

ISSN 1561-8331 (Print)
 ISSN 2524-2342 (Online)
 УДК 625.731.7
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-3-374-384>

Поступила в редакцию 03.03.2020
 Received 03.03.2020

**Б. М. Хрусталеv^{1,4}, Т. Лю^{1,2,3}, А. В. Бусел^{1,5}, Ж. Ли^{1,3}, В. А. Веренько^{1,4},
 В. В. Занкович¹, Е. А. Бусел⁶**

¹*Хэнаньская технологическая компания Гаююань по содержанию автомагистралей
 (Центр иностранных специалистов высокой квалификации), Синьсян, Китай*

²*Национальная инженерная лаборатория оборудования для содержания
 автомагистралей, Синьсян, Китай*

³*Ключевая лаборатория провинции Хэнань по диагностике и содержанию
 автомагистралей, Синьсян, Китай*

⁴*Научно-технологический парк Белорусского национального технического
 университета «Политехник», Минск, Беларусь*

⁵*Белорусский дорожный научно-исследовательский институт «БелдорНИИ», Минск, Беларусь*

⁶*Белорусский государственный экономический университет, Минск, Беларусь*

ЭКОЛОГОБЕЗОПАСНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРИМЕНЕНИЯ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ КИТАЯ ПРИ РЕГЕНЕРАЦИИ АСФАЛЬТОБЕТОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Аннотация. Представлена разработка технологии регенерации отработанных асфальтобетонных покрытий при условии применения отходов промышленности и получения экологически безопасных асфальтобетонных покрытий. Для исследований выбрана технология диспергирования и перемешивания отходов для достижения их однородности и активации смеси с целью повышения физико-химического взаимодействия с вяжущими веществами. Показано, что в материалах на органогидравлических вяжущих тяжелые металлы, содержащиеся в отходах и в асфальтогрануляте, надежно блокируются, их миграция в окружающую среду существенно снижается. При оптимальном содержании битумной эмульсии и цемента наблюдается эффект максимальной структурной прочности дорожно-строительного материала и максимальной фиксации ионов тяжелых металлов. Предложенные технические решения обоснованы теоретическими расчетами и позволяют осуществлять экологически безопасную регенерацию асфальтобетонных покрытий.

Ключевые слова: отходы промышленности, экологически безопасные технологии, асфальтобетон, тяжелые металлы

Для цитирования. Экологически безопасные технологии применения отходов промышленности при регенерации асфальтобетонных покрытий / Б. М. Хрусталеv [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2020. – Т. 56, № 3. – С. 374–384. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-3-374-384>

**B. M. Khrustalev^{1,4}, T. Liu^{1,2,3}, A. V. Busel^{1,5}, G. Li^{1,3}, V. A. Verenko^{1,4},
 V. V. Zankovich¹, E. A. Busel⁶**

¹*Henan Highway Maintenance Technology Company of Guoyuan
 (Highly Qualified Foreign Specialists Center), Xinxiang, China*

²*National Engineering Laboratory for Maintenance Equipment Highways, Xinxiang, China*

³*Henan Province Key Diagnostic and Maintenance Laboratory Highways, Xinxiang, China*

⁴*Science and Technology Park of the Belarusian National Technical Polytechnic University, Minsk, Belarus*

⁵*Belarusian Road Research Institute "BeldorRI", Minsk, Belarus*

⁶*Belarusian State Economic University, Minsk, Belarus*

ENVIRONMENTALLY SUSTAINABLE TECHNOLOGIES FOR THE USE OF CHINA INDUSTRY WASTE FOR REGENERATION OF ASPHALT CONCRETE PAVEMENTS

Abstract. The development of a technology for the regeneration of used asphalt concrete coatings is presented, provided that industrial wastes are used and environmentally friendly asphalt concrete coatings are obtained. For research, the technology of dispersing and mixing the waste was chosen to achieve its homogeneity and activation of the mixture in order to increase the physicochemical interaction with binders. It was shown that heavy metals contained in waste and in asphalt granulate are reliably blocked in materials based on organohydraulic binders (OHB), their migration to the environment is significantly reduced. With the optimum content of bitumen emulsion and cement, the effect of maximum structural strength of the road building material and maximum fixation of heavy metal ions is observed. The proposed technical solutions are supported with theoretical calculations and allow environmental-friendly regeneration of asphalt concrete pavements.

Keywords: industrial waste, environmentally friendly technologies, asphalt concrete, heavy metals

For citation. Khrustalev B. M., T. Liu, Busel A. V., G. Li, Verenko V. A., Zankovich V. V., Busel E. A. Environmentally sustainable technologies for the use of China industry waste for regeneration of asphalt concrete pavements. *Vestsi Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2020, vol. 56, no. 3, pp. 374–384 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-3-374-384>

Введение. В Китае ежегодно образуется около 200 млн т твердых бытовых отходов и 3,3 млрд т промышленных. К 2020 г. планируется создать 100 ц переработки отходов, 50 – для твердых бытовых и 50 – для промышленных. Это обеспечит утилизацию 50 % их объема [1]. По официальной статистике Китай производит около 40 млн т опасных отходов, включая медицинские и токсичные промышленные. Вместе с тем объем мощностей по их утилизации в 2015 г. составлял лишь 10,5 млн т. В настоящее время в стране действует 2 тыс. предприятий, способных в среднем утилизировать 5,2 млн т таких отходов ежегодно [2]. Распространенные в Китае мусоросжигающие заводы также имеют свои отходы в виде золы, содержащей экологически опасные загрязнители.

Проблемным вопросом является переработка отработанных свинцовых и литиевых аккумуляторов. Китай планирует увеличить к 2020 г. их переработку до 70 %. Подходит срок утилизации солнечных батарей (срок их службы 30 лет), которые имеют в своем составе тяжелые металлы: свинец, хром и кадмий.

Наиболее массовыми и пригодными для использования в составе строительных материалов являются угольная зола-уноса тепловых электростанций, гипс после десульфизации дымовых газов, угольный шлак, доменный шлак, фосфогипс [3].

Экономика Китая по-прежнему растет, количество отходов не сокращается. Даже самые экологичные решения оставляют после себя отходы. Дорожное строительство является очень материалоёмким и способно потреблять большое количество отходов. Однако одна из проблем – это блокирование загрязнителей в структуре новых дорожно-строительных материалов.

В настоящее время в Китае эксплуатируется более 4,1 млн км дорог с асфальтобетонным покрытием, срок службы многих из них подходит к завершению. В связи с этим возникла необходимость разработки технологии регенерации отработанных асфальтобетонных покрытий при условии применения отходов промышленности и получения экологически безопасных асфальтобетонных покрытий.

Цель данной работы – разработать технологию введения отходов, которая обеспечивала бы их равномерное распределение в структуре дорожно-строительного материала и надежное фиксирование загрязнителей при максимальном блокировании их негативного воздействия на объекты окружающей среды.

Известно, что дорожно-строительные материалы имеют конгломератный тип структуры, характеризующийся пространственным расположением зерен минеральной части и интенсивностью энергетических взаимодействий между ними и вяжущим веществом. В случае использования техногенных отходов, имеющих изначально неоднородный состав и непостоянную физико-химическую активность по отношению к вяжущим компонентам, структура материала может быть нарушена, что приведет к снижению его прочностных характеристик, преждевременному разрушению и выходу в окружающую среду экологически опасных загрязнителей. Для предотвращения этих негативных последствий необходимо использовать такую технологию введения отходов, которая обеспечивала бы их равномерное распределение в структуре дорожно-строительного материала и надежное фиксирование загрязнителей при максимальном блокировании их негативного воздействия на объекты окружающей среды.

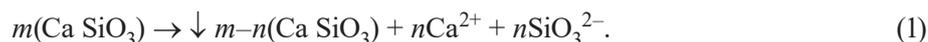
Методы исследования. Для исследований выбрана технология диспергирования и перемешивания отходов для достижения их однородности и активации смеси с целью повышения физико-химического взаимодействия с вяжущими веществами. В этом случае формируется оптимальная структура конгломератного материала, обеспечивающая его требуемые эксплуатационные характеристики и экологическую безопасность.

Получение дорожно-строительных материалов на основе органогидрравлических вяжущих (ОГВ) имеет свои особенности. Условия их приготовления существенно отличаются от тради-

ционного асфальто- и цементобетонов, поэтому было изучено два варианта экологобезопасного введения отходов в их состав.

Результаты и их обсуждение. Первый вариант фиксации загрязнителей основан на использовании ионообмена в жидкой фазе. Проведенными исследованиями показано, что в процессе приготовления цементобетонной смеси, содержащей техногенные отходы, при перемешивании в жидкую фазу переходят подвижные ионы тяжелых металлов, которые затем вступают во взаимодействие с силикатно-кальциевыми компонентами цемента. В растворе в этом случае протекает ряд реакций.

Происходит частичное растворение цементной составляющей:



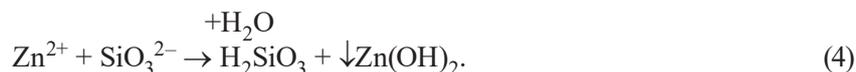
Идет гидролиз перешедшего в раствор силиката:



Ионы тяжелых металлов (например, Zn^{2+}) вступают во взаимодействие с твердым веществом:



и с силикат-ионами в растворе:



Благодаря процессу (2), возможна также реакция образования гидроксида металла



Гидроксиды цинка малорастворимы ($1,2 \times 10^{-6}$ ммоль/мл) и поэтому не вымываются из структуры бетона в окружающую среду. Данное условие соблюдается при максимально возможном выведении подвижных ионов тяжелых металлов из отходов в растворную часть, что достигается в процессе их нереагентной обработки (диспергирования).

Аналогичный процесс происходит при введении отходов в дорожно-строительные материалы на ОГВ, где также используется цемент. Но к нему добавляется процесс блокирования загрязнителей пленками битума.

Для блокирования загрязнителей в этом случае наряду с вышеприведенным действием цемента необходимо, чтобы битумная эмульсия имела хорошее сродство со всеми компонентами асфальтогранулята (кислыми и основными породами минеральной части, состарившимся асфальтовязущим и битумом). Наиболее приемлемой в этом случае является катионная битумная эмульсия, в состав которой входят ПАВ, способные сорбироваться на указанных материалах и вступать во взаимодействие с тяжелыми металлами [4]. Таким образом, можно зафиксировать тяжелые металлы в структуре органоминеральной смеси и предотвратить их миграцию в окружающую среду.

Поэтому в битумоминеральных материалах могут использоваться опасные техногенные отходы, но в этом случае предлагается фиксировать загрязнители в процессе приготовления мелкодисперсных наполнителей путем совместного помола техногенных отходов и кварцевых материалов (наиболее распространенных среди горных пород), когда реакции происходят в твердой фазе. При мощном механическом или другом нереагентном воздействии ионы тяжелых металлов, атомы и свободные радикалы свежесформированной минеральной поверхности сближаются на расстояния, обеспечивающие условия их взаимодействия.

Наиболее приемлемым методом определения сил межатомного сцепления является квантово-механический метод, который позволяет рассматривать адгезию на уровне электронного строения атома. Мерой сил межатомного сцепления может служить энергия связи, которая хорошо объясняет адгезионную прочность материалов.

Согласно вышеприведенным данным, ионы тяжелых металлов M' попадают в результате мощного физико-механического воздействия в процессе помола на свежесформированную поверх-

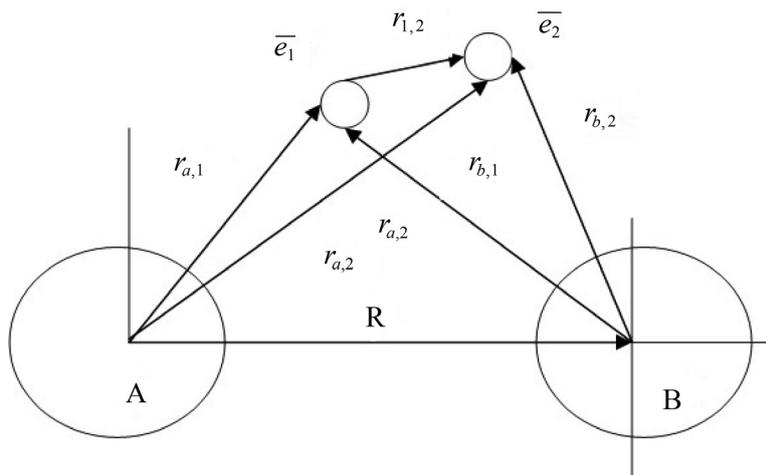


Рис. 1. Схема взаимодействия двух силовых центров: R – расстояние между атомами A и B , r – расстояние между ядрами и электронами e_1 и e_2 ; $r_{1,2}$ – расстояние между электронами
 Fig. 1. The interaction diagram of two power centers: R is the distance between atoms A and B , r – the distance between nuclei and electrons e_1 and e_2 ; $r_{1,2}$ is the distance between electrons

ность неметалла M'' . В результате обменного взаимодействия обоих элементов M' и M'' возникает энергия, которая в основном и служит причиной сил их притяжения. Эта обменная энергия является доминирующей величиной в общей энергии связи ($E_{св}$) двух силовых центров (рис. 1).

Характер взаимодействия этих центров описывается уравнением Шредингера:

$$H_{\psi} = E_{св} \times \psi, \tag{6}$$

где ψ – волновая функция; H – общий Гамильтониан.

Каждый электрон взаимодействует с двумя протонами, поэтому результирующая симметричная волновая функция системы имеет вид:

$$\psi = \psi_{a,1} \times \psi_{b,2} + \psi_{a,2} \times \psi_{b,1}, \tag{7}$$

где $\psi_{a,1}$ – волновая функция электрона 1 в поле ядра A ; $\psi_{b,2}$ – волновая функция электрона 2 в поле ядра B .

Поскольку точный вид волновой функции не может быть найден прямым решением уравнения Шредингера, то подбирают приближенное значение. В конечном итоге получаем уравнение, позволяющее рассчитать энергию связи (ковалентная связь):

$$E_{ков} = \int_0^{\mu_F^M + A_{вых}^M} \int_{Q_i - 0,5\Delta E}^{Q_i + 0,5\Delta E} M_M 4\pi(2m_e)^2 \left[\frac{1}{E_2^2} / (\rho_M h^3) \right] \times \tag{8}$$

$$\times \left[\exp(E_2 - \mu_F^M / (k \cdot T)) + 1 \right]^{-1} \cdot \Delta E^2 [4(E - Q_i)^2 + + \Delta E^2]^{-1} (H_1 + H_2)(1 + S)^{-1} dE_1 dE_2$$

где M_M – атомная масса металла; μ_F^M – уровень Ферми для металла; E_1 – энергия электронов неметалла; E_2 – энергия электронов металла; ρ_M – плотность металла; $A_{вых}^M$ – работа выхода электрона из атома металла; H_1 – кулоновский интеграл, характеризующий электростатическое взаимодействие; H_2 – обменный интеграл, характеризующий обобщение электронов в процессе взаимодействия атомов; m_e – масса электрона; h – постоянная Планка; Q – потенциал ионизации.

При контакте атомов, имеющих дипольный момент, кроме ковалентной следует учитывать и ионную связь, характеризующую электростатическое взаимодействие.

Энергия ионной связи определяется формулой

$$E_{\text{ион}} = \frac{Q_{\text{ион}} e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (9)$$

где ϵ_0 – абсолютная диэлектрическая проницаемость.

Общая энергия связи равна

$$E_{\text{св}} = E_{\text{ков}} + E_{\text{ион}} \quad (10)$$

Электрические диполи неметалла наводят зеркально такие же диполи в металлах. При этом реализуется диполь-дипольное взаимодействие, величина энергии которого определяется по формуле Кeesома [5] и составляет незначительную часть общей энергии взаимодействия ($E_{\text{ков}} + E_{\text{ион}} \gg E_{\text{дип}}$). Поэтому в наших расчетах $E_{\text{дип}}$ не учитываем. В результате выполненных расчетов получили следующие значения энергии связей (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Энергия взаимодействия (эВ) ионов тяжелых металлов с элементами кварцевой подложки и водой

Table 1. The interaction energy (eV) of heavy metal ions with elements of a quartz substrate and water

Ионы	Элементы кварцевой подложки				Влага
	Si - O - Si	SiO ⁻	Si ⁺	SiOH	H ₂ O
Ni ²⁺	0,149	0,187	0,456	0,131	0,115
Cu ²⁺	0,135	0,176	0,402	0,124	0,113
Cr ³⁺	0,142	0,181	0,392	0,126	0,108
Zn ²⁺	0,128	0,153	0,312	0,113	0,096
Pb ²⁺	0,121	0,150	0,301	0,107	0,092
Cd ²⁺	0,118	0,142	0,295	0,102	0,084

Пр и м е ч а н и е. Расчеты произведены для температуры 293 °К.

Из приведенных данных следует, что фиксация ионов тяжелых металлов на кварцевой подложке обеспечивает их устойчивость против агрессивного действия влаги (энергия связи с подложкой выше энергии взаимодействия с водой). На этой основе может быть реализована технология получения минерального порошка из дробленого старого асфальтобетона – асфальтогранулята и отходов промышленности Китая, таких как отработанные формовочные смеси литейного производства, доменные шлаки, золы мусоросжигающих заводов и др.

При регенерации старых асфальтобетонных покрытий следует учитывать, что на их поверхности также имеются тяжелые металлы, которые поступают при сжигании автомобильного топлива, истирания покрышек и тормозных колодок, износа аккумуляторных батарей, потерь перевозимых грузов. Было отмечено, что максимальное загрязнение отмечается на самом дорожном покрытии и расстоянии до 7 м от края проезжей части, опасная концентрация сохраняется до 20–30 м, а дальше уровень загрязнения постепенно снижается. Проведенные в Республике Беларусь исследования почв [6] вдоль автодороги М1/Е-30 Брест–Минск–граница Российской Федерации и М6 Минск–Гродно показали, что наибольшее загрязнение представлено в виде цинка – до 41,05 мг/кг, свинца – до 20, меди – до 11,6, кадмия – до 122, никеля – до 20,0 мг/кг. Учитывая это, нами были изучены экологические параметры безопасного использования асфальтогранулята в смесях на ОГВ.

Асфальтогранулят, взятый с производственной базы Управления дорожно-мостового строительства и благоустройства г. Минска, подвергали измельчению в шаровой мельнице до тонкости помола, обеспечивающей полный проход получаемого материала через сито с отверстиями 1,25 мм. При этом ионы тяжелых металлов фиксировались на свежесформованной кварцевой поверхности, получаемой в результате дробления частиц гранитного щебня и кварцевого песка,

входящих в состав исходного асфальтобетона. Полученный таким образом порошок из асфальтогранулята использовали в составе органоминеральной смеси при регенерации старого асфальтобетона.

Миграцию ионов тяжелых металлов изучали методом инверсионной вольтамперометрии [7]. Для получения водных вытяжек из образцов органоминеральной смеси использовали дистиллированную воду (рН 5,38). Водные вытяжки получали путем выдерживания образцов из смеси, содержащей асфальтогранулят в течение 72 ч.

Для определения содержания Zn, Cd, Pb, Cu были отобраны пробы растворов (по 2 см³), каждый раствор выпаривали при 150 °С. Затем остаток растворяли в 3–3,5 см³ концентрированной азотной кислоты и снова выпаривали при температуре 180 °С и прокаливали при температуре 450 °С в течение 30 мин. Образовавшийся осадок растворяли в концентрированной азотной кислоте и приливали 1,5–2 см³ 30 %-ного раствора пероксида водорода. Раствор выпаривали при температуре 180 °С и снова прокаливали при 450 °С в течение 30 мин. Операцию растворения осадка в концентрированной азотной кислоте с пероксидом водорода, последующее выпаривание и прокаливание повторяли до образования остатка серого цвета. Остаток после пробоподготовки растворяли в 1 см³ муравьиной кислоты и разбавляли бидистиллятом до 10 см³. Количество Zn, Cd, Pb и Cu определяли методом добавок с использованием анализатора вольтамперометрического марки ГА-4 в двухэлектродной электрохимической ячейке. В качестве индикаторного электрода использовали амальгамированную серебряную проволоку, в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода — хлорсеребряный электрод. Пробу каждого образца анализировали четыре раза. Определение Zn, Cd, Pb и Si в ячейке проводили методом добавок, для чего использовали стандартный раствор, содержащий по 2 г/л каждого из определяемых металлов, который был приготовлен на основе государственных стандартных образцов (ГСО) и дважды дистиллированной воды. Расчет концентрации тяжелых металлов в пробах выполняли с помощью специальной компьютерной программы. Все результаты обрабатывали методом математической статистики.

Для экспериментов по изучению миграции ионов тяжелых металлов из битумоминеральных материалов использовали измельченный асфальтогранулят фракции менее 1,25 мм в количестве 42 % и асфальтогранулят фракции 10–20 мм в количестве 58 % от массы битумоминеральной смеси. Сверх массы минеральной части добавляли катионную битумную эмульсию и цемент (табл. 2). Из смеси готовили и испытывали на 28-е сутки образцы регенерированного асфальтобетона. Данные составы выбраны с целью установления блокирующей роли цемента и битумных пленок. Для сравнительной оценки использовали исходный необработанный асфальтогранулят фракции 10–20 мм.

Т а б л и ц а 2. Состав битумоминеральной смеси и свойства регенерированного асфальтобетона, полученного на ее основе

Table 2. The composition of the bitumen-mineral mixture and the properties of the regenerated asphalt concrete obtained on its basis

Состав образца	Содержание вяжущих, мас. % сверх массы асфальтогранулята		Максимальная структурная прочность, МПа
	битумная эмульсия	цемент	
1	2	1	1,51
2	3	2	1,72
3	4	2	1,77
4	5	2	1,81
5	5	3	1,94
6	3	5	1,87

Для оценки механической устойчивости получаемых материалов из органоминеральных материалов использовали показатель максимальной структурной прочности [8].

Изучение миграции ионов тяжелых металлов из битумоминеральных смесей указанных составов (табл. 3) и сравнение данных по миграции ионов тяжелых металлов непосредственно

из необработанного асфальтогранулята показало, что оптимальным является расход эмульсии 5 % при количестве цемента 2 %. При таких расходах вяжущих веществ наблюдаются максимальные структурная прочность дорожно-строительного материала и блокирование ионов тяжелых металлов; миграция из образцов битумоминеральных смесей ионов цинка снижается в 8 раз, кадмия – в 5, свинца – в 13, меди – в 6 раз.

Т а б л и ц а 3. Содержание тяжелых металлов в водных растворах после контакта дистиллированной воды (рН 5,26) с 1 дм² поверхности образцов битумоминеральных смесей в течение 72 ч

Table 3. The content of heavy metals in aqueous solutions after the contact of distilled water (pH 5.26) with 1 dm² of the surface of samples of bitumen-mineral mixtures for 72 hours

Состав образца	Миграция ионов, мг/л			
	Zn	Cd	Pb	Cu
1	6,55	0,019	0,36	2,02
2	4,51	0,014	0,21	1,70
3	2,38	0,008	0,26	0,97
4	1,15	0,004	0,09	0,38
5	1,57	0,004	0,19	0,43
6	5,63	0,018	0,34	1,38
асфальтогранулят	9,80	0,021	1,21	2,18

При оптимальном содержании битумной эмульсии и цемента наблюдается эффект максимальной структурной прочности дорожно-строительного материала и максимальной фиксации ионов тяжелых металлов. Это соответствует закону створа, открытому профессором И. А. Рыбьевым [9], который определяет оптимальное соотношение прочности упруговязкопластического материала с распределением в его структуре дискретных частиц (в том числе загрязнителей) и построением однородной пространственной сетки вяжущих веществ.

С учетом полученных результатов изучены условия регенерации асфальтобетона на дорогах Китая, при этом учитывалось, что структура асфальтобетона во многом определяется наличием и состоянием пленок битума на поверхности минеральных частиц. Обычно эти пленки пересыщены высокомолекулярными компонентами, такими как асфальтены и смолы. В граничных слоях их больше на карбонатных материалах, чем на кварцевых [10]. Высокомолекулярные соединения образуют ориентированные цепочки, прочность которых падает по мере удаления от минерального зерна, и на расстоянии нескольких миллиметров битум приобретает объемные свойства. Поэтому разрушение структуры асфальтобетона при холодном дроблении происходит за пределами зоны адсорбции.

Таким образом, частицы измельченного асфальтобетона – асфальтогранулят – представлены кусками покрытого битумом щебня и песка, обломками асфальтового раствора и асфальтового вяжущего. Эта смесь зачастую неоднородна по составу, поскольку на дорожных покрытиях встречаются участки с ранее проведенным ремонтом, где использовались разные асфальтобетоны. Так, отобранные пробы асфальтогранулята на китайских дорогах показали разброс в содержании битума от 3,6 до 5,3 %. Причем во фракции 0–5 мм содержание битума увеличивается до 4,8–5,9 %. Взятый для экспериментов асфальтогранулят имел фракционный состав, представленный в табл. 4, и содержание битума – 4,6 %. Из данных табл. 4 видно, что количества щебня (частицы более 4,75 мм) в асфальтогрануляте недостаточно, чтобы создать устойчивый минеральный каркас в регенерируемом асфальтобетоне, способный воспринимать тяжелую транспортную нагрузку. В связи с этим было предложено вводить при регенерации дополнительно щебень, обработанный битумом или битумной эмульсией (черный щебень). Это позволит, с одной стороны, увеличить угол внутреннего трения частиц за счет их заклинки и плотной упаковки, а с другой – наличие пленки свежего битума на поверхности черного щебня улучшит его адгезию к асфальтовому раствору и асфальтовяжущему в составе асфальтогранулята.

Таблица 4. Гранулометрический состав минеральной части асфальтогранулята

Table 4. Granulometric composition of the mineral part of asphalt granulate

Размер сита, мм	Остаток на сите, %	Просев сквозь сито, %
19	0,0	100,0
16	0,0	100,0
13,2	5,2	94,8
9,5	16,1	83,9
4,75	33,9	66,1
2,36	49,0	51,0
1,18	64,4	35,6
0,6	74,6	25,4
0,3	86,0	14,0
0,15	89,8	10,2
0,075	95,1	4,9

Однако только этот прием не обеспечивает требуемого роста прочности регенерируемого асфальтобетона. Требуется еще дополнительное вяжущее, способное склеить разрозненные частицы асфальтогранулята и заполнить пустоты между ними. Таким вяжущим обычно служит смесь битумной эмульсии и цемента [11]. В некоторых случаях в этих целях можно вводить битумно-минеральный порошок, в качестве которого используют отходы в виде дробленых отработанных кровельных материалов. Эксперимент, с приведенным выше асфальтогранулятом показал, что оптимальное количество битумной эмульсии составляет 2–3 %, цемента – 4–5 %. При этом модуль упругости регенерированного асфальтобетона на 28-е сутки достигает уровня материала исходного дорожного покрытия (табл. 5). Полученный регенерируемый асфальтобетон имеет высокую структурную прочность, что обеспечивает надежное восприятие транспортной нагрузки.

Таблица 5. Свойства регенерированного асфальтобетона

Table 5. Properties of regenerated asphalt concrete

черный щебень	Количество, мас. %		Структурная прочность, МПа	Модуль упругости, МПа
	эмульсия битумная	цемент		
18	3	4	3,85	2832
22	3	4	4,02	2956
26	3	4	4,08	3020
22	3	5	4,16	3310
22	2	4	3,65	2901

Характерно, что введение отходов в состав материалов на ОГВ может быть полезным с точки зрения их качества и долговечности. Так, добавление порошкообразных отходов (зола, фосфогипс, цитрогипс и т. д.) приводит к изменению микроструктуры и свойств бетона в целом. На рис. 2 показано, что прирост прочности материала за счет ввода наполнителя увеличивается при вводе фосфогипса и превышает прирост прочности при использовании чистого цемента. Связано это прежде всего с кластерным строением межфазных переходных слоев и существенным влиянием кристаллического давления на битумные пленки в процессе структурообразования бетона на ОГВ.

В процессе перемешивания крупные частицы фосфогипса захватывают тонкодисперсные частицы цемента и, наоборот, мелкие частицы гипса агрегируются на частицах цемента. В результате образуются агрегаты более крупные и способные создать более прочные фазовые контакты. Характерно, что применение комбинированных наполнителей несколько повышает и степень гидратации при наличии битумных пленок. Объяснить это можно сорбцией воды на поверхности минерального вяжущего, которая в последующем расходуется на гидратацию цемента.

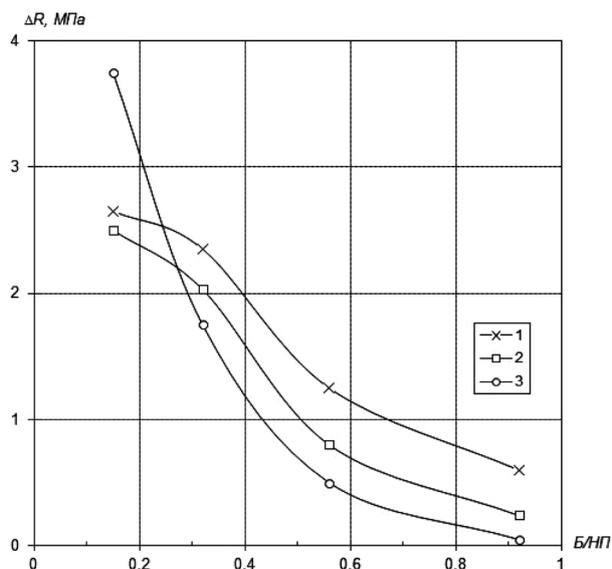


Рис. 2. Зависимость абсолютного прироста прочности бетона на ОГВ вследствие гидратации цемента (водоцементное отношение В/Ц=0,5). 1 – цемент 70 %, фосфогипс – 30 %; 2 – цемент 50 %, фосфогипс – 50 %; 3 – цемент 100 %

Fig. 2. Dependence of the absolute increase in strength of concrete based on OHB due to cement hydration (water-cement ratio $W/C = 0.5$). 1 – cement 70 %, phosphogypsum – 30 %; 2 – cement 50 %, phosphogypsum – 50 %; 3 – 100 % cement

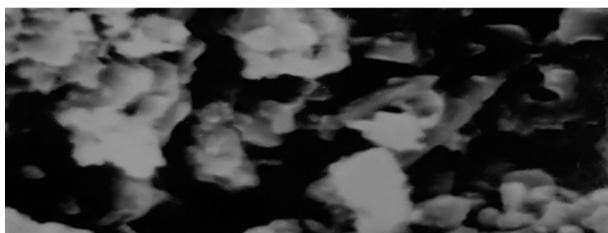


Рис. 3. Микрофотография (x300) структуры комбинированного вяжущего (цемент 70 %, фосфогипс 30 %)

Fig. 3. Micrograph (x300) of the structure of the combined binder (cement 70 %, phosphogypsum 30 %)

звоняет судить о процессах деструкции и возможных выделениях вредных соединений из состава бетона.

Таблица 6. Влияние ЗРШ на прочность бетонов, МПа

Table 6. The effect of RHA on the strength of concrete, MPa

Состав бетона на ОГВ (%)	Количество ЗРШ в объеме цемента (%) – марка минерального вяжущего			
	0–400	5–500	45–300	60–200
Битум – 8,5 Комбинированный наполнитель (зола + цемент) – 15 Вода – 6	4,10	4,65	5,57	5,57

В проведенном эксперименте образцы водонасыщали в течение 15 сут, а затем высушивали 20 сут при дальнейшем чередовании аналогичных циклов, но с периодичностью 6 сут. При этом постоянно контролировали свойства материала с помощью ультразвуковой диагностики

Ввод наполнителя в виде отхода способствует также росту внутрикристаллического давления, а следовательно, и более высокой вероятности прорыва и внедрения растущих неорганических кристаллов в битумные пленки. Все в целом приводит к появлению кластеров ячеистого и клубкового типа, обеспечивающих наиболее устойчивые и прочные связи, изображенные на рис. 3. Ячеистые и клубковые кластеры тормозят развитие микротрещин, снижают концентрацию напряжений и тем самым увеличивают прочность материала.

Кроме фосфогипса, подобный эффект проявляют и другие наполнители, например, распространенная в Китае зола рисовой шелухи (ЗРШ), которая содержит в большом количестве активный кремнезем, что создает благоприятные условия для создания центров кристаллизации. Ввиду очень высокой дисперсности зола агрегируется на частицах цемента, создавая ячеистые и клубковые кластеры и повышенное кристаллизационное давление. В результате экспериментов установлено (табл. 6), что несмотря на снижение марки цемента при вводе золы наблюдается существенный рост прочности получаемых материалов даже при наличии довольно толстых битумных пленок (содержание битума – 8,5 %).

Таким образом, регулирование микроструктуры бетонов на ОГВ путем ввода комбинированных наполнителей позволяет добиться существенной экономии цемента, снизить его марку, использовать отходы производства. Для смесей с комбинированными наполнителями важно знать влияние длительного попеременного увлажнения и высушивания в процессе эксплуатации дорожных конструкций. Это по-

и прямыми испытаниями на прочность. Было установлено, что в процессе высыхания свойства материала восстанавливаются. Причем последующие циклы вызывали рост прочности материала как при длительном водонасыщении, так и в сухом состоянии. Чем выше была марка гидравлического вяжущего, тем более высокая прочность достигалась после просушки. На практике добиться аналогичного эффекта можно только дополнительным введением 10–20 % цемента.

Заключение. Проведенные исследования технологии холодной регенерации асфальтобетона с применением катионных битумных эмульсий, цемента и отходов промышленности Китая показали, что в материалах на ОГВ тяжелые металлы, содержащиеся в отходах и асфальтогрануляте, надежно блокируются, их миграция в окружающую среду существенно снижается. При оптимальном содержании битумной эмульсии и цемента наблюдается эффект максимальной структурной прочности дорожно-строительного материала и максимальной фиксации ионов тяжелых металлов, что соответствует закону створа, открытого профессором И. А. Рыбьевым. Предложенные технические решения обоснованы теоретическими расчетами и позволяют осуществлять экологически безопасную регенерацию асфальтобетонных покрытий на территории Китайской Народной Республики.

Благодарности. Данное исследование поддержано Henan Center for outstanding overseas scientists (номер гранта GZS2018006).

Acknowledgements. This study was supported by the Henan Center for outstanding overseas scientists (contract GZ 2018006).

Список использованных источников

1. Суи Тонгбо. Использование промышленных отходов в цементной промышленности Китая / Суи Тонгбо // *Alitinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси.* – 2012. – № 6. – С. 6–15.
2. Qu Qiuyan. 85 % of hazardous waste in China not being treated properly: expert [Electronic Resource]. – 2017. – Режим доступа: <http://www.globaltimes.cn/content/1061302.shtml>. – Mode of access: 14.08.2017.
3. Меркина, О. Отходы в Китае: темная сторона экологического благополучия [Электронный ресурс] / О. Меркина // *Мегагазета.* – 2019. – Режим доступа: <https://megazeta.com/china-waste-management/>. – Дата доступа: 12.04.2019.
4. Удаление тяжелых металлов из растворов методом ионной флотации / Н. Л. Медяник [и др.] // *Вестн. МГТУ им. Г. И. Носова.* – 2016. – Т. 14, № 1. – С. 18–20.
5. Гиршфельд, Дж. Молекулярная теория газов и жидкостей / Дж. Гиршфельд, Ч. Кортисс, Р. Берд; под ред. Дж. Гиршфельд. – М.: Ин. лит-ра, 1961. – 929 с.
6. Рудь, А. В. Загрязнение тяжелыми металлами почв и растительности придорожных полос автодорог Минской области / А. В. Рудь // *Вестник БГУ. Серия 2, Химия. Биология. География.* – 2007. – № 1 – С. 111–115.
7. Контроль показателей качества искусственных почвогрунтов / Н. П. Матвейко [и др.] // *Вест. Вит. гос. техн. ун-та.* – 2015. – № 29. – С. 92–100.
8. Веренько, В. А. Прогнозирование расчетных характеристик бетонов на органогидрравлических вяжущих в широких диапазонах температур и скоростей деформаций / В. А. Варенько, А. А. Макаревич // *Вест. Бел. нац. техн. ун-та.* – 2010. – № 3. – С. 34–39.
9. Рыбьев, И. А. Строительное материаловедение: учеб. пособие / И. А. Рыбьев. – М.: Высш. шк., 2004. – 701 с.
10. Ядыкина, В. В. Повышение качества асфальто- и цементобетона их техногенного сырья с учетом состояния его поверхности: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.05 / В. В. Ядыкина; Белг. гос. техн. ун-т. – Белгород, 2004. – 42 с.
11. Холодные регенерированные смеси на основе асфальтогранулятов – перспективный материал для устройства конструктивных слоев долговечных дорожных одежд / Б. М. Хрусталева [и др.] // *Применение новых материалов и технологий в дорожном строительстве: сб. докл. Междунар. науч.-практ. конф., 15–16 марта 2019, Сочи.* – Сочи: Краснодаравтотдор, 2019. – С. 37–42.

References

1. Sui Tongbo. Industrial waste byproducts contributing to cement sustainability in China. *Alitinform: Tsement. Beton. Sukhie smesi* [AlitInform: Cement. Concrete. Dry mixtures], 2012, no. 6, pp. 6–15 (in Russian).
2. Qu Qiuyan. 85 % of hazardous waste in China not being treated properly: expert. 2017. Available at: <http://www.globaltimes.cn/content/1061302.shtml>. (accessed 14 August 2017).
3. Merkina O. Waste in China: the dark side of environmental well-being. *Megazeta*. 2019. Available at: <https://megazeta.com/china-waste-management/>. (accessed 12 April 2019) (in Russian).
4. Medyanik N. L., Tussupbayev N. K., Varlamova I. A., Girevaya Kh. Ya., Kalugina N. L. Removing of heavy metals from solutions by the ion flotation method. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. G. I. Nosova = Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University*, 2016, vol. 14, no. 1, pp. 18–20 (in Russian).
5. Hirschfeld J., Curtiss C., Bird R. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. NY, Wiley, 1954. 1219.

6. Rud A. V. Heavy metal pollution of soils and vegetation of the Minsk region roadsides. *Vestnik BGU. Seriya 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya = Vestnik BSU. Series 2: Chemistry. Biology. Geography*, 2007, no. 1, pp. 111–115 (in Russian).
7. Matveiko N. P., Braikova A. M., Sadovskii V. V. Control of quality indicators of artificial soil. *Vestnik VGTU = Vestnik of Vitebsk State Technological University*, 2015, no. 29, pp. 92–100 (in Russian).
8. Verenko V. A., Makarevich A. A. Prediction of design characteristics of concrete on organohydraulic binders over a wide range of temperatures and strain rates. *Vestnik belorusskogo natsional'nogo tekhnicheskogo universiteta [Vestnik of BNTU]*, 2010, no. 3, pp. 34–39 (in Russian).
9. Rybiev I. A. *Building materials science*. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2004. 701 p. (in Russian).
10. Yadykina V. V. *Improving the quality of asphalt and cement concrete of their technogenic raw materials, taking into account the state of its surface*. Belgorod, 2004. 42 p. (in Russian).
11. Khroustalev B. M. [et al.] Cold regenerated mixtures based on asphalt granules – a promising material for the construction of structural layers of durable road pavement. *Primenenie novykh materialov i tekhnologii v dorozhnom stroitel'stve: sb. dokl. mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii, 15-16 marta 2019, Sochi [Application of new materials and technologies in road construction: Book of abstracts of International Scientific Practical Conference]*. Sochi, Krasnodarvtodor, 2019, pp. 37–42 (in Russian).

Информация об авторах

Борис Михайлович Хрусталеv – академик, д-р техн. наук, профессор, руководитель Научно-технологического парка Белорусского национального технического университета «Политехник», эксперт Хэнаньской технологической компании Гаююань по содержанию автомагистралей, Центр иностранных специалистов высокой квалификации (ул. Я. Коласа, 24, 220113, Минск, Республика Беларусь). E-mail: post@park.bntu.by

Лю Тинггуо – ген. директор Хэнаньской технологической компании Гаююань по содержанию автомагистралей (ул. Гаююань, 6, 453003, Синьсян, Китайская Народная Республика). E-mail: liutingguo@chngaoyuan.com

Бусел Алексей Владимирович – д-р техн. наук, профессор, гл. науч. сотрудник Белорусского дорожного научно-исследовательского института «БелдорНИИ» (4-й Загородный переулок, 60, 220073, Минск, Республика Беларусь). E-mail: bulex@tut.by

Ли Жонью – начальник Ключевой лаборатории провинции Хэнань по диагностике и содержанию автомагистралей (ул. Гаююань, 6, 453003, Синьсян, Китайская Народная Республика). E-mail: lizhongyu@chngaoyuan.com

Веренко Владимир Адольфович – д-р техн. наук, профессор. Научно-технологический парк Белорусского национального технического университета «Политехник», эксперт Хэнаньской технологической компании Гаююань по содержанию автомагистралей, Центр иностранных специалистов высокой квалификации (ул. Я. Коласа, 24, 220113, Минск, Республика Беларусь). E-mail: verenko.vladimir@gmail.com

Занкович Виталий Валерьевич – канд. техн. наук, эксперт Хэнаньской технологической компании Гаююань по содержанию автомагистралей, Центр иностранных специалистов высокой квалификации (ул. Гаююань, 6, 453003, Синьсян, Китайская Народная Республика). E-mail: vitali.zankavich@chngaoyuan.com

Бусел Екатерина Александровна – ассистент кафедры «Физикохимия материалов» Белорусского государственного экономического университета (ул. Свердлова, 7, 220000, Минск, Республика Беларусь). E-mail: katerinabusel@gmail.com

Information about the authors

Boris M. Khrustalev – Academician, D. Sc. (Engineering), Professor. Scientific Director of the Science and Technology Park of the Belarusian National Technical University “Polytechnic”, Henan Technology Company GaoYuan for the maintenance of highways, Center for Foreign Specialists of High qualifications (24, Y. Kolas Str., 220113, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: post@park.bntu.by

Tingguo Liu – Director General of the Henan Technology Company Gaoyuan for the maintenance of highways (6, Gaoyuan Str., 453003, Xinxiang, People’s Republic of China). E-mail: liutingguo@chngaoyuan.com

Aleksey V. Busel – D. Sc. (Engineering), Professor, Chief Researcher. State Enterprise Belarusian Road Research Institute BeldorRI (60, 4th Zagorodny Lane, 220073, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bulex@tut.by

Zhongyu Li – Head of the Henan Province Key Laboratory for Diagnostics and Maintaining Highways (6, Gaoyuan Str., 453003, Xinxiang, China). E-mail: lizhongyu@chngaoyuan.com

Vladimir A. Verenko – D. Sc. (Engineering), Professor. Science and Technology Park of the Belarusian National Technical University “Polytechnic”, expert of the Henan technology company Gaoyuan for the maintenance of highways, Center for Foreign Specialists of High Qualification (24, Y. Kolas Str., 220113, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: verenko.vladimir@gmail.com

Vitaliy V. Zankovich – Ph. D. (Engineering), expert of the Henan technology company Gaoyuan for the maintenance of highways, Center for Foreign Specialists of High Qualification (6, Gaoyuan Str., 453003, Xinxiang, People’s Republic of China). E-mail: vitali.zankavich@chngaoyuan.com

Ekaterina A. Busel – Assistant, Department of Physicochemistry of Materials. Belarusian State Economic University (7, Sverdlov Str., 220000, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: katerinabusel@gmail.com