

ПРОЕКТИРОВАНИЕ И СТРОИТЕЛЬСТВО ДОРОВ, МЕТРОПОЛИТЕНОВ, АЭРОДРОМОВ, МОСТОВ И ТРАНСПОРТНЫХ ТОННЕЛЕЙ

УДК 691.327:691.214 (002.68)

*ЛУКАШЕВИЧ ВИКТОР НИКОЛАЕВИЧ, докт. техн. наук, профессор,
vnluc@yandex.ru*

*ЛУКАШЕВИЧ ОЛЬГА ДМИТРИЕВНА, докт. техн. наук, профессор,
odluk@yandex.ru*

*ПРОКОФЬЕВА ГАЛИНА ИВАНОВНА, ст. преподаватель,
pgi7.71941@mail.ru*

*ВАКС ИЛЬЯ ВЛАДИМИРОВИЧ, студент,
vaks1996@mail.ru*

*Томский государственный архитектурно-строительный университет,
634003, г. Томск, пл. Соляная, 2*

ПРИМЕНЕНИЕ СЛАНЦЕВЫХ ФУСОВ В СОСТАВЕ АСФАЛЬТОБЕТОННЫХ СМЕСЕЙ

Приведены результаты исследований возможности и направлений использования сланцевых фусов различной зольности в составе асфальтобетонных смесей. Показано, что все разновидности сланцевых фусов могут использоваться для модифицирования поверхности минеральных материалов, повышения адгезии битума и улучшения свойств золы-уноса. Средние и тяжелые фусы за счет наличия минеральных примесей способны снизить расход минерального порошка. За счет кольматации пор и избирательной диффузии компонентов сланцевой смолы улучшаются такие свойства золы-уноса, как пористость, битумоемкость, что позволяет использовать золы в составе асфальтобетонных смесей.

Ключевые слова: асфальтобетонная смесь; горючие сланцы; фусы; зола-уноса гидроудаления; адгезия нефтяного битума; пористость; битумоемкость; плотность; кольматация пор и капилляров.

*VIKTOR N. LUKASHEVICH, DSc, Professor,
vnluc@yandex.ru*

*OLGA D. LUKASHEVICH, DSc, Professor,
odluk@yandex.ru*

*GALINA I. PROKOFIEVA, Senior Lecturer,
pgi7.71941@mail.ru*

*ILIA V. VAKS, Student,
vaks1996@mail.ru
Tomsk State University of Architecture and Building,
2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia*

THE USE OF SHALY SLUDGE IN BITUMEN-CONCRETE MIXES

The paper presents the research results on the opportunity of using shaly sludge in bitumen-concrete mixes. It is shown that all kinds of shaly sludge can be used to modify the surface of mineral materials and improve the adhesion properties of fly ash. Medium and heavy sludge are capable to reduce the consumption of mineral powder due to minerals containing in it. Mudding of pores and capillaries and a selective diffusion of shale oil components improve such properties of fly ash as porosity and bitumen content allowing to use fly ash in bitumen-concrete mixes.

Keywords: bitumen-concrete mix; shale coal; sludge; fly ash; petroleum asphalt adhesion; porosity; bitumen content; density; mudding of pores and capillaries.

В настоящее время вследствие высоких темпов добычи нефти и газа их запасы интенсивно уменьшаются. По данным различных источников, разведанных запасов нефти в РФ при существующем темпе добычи хватит еще на 30–40 лет [1]. Истощение запасов нефти и газа вынуждает человечество обратить внимание на другие источники получения углеводородов, в частности на горючие сланцы, запасы которых достаточно велики. По оценкам различных организаций, мировые запасы горючих сланцев достигают 650 трлн т. В них содержится более 550–630 млрд т сланцевой смолы (искусственной нефти). Это сопоставимо и даже превышает разведанные в настоящее время запасы нефти [2]. В России основные запасы горючих сланцев сосредоточены в Ленинградской области, Волжском бассейне (Оренбургская, Самарская, Саратовская, Ульяновская области). Большие запасы горючих сланцев имеются на Урале и в Сибири. Баженовское месторождение (Западная Сибирь), по зарубежным оценкам, является крупнейшим месторождением России. До 1975 г. по добыче горючих сланцев СССР занимал первое место в мире. В стране добывалось около 36 млн т горючих сланцев в год. Большую часть добычи обеспечивало предприятие «Ленинградсланец». В настоящее время планируется довести уровень добычи и переработки горючих сланцев до 6–10 млн т в год [3].

Горючие сланцы представляют собой горную породу осадочного происхождения, состоящую из сплошной органической и минеральной уплотненной смеси, образовавшейся в результате метаморфизма ила (сапропеля). Переработка горючих сланцев производится путем сухой перегонки в печах внешнего и внутреннего обогрева. Печи с внутренним теплоносителем (газогенераторы) в настоящее время получили наибольшее распространение. Целью переработки горючих сланцев на сланцеперерабатывающих заводах является получение газа и сланцевой смолы [4]. Технологический процесс получения целевых продуктов сопровождается образованием отходов производства в виде сланцевых фусов, представляющих собой пастообразную смесь сланцевой смолы, минеральных примесей (15–80 %) и воды (5–10 % по массе). Сланцевые фусы, помещенные в специальные хранилища, с течением времени расслаиваются, вследствие чего их можно разделить на три вида: так называ-

емые легкие фусы с содержанием минеральных примесей 5–20 %; средние фусы с содержанием минеральных примесей 35–60 %; тяжелые фусы, содержание минеральных примесей в которых может достигать 85 % по массе [5].

В табл. 1 приведены основные характеристики сланцевой смолы, содержащейся в фусах [6, 7]. Типичные составы легких, средних и тяжелых фусов приведены в табл. 2 [8]. Химический состав минеральных частиц размером более 0,071 мм, содержащихся в фусах (по данным СПЗ «Сланцы»), представлен в табл. 3.

Таблица 1

Характеристики сланцевой смолы, содержащейся в фусах

Наименование показателей	Средняя проба
Средняя плотность, кг/м ³	980–1020
Молекулярная масса	280
Фракционный состав:	
до 200 °С, % объема	3
до 300 °С, % объема	25
Элементарный состав:	
С	83
С + Н	6,3
Н	1,0
Групповой состав, % массы:	
углеводороды	20
фенолы и кислоты нейтральные	25
кислородные соединения	35
сернистые соединения	5
асфальтены	15
Температура кипения (начала), °С	130

Таблица 2

Типичные составы сланцевых фусов различных видов

Наименование показателей	Фусы		
	легкие	средние	тяжелые
Содержание примесей, в % массы:			
частиц размером 0,071–1,0 мм	5	10	13
частиц размером менее 0,071 мм	5	17	40
твердых органических веществ в минеральных примесях	10	18	17
Содержание смолы, в % массы	75	50	20
Содержание воды, в % массы	5	7	10

Таблица 3

Химический состав минеральных частиц размером более 0,071 мм, содержащихся в фусах

Наименование	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	N ₂ O + K ₂ O	SO ₃	Потери при прокаливании
Содержание, % массы	33,0	4,2	8,4	29,8	4,5	8,9	4,0	7,2

В настоящее время легкие фусы частично сжигаются в газогенераторных установках. Средние и тяжелые фусы, количество которых достигает 98 % от общего выхода, поступают в фусохранилища [9].

Анализ данных табл. 1 показывает, что в составе сланцевых смол преобладают нейтральные кислородные соединения, фенолы и карбоновые кислоты. Именно наличие нейтральных кислородных соединений, состоящих преимущественно из простых эфиров, кетонов, а также фенолов и кислот, являющихся производными бензольного ряда, предопределяет повышенную реакционную способность смол и позволяет предположить, что применение сланцевых фусов в асфальтобетонных смесях может повысить адгезию вязкого битума к поверхности минеральных материалов, обработанных фусами [10].

Модификация поверхности минеральных материалов может осуществляться с использованием всех видов фусов. Для проверки этого предположения были проведены исследования показателя сцепления вяжущего с поверхностью минерального материала.

Исследования производили отдельно, при введении фусов в битум и в минеральный материал. В качестве минерального материала использовался щебень из гранитных пород. Количество вводимых фусов учитывалось по сланцевой смоле, содержащейся в их составе (% массы по смоле). При введении в битум их количество составляло 5–20 % от массы битума. В минеральный материал фусы вводились в количестве 0,5–1,4 % от массы минерального материала. Из рис. 1 и 2 видно, что активация битума и модифицирование поверхности минеральных материалов сланцевыми фусами улучшают сцепление вяжущего с минеральным материалом. Однако при введении сланцевых фусов в минеральный материал достигаемый эффект значительно выше, чем при введении фусов в битум.

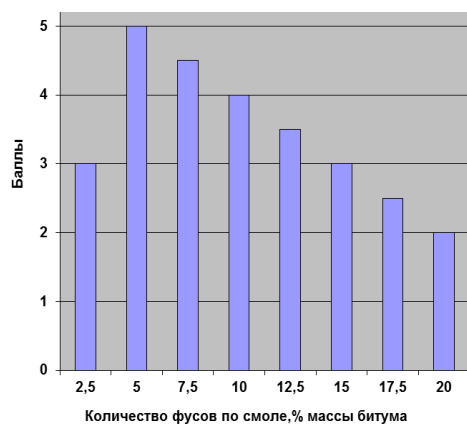


Рис. 1. Зависимость сцепления битума с поверхностью гранита от количества фусов, введенных в битум

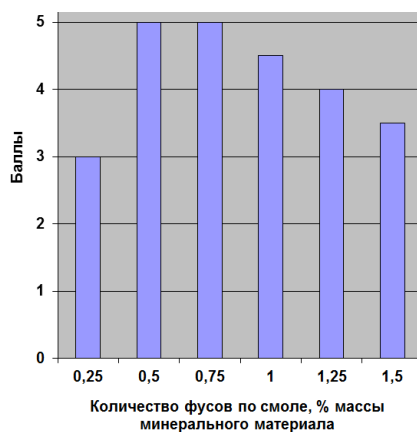


Рис. 2. Зависимость сцепления битума с поверхностью гранита от количества фусов, введенных в минеральный материал

Это можно объяснить тем, что сланцевая смола из-за своей повышенной химической активности обладает более выраженной адгезионной способно-

стью, чем нефтяной битум. При непосредственном введении фусов в минеральный материал эта особенность реализуется более полно, чем при введении фусов в битум. Из рис. 2 видно, что количество фусов по смоле не должно превышать 5–10 %. В противном случае будет происходить разбавление вязкого нефтяного битума сланцевой смолой, что отрицательно скажется на водостойкости битумной пленки.

Из данных табл. 2 и 3 видно, что минеральные примеси, содержащиеся в фусах, по зерновому и химическому составу соответствуют требованиям, предъявляемым к порошкообразным отходам, используемым в составе асфальтобетонных смесей. Тяжелые сланцевые фусы по существу являются активированным минеральным порошком с некоторым переизбытком сланцевой смолы. Следовательно, средние и тяжелые сланцевые фусы могут использоваться в качестве минерального порошка. А недостающую минеральную часть целесообразно восполнить за счет порошкообразных отходов производства – зол-уноса гидроудаления. При этом можно ожидать улучшения свойств зол-уноса, поскольку в чистом виде они отличаются целым рядом недостатков, таких как повышенная пористость, битумоемкость, большое содержание полторных оксидов (Al_2O_3 , Fe_2O_3), являющихся катализаторами старения асфальтового вяжущего.

На рис. 3 и 4 представлены результаты исследования влияния добавок сланцевых фусов на свойства зол-уноса гидроудаления.

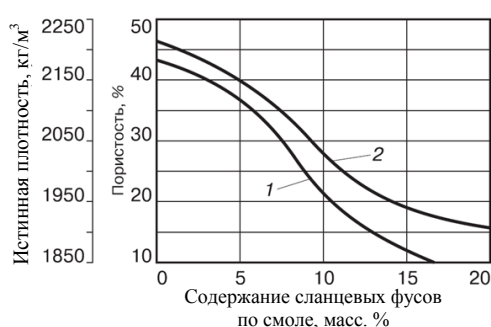


Рис. 3. Изменение пористости и истинной плотности зол-уноса гидроудаления ТЭС в зависимости от содержания сланцевых фусов:
1 – истинная плотность; 2 – пористость

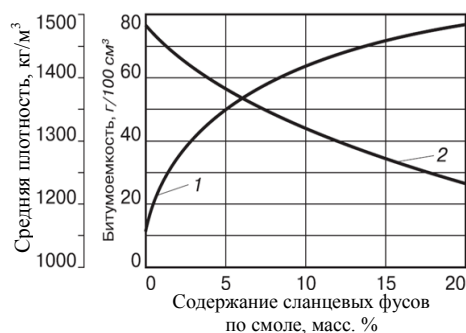


Рис. 4. Изменение средней плотности и битумоемкости зол-уноса гидроудаления ТЭС в зависимости от содержания сланцевых фусов:
1 – средняя плотность; 2 – битумоемкость

В исследованиях использовалась зола-уноса гидроудаления ГРЭС-2 г. Томска. Перед испытанием зола просушивалась в сушильном шкафу до постоянного веса. Затем нагревалась до температуры 130 °С и обрабатывалась сланцевыми фусами. В связи с тем что в исследовании использовались фусы средней зольности (33 % по массе), содержащие незначительное количество минеральных частиц, расход фусов учитывался по сланцевой смоле.

Из рисунков видно, что с увеличением содержания фусов уменьшается истинная плотность зол-уноса. Это приводит к уменьшению истинной плот-

ности асфальтобетона. Данное обстоятельство позволяет при одинаковой массе асфальтобетонной смеси устраивать покрытия на большей площади, что предопределяет возможность экономии асфальтобетонной смеси. Рис. 3 свидетельствует о том, что с увеличением содержания сланцевых фузов происходит уменьшение пористости золы-уноса гидроудаления. Зола-уноса, не содержащая фузов, имеет пористость, превышающую 45 %. При введении фузов порядка 15 % по смоле пористость падает ниже 20 %. Причиной уменьшения пористости золы-уноса является кольматация пор ее частиц сланцевой смолой, имеющейся в составе фузов.

В результате кольматации пор частиц золы-уноса сланцевой смолой уменьшается пористость золы. Вследствие этого растет ее плотность и уменьшается битумоемкость (рис. 4). Зола-уноса, не содержащая сланцевых фузов, характеризуется битумоемкостью, превышающей 75 г/100 см³. Введение в золу-уноса 15 % сланцевых фузов по смоле приводит к снижению битумоемкости до 35 г/100 см³. Уменьшение битумоемкости золы-уноса исключает возможность перерасхода нефтяного битума при использовании в качестве минерального порошка для приготовления асфальтобетонных смесей. Уменьшение битумоемкости золы-уноса исключает возможность перерасхода нефтяного битума при использовании в качестве минерального порошка для приготовления асфальтобетонных смесей. Были проведены также исследования свойств асфальтобетонов из смесей, приготовленных с использованием сланцевых фузов. Результаты исследований свидетельствуют, что показатели физико-механических свойств таких асфальтобетонов соответствуют требованиям ГОСТ 9128–2013¹.

Кроме указанных положительных воздействий, имеющих место при модифицировании зол-уноса сланцевыми фусами, исследованиями, проведенными с применением методов ИК-спектроскопии, доказано, что фенолы и карбоновые кислоты, содержащиеся в сланцевой смоле, вступают в активное взаимодействие с содержащимися в золе полуторными оксидами (Al₂O₃, Fe₂O₃), являющимися катализаторами старения нефтяного битума. В результате этого взаимодействия полуторные оксиды нейтрализуются как катализаторы старения битума, интенсивность уменьшения концентрации ароматических соединений в адсорбционных слоях битума снижается. Слои становятся более эластичными при отрицательных температурах. Снижается трещинообразование дорожных покрытий, что приводит к увеличению их срока службы [11].

Таким образом, проведенные исследования показали, что сланцевые фусы могут использоваться в составе асфальтобетонных смесей следующим образом: легкие сланцевые фусы – для модифицирования поверхности минеральных материалов, в том числе зол-уноса гидроудаления, средние и тяжелые фусы – для частичной и полной замены кондиционного минерального порошка. При этом улучшается адгезия нефтяного битума к поверхности минеральных материалов, снижаются пористость золы-уноса и ее битумоемкость, что исключает перерасход нефтяного битума, а асфальтобетоны, приготовленные из смесей, содержащих сланцевые фусы различной зольности, по

¹ ГОСТ 9128–2013. Смесей асфальтобетонные, полимерасфальтобетонные, асфальтобетон, полимерасфальтобетон для автомобильных дорог и аэродромов. Технические условия.

своим показателям физико-механических свойств соответствуют требованиям ГОСТ 9128–2013.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Запасы нефти в России*. – Условия доступа : <http://oilgasnews.ru/news/84-zapasyi-nefti-v-rossii>
2. *Горючие сланцы*. – Условия доступа : http://en-oil.ru?page_id=187
3. *Добыча и переработка горючих сланцев: в России и в мире*. – Условия доступа : http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=6660
4. *Зеленин, Н.И.* Химия и технология сланцевой смолы / Н.И. Зеленин, В.С. Файнберг, К.В. Чернышева. – Л. : Химия, 1968. – 308 с.
5. *Лукашевич, В.Н.* Технология производства асфальтобетонных смесей, оптимизированная по критериям прочностных свойств асфальтобетона : дис. ... докт. техн. наук. – Томск : ТГАСУ, 2001. – 315 с.
6. *Characteristics of Oil Shale and Shale*. – Условия доступа : www.kirj.ee/public/oilshale/UROV.pdf
7. *Клесмент, И.* Состав тяжелой сланцевой смолы. Характеристика продуктов термоллиза нейтральной части смолы / И. Клесмент, Ю. Риккен, О. Эйзен // Известия АН СССР. – 1976. – Т. 25. – № 3. – С. 187–192.
8. *Вебер, В.В.* Применение комплексных вяжущих материалов на основе сланцевых фусов при строительстве автомобильных дорог с усовершенствованными покрытиями : дис. ... канд. техн. наук. – Л. : ЛИСИ, 1982. – 188 с.
9. *Лукашевич, В.Н.* Применение сланцевых фусов для приготовления асфальтобетонных смесей в дорожном строительстве : дис. ... канд. техн. наук. – Л. : ЛИСИ, 1985. – 216 с.
10. *Luts, K.* Uber dia Mischungen von Stienkohlenteer mit Estobitumen / K. Luts // Asp u Teer. – 1932. – № 14. – С. 14–16.
11. *Лукашевич, В.Н.* Технология дисперсного армирования асфальтобетонных смесей волокнистыми сорбентами, направленная на улучшение свойств битума в адсорбционном слое за счет снижения интенсивности избирательной фильтрации его компонентов / В.Н. Лукашевич, И.Н. Ефанов // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2012. – № 2. – С. 197–201.

REFERENCES

1. *Zapasyi nefiti v Rossii* [Oil deposits in Russia]. Available at: <http://oilgasnews.ru/news/84-zapasyi-nefti-v-rossii> (rus)
2. *Goryuchie slantsy. Dobycha i pererabotka goryuchikh slantsev: v Rossii i v mire* [Shale oils extraction and development in Russia and abroad]. Available at: en-oil.ru?page_id=1873 (rus)
3. *Dobycha i pererabotka goryuchikh slantsev v Rossii i v mire* [Shale coal extraction and processing in Russia and worldwide]. Available at: http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=6660 (rus)
4. *Zelenin N.I., Fainberg V.S., Chernysheva K.V.* Khimiya i tekhnologiya slantsevoi smoly. [Shale oil chemistry and technology]. Leningrad: Khimiya Publ., 1968. 308 p. (rus)
5. *Lukashevich V.N.* Tekhnologiya proizvodstva asfal'tobetonnykh smesei, optimizirovannaya po kriteriyam prochnostnykh svoistv asfal'tobetona [Bitumen-concrete mix technology optimization according to strength properties criteria of asphalt concrete. DSc Thesis]. Tomsk: TSUAB Publ., 2001. 315 p. (rus)
6. *Characteristics of oil shale and shale*. Available at: www.kirj.ee/public/oilshale/UROV.pdf
7. *Klesment I., Rikken Yu., Eizen O.* Sostav tyazheloi slantsevoi smoly. Kharakteristika produktov termoliza neutral'noi chasti smoly [Composition of heavy shale oil. Thermolysis products of neutral shale oil]. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences*. 1976. V. 25. No. 3. Pp.187–192. (rus)
8. *Veber V.V.* Primenenie kompleksnykh vyazhushchikh materialov na osnove slantsevykh fusov pri stroitel'stve avtomobil'nykh dorog s usovershenstvovannymi pokrytiyami [Application of complex shale sludge-based binders in improved pavement construction. PhD Thesis]. Leningrad: LISI Publ., 1982. 188 p. (rus)

9. *Lukashevich V.N.* Primenenie slantseykhn fusov dlya prigotovleniya asfal'tobetonnykh smesei v dorozhnom stroitel'stve [The use of shale sludge in bitumen-concrete mixes for road construction. PhD Thesis]. Leningrad: LISI Publ., 1985. 216 p. (rus)
10. *Luts K.* Uber dia Mischungen von Stienkohlentee mit Estobitumen. *Asp u Teer*. 1932. No. 14. Pp. 14–16.
11. *Lukashevich V.N. Efanov I.N.* Teknologiya dispersnogo armirovaniya asfaltobetonnix smesei volknistimi sorbentami, napravlennaya na uluchhenie svoystv bituma v adsorbtsionnom sloe za schet snizheniya intensivnosti izbiratelnoi filtratsii ego komponentov [Fiber reinforcement of asphalt mixes for the improvement of bitumen properties in adsorption layer reducing the intensity of selective filtering components]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2012. No. 2. Pp. 197–201. (rus)