифференциальное уравнение изменения массы дисперсных частиц в воде от времени осаждения:

$$-\frac{dm}{dt} = K_m \cdot m. \quad (17)$$

Разделяя переменные, получаем:

$$\frac{dm}{m} = -K_m \cdot dt. \quad (18)$$

Интегрируем обе части уравнения, получаем:

$$\int \frac{dm}{m} = -K_m \cdot \int dt + \ln C, \quad (19)$$

$$\ln m = -K_m \cdot t + \ln C, \quad (20)$$

$$\ln m - \ln C = -K_m \cdot t, \quad (21)$$

$$\ln \frac{m}{C} = -K_m \cdot t, \quad (22)$$

$$\frac{m}{C} = e^{-K_m \cdot t}, \quad (23)$$

$$m = C \cdot e^{-K_m \cdot t}. \quad (24)$$

Используя начальные условия, находим постоянную C . В начальный момент времени $t = 0$ масса дисперсных частиц, находящихся во взвешенном состоянии, в смеси равна m_0 :

$$m_0 = C \cdot e^{-K_m \cdot 0} = C. \quad (25)$$

где C – начальная масса частиц, мг.

Следовательно, закономерность изменения массы дисперсных частиц m , находящихся во взвешенном состоянии в воде, от времени осаждения имеет вид:

$$m = m_0 \cdot e^{-K_m \cdot t}, \quad (26)$$

где m_0 – начальная масса частиц, находящихся во взвешенном состоянии, мг;

K_m – интенсивность действия флокулянта или коагулянта, мин⁻¹;

t – время осаждения, мин.

Экспериментальную проверку полученной закономерности проводили на примере осветления промышленной воды Витебской ТЭЦ. Эффективность действия флокулянтов оценивали по количеству дисперсных частиц, находящихся во взвешенном состоянии, в осветленном слое воды весовым и фотоколориметрическим методами.

В качестве флокулянтов использовали хлорид поливинилбензилтриметиламмония (ClP) и полистиролсульфат натрия (NaP), а также коагулянт – сульфат железа (II). Концентрации ClP и NaP составили 30 мг/л соответственно, а $FeSO_4$ – 100 мг/л. Результаты исследований приведены табл. 34.

Таблица 34 – Масса частиц, находящихся во взвешенном состоянии в воде, в зависимости от вида флокулянта, коагулянта и времени осаждения

Время осаждения, мин	Масса частиц, находящихся во взвешенном состоянии в воде, при использовании флокулянта или коагулянта, мг		
	хлорид поливинилбензил- триметиламмония (CIP)	полистиролсульфат натрия (NaP)	сульфат железа (II) (FeSO ₄)
10	12,8	12,8	12,8
30	10,1	10,5	11,0
55	7,0	7,5	9,0
82	4,2	5,2	7,3
103	3,0	4,5	6,3
125	1,5	3,0	6,0

Графически эти данные отображены на рисунке 14.

Проведём анализ полученных экспериментальных данных. Предположим, что между m и t существует закономерность (27):

$$m = m_0 \cdot e^{-K_m \cdot t}, \quad (27)$$

где m_0 и K_m – некоторые постоянные коэффициенты (параметры), которые необходимо определить.

Представим уравнение (27) в виде

$$m_0 \cdot e^{-K_m \cdot t} - m = 0. \quad (28)$$

Переменная величина и является функцией двух переменных m_0 и K_m . Чтобы $U = f(m_0, K_m)$ принимала наименьшие значения при выбранных m_0 и K_m , необходимо выполнение следующего условия [47]:

$$\begin{cases} \frac{\partial U}{\partial m_0} = 0 \\ \frac{\partial U}{\partial K_m} = 0 \end{cases} \quad (31)$$

Известно, что для линейной эмпирической функции $y = b + a \cdot x$ коэффициенты a и b определяются из следующей системы уравнений [47]:

$$\begin{cases} a \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 + b \cdot \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i \\ a \cdot \sum_{i=1}^n x_i + b \cdot n = \sum_{i=1}^n y_i \end{cases} \quad (32)$$

В нашем случае анализ связи количества массы m и времени t привёл к выбору показательной формы зависимости m от t (уравнение 27).

Прологарифмируем обе части уравнения (27):

$$\ln m = \ln(m_0 \cdot e^{-K_m \cdot t}) \quad (33)$$

$$\ln m = \ln m_0 + \ln e^{-K_m \cdot t} \quad (34)$$

или

$$\ln m = \ln m_0 - K_m \cdot t \quad (35)$$

Сравнивая полученное уравнение (35) с линейной зависимостью, можно сделать вывод о том, что переменные $\ln m$ и t связаны линейной зависимостью с параметрами $\ln m_0$ и $(-K_m)$.

Таким образом, для определения этих параметров можно воспользоваться описанной выше нормальной системой уравнений (32), в которой коэффициенты a и b можно заменить на $(-K_m)$ и $\ln m_0$

соответственно, а y_i на $\ln m_i$. В результате получается система уравнений [48]:

$$\begin{cases} -K_m \cdot \sum_{i=1}^n t_i^2 + \ln m_0 \cdot \sum_{i=1}^n t_i = \sum_{i=1}^n t_i \cdot \ln m_i \\ -K_m \cdot \sum_{i=1}^n t_i + n \cdot \ln m_0 = \sum_{i=1}^n \ln m_i \end{cases} \quad (36)$$

При использовании в качестве коагулянта полиэлектролита хлорида поливинилбензилтриметиламмония *CIP* для получения уравнения линии регрессии по полученным экспериментальным данным для решения системы уравнений (36) составляем таблицу исходных данных (табл. 35).

Подставляя данные из таблицы 35 в систему уравнений (36), получаем следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} -36983 \cdot K_m + 405 \cdot \ln m_0 = 483,4123 \\ -405 \cdot K_m + 6 \cdot \ln m_0 = 9,747 \end{cases} \quad (37)$$

В результате решения системы этих уравнений получаем параметры $K_m = 0,0181$, $m_0 = 17,215$.

Таблица 35 – Исходные данные для математической обработки

Полиэлектролит <i>CIP</i>	t_i	m_i	t_i^2	$\ln m_i$	$t_i \cdot \ln m_i$
	10,0	12,8	100,0	2,5494	25,494
	30,0	10,1	900,0	2,3125	69,3761
	55,0	7,0	3025,0	1,9459	107,0251
	82,0	4,2	6724,0	1,4351	117,6769
	103,0	3,0	10609,0	1,0986	113,1571
	125,0	1,5	15625,0	0,4055	50,6831
Σ	405,0	—	36983,0	9,7470	483,4123

Таким образом, при применении в качестве коагулянта полиэлектролита *CIP* уравнение линии регрессии имеет вид:

$$m = 17,215 \cdot e^{-0,0181 \cdot t} \quad (38)$$

По исходным данным и полученному уравнению линии регрессии строим аппроксимирующую функцию (рисунок 15) и рассчитываем коэффициент достоверности аппроксимации.

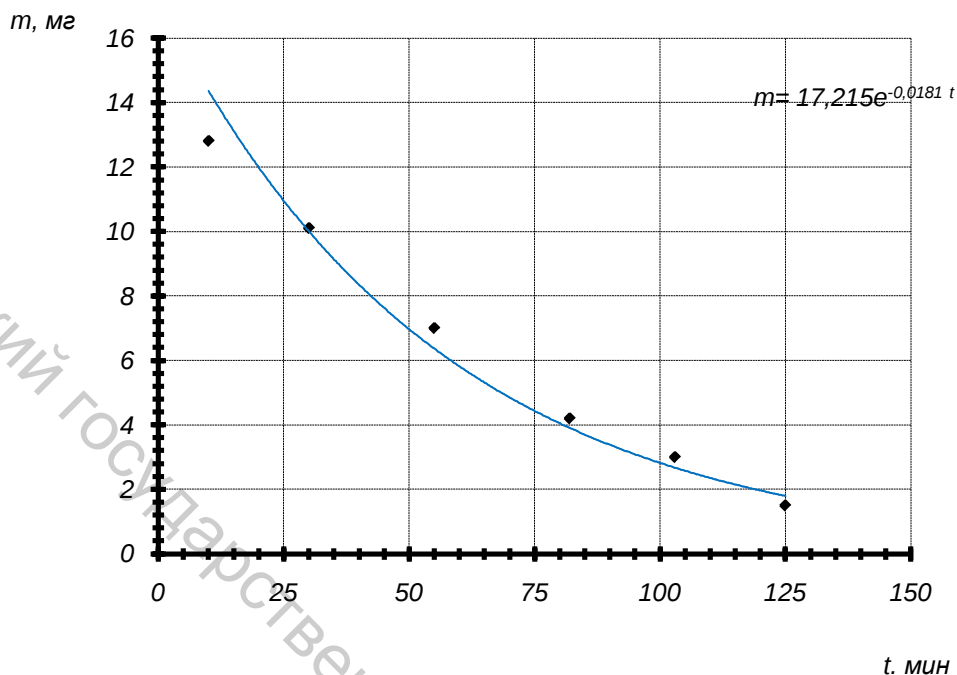


Рисунок 15 – Аппроксимирующая функция зависимости изменения массы дисперсных частиц, находящихся во взвешенном состоянии в воде, от времени осаждения при использовании в качестве флокулянта полиэлектролита (CIP)

После построения аппроксимирующей функции получаем эмпирическую формулу: $m = 17,215 \cdot e^{-0,0181 \cdot t}$.

Проводим проверку адекватности полученной модели, рассчитывая средние квадратичные ошибки коэффициентов найденного эмпирического уравнения регрессии. Для нахождения этих ошибок S_{m_0} и S_{K_m} , характеризующих точность полученных коэффициентов m_0 и K_m эмпирического уравнения регрессии, рассчитываем среднюю квадратическую ошибку, которая характеризует рассеивание эмпирических точек вокруг линии регрессии (рисунок 15) [47].

Для этого производим оценку значений зависимой переменной по формуле $m = 17,215 \cdot e^{-0,0181 \cdot t}$ и рассчитываем отклонение:

$$e_i = y_i - 17,215 \cdot e^{-0,0181 \cdot t_i} \quad (39)$$

Результаты математической обработки эксперимента, необходимые для проверки адекватности полученной модели, заносим в табл. 36.

Таблица 36 – Результаты математической обработки уравнения регрессии

	t_i	m_i	$t_i m$	t_i^2	m_i^2	$m=17,215e^{-0,0181t}$	$e_i=m_i-m$	e_i^2
1	10,0	12,8	128,0	100,0	163,84	14,3648	-1,5648	2,4486
2	30,0	10,1	303,0	900,0	102,01	10,0020	0,0980	0,0096
3	55,0	7,0	385,0	3025,0	49,0	6,3616	0,6384	0,4075
4	82,0	4,2	344,4	6724,0	17,64	3,9024	0,2976	0,0886
5	103,0	3,0	309,0	10609,0	9,0	2,6684	0,3316	0,1100
6	125,0	1,5	187,5	15625,0	2,25	1,7919	-0,2919	0,0852
	405,0	38,6	1656,9	36983,0	343,74			3,1495

Определяем несмещенную оценку дисперсии зависимой переменной массы m , очищенной от влияния переменной t , по формуле

$$\hat{\sigma}_{m \cdot K_m}^2 = S_{m \cdot K_m}^2 = \frac{1}{i-2} \cdot \sum_{i=1}^n (m_i - m)^2 = \frac{3,1495}{4} = 0,7874. \quad (40)$$

Затем вычисляем эмпирические дисперсии точечных оценок коэффициентов регрессии:

$$S_{m_0}^2 = \frac{S_{m \cdot K_m}^2 \cdot \sum_{i=1}^n t_i^2}{n \cdot \sum_{i=1}^n t_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n t_i \right)^2} = \frac{0,7874 \cdot 36983}{6 \cdot 36983 - 405^2} = 0,5032; \quad (41)$$

$$S_{m_0} = 0,7093. \quad (42)$$

$$S_{K_m}^2 = \frac{n \cdot S_{m \cdot K_m}^2}{n \cdot \sum_{i=1}^n t_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n t_i \right)^2} = \frac{6 \cdot 0,7874}{6 \cdot 36983 - 405^2} = 0,00008; \quad (43)$$

$$S_{K_m} = 0,009. \quad (44)$$

Рассчитываем 95 % доверительные интервалы для коэффициентов регрессии по таблицам t -распределения Стьюдента. Число степеней свободы

$$\nu = n - 2 = 6 - 2 = 4. \quad (45)$$

Доверительная вероятность $1 - \alpha = 0,95$. Критическое значение статистической обработки $t_{\alpha/2; n-2} = t_{0,025; 4} = 2,776$.

Доверительный интервал для коэффициента m_0 :

$$m_0 \pm t_{0,025; 4} \cdot S_{m_0} = 17,215 \pm 2,776 \cdot 0,7093 = 17,215 \pm 1,969. \quad (46)$$

Следовательно, $15,246 < m_0 < 19,184$.

Поступая аналогичным образом, находим 95 % доверительный интервал для коэффициента K_m :

$$K_m \pm t_{0,025; 4} \cdot S_{K_m} = 0,0181 \pm 2,776 \cdot 0,009 = 0,0181 \pm 0,024. \quad (47)$$

Следовательно, $0 < K_m < 0,0421$.

Рассчитываем коэффициенты корреляции R и детерминации R^2 .

Коэффициент корреляции определяем по формуле

$$R = \frac{n \cdot \sum_{i=1}^n m_i \cdot t_i - \sum_{i=1}^n m_i \cdot \sum_{i=1}^n t_i}{\sqrt{n \cdot \sum_{i=1}^n t_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n t_i \right)^2} \cdot \sqrt{n \cdot \sum_{i=1}^n m_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n m_i \right)^2}}. \quad (48)$$

$$R = \frac{6 \cdot 1656,9 - 38,6 \cdot 405}{\sqrt{6 \cdot 36983 - 405^2} \cdot \sqrt{6 \cdot 343,74 - 38,6^2}} = -0,9888. \quad (49)$$

Коэффициент детерминации $R^2 = 0,9778$.

В результате расчётов коэффициент детерминации оказался близок к единице, следовательно, эмпирическая модель хорошо отражает результаты эксперимента, а полученный результат означает, что 97,78 % рассеивания зависимой переменной объясняется теоретически полученной экспоненциальной закономерностью, а 2,22 % остаются необъяснимыми. Скорее всего, они вызваны случайными ошибками эксперимента [47, 48].

Аналогичным образом проводили обработку экспериментальных данных при использовании в качестве флокулянта натриевой соли полистиролсульфокислоты (NaP) и коагулянта – сульфата железа (II).

При использовании полиэлектролита NaP уравнение линии регрессии имеет вид:

$$m = 14,84 \cdot e^{-0,0124 \cdot t}. \quad (50)$$

По исходным данным и полученному уравнению линии регрессии строим аппроксимирующую функцию (рисунок 16) и рассчитываем коэффициент достоверности аппроксимации. После построения аппроксимирующей функции получаем эмпирическую формулу $m = 14,84 \cdot e^{-0,0124 \cdot t}$.

В результате выполнения проверки адекватности полученной модели коэффициент корреляции, рассчитанный по формуле (48), составил: $R = -0,9841$.

Соответственно коэффициент детерминации $R^2 = 0,968$.

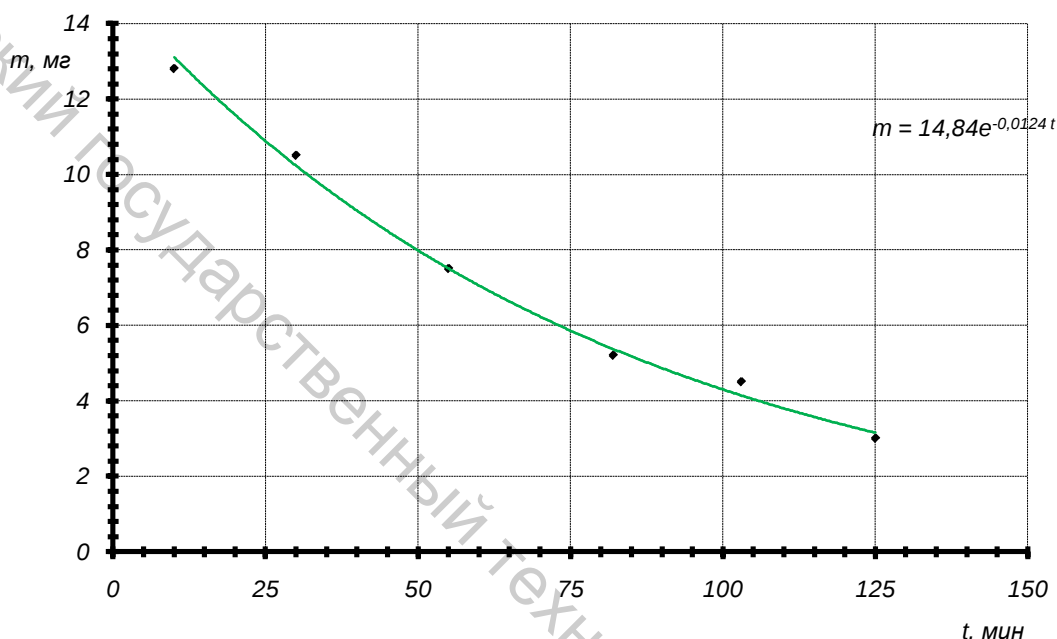


Рисунок 16 – Аппроксимирующая функция зависимости изменения массы дисперсных частиц, находящихся во взвешенном состоянии в воде, от времени осаждения при использовании в качестве флокулянта натриевой соли полистиролсульфокислоты (NaP)

Полученный коэффициент детерминации тоже близок к единице, следовательно, эмпирическая модель хорошо отражает результаты эксперимента, а полученный результат означает, что 96,8 % рассеивания зависимой переменной объясняется теоретически полученной экспоненциальной закономерностью, а 3,2 % вызваны случайными ошибками эксперимента [47].

При использовании в качестве коагулянта сульфата железа (II) уравнение линии регрессии имеет вид:

$$m = 13,395 \cdot e^{-0,0069 \cdot t} . \quad (51)$$

По исходным данным и полученному уравнению линии регрессии строим аппроксимирующую функцию (рисунок 17) и рассчитываем коэффициент достоверности аппроксимации.

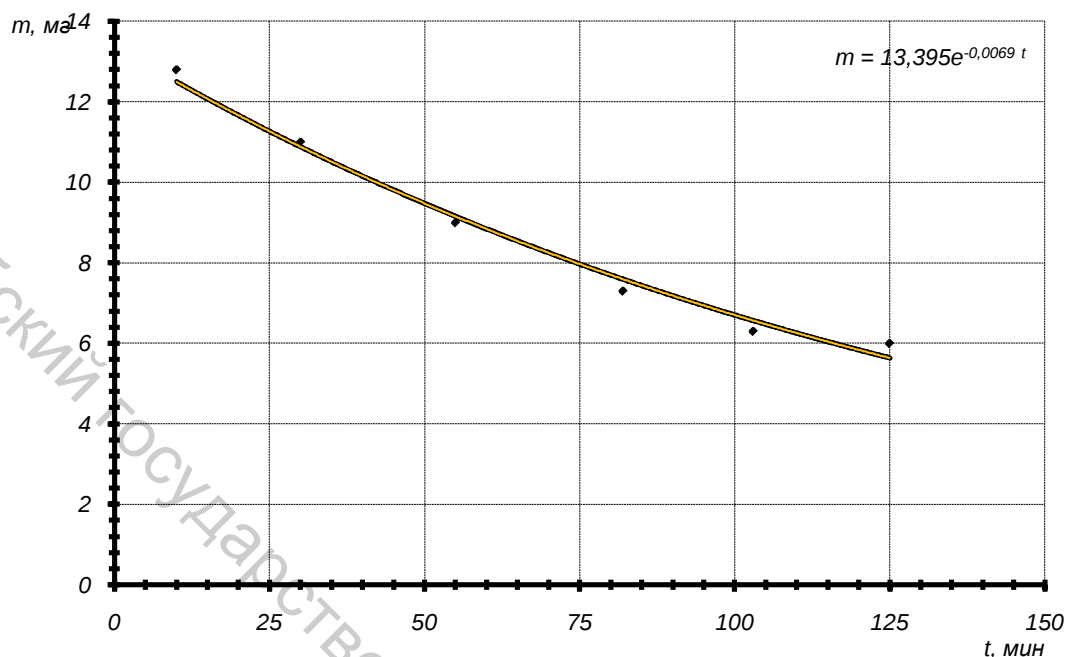


Рисунок 17 – Аппроксимирующая функция зависимости изменения массы дисперсных частиц, находящихся во взвешенном состоянии в воде, от времени осаждения при использовании в качестве коагулянта сульфата железа (II) ($FeSO_4$)

После построения аппроксимирующей функции получаем эмпирическую формулу: $m = 13,395 \cdot e^{-0,0069 \cdot t}$.

Рассчитанный коэффициент корреляции в результате проверки адекватности полученной эмпирической модели $R = -0,98$.

Коэффициент детерминации $R^2 = 0,96$.

Коэффициент детерминации близок к единице, следовательно, эмпирическая модель хорошо отражает результаты эксперимента, а полученный результат означает, что 96 % рассеивания зависимой переменной объясняется теоретически полученной экспоненциальной закономерностью, а 4 % вызваны случайными ошибками эксперимента [48].

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования показали, что процесс изменения массы дисперсных частиц, находящихся во взвешенном состоянии в воде, от времени осаждения при химической водоподготовке на ТЭЦ не зависит от используемого флокулянта или коагулянта и подчиняется полученной

экспоненциальной закономерности. Это даёт возможность проводить сравнительный анализ различных видов флокулянтов.

Анализируя изложенное выше можно сделать вывод о том, что наилучшие показатели достигаются при применении в качестве флокулянтов полиэлектролитов *ClP* и *NaP* по сравнению с используемым в настоящее время сульфатом железа (II). Это связано с тем, что водорастворимые полиэлектролиты обладают особенностями из-за наличия активных ионизирующихся функциональных групп в цепи макромолекулы.

4.2 Исследование флокулирующей способности полиэлектролитов

Среди синтетических полимеров наибольшее распространение и применение получила группа полиакриламидных флокулянтов. Флокулирующая способность водорастворимых полимеров в дисперсных системах зависит от большего числа факторов, поэтому затруднена оценка влияния отдельных факторов на флокулирующий эффект. В связи с этим возникает необходимость определения флокулирующей активности полиэлектролитов на модельных дисперсных системах, в качестве которых в работе [49] использовали каолин и охру. Оценка влияния отдельных характеристик системы флокулянт–дисперсия на флокуляцию проводилась при сохранении неизменными других характеристик. За меру флокулирующего эффекта принимали показатель флокуляции D_F :

$$D_F = \frac{V - V_0}{V_0}, \quad (52)$$

где V и V_0 – скорости седиментации дисперсии с добавкой флокулянта и без него, м/с.

Чем больше значение параметра D_F , тем выше флокулирующий эффект полимерной добавки. Эффективность флокуляции зависит как от характеристик флокулянта – природа и концентрация полимера, молярная масса, химический состав и гидродинамические размеры макромолекул – так и от характеристик дисперсной системы: концентрация дисперсной фазы и состав дисперсионной среды.

В зависимости от величины добавки один и тот же полимер может быть как флокулянт, так и стабилизатор дисперсной системы. В большинстве случаев в присутствии возрастающих добавок полимеров устойчивость дисперсной системы сначала снижается,

а после достижения минимума – возрастает. Снижение устойчивости системы с ростом концентрации флокулянта является следствием усиления агрегации частиц в результате их связывания макромолекулами и соответствует области флокуляции. При избытке полимера происходит структурирование и стабилизация агрегативной и седиментационной устойчивости дисперсной системы. Обычно дестабилизация системы наблюдается при малых добавках полимера (от тысячных до миллионных долей от массы твёрдой фазы), что свидетельствует о высокой эффективности флокулянтов.

Механизм дестабилизации устойчивости дисперсной фазы, являющейся многокомпонентной дисперсной системой, имеет сложный характер. При обработке промышленной воды катионными полиэлектролитами флокуляция может протекать как по нейтрализационному механизму, так и за счет образования мостичных связей между полимерсодержащими частицами с возникновением полимер-полимерных комплексов, что имеет важное значение, так как на эффективность флокуляционной очистки катионными полиэлектролитами может оказывать значительное влияние изменение качественных характеристик самого полиэлектролита.

Катионные полиэлектролиты вызывают активную флокуляцию частиц дисперсной фазы при расходе 15–20 мг/л в течение 20–30 мин от момента добавления флокулянта [50]. Введение полиэлектролитов методом двойного дозирования (50 + 50 %) позволяет ускорить их флокулирующее действие. По мере увеличения pH среды может происходить некоторое снижение эффективности действия полиэлектролита.

Одной из наиболее важных характеристик флокулянтов, существенно влияющих на седиментационную устойчивость дисперсных систем, является их молекулярная масса. Значение молекулярной массы у полиэлектролитов может варьировать в пределах от сотен тысяч до нескольких миллионов. Как правило, с увеличением молекулярной массы флокулирующая способность полиэлектролитов возрастает. Это обусловлено возможностью больших макромолекул связывать большее число частиц в крупные хлопья посредством полимерных мостиков между частицами. Расчеты показывают, что только двукратное увеличение размеров макромолекул должно вызывать увеличение скорости флокуляции на один-два порядка. Следовательно, флокулирующая способность полимера определяется не столько степенью полимеризации, сколько размерами, занимаемыми макромолекулами в растворенном состоянии. Установлено, что для эффективной флокуляции суспензий протяженность цепочек должна составлять 7–10 мкм, что соответствует характеристической вязкости раствора полимера $\eta > 500 \text{ см}^3/\text{г}$. На суспензиях каолина показано, что у привитых сополимеров, основная цепь которых построена из звеньев

акриловой кислоты, а боковые цепи состоят из звеньев акриламида, флокулирующее действие снижается с уменьшением гидродинамических объемов макромолекул. Образцы частично гидролизованного полиакриламида с разветвленными макромолекулами значительно уступают по флокулирующей активности образцам с линейными макромолекулами, поскольку имеют меньшие гидродинамические размеры.

На флокулирующую способность полиэлектролита влияет не только молекулярная масса, но и молекулярно-массовое распределение полимера. В смесях высоко- и низкомолекулярных фракций полиэлектролита флокулирующая способность определяется высокомолекулярной фракцией, особенно при малых добавках полимера. Эффективная флокуляция наблюдается при определенном соотношении в размерах частиц дисперсии и макромолекул, а при очень большом их различии флокуляция становится невозможной. Флокулирующая активность полиэлектролитов может уменьшаться в процессе приготовления, хранения и применения их в виде водных растворов. Это обусловлено не только уменьшением молекулярной массы вследствие деструкции макромолекул, происходящей в результате химических и физических воздействий, но и увеличением компактности макромолекулярных клубков в результате внутримолекулярного перераспределения водородных связей.

У сополимеров сильных кислот и оснований ионогенные группы ионизованы в широкой области pH, поэтому их флокулирующие свойства мало зависят от pH. В полярных растворителях катионные и анионные полимеры по сравнению с неионогенными полимерами имеют большие гидродинамические размеры макромолекул и поэтому более эффективны как флокулянты.

Концентрация твердой фазы в промышленных дисперсиях может изменяться в широких пределах – от 0,002 до 50 %. В работе [49] на суспензиях охры и каолина показано, что с увеличением концентрации в присутствии флокулянта наблюдалось снижение скорости седиментации частиц. Ослабление флокулирующей способности флокулянта с ростом концентрации вызвано уменьшением размеров и числа агрегатов из макромолекул и связанных ими частиц дисперсной фазы вследствие уменьшения отношения C_n/C_d (при фиксированной концентрации полимера C_n). Большинство дисперсий являются многокомпонентными системами, которые содержат различные включения, в том числе низкомолекулярные электролиты и поверхностно-активные вещества. Эти включения способны влиять на устойчивость дисперсий, а также на конформационные и адсорбционные свойства макромолекул флокулянтов, что отражается на их флокулирующей активности. На суспензиях охры и каолина

установлено снижение скорости седиментации частиц в присутствии гидролизованного полиакриламида с увеличением концентрации $NaCl$ по причине уменьшения гидродинамических размеров макромолекул полимера в результате увеличения степени экранирования карбоксилат-анионов противоионами натрия. Однако обнаруженный эффект отрицательного влияния низкомолекулярных электролитов на флокуляцию под действием полиэлектролита не является общим правилом для всех полимерсодержащих дисперсных систем [51]. При добавлении низкомолекулярных электролитов агрегативная устойчивость дисперсий может снижаться в результате нейтрализации зарядов.

Из водорастворимых полиэлектролитов практическое применение в качестве коагулянтов и флокулянтов нашли катионные полиэлектролиты, вследствие того, что большинство промышленных сточных вод содержат отрицательно заряженные частицы. Водорастворимые поликатиониты обладают максимальной обменной емкостью и вязкостью, что обусловлено наличием хлорметильных групп и высокой молекулярной массой [51, 52].

Учитывая, что промышленные воды в основном содержат отрицательно заряженные частицы, в дальнейшем все исследования проводились с использованием поликатионита – хлорида поливинилбензилтриметиламмония. Поликатионит *CIP* получен в лаборатории из полистирола со средними молярными массами 120000 и 86000. Пробы воды подвергались исследованию в день отбора. Влияние поликатионита *CIP* на качество очистки воды оценивалось по величине оптической плотности воды после добавления определённой концентрации полиэлектролита. Оптическая плотность воды измерялась с помощью фотоэлектроколориметра (ФЭК). Погрешность в определении оптической плотности не превышала 2 %. В результате эксперимента получены данные об изменении оптической плотности воды (качества воды) в зависимости от концентрации полиэлектролита и его молярной массы. Концентрация полиэлектролита изменялась в пределах от 0,04 % до 0,4 % весовых процентов, в расчете на сухое вещество. Время отстаивания воды до измерения показателя оптической плотности составляло 2 часа (рисунок 18).

Для сравнения проведено измерение оптической плотности на спектрофотометре. При определении оптической плотности воды двумя методами наблюдалось практически полное совпадение результатов в пределах погрешности определения (расхождение составило не более 2–3 %).

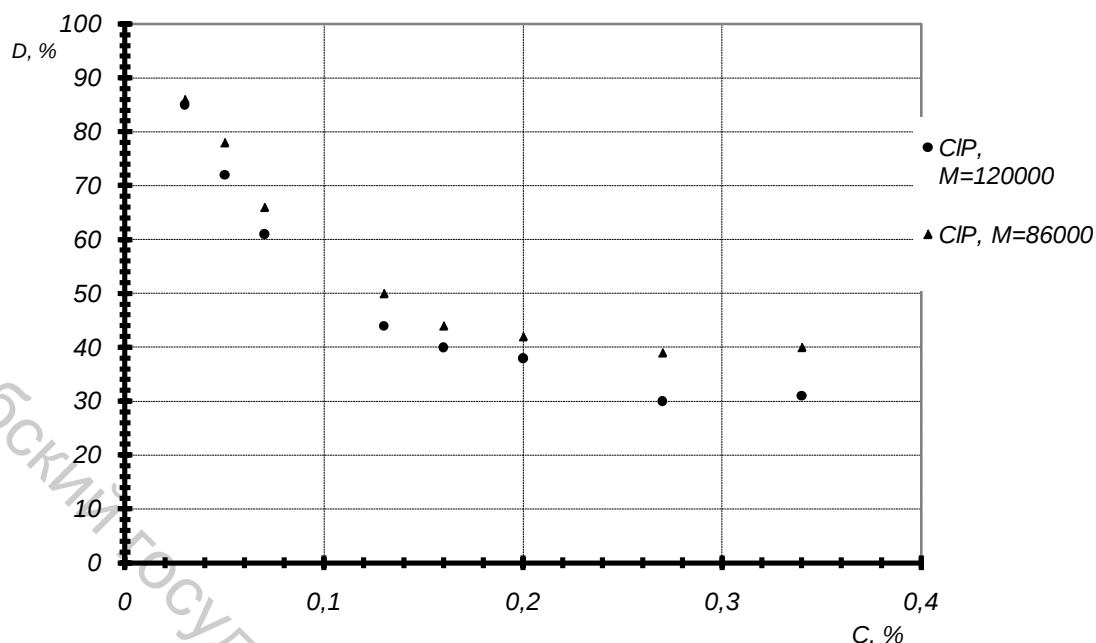
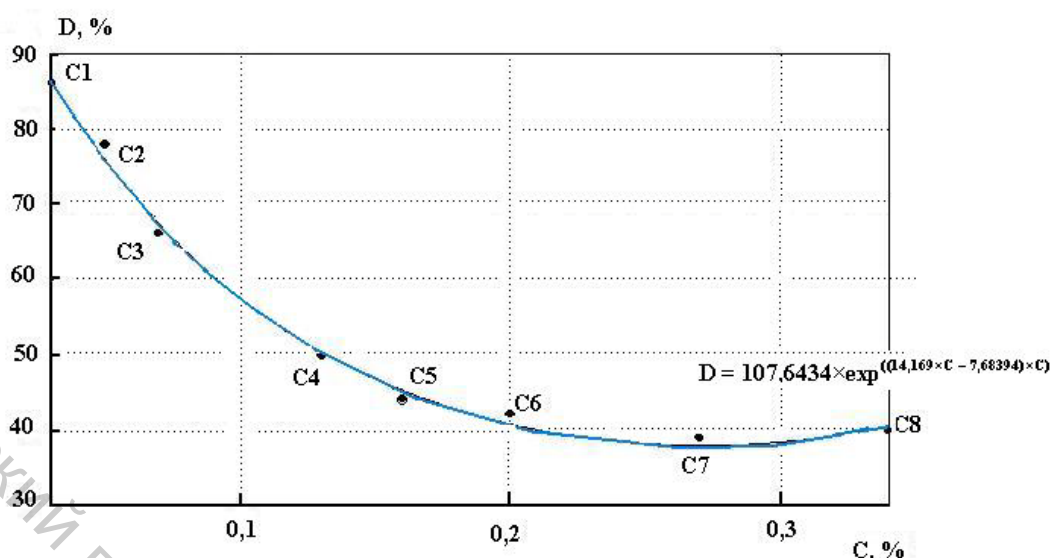


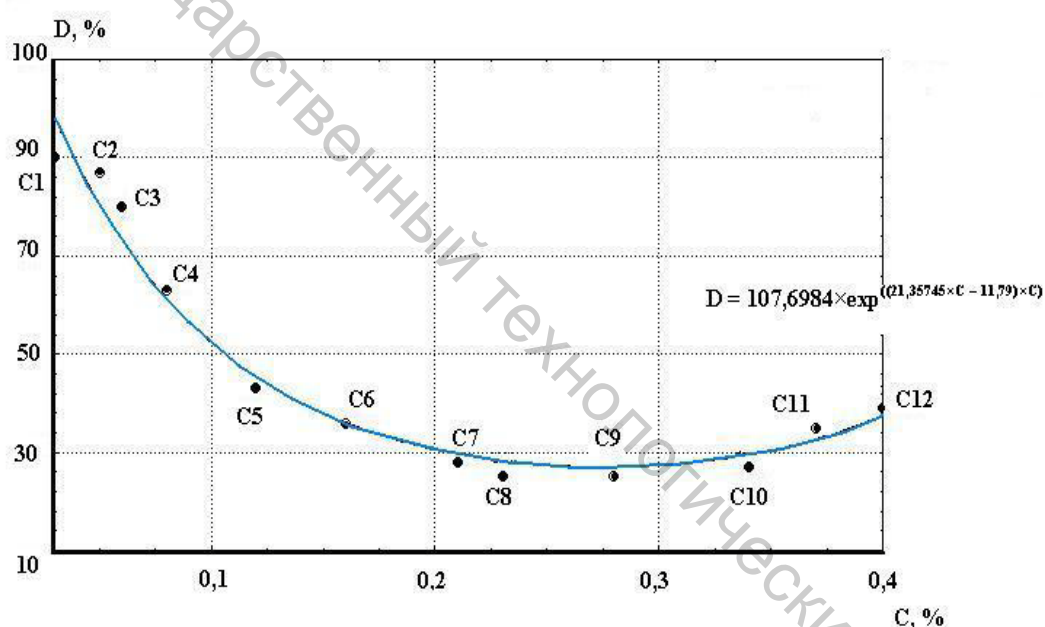
Рисунок 18 – Оптическая плотность промышленной воды при использовании полиэлектrolита *CIP* различной молекулярной массы и концентрации

Аппроксимирующая функция, отражающая эту зависимость, имеет следующий вид (рисунок 19).

В результате анализа экспериментальных данных и полученного эмпирического уравнения регрессии зависимости величины оптической плотности промышленной воды при использовании полиэлектrolита *CIP* различной молекулярной массы установлено, что увеличение молярной массы полиэлектrolита повышает его флокулирующую способность. Это объясняется возможностью больших макромолекул адсорбировать большее количество частиц, содержащихся в дисперсии [53, 54].



1. Полиэлектролит *CIP* с молекулярной массой $M = 86\ 000$

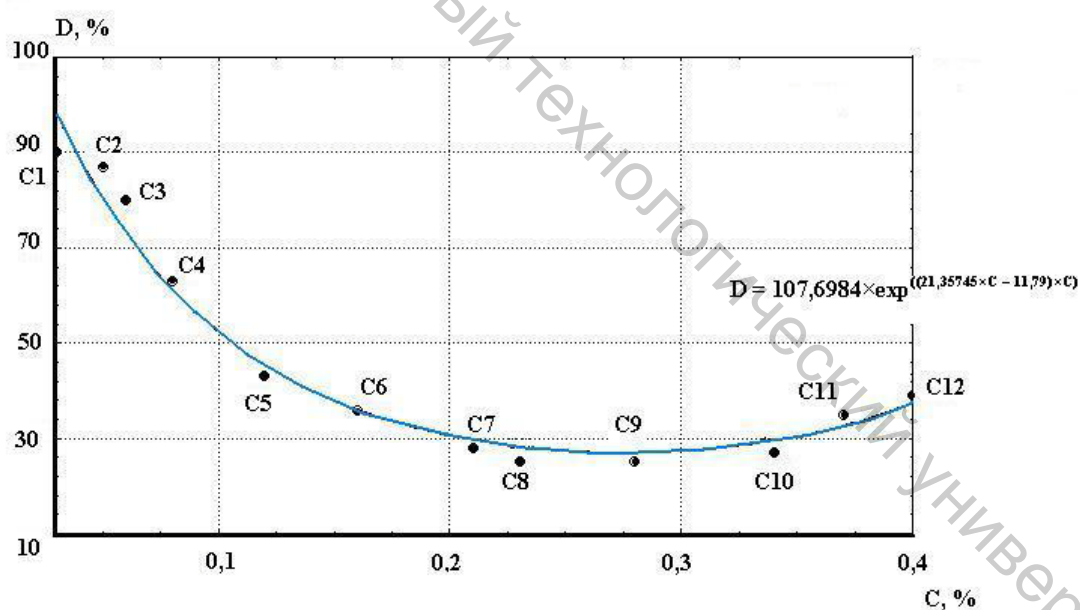
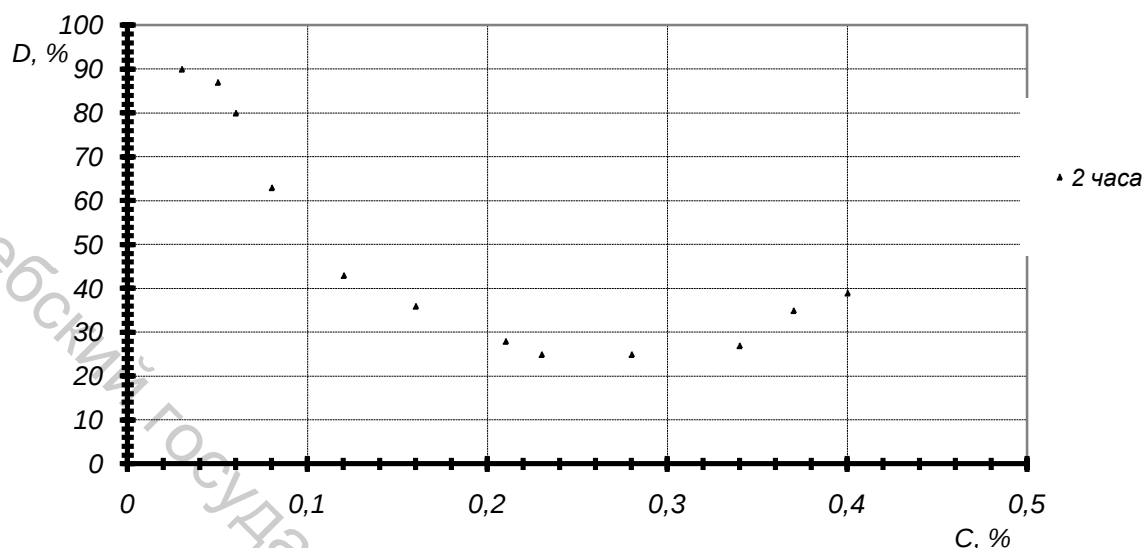


2. Полиэлектролит *CIP* с молекулярной массой $M = 120\ 000$

Рисунок 19 – Аппроксимирующие функции, отражающие зависимости величины оптической плотности промышленной воды от концентрации полиэлектролита *CIP* различной молекулярной массы

Дальнейшие исследования влияния концентрации полиэлектролита на качество очистки промышленной воды происходили для поликатионита молекулярной массой 120000. Концентрация полиэлектролита изменялась в пределах от 0,04 % до 0,4 % весовых процентов, в расчете на сухое вещество. Время отстаивания воды до измерения показателя оптической плотности

составляло также 2 часа (рисунок 20). Аппроксимирующая функция, отражающая эту зависимость, показана на рисунке 21.



Анализ полученных экспериментальных уравнений регрессии (рисунки 19, 21) показал, что влияние концентрации полиэлектролита *CLP* на величину оптической плотности промышленной воды подчиняется также экспоненциальной закономерности.

Но, проводя дальнейший анализ, получаем, что в изменении величины оптической плотности промышленной воды наблюдается минимум, после достижения которого, при дальнейшем увеличении концентрации *ClP*, оптическая плотность промышленной воды также увеличивается. Это можно объяснить тем, что при увеличении концентрации полиэлектролита существенное значение приобретает вандерваальсово взаимодействие между макромолекулами. Такое взаимодействие превосходит кулоновское взаимодействие между одноимённо заряжёнными звеньями цепи, макромолекула приобретает клубкообразную форму, и эффективность полиэлектролита как флокулянта уменьшается. Это ещё раз подтверждает то, что конформация молекул полиэлектролитов в основном зависит от их концентрации. Наличие минимума в аппроксимирующей кривой позволяет сделать вывод о том, что существует такая концентрация полиэлектролита, при которой оптическая плотность промышленной воды имеет наименьшее значение. При решении задачи установлено, что наиболее эффективная концентрация полиэлектролита *ClP* составляет 0,25 масс. %. При такой концентрации поликатионита образуются крупные хлопья, которые быстро выпадают в осадок. Сравнивая эффективность действия полиэлектролитов *NaP* и *ClP* установили, что преимущества полиэлектролита *ClP* по сравнению с полиакриламидом, заключаются в следующем:

- уменьшается расход минерального коагулянта (сульфат алюминия, сульфат железа);
- сокращается время отстаивания;
- снижается жесткость очищенной воды.

Оптимальное время отстаивания должно составлять 1,5–2 часа. С повышением мутности воды эффект действия полиэлектролитов увеличивается, т. к. усиливается процесс коагуляции, в результате которого крупные агрегаты при седиментации захватывают более мелкие, ускоряя процесс осветления. Степень осветления сточных вод при использовании *ClP* выше, чем у *NaP* или сульфата железа (II).

Флокулирующее действие *ClP* выше по сравнению с *NaP* по следующим причинам:

- поликатионит является монофункциональным и имеет основной характер;
- *ClP* способен диссоциировать в широком интервале pH среды;
- катионные водорастворимые полиэлектролиты обладают большой обменной емкостью и вязкостью, что обусловлено наличием хлорметильных групп;
- промышленные сточные воды в основном содержат отрицательно заряженные частицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наиболее рациональным направлением утилизации промышленных отходов является их использование как техногенного сырья при получении различного вида продукции, прежде всего строительного назначения. Применение отходов промышленности позволит на 10–30 % снизить затраты на изготовление строительных материалов, в том числе лакокрасочных.

В настоящее время наблюдается вытеснение отечественных дорожных красок с внутреннего рынка, причины которого заключаются как во всё ещё недостаточно высоком качестве отечественных красок, так и в их высокой стоимости вследствие материало- и энергоёмкости химического производства. Некоторые предприятия пытаются добиться конкурентоспособности продукции за счёт снижения цены через увеличение укрываемости краски, т. е. увеличивая её удельный расход у потребителя.

Конкуренция на рынке Витебской области не носит острого характера ввиду отсутствия местных производителей. В лакокрасочной промышленности, уступающей зарубежным фирмам по качеству и ассортименту выпускаемой продукции, конкурентоспособность повышается, если уровень цен значительно ниже, чем импортных аналогов. Использование промышленных отходов в составе лакокрасочных материалов позволит обеспечить устойчивую тенденцию вытеснения импорта с отечественного рынка.

За последние годы наметилась тенденция отхода основных потребителей от традиционных материалов к более современным, технологичным, в частности, водно-дисперсионным. Новый состав водно-дисперсионной краски для разметки автомобильных дорог по сравнению с нитроэмалью, которую производят другие предприятия республики, имеет следующие преимущества: в 1 тонне краски содержится 174 кг воды, что существенно снижает её стоимость. Новый состав краски отвечает требованиям по пожаробезопасности, токсичности, экологической чистоте.

В результате лабораторных и производственных испытаний установлено, что по техническим показателям дорожная разметочная краска соответствует требованиям СТБ 1089–97 «Эмали для горизонтальной разметки автомобильных дорог», СТБ 1231–2000 «Разметка дорожная», ТУ РБ 811000117–2001 «Краска водно-дисперсионная для разметки автомобильных дорог». Новая краска пригодна для разметки проезжей части автомобильных дорог с асфальтовым, бетонным или асфальтобетонным покрытием.

Предлагаемые составы и технологии производства краски являются ресурсосберегающими, экспортоориентированными, важными в плане импортозамещения.

Для улучшения качества очистки воды на теплоэлектроцентралях и получения большего количества неорганических железосодержащих отходов, используемых для изготовления дорожных строительных материалов, разработаны научно-методические основы процесса осаждения дисперсных частиц при водоподготовке на ТЭЦ. В процессе исследования установлена закономерность изменения массы дисперсных частиц в воде от времени осаждения для различных коагулянтов и флокулянтов, которая позволяет оценить эффективность их действия в процессе водоподготовки на ТЭЦ. На основании полученных экспериментальных данных подтверждена адекватность установленной закономерности изменения массы дисперсных частиц в воде от времени осаждения с учётом действия различных флокулянтов, используемых в процессе водоподготовки на ТЭЦ. Проведённые исследования флокулирующей способности полиэлектролитов NaP и ClP дают возможность определить наиболее эффективную концентрацию флокулянта. На основании полученных экспериментальных данных построена модель процесса коагуляции при водоподготовке на ТЭЦ, дающая возможность увеличить количество неорганических железосодержащих отходов, используемых для изготовления дорожных строительных материалов: асфальтобетона и лакокрасочных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бусел, А. В. Использование крупнотоннажных бытовых и промышленных отходов / А. В. Бусел // Строительные материалы. – 1994. – № 9. – С. 7-9.
2. Дворкин, Л. И. Строительные материалы из отходов промышленности : учебно-справочное пособие / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. – Ростов-на-Дону : Феникс, 2007. – 368 с.
3. Киушкин, Э. В. Разработка экологически безопасной технологии утилизации шлама химводоподготовки ТЭЦ : автореф. дис. ... канд. тех. наук : 25.00.36 / Э. В. Киушкин // Нижегород. гос. арх. строит. ун-т. – Н.Новгород, 2002. – 21 с.
4. Крешков, А. П. Основы аналитической химии : учеб. для студентов вузов / А. П. Крешков – 3-е изд., перераб. – Москва : Химия, 1970. – Т.2. – 456 с.
5. Крешков, А. П. Основы аналитической химии : учеб. для студентов вузов / А. П. Крешков. – 3-е изд., перераб. – Москва : Химия, 1970. – Т.3. – 468 с.
6. СТБ 1033–96. Смеси асфальтобетонные, дорожные, аэродромные и асфальтобетон. – Минск : Министерство архитектуры и строительства, 1996. – 16 с.
7. СТБ 1115–2004. Смеси асфальтобетонные, дорожные, аэродромные и асфальтобетон. Методика испытаний. – Минск : РУП «Минсктиппроект», 2004. – 36 с.
8. Гречаников, А. В. Физико-химические основы технологии комплексной утилизации отходов ТЭЦ / А. В. Гречаников, А. П. Платонов, С. Г. Ковчур, И. И. Лиштван // Природные ресурсы. – 2005. – № 1. – С. 106-109.
9. Ящерицын, П. И. Планирование эксперимента в машиностроении : справ. пособие / П. И. Ящерицын, Е. И. Махаринский. – Минск : Выш. шк., 1985. – 286 с.
10. Статистические методы в экспериментальных исследованиях (руководство по использованию «Statistika for windows») : учеб. пособие / С. М. Литовский. – Витебск, 1996. – 63 с.
11. Справочник химика / [Ред. коллегия: акад. Б. П. Никольский (гл. ред.) и др.]. – 3-е изд., испр. – Ленинград : Химия, Ленингр. отд-ние, 1971. – Т. 2.: Основные свойства неорганических и органических соединений. – 1168 с.
12. Гречаников, А. В. Использование неорганических отходов при производстве асфальтобетона / А. В. Гречаников, А. А. Трутнёв, С. Г. Ковчур, А. П. Платонов // Вестник УО «ВГТУ». – 2008. – Вып. 15. – С.189-194.
13. Платонов, А. П. Получение асфальтобетона с использованием отходов, образующихся на ТЭЦ / А. П. Платонов,

В. А. Кондратенкова, С. Г. Ковчур // Ресурсосберегающие экотехнологии : возобновление и экономия энергии, сырья и материалов // 4-я Междунар. науч.-техн. конф. : тез. докл., Гродно, 11-13 окт. 2000 г. / НАНБ. – 2000. – С. 149.

14. Гречаников, А. В. Использование отходов ТЭЦ в асфальтобетонных смесях / А. В. Гречаников // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии : сб. материалов Междунар. науч.-техн. конф., БГТУ, Минск, 10-12 дек. 2005 г. / Белорус. гос. технолог. ун-т. – Минск, 2005. – С. 55-58.

15. Белоусов, Е. Д. Новая фасадная краска «Виана» / Е. Д. Белоусов, Т. А. Усатова // Пром. строит. материалов. – 1984. – № 6. – С. 38-42.

16. Ковчур, С. Г. Разработка рецептуры и технологии изготовления краски для разметки автомобильных дорог на основе отходов промышленных предприятий / С. Г. Ковчур, А. П. Платонов // Современные строительные технологии и материалы : сб. науч. трудов II междунар. науч.-практ. семинара по реализации задач гос. прогр. ориентированных фундам. исслед. «Строительство и архитектура», БНТУ, Минск, 19-21 сент. 2007 г. / БНТУ. – Минск, 2008. – Т. 2. – С. 96-105.

17. Платонов, А. П. Новая технология производства лакокрасочных материалов / А. П. Платонов, А. А. Трутнёв, С. Г. Ковчур // 41-я науч.-техн. конф. пр. и студ. БГТУ : тез. докл., Витебск, 16 апр. 2008 г. / Вит. гос. технол. ун-т. Витебск, 2008. – С. 80-81.

18. Композиция для покрытия : пат. 8920 Респ. Беларусь / А. П. Платонов, С. Г. Ковчур, А. В. Гречаников; заявитель Витеб. гос. технолог. ун-т. – № а20040146 ; заявл. 27.02.2004 ; опубл. 04.11.2006 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2007. – № 1 (54). – С. 85.

19. Platonov, A. P. Development of scientific and technological foundation of receipt of polyfunctional chemical additions based on fluosilicates of double-valence metals for concrete / A. P. Platonov, S. G. Kovchur // Construction and architecture : proc. of Internat. Conf., BNTU, Minsk, 19-21 sept. 2007 / BNTU. – Minsk, 2008. – V.3. – P. 34-35.

20. СТБ 1.4–96. Порядок разработки, согласования и утверждения технических описаний и рецептур. – Минск : Белстандарт, 1996. – 13 с.

21. Трутнёв, А. А. Новая оранжевая краска для разметки автомобильных дорог с использованием отходов промышленных предприятий / А. А. Трутнёв, А. П. Платонов, С. Г. Ковчур // Наука и технология строительных материалов: состояние и перспективы их

развития : материалы междунар. науч.-техн. конф., БГТУ, Минск, 27-28 мая 2009 г. / БГТУ. – Минск. – 2009. – С. 120-123.

22. Платонов, А. П. Изготовление краски для дорожной разметки на основе отходов промышленных предприятий / А. П. Платонов, А. А. Трутнёв, С. Г. Ковчур // Вестник УО «БГТУ». – 2007. – № 13. – С. 156-159.

23. Платонов, А. П. Новая краска для дорожной разметки на основе отходов промышленных предприятий / А. П. Платонов, С. Г. Ковчур, А. А. Трутнёв // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления : материалы междунар. науч.-техн. конф., БГТУ, Минск, 28-29 мая 2008 г. / БГТУ. – Минск. – 2008. – С. 178-180.

24. Патент 12396 Респ. Беларусь. Лакокрасочная композиция для разметки автомобильных дорог / А. П. Платонов, А. С. Ковчур, С. Г. Ковчур ; заявитель Витеб. гос. технолог. ун-т. – № а20070893 ; заявл. 16.07.2007 ; опубл. 30.10.2009 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2009. – № 5 (92). – С. 85.

25. Трутнёв, А. А. Создание новой краски для дорожной разметки на основе отходов промышленных предприятий / А. А. Трутнёв, А. П. Платонов, С. Г. Ковчур // 40-я науч.-техн. конф. препод. и студ. БГТУ : тез. докл., Витебск, 26 апр. 2007 г. / Вит. гос. технол. ун-т. Витебск, 2007. – С. 131-132.

26. Трутнёв, А. А. Новая краска для дорожной разметки с использованием промышленных отходов / А. А. Трутнёв, А. П. Платонов, С. Г. Ковчур // 42-я науч.-техн. конф. препод. и студ. БГТУ : материалы докл., Витебск, 23 апр. 2009 г. / Вит. гос. технол. ун-т. Витебск, 2009. – С. 96-98.

27. Платонов, А. П. Научные основы экологобезопасных технологий утилизации отходов станций обезжелезивания и ТЭЦ / А. П. Платонов, С. Г. Ковчур // Вестник УО «БГТУ». – 2007. – № 12. – С. 157-160.

28. Трутнёв, А. А. Ресурсосберегающие технологии утилизации неорганических отходов теплоэлектроцентралей и станций обезжелезивания / А. А. Трутнёв, А. П. Платонов, С. Г. Ковчур // 42-я науч.-техн. конф. препод. и студ. БГТУ : тез. докл., Витебск, 23 апр. 2009 г. / Вит. гос. технол. ун-т. Витебск, 2009. – С. 175-176.

29. Платонов, А. П. Использование неорганических отходов ТЭЦ / А. П. Платонов, С. Г. Ковчур // Экологические и ресурсосберегающие технологии промышленного производства : сб. статей междунар. науч.-техн. конф., БГТУ, Витебск, 24-25 окт. 2006 г. / Витеб. гос. технолог. ун-т. – Витебск, 2006. – С. 151-153.

30. Платонов, А. П. Утилизация неорганических отходов водоочистительных станций водозаборов с целью получения высококачественных строительных материалов / А. П. Платонов, С. Г. Ковчур, В. А. Кондратенкова. – Минск, 2001. – № 1 (29). – 24 с. –

(Информационный бюллетень / Белорус. науч.-исследоват. центр «Экология»).

31. Композиция для покрытия : пат. 6049 Респ. Беларусь / А. П. Платонов, В. А. Кондратенкова, Н. Е. Губанова, С. Г. Ковчур ; заявитель Витеб. гос. технолог. ун-т. – № а20000215 ; заявл. 09.03.2000 ; опубл. 24.11.2003 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2003. – № 3 (19). – С. 102.

32. Кошевар, В. Д. Необычные пигменты и наполнители. Перспективы производства и применения // Наука и технология строительных материалов : состояние и перспективы развития : материалы междунар. науч.-техн. конф., БГТУ, Минск, 25-26 мая 2005 г. / БГТУ. – Минск. – 2005. – С. 67-69.

33. Ещенко, Л. Получение высокодисперсного $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и композиционных пигментов на его основе / Л. Ещенко, В. Салоников // Наука и инновации. – 2004. – № 3. – с. 6-16.

34. Гладышев, Г. Ю. производство и применение основных неорганических пигментов и наполнителей / Г. Ю. Гладышев, А. А. Бубнов // Химическая пром-сть. Сер. «Лакокрасочная пром-сть» / НИИТЭХИМ. – Москва. – 1988. – 30 с.

35. Краснобай, Н. Г. Экономика, технология и организация производства железосодержащих пигментов / Н. Г. Краснобай, Ю. В. Латышев // Химическая пром-сть. Сер. «Лаки и краски» / НИИТЭХИМ. – Москва. – 1991. – 45 с.

36. Кордилов, В. Д. Разработка технологии пигментов и пигментов-наполнителей на основе железосодержащих отходов : автореф. дис. ... канд. тех. наук : 05.17.01 / В. Д. Кордилов // Бел. госуд. технолог. ун-т. – Минск, 2001. – 21 с.

37. Платонов, А. П. Утилизация отходов водонасосных станций и ТЭЦ Республики Беларусь / А. П. Платонов, С. Г. Ковчур. – Витебск : УО «ВГТУ», 2002. – 131 с.

38. Салоников, В. А. Получение высокодисперсного оксида железа (III) низкотемпературным способом : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.01 / В. А. Салоников // Белорус. госуд. технолог. ун-т. – Минск, 2005. – 21 с.

39. Епихин, А. Н. Получение железистых пигментов для минеральных красок из твёрдых железосодержащих отходов / А. Н. Епихин, А. В. Крылова // ЖПХ. – 2003. – Т.76. – № 1. – С. 21-23.

40. Клименко, К. В. Гидротермальный синтез красных железистых пигментов : автореф. дис. ... канд. хим. наук / К. В. Клименко // Киевский госуд. ун-т. – Киев, 1995. – 20 с.

41. Агафонов, Г. И. Универсальная гидротермальная технология синтеза красных железистых пигментов / Г. И. Агафонов, Д. Г. Клещёв, А. В. Толчев // ЛКМ. – 1999. – № 7-8. – С. 41-46.

42. Печенюк, С. П. Оксигидраты, получаемые быстрым гидролизом концентрированных растворов солей железа (III) / С. П. Печенюк, Д. Л. Рогачёв, А. Г. Касиков // ЖНХ. – 1985. – Т.30. – № 2. – С. 311-315.

43. Пыхтеев, О. Ю. Химическое превращение полиядерных продуктов гидролиза железа (III) в частично нейтрализованных растворах / О. Ю. Пыхтеев, А. А. Ефимов, Л. Н. Москвин // ЖОХ. – 1998. – Т.68. – № 6. – С. 905-911.

44. Пыхтеев, О. Ю. Гидролиз аквакомплексов железа (III) / О. Ю. Пыхтеев, А. А. Ефимов, Л. Н. Москвин // ЖПК. – 1999. – Т.72. – № 1. – С. 11-21.

45. Толчев, А. В. Гидротермальный способ синтеза антикоррозионного пигмента / А. В. Толчев, Р. Р. Багаутдинова, Д. Г. Клещев // ЛКМ. – 2001. – № 1. – С. 13-18.

46. Громогласов, А. А. Водоподготовка : учеб. пособие для вузов / А. А. Громогласов, А. С. Копылов. – Москва : Энергоатомиздат, 1990. – 272 с.

47. Ящерицын, П. И. Планирование эксперимента в машиностроении : справ. пособие / П. И. Ящерицын, Е. И. Махаринский. – Минск : Выш. шк., 1985. – 286 с.

48. Статистические методы в экспериментальных исследованиях (руководство по использованию «Statistika for Windows» : учеб. пособие / С. М. Литовский. – Витебск, 1996. – 63 с.

49. Куренков, В. Ф. Полиакриламидные флокулянты / В. Ф. Куренков // Статьи Соросовского образовательного журнала в текстовом формате / Химия [Электронный ресурс]. – 1997. – Режим доступа : <http://www.pereplet.ru/obrazovanie/Stsoros/362.html>. – Дата доступа : 03.04.2005.

50. Новые экологически безопасные высокомолекулярные флокулянты – катионные полиэлектролиты / В. Н. Сюткин [и др.] // Химия растительного сырья. – 2000. – № 2. – С. 61-66.

51. Вейцер, Ю. И. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод / Ю. И. Вейцер, Д. М. Минц. – Москва : Стройиздат, 1984. – 202 с.

52. Юхновский, И. Р. Статистическая теория классических равновесных систем / И. Р. Юхновский, М. Ф. Головкин. – Киев : Наукова думка, 1980. – 372 с.

53. Платонов, А. П. Исследование осмотических и ионообменных процессов в растворах полиэлектролитов / А. П. Платонов, С. Г. Ковчур. – Витебск : УО «ВГТУ», 2005. – 117 с.

54. Khokhlov, A. R. On the collapse of weakly charged polyelectrolytes // J. Phys. A: Math. Gen, 1980. – V. 13. – P. 979-987.

Учебное издание

Платонов Александр Петрович
Трутнёв Андрей Анатольевич
Ковчур Андрей Сергеевич
Ковчур Сергей Григорьевич

ДОРОЖНЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ
И ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Монография

Редактор *А.В. Гречаников*
Технический редактор *А.В. Гречаников*
Корректор *Е.М. Богачёва*
Компьютерная вёрстка *А.А. Трутнёв*

Подписано к печати _____ Формат 60х84 1/16. Бумага офсетная № 1.
Гарнитура «Таймс». Усл. печ. листов _____ Уч./издат. листов _____
Тираж _____ экз. Зак. № _____

Учреждение образования «Витебский государственный
технологический университет» 210035, г. Витебск, Московский пр-т, 72.

Отпечатано на ризографе учреждения образования «Витебский
государственный технологический университет».
Лицензия № 02330/0494384 от 16 марта 2009 г.