

## Способы упрочнения адгезионных связей между поверхностью отработанных формовочных смесей и органическим вяжущим при получении активированных минеральных порошков

Докт. техн. наук, проф. Я. Н. Ковалев<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский национальный технический университет (Минск, Республика Беларусь)

© Белорусский национальный технический университет, 2016  
Belarusian National Technical University, 2016

**Реферат.** При формировании структуры прочности асфальтобетона большое значение имеет величина адгезионной связи между минеральной поверхностью кислых кварцевых материалов и органическим вяжущим (битумом). Теоретически и экспериментально установлено, что эта связь недостаточна и вызывает преждевременное разрушение структуры асфальтовяжущего вещества и, в конечном итоге, асфальтобетона. В связи с этим актуальной задачей является поиск эффективных методов упрочнения адгезионных связей между указанными структурными компонентами. Значительную роль в решении данной проблемы играет получение минеральных порошков из отработанной формовочной смеси, активированных различными методами их гидрофобизации. Разработка нескольких способов получения активированных минеральных порошков из отработанной формовочной смеси, а также знание особенностей поведения асфальтобетонов на их основе позволили создать рациональные технологии применительно к условиям работы конкретных асфальтобетонных заводов в любых регионах. Проведенные исследования по гидрофобизации поверхности частиц отработанной формовочной смеси с помощью алкилсиликонатов натрия создали основу для разработки нового эффективного способа получения активированных минеральных порошков из отработанной формовочной смеси. Способ заключается в обработке отработанной формовочной смеси в процессе помола в шаровой мельнице этилсиликонатом натрия (0,3–0,7 % от массы минерального сырья). Ювенильная поверхность частиц свежемолотого порошка имеет максимальную среди известных наполнителей активность по отношению к альтину, что можно объяснить дополнительным структурирующим воздействием химически активных органических литейных связующих, содержащихся в отработанной формовочной смеси. Именно это свойство позволяет широко использовать порошок из отработанной формовочной смеси, в котором в качестве полимерного компонента содержится неотвержденный алтин.

**Ключевые слова:** отработанная формовочная смесь, гидрофобизация, активированный минеральный порошок, асфальтобетон

**Для цитирования:** Ковалев, Я. Н. Способы упрочнения адгезионных связей между поверхностью отработанных формовочных смесей и органическим вяжущим при получении активированных минеральных порошков / Я. Н. Ковалев // *Наука и техника*. 2016. Т. 15, № 6. С. 451–459

## Methods for Strengthening of Adhesion Bonds between Surface of Used Molding Sand and Organic Binder while Obtaining Activated Mineral Powders

Ya. N. Kovalev<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian National Technical University (Minsk, Republic of Belarus)

**Abstract.** Value of adhesion bond between mineral surface of acid quartz materials and organic binder (bitumen) has a great significance while forming structure of asphalt concrete strengthening. It has been established theoretically and experimentally

**Адрес для переписки**  
Ковалев Ярослав Никитич  
Белорусский национальный технический университет  
просп. Независимости, 150,  
220013, г. Минск, Республика Беларусь  
Тел.: +375 17 265-97-28  
ftk75@bntu.by

**Address for correspondence**  
Kovalev Yaroslav N.  
Belarusian National Technical University  
150 Nezavisimosty Ave.,  
220013, Minsk, Republic of Belarus  
Tel.: +375 17 265-97-28  
ftk75@bntu.by

ly that that the bond is insignificant and it causes premature destruction of structure for asphalt-binding substance and finally asphalt concrete. In this connection the relevant objective of the paper is a search for efficient methods for strengthening of adhesion bonds between the indicated structural components. A development for obtaining mineral powders from used molding sand activated by various hydrofobisation methods plays rather important role in that matter. The development of several methods for obtaining of activated mineral powders from used molding sand and also know-how pertaining to behavior of asphalt concrete formed on their basis have made it possible to create rational technologies which are applicable under operational conditions of the specified asphalt concrete plants in any region. The executed investigations on hydrofobisation of particles surface for the used molding sand with the help of sodium alkyl siliconates have established the basis for development of new efficient method for obtaining activated mineral powders from the used molding sand. The method presupposes treatment of the used molding sand in the process of mill flow in a ball drum while using sodium ethyl silicate (0.3–0.7 % as compared with the mass of mineral raw material). Juvenile particle surface of fresh milled powder from the used molding sand has a maximum activity among the known filling compounds in relation to althin and this phenomenon can be explained by additional structure-forming impact of chemically active organic foundry binding agents which are contained in the used molding sand. That particular property allows to use widely powder from the used molding sand which contains uncured althin as a polymer component.

**Keywords:** used molding sand, hydrofobisation, activated mineral powder, asphalt concrete

**For citation:** Kovalev Ya. N. (2016) Methods for Strengthening of Adhesion Bonds between Surface of Used Molding Sand and Organic Binder while Obtaining Activated Mineral Powders. *Science & Technique*. 15 (6), 451–459 (in Russian)

## Введение

Поскольку существующая технология приготовления минеральных порошков не ориентирована на использование кремнеземистого (кислого) сырья, а следовательно, не может обеспечить достаточной адгезии битума к кварцевой поверхности, возникла необходимость исследования ряда способов усиления адгезионных контактов между ними. К таким способам относятся: гидрофобизация минеральной поверхности, прививка полимера к минеральной поверхности, активация поверхности минерального материала высокомолекулярными соединениями.

Разработка нескольких способов получения активированных минеральных порошков (МП) из отработанной формовочной смеси (ОФС), а также знание особенностей поведения асфальтобетонов на их основе дают возможность создать рациональные технологии применительно к условиям работы конкретных асфальтобетонных заводов (АБЗ) в любых регионах. Проанализируем кратко названные способы активации минеральных порошков, получаемых из ОФС.

## Гидрофобизация минеральной поверхности

Этот вариант основан на способности некоторых веществ, имеющих высокую химическую активность, модифицировать поверхность твердых тел, увеличивая их водоотталкивающую способность. Обычно в качестве гидрофобизаторов применяют стеариновую кислоту, омы-

ленный петролатум, мылонафт, олеиновую кислоту и т. п. [1]. Наиболее универсальными гидрофобизаторами считаются кремнийорганические соединения [2]. Эффект их применения заключается в том, что они содержат в своем составе реакционноспособные атомы и группы, а также углеводородные радикалы (H, OH, OR, OCOR), которые могут взаимодействовать с гидроксидами и оксидами металлов, гидратной и сорбированной водой находящимся на минеральной поверхности, с образованием гидрофобной пленки полисилоксанового полимера [3]. Образующаяся пленка ориентирована таким образом, что силоксановые связи направлены к поверхности минерального материала, а гидрофобные углеводородные радикалы (R) – в сторону окружающего пространства [4]. Благодаря особой структуре кремнийкислородного каркаса и наличию органических групп минеральная поверхность приобретает водоотталкивающую способность, эластичность и хорошую совместимость с органическими вяжущими веществами.

Известна возможность применения кремнийорганических веществ для гидрофобизации минеральных порошков [5]. Однако ОФС отличаются от применяемых исходных минеральных материалов, в связи с чем для получения качественного активированного минерального порошка на их основе необходимы специальный выбор кремнийорганического соединения и анализ его взаимодействия с кварцевой поверхностью ОФС.

Поскольку ОФС – кислый минеральный материал, хорошим сцеплением с поверхностью его частиц будет обладать модификатор с повышенной щелочной реакцией (основностью). В свою очередь, битум, химическая активность которого определяется наличием асфальтогеновых кислот и ангидридов, также будет лучше взаимодействовать с минеральным материалом, обладающим повышенной основностью. Исходя из этих положений, предполагается использовать кремнийорганические соединения – органилсиликонаты натрия (ГКЖ-10 и ГКЖ-11), которые отличаются относительно небольшой стоимостью и высоким щелочным показателем (рН до 13) [6].

Основываясь на данных, приведенных в [6], можно предположить, что при получении активированного минерального порошка из ОФС с помощью поверхностно-активных веществ (ПАВ) в виде алкилсиликонатов натрия на кремнеземистой подложке образуется сплошная высокомолекулярная пленка. В структуре пленки можно различать следующие три типа атомов кремния, граничащих со свободной кварцевой поверхностью (отмеченные кружками на рис. 1):

1) прочно скрепленные с поверхностью связью Si–O–Si;

2) слабо соединенные с поверхностью водородной связью посредством силанольных групп, принадлежащих одновременно поверхности минеральных частиц и модификатору;

3) не связанные с поверхностью материала (поэтому для усиления адгезии пленки к поверхности кремнезема необходимо инициировать образование связи Si–O–Si).

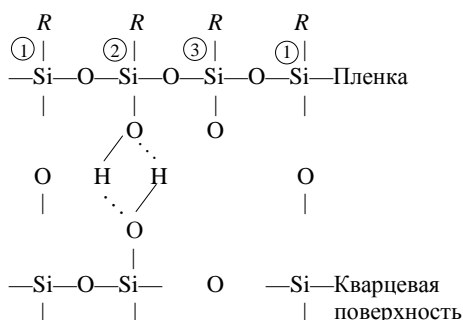


Рис. 1. Структура высокомолекулярной пленки на кварцевой поверхности: R – углеводородные радикалы

Fig. 1. Structure of high molecular film on quartz surface: R – hydrocarbon radicals

Предполагается, что в процессе помола ОФС в присутствии алкилсиликонатов может идти процесс взаимодействия гидрофобизатора

с химически ненасыщенными атомами кислорода ювенильной минеральной поверхности. В результате такого взаимодействия может образовываться новое комплексное соединение, которое обеспечивает стойкую ионную связь молекул гидрофобизатора с ювенильной поверхностью кремнезема.

Взаимодействие влаги и углекислого газа (из воздуха) инициирует в дальнейшем процесс карбонизации, в результате чего на поверхности кремнезема образуется гидрофобная полисилоксановая пленка [4]. Поскольку процесс образования последней протекает длительное время (24–48 ч) и ее связям в этот период угрожает «размыв» влагой, для обеспечения нормальных условий карбонизации необходимо избегать возможного увлажнения порошка. Кроме того, одним из условий получения качественной пленки на поверхности минеральных частиц порошка является оптимизация содержания гидрофобизатора. Только в этом случае на минеральной подложке образуется гидрофобная пленка с мономолекулярным слоем, обеспечивающая максимальную адгезию к органическим вяжущим материалам [7].

Для получения активированного минерального порошка гидрофобизатор ГКЖ-10 (в количестве до 1 % от массы минеральной части) вводили в шаровую мельницу вместе с ОФС. Оценку степени модифицирования поверхности частиц ОФС проводили по характеру изменения ее гидрофильности с помощью метода сорбции паров воды согласно [8].

Для сравнения гидрофобности различных порошков в качестве критерия выбрано отношение давления паров к давлению насыщенных паров ( $p/p_s$ ). С целью наибольшей наглядности и достоверности получаемых результатов принято  $p/p_s = 0,8$ . Как показали исследования, гидрофильность для ОФС на органических связующих экстремальна в области концентрации не более 0,7 % от массы ОФС, что можно объяснить изменением ориентации молекул модификатора с увеличением его количества на поверхности частиц ОФС.

При малых концентрациях (0,2–0,6 % массы) молекулы ГКЖ-10 закрепляются на частицах минерала, образуя мономолекулярную гидрофобную пленку по механизму, описанному выше. Дальнейшее увеличение концентрации модификатора приводит к полислоистой адсорбции, когда молекулы ПАВ закрепляются уже на модифицированных участках поверхности за счет гидрофобного взаимодействия углеродных радикалов. При этом свободные Na–O–группы мо-

дификатора легко гидратируются водой, вследствие чего гидрофильность поверхности повышается.

Можно предположить, что в области максимального гидрофобизирующего действия на поверхности минеральных частиц появляется наибольшее число участков, обладающих высоким сродством к вяжущим материалам органической природы (битум) и интенсивно взаимодействующих с ними. Интенсивность физико-химической адгезии на границе «модификатор – вяжущее» изучали методом определения водостойкости бинарных смесей согласно ГОСТ 12784–78. Получение водостойкого асфальтовяжущего подтверждает правильность выбора концентрации активатора и предполагает высокие качественные показатели асфальтобетона.

Проведенные исследования по гидрофобизации поверхности частиц ОФС с помощью алкилсиликатов натрия создали основу для разработки нового эффективного способа получения активированных МП из ОФС [9]. Способ заключается в обработке ОФС в процессе помола в шаровой мельнице этилсиликатом натрия (0,3–0,7 % от массы минерального сырья). ОФС имела следующий химический состав (в %):  $\text{SiO}_2$  – 87,0–93,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 1,0–2,5;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,5–2,5;  $\text{CaO} + \text{MgO}$  – 0,5–2,0;  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  – 0,2–0,4; S – 0,1–0,3; остатки органических веществ – 3,0–8,0. Составы исходной смеси и краевой угол смачивания полученного минерального порошка были такими, как представлено в табл. 1.

Гидрофобность МП, взятого за прототип, оказалась меньшей по сравнению с полученным (краевой угол смачивания у прототипа был в пределах  $62^\circ 23' - 83^\circ 59'$ ). С целью повышения эффективности гидрофобизации МП из кислых горных пород в качестве их активатора использовали омыленный талловый пек [10]. Эффек-

тивность действия таллового пека как активатора обусловлена наличием в его составе, наряду с натриевыми солями жирных кислот, натриевых солей смоляных кислот и спиртов, кетонов, альдегидов терпенового ряда, образующих природную смесь анионных и неионогенных ПАВ и обладающих высоким гидрофобизирующим действием на минеральные наполнители.

Таблица 1

Компонент и показатель	Состав смеси		
	99,7	99,5	99,3
ОФС, %	99,7	99,5	99,3
Этилсиликат натрия, %	0,3	0,5	0,7
Краевой угол смачивания МП из ОФС	$73^\circ 31'$	$86^\circ 12'$	$89^\circ 50'$

ОФС и омыленный талловый пек (в количестве 0,2–0,6 % от массы минерального сырья) измельчали в шаровой мельнице в течение 1,5 ч при скорости вращения барабана 50 об/мин. Применение в качестве активатора омыленного таллового пека дает значительное уменьшение сорбции паров воды на поверхности МП, что свидетельствует о повышении гидрофобности поверхности, вследствие чего обеспечивается прочное сцепление битума с поверхностью минерального материала. Увеличение количества активатора более 0,6 % экономически не оправдано из-за стабилизации свойств МП и асфальтобетона, а его содержание менее 0,2 % ведет к их ухудшению.

На описываемом активированном МП готовили мелкозернистые асфальтобетонные смеси типа Б марки I. Свойства полученного асфальтобетона приведены в табл. 2. Асфальтобетон на активированном МП, полученном по описываемому способу, имеет высокую коррозионную устойчивость.

Таблица 2

Свойства асфальтобетона с использованием минерального порошка, активированного талловым пеком

Properties of asphalt concrete while using mineral powder activated by tall oil pit

Наименование показателя	Омыленный талловый пек, %			Требование ГОСТ 9128–84
	0,2	0,4	0,6	
Предел прочности на сжатие, МПа, при температуре, °С:				
20	2,90	3,15	3,06	Не менее 2,20
50	1,15	1,20	1,17	Не менее 0,80
0	10,00	9,76	9,01	Не более 10,00
Водонасыщение, % по объему	3,00	2,40	2,00	1,50–4,00
Коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении в течение, сут.:				
15	0,99	1,00	0,98	Не менее 0,85
50	0,88	0,93	0,90	–

## Прививка полимера к минеральной поверхности

Прививка полимеров к поверхности минеральных компонентов асфальтобетона является одним из эффективных способов повышения его качества. Кроме того, направленная модификация поверхности каменного материала полимерами расширяет ассортимент местных минеральных материалов [11].

В [12] показано, что полимеры, привитые к поверхности минеральных зерен, усиливают ее взаимодействие с органическими вяжущими. К используемым для этой цели полимерам предъявляются два основных требования: они должны быть достаточно химически реактивными по отношению к минеральному материалу, чтобы обеспечить хорошую адгезию, и обладать совместимостью («средством») с битумом.

Возможность получения привитых полимеров на твердых неорганических поверхностях впервые была показана в [13]. Исходя из требований минимальной энергоемкости процесса, наиболее практически приемлемым является такой способ прививки полимера к минеральной поверхности, при котором используемые ненасыщенные мономеры и олигомеры могли бы полимеризоваться непосредственно на обрабатываемых свежесформированных поверхностях частиц диспергируемого материала. По данным Л. П. Яновой [14], при таком способе повышается молекулярное взаимодействие поверхности с полимером и улучшаются свойства модифицированного наполнителя.

Поскольку при производстве МП сырье нагревают в сушильном барабане до высоких (200 °С) температур, прививаемый на поверхность минеральных частиц полимер должен быть достаточно термостойким. Этому и вышеперечисленным требованиям отвечают продукты сланцеперерабатывающей промышленности – альтина [15].

Для получения клеящих составов неотвержденного альтина к нему необходимо добавлять отвердитель (полиэтиленполиамин), в результате чего и реализуется процесс поликонденсации. Однако при этом происходит загустевание альтина, он плохо распределяется по поверхности минеральных частиц. В связи

с этим было предложено использовать для активации МП неотвержденный альтин, который согласно [16] может поликонденсироваться при взаимодействии с мелкозернистыми наполнителями из кислых горных пород. Данное свойство альтина должно проявляться более полно при контактировании со свежемолотыми кварцевыми зернами, поскольку в процессе измельчения образуются ионы SiO [17], способные инициировать процесс поликонденсации альтина. При этом образуются реакционноспособные фенолят- и тиолят-анионы, которые активно участвуют в процессе поликонденсации альтина, завершающейся созданием высокогидрофобной полимерной пленки, закрепленной ионными связями с кварцевой минеральной поверхностью.

С целью интенсификации процесса поликонденсации предложено исходное минеральное сырье нагревать в сушильном барабане до максимально допустимой для неотвержденного альтина температуры 180–200 °С. С помощью термографического анализа А. В. Буселом [18] было установлено отсутствие термического разложения альтина при этих температурах. Таким образом, выявлен факт благоприятного сочетания свойств неотвержденного альтина в случае его применения для модифицирования поверхности минеральных порошков, получаемых из ОФС или кварцевых песков.

Для уменьшения расхода альтина предложено в качестве минерального сырья использовать ОФС. Применяли ОФС на органических связующих КО (раствор кубовых остатков органических жирных кислот в уайт-спирите), поскольку они обладают повышенной гидрофобностью вследствие модифицирования их поверхности остатками органических литейных связующих. Результаты испытаний активированных альтином минеральных порошков из ОФС показали, что использование ОФС в качестве сырья уменьшает расход модификатора до 0,5–0,6 %, не снижая гидрофобность порошка.

На основании проведенных исследований разработан новый способ получения высококачественных активированных порошков [19], который заключается в нагреве ОФС в сушильном барабане до температуры 180–200 °С, подаче ОФС одновременно с неотвержденным альтином в шаровую мельницу и модификации

поверхности частиц сырья в процессе помола. Высокая температура вызывает ускорение процесса поликонденсации алтына на поверхности ОФС и позволяет получить на выходе из мельницы качественный активированный кварцевый МП, частицы которого покрыты пленкой полимера, прочно связанного с минеральной поверхностью. Таким образом, ювенильная поверхность частиц свежемолотого порошка из ОФС имеет максимальную среди известных наполнителей активность по отношению к алтыну, что можно объяснить дополнительным структурирующим воздействием химически активных органических литейных связующих, содержащихся в ОФС. Именно это свойство позволяет широко использовать порошок из ОФС, в котором в качестве полимерного компонента содержится неотвержденный алтын.

Активированный алтыном МП использовали в составе дорожных асфальтобетонов, для чего был подобран оптимальный состав асфальтобетонной смеси (тип Б, марка II). Свойства полученного асфальтобетона отвечают требованиям ГОСТ на этот материал (табл. 3).

Таблица 3

**Свойства асфальтобетонов с использованием активированных алтыном минеральных порошков из отработанных формовочных смесей**  
**Properties of asphalt concrete while using althin-activated mineral powders from used molding sand**

Показатель	Результат испытаний образцов	Требование ГОСТ 9128–84
Предел прочности на сжатие, МПа, при температуре, °С:	20	Не менее 2,20
	50	Не менее 1,00
	0	Не более 12,00
Коэффициент водостойкости	0,92	Не менее 0,85
Коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении	0,89	Не менее 0,75
Набухание, % по объему	0,39	Не более 1,00

### Активация поверхности минерального материала высокомолекулярными органическими соединениями

Наиболее часто для повышения адгезии битума к минеральной поверхности используют следующие материалы: дегти, кубовые остатки синтетических жирных кислот, латексы, нефтеполимерные смолы, отходы переработки сланцевых смол, полиэтиленовый воск. Перечисленные материалы применяются в основном

для модифицирования традиционных МП, получаемых из карбонатного минерального сырья. Поэтому выполняли поиск доступных и эффективных высокомолекулярных материалов для гидрофобизации кварцевой поверхности зерен ОФС.

В настоящее время значительный объем высокомолекулярных связующих используется в литейном производстве для модификации формовочных кварцевых песков. Выбор литейных связующих основывается на критерии их максимальной адгезии к формовочным пескам. В связи с этим возникло предположение о возможности применения органических литейных связующих в качестве модификаторов для получения активированных МП из ОФС.

Типичными представителями литейных связующих являются смолы КФ, МФ и КО. Связующее КФ – это раствор продуктов поликонденсации ксилола, фенола и формальдегида в смеси бутанола и этанола; МФ – частично бутанолизированная мочевиноформальдегидная смола; КО – раствор кубовых остатков синтетических жирных кислот (СЖК) в уайт-спирите.

По результатам испытаний МП, активированных высокомолекулярными литейными КФ и КО, построены графики зависимости величины сорбции паров воды от отношения давления паров к давлению насыщенных паров. График для КФ приведен на рис. 2. Анализ графиков показывает, что эффект от применения указанных связующих-модификаторов одинаков, а их оптимальное содержание в активируемой смеси должно быть в пределах 0,6–1,2 %.

Эффект активации исходных формовочных смесей указанными связующими заключается в том, что кварцевые частицы покрываются слоем органического соединения, который по мере высыхания растворителя и твердения полимеризуется с образованием сплошной пленки. При этом отдельные реакционноспособные группы модификатора вступают в химическое взаимодействие с активными центрами на ювенильной поверхности минерала. Согласно [20], процесс отверждения КФ протекает по реакции поликонденсации фенола, формальдегида и бутилового спирта. Процесс поликонденсации завершается образованием бутилфенольной смолы, покрывающей в виде пленки поверхности кварцевых частиц. Фенольные гидроксилы, входящие в состав пленки, могут взаимодействовать с активными центрами ювенильной

поверхности, упрочняя связь пленки с минеральной подложкой.

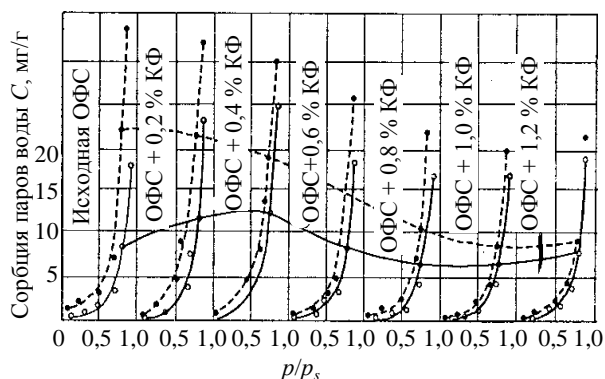


Рис. 2. Зависимость величины сорбции паров воды от отношения давления паров к давлению насыщенных паров для минерального порошка из отработанной формовочной смеси (ОФС), модифицированного связующим КФ: — — ОФС на органических связующих; - - - - ОФС на неорганических связующих

Fig. 2. Dependence of water vapor sorption value on ratio of vapor pressure to saturated vapor pressure for mineral powder from used molding sand which is modified by carbamide-furan binder: — — used molding sand based on organic binders; - - - - used molding sand based on inorganic binders

При твердении смол МФ также протекает реакция поликонденсации, компонентами которой являются мочевина, формальдегид и бутиловый спирт [21]. Реакция отверждения связующего МФ завершается образованием мочевиноформальдегидной смолы, которая интенсивно взаимодействует с активными центрами кварцевой поверхности посредством аминных, карбонатных и гидроксильных групп.

Несколько по-другому идет процесс гидрофобизации кварцевой поверхности при использовании связующего КО. Кубовые остатки СЖК имеют формулу  $R-COON$ , где  $R$  — углеводородная цепь  $C_{17}-C_{21}$  с примесями спиртов.

Предполагается, что процесс образования гидрофобной пленки на поверхности кварцевых частиц ОФС протекает в такой последовательности: гидроксильные группы ювенильной поверхности частиц ОФС взаимодействуют с  $COON$ -группами кубовых остатков СЖК и образуют сложные эфиры. Одновременно при испарении уайт-спирита идет процесс полимеризации молекул СЖК с образованием на ювенильной поверхности частиц ОФС сплошной полимерной пленки.

После образования на поверхности минеральных частиц мономолекулярной пленки

сшитого полимера дальнейшее добавление модификатора ведет к рыхлому полислоному ее строению. Это стимулирует увеличение роста адсорбции воды. Таким образом, анализ кинетики сорбции паров воды позволяет оптимизировать количество применяемого модификатора.

Мономолекулярный слой модификатора на поверхности частиц порошков должен способствовать максимальной его адгезии с битумом. Это положение было экспериментально подтверждено при испытании образцов смесей активированных порошков с битумом на водостойкость (коэффициент водостойкости определяли по ГОСТ 12801–84). Испытываемые на водостойкость образцы бинарных смесей содержали минеральные порошки, активированные различным количеством ГКЖ-10. Результаты экспериментов представлены на рис. 3. Из них следует, что минимальному значению гидрофильности МП соответствует максимальная водостойкость бинарной смеси. Это хорошо согласуется с данными И. П. Шульгинского и Г. Б. Крижановской [22], а также подтверждает закон створа при переходе от молекулярных явлений на границе раздела фаз к субмикроскопическому уровню.

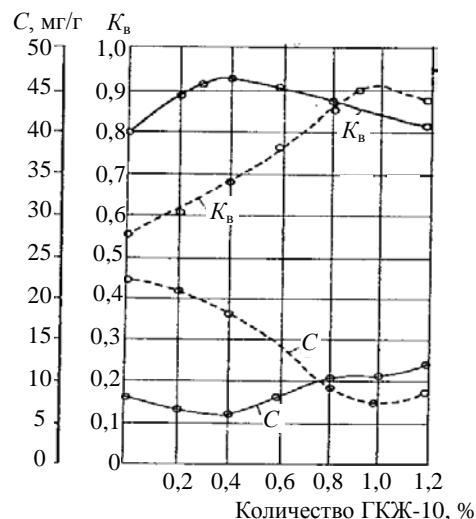


Рис. 3. Зависимость коэффициента водостойкости  $K_b$  и величины сорбции паров воды  $C$  для бинарных смесей от количества модификатора (ГКЖ-10): — — ОФС на органических связующих; - - - - ОФС на неорганических связующих

Fig. 3. Dependence of water resistance coefficient  $K_b$  and water vapor sorption value  $C$  for binary mixtures on modifier (ГКЖ-10) quantity: — — used molding sand based on organic binders; - - - - used molding sand based on inorganic binders

**ВЫВОДЫ**

1. Для получения активированных минеральных порошков из отработанной формовочной смеси установлена возможность применения следующих способов, усиливающих адгезионные связи между минеральной поверхностью измельчаемого сырья и органическим вяжущим:

а) гидрофобизации кремнийорганическими соединениями (ГКЖ-10, ГКЖ-11 вводятся в шаровую мельницу в количестве 0,2–0,5 % от массы отработанной формовочной смеси);

б) прививки полимера к ювенильной кварцевой поверхности (неотвержденный алтын добавляется в процессе помола к нагретому до 180–200 °С минеральному кварцевому сырью в количестве 0,4–0,8 % от его массы);

в) химической модификации зерен отработанной формовочной смеси высокомолекулярным поверхностно-активным веществом (литейные смолы КФ, МФ добавляются в измельчаемое минеральное сырье в количестве 0,8–1,0 %; а связующее КО – в количестве 0,6–0,8 % от массы сырья).

2. Проведенные теоретические и экономические исследования позволили определить оптимальные режимы получения активированных минеральных порошков на основе дешевого кремнеземистого сырья – отработанной формовочной смеси.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Куринов, Б. С. Роль минерального порошка в процессе структурообразования песчаного асфальтобетона / Б. С. Куринов // Методы исследования строительных материалов. Элиста, 1976. С. 90–98.
2. Пащенко, А. А. Кремнийорганические покрытия холодного отверждения / А. А. Пащенко. Киев: Выща шк., 1972. 78 с.
3. Андрианов, К. А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул / К. А. Андрианов. М.: АН СССР, 1962. 327 с.
4. Гидрофобизация / А. А. Пащенко [и др.]. Киев: Наук. думка, 1973. 239 с.
5. Сотникова, В. Н. Гидрофобизация кремнийорганическими соединениями некондиционных порошков для асфальтобетона / В. Н. Сотникова // Труды СоюздорНИИ. 1969. Вып. 34. С. 189–199.
6. Повышение качества стеклопластиков с помощью аппретов / М. Г. Воронков [и др.]. Киев: УкрНИИТИ, 1976. 63 с.
7. Модифицирование минеральных порошков, полученных из отработанных формовочных смесей / Я. Н. Ко-

валев [и др.] // Строительство и эксплуатация автомобильных дорог и мостов: сб. науч. статей. Минск: БелдорНИИ, 1980. С. 77–80.

8. Комаров, В. С. Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии / В. С. Комаров. Минск: Наука и техника, 1970. 317 с.
9. Способ приготовления активированного минерального порошка для асфальтобетонной смеси: а. с. № 833727 СССР: МПК С04В 13/30 / Я. Н. Ковалев, А. В. Бусел, А. А. Куприянич, Д. И. Кукуй, Ю. П. Ледян; дата публ.: 30.05.1981.
10. Способ приготовления активированного минерального порошка: а. с. № 1271845 СССР: МПК С04В 20/02, С04В 26/26 / Я. Н. Ковалев, А. В. Бусел, Ф. Ф. Можейко, В. В. Шевчук, А. П. Одерихо, Н. А. Кутний, А. Н. Головин; дата публ.: 23.11.1986.
11. Слепая, Б. М. Основы применения в асфальтобетоне минеральных материалов, модифицированных полимерами / Б. М. Слепая, Л. Б. Гезенцев // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. по производству и применению искусственных строительных материалов в сельскохозяйственном строительстве. Брест, 1979. С. 207–208.
12. Маркина, Г. Я. Использование полимеров для модифицирования минеральных порошков / Г. Я. Маркина // Труды СоюздорНИИ. 1978. Вып. 107. С. 100–103.
13. Deuel, H. Vber das von Quazz Pulvern in Gedenwart Organischer Verbindungen / H. Deuel, R. Gentili // Helvetice Chimica Acta. 1956. Vol. 39. P. 1586–1589.
14. Янова, Л. П. Механо-химическое моделирование поверхности порошков ионных кристаллов прививкой полимера / Л. П. Янова // Физико-химические свойства и структура полимеров. Киев: Наук. думка, 1977. С. 136–140.
15. Поконова, Ю. В. Алтыны – новые продукты сланцевой химии / Ю. В. Поконова. Л.: Изд-во ЛТИ, 1982. 90 с.
16. Поконова, Ю. В. Химия и технология сланцевых фенолов / Ю. В. Поконова, В. А. Проскуряков, В. И. Левановский. Л.: Изд-во ЛТИ, 1979. 191 с.
17. Стрельцин, Г. С. Поверхностные свойства кварца / Г. С. Стрельцин // Коллоидный журнал. 1968. Т. 30, № 4. С. 592–595.
18. Бусел, А. В. Получение активированных минеральных порошков из отработанных формовочных смесей и их применение в дорожном асфальтобетоне / А. В. Бусел. Минск, 1983. 22 с.
19. Способ приготовления активированного минерального порошка: а. с. № 1011598 СССР: МПК С 04 В 31/40 / Я. Н. Ковалев, Ю. В. Поконова, А. В. Бусел, Н. В. Мелешко; дата публ.: 15.04.1983.
20. Состав покрытий: а. с. № 382655 (СССР) / Ю. В. Поконова, В. В. Проскуряков // Бюл. изобрет. 1973. № 23.
21. Голдберг, М. М. Сырье и продукты для лакокрасочных материалов: справ. пособие / М. М. Голдберг, Т. А. Ермолаева, М. Л. Лившиц. М.: Химия, 1978. 512 с.
22. Шульгинский, И. П. Физико-химические параметры для оценки эффективности активации минеральных порошков / И. П. Шульгинский, Г. Б. Крижановская // Труды СоюздорНИИ. 1979. Вып. 113. С. 106–113.

Поступила 31.07.2015

Подписана в печать 18.04.2016

Опубликована онлайн 29.11.2016



## REFERENCES

1. Kurinov B. S. (1976) Role of Mineral Powder in the Structure Formation Process for Sand Asphalt Concrete. *Methods for Investigation of Construction Materials*. Elista, 90–98 (in Russian).
2. Pashchenko A. A. (1972) *Organosilicon Coatings of Cold Curing*. Kiev, Vishcha Shkola. 78 (in Russian).
3. Andrianov K. A. (1962) *Polymers with Inorganic Primary Molecular Chains*. Moscow, USSR Academy of Sciences. 327 (in Russian).
4. Pashchenko A. A., Voronkov M. G., Mikhailenko L. A., Kruglitskaia V. Ia., Lasskaia E. A. (1973) *Hydrophobization*. Kiev, Naukova Dumka. 239 (in Russian).
5. Sotnikova V. N. (1969) Hydrophobization with Organosilicon Compounds of Substandard Powder for Asphalt Concrete. *Trudy SoiuzdorNII* [Proceedings of SouzдорNII [Highway Scientific-Research Institute], Issue 34, 189–199 (in Russian).
6. Voronkov M. G., Makarskaia V. M., Pashchenko A. A., Krupa A. A. (1976) Improvement of Glass-Fiber Reinforced Plastic Quality with the Help of Coupling Agents. Kiev, UkrNIINTI [Ukrainian Scientific-Research Institute of Scientific-Technical Information and Technical-and-Economic Investigations]. 63 (in Russian).
7. Kovalev Ya. N. [et al.] (1980) Modified Mineral Powders Obtained from Used Molding Sand Mixtures. *Stroitelstvo i Eksploatatsiia Avtomobil'nykh Dorog i Mostov: Sb. Nauch. Statei* [Construction and Operation of Highways and Bridges: Collection of Research papers of BeldorNII [Belarusian Road Scientific-Research Institute]. Minsk, BeldorNII [Belarusian Road Scientific-Research Institute], 77–80 (in Russian).
8. Komarov V. S. (1970) *Adsorptive and Structural, Physicochemical and Catalytic Properties of Clay in Belarus*. Minsk, Nauka i Tekhnika. 317 (in Russian).
9. Kovalev Ya. N., Busel A. V., Kuprianchik A. A., Kukui D. I., Ledyan Yu. P. (1981) Method for Preparation of Activated Mineral Powder for Asphalt Concrete Mix. Inventor's Certificate No 833727 USSR (in Russian).
10. Kovalev Ya. N., Busel A. V., Mozheyko F. F., Shevchuk V. V., Oderikho A. P., Kutny N. A., Golovin A. N. (1986) Method for Preparation of Activated Mineral Powder. Inventors Certificate No 1271845 USSR (in Russian).
11. Slepaya B. M., Gezentsvey L. B. (1979) Basic Principles for Application of Mineral Materials in Asphalt Concrete Which are Modified by Polymers. *Kratkie Tezisy Dokladov na Vsesoiuznoi Nauchno-Tekhnicheskoi Konferentsii po Proizvodstvu i Primeneniiu Iskusstvennykh Stroitelnykh Materialov v Selskokhoziaistvennom Stroitelstve* [Brief Abstracts of Reports Made at All-Union Conference on Production and Application of Man-Made Construction Materials in Agricultural Construction]. Brest, 207–208 (in Russian).
12. Markina G. Ya. (1978) Usage of Polymers for Modification of Mineral Powder. *Trudy SoiuzdorNII* [Proceedings of SouzдорNII [Highway Scientific-Research Institute], Issue 107, 100–103 (in Russian).
13. Deuel H., Gentili R. (1956) Vber das von Quazz Pulvern in Gedenwart Organischer Verbindungen. *Helvetica Chimica Acta*, 39, 1586–1589.
14. Yanova L. P. (1977) Mechanochemical Simulation of Powder Surface for Ionic Crystals with Polymer Grafting. *Physicochemical Properties and Structure of Polymers*. Kiev, Naukova Dumka, 136–140 (in Russian).
15. Pokonova Yu. V. (1982) *Altines as New Shale Chemistry Products*. Leningrad, Leningrad Technological Institute Publishing House. 90 (in Russian).
16. Pokonova Yu. V., Proskuryakov V. A., Levanovsky V. I. (1979) *Chemistry and Technology of Shale Oil Phenols*. Leningrad, Leningrad Technological Institute Publishing House. 191 (in Russian).
17. Streltsin G. S. (1968) Surface Properties of Quartz. *Kolloidnyi Zhurnal* [Colloid Journal], 30 (4), 592–595 (in Russian).
18. Busel A. V. (1983) *Obtainment of Activated Mineral Powders from Used Molding Sand Mixtures and their Application for Road Asphalt Concrete*. Minsk, 22 (in Russian).
19. Kovalev Ya. N., Pokonova Yu. V., Busel A. V., Meleshko N. V. (1983) Method for Preparation of Activated Mineral Powder. Inventor's Certificate No 1011598 USSR (in Russian).
20. Pokonova Yu. V., Proskuryakov V. V. (1973) Coating Composition. Inventor's Certificate No 382655 USSR (in Russian).
21. Goldberg M. M., Ermolaeva T. A., Livshits M. L. (1978) *Raw Material and Products for Paint Materials. Reference Guide*. Moscow, Khimiya. 512 (in Russian).
22. Shulginsky I. P., Krizhanovskaya G. B. (1979) Physicochemical Parameters for Efficiency Evaluation of Mineral powder Activation. *Trudy SoiuzdorNII* [Proceedings of SouzдорNII [Highway Scientific-Research Institute], Issue 113, 106–113 (in Russian).

Received: 31.07.2015

Accepted: 18.04.2016

Published online: 29.11.2016