УДК 6256.06

ПРИМЕНЕНИЕ ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРА БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Бикбулатова Г.М.[1], Грачев А.Н.[1,2], Забелкин С.А.[1,2], Валеева А.Р.[1]

[1]ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68
[2]ФГАОУ ВО Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.
gm.bikbulatova@yandex.ru

Отходы древесины методом термохимической переработки могут быть переработаны в компоненты органического вяжущего. В работе получены образцы композиционного битумного вяжущего с применением жидких продуктов быстрого абляционного пиролиза. Исследованы его свойства.

Введение

Основными ресурсными источниками растительной биомассы являются древесина, отходы от её заготовки и переработки, сельскохозяйственные и бытовые отходы. В то же время древесные отходы – это, прежде всего, неиспользованный ресурс, из которого можно получить продукцию различного назначения [1].

Для России в качестве лигноцеллюлозосодержащего сырья большой интерес представляют лиственные породы древесины, в первую очередь берёза, так как существует развитая инфраструктура сбора и переработки данного вида сырья на целлюлозно-бумажных комбинатах и фанерных заводах. Учитывая данные обстоятельства, стоит проблема утилизации отходов этих производств [2, 3].

Одним из возможных эффективных методов переработки низкотоварного древесного сырья может служить термохимическая переработка. Из термохимических процессов переработки биомассы наибольшее внимание в настоящее время привлекают такие, как газификация, пиролиз и ожижение, в

результате которых получают жидкие и газообразные топлива, имеющие значительно большую энергетическую плотность, чем биомасса.

По химическому составу битумы – сложные смеси высокомолекулярных углеводородов, которые включают в себя – масла, смолы, асфальтены, асфальтогеновые кислоты и их ангидриды [4].

В битуме масла являются дисперсионной средой, а асфальтены – дисперсной фазой. Асфальтогеновые кислоты и смолы являются поверхностно-активной частью битума. Предполагается, что смолы играют роль стабилизатора дисперсии рис. 1.

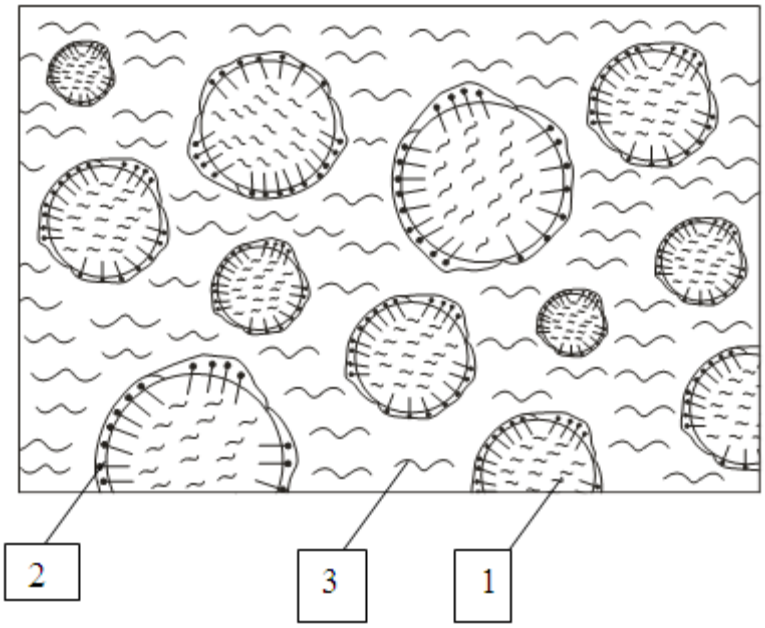

Рис. 1. Схема коллоидно-дисперсного строения битума: асфальтены (1), смолы (2), масла (3)

При термохимической переработке древесины образуются мономеры, олигомеры и смолы, которые могут быть составляющей частью битумного вяжущего.

Объекты и методы исследования

Жидкие продукты получали из древесины березы при температуре 500-550°С методом быстрого абляционного пиролиза [5]. Полученные жидкие продукты, для проведения анализа химического состава, предварительно разделялись экстракционными методами [6].

В этих продуктах присутствуют две фракции компонентов с различными свойствами. Это водорастворимая (преимущественно мономеры, низкомолекулярные вещества и углеводы) и водонерастворимая (пиролитический лигнин (ПЛ) и замещенные фенолы). Летучие части органического вещества включают в себя: метилфуран, фурфурол, метоксифенолы. Фракция, экстрагированная гексаном, преимущественно содержала жирные кислоты.

Состав низкомолекулярных соединений был исследован с помощью газовой, а высокомолекулярные соединения – с помощью гельпроникающей хроматографии. Компоненты ПЖ представлены одной олигомерной фракцией 496 Да, а компоненты ПЛ – одной высокомолекулярной 682 Да и низкомолекулярными фракциями (менее 200 Да). Содержание низкомолекулярных соединений в жидких продуктах быстрого абляционного пиролиза древесины составляет около 20%.

Важен механизм взаимодействия компонентов жидких продуктов абляционного пиролиза. Главными реакциями, которые представляют интерес, являются реакции полимеризации и поликонденсации, ввиду того, что именно эти реакции позволяют получить вяжущее, которое будет создавать вместе с минеральным материалом химически и механически стойкий полимер. Такие взаимодействия были обнаружены между фенолами и фуранами в присутствии кислот, альдегидами, кетонами и фенолами. Углеводы при реакции дегидратации могут преобразовываться в фураны и реагировать также с фенолами и альдегидами. Такие компоненты как спирты, эфиры и кислоты являются легколетучими и при рабочих температурах улетучиваются.

Композиционное битумное вяжущее получали из дорожного битума марки БНД 60/90 с добавлением ПЖ или ПЛ. Для выделения пиролитического лигнина была разработана методика сепарации, включающая водную экстракцию и сушку. Пиролитический лигнин и ПЖ добавлялись в битум в диапазоне концентраций от 0 до 100%.

Адгезионное взаимодействие на границе композиционного битумного вяжущего и каменного материала определялось прямым измерением по методике Киселёва [7], суть которой состоит в отрыве друг от друга мраморных пластин, склеенных тонким слоем композиционного битумного вяжущего (рис. 2).

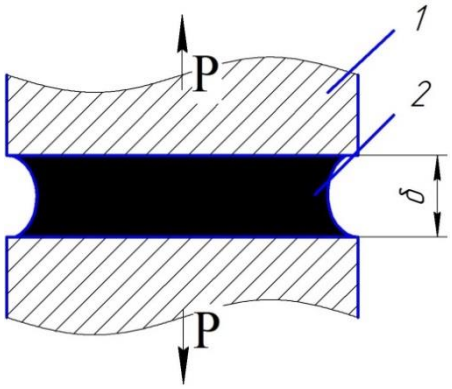

Рис. 2. Схема испытания адгезионного соединения мраморной пластиной и композиционного битумного вяжущего: 1 – мраморная пластина; 2 – слой композиционного битумного вяжущего.

В ходе отработки методов исследований был обнаружен эффект значительного увеличения объёма композиционного битумного вяжущего при нагреве по сравнению с контрольными образцами. С целью количественной оценки данного эффекта произведены исследования по измерению объёма в зависимости от содержания и типа модификатора и температуры.

Композиционное битумное вяжущее помещалось в сушильный шкаф, нагретый до 100°С, и выдерживалось в течение 15 минут. После этого измерялась высота композиционного битумного вяжущего. Затем стакан снова помещался в сушильный шкаф, нагретый до 120°С, и снова измерялась высота. Аналогичные действия были осуществлены и для температуры 140°С. После всех измерений вычислялся объём композиционного битумного вяжущего для каждой из температур по формуле объёма цилиндра.

Обсуждения и результаты

В ходе работ по определению свойств композиционного битумного вяжущего с использованием в качестве модификатора жидких продуктов быстрого

абляционного пиролиза древесины были определены следующие нормируемые параметры: глубина проникания иглы при 25°С, дуктильность, температура размягчения, температура хрупкости. Температура вспышки для жидких продуктов пиролиза [8] ввиду их малого содержания при приготовлении вяжущего не определялась, хотя она представляет некоторый практический интерес и связана с безопасностью реализации технологии. Результаты (табл. 1) показали, что при добавлении модификатора в битум глубина проникания иглы и растяжимость увеличиваются, температура хрупкости стабилизируется, температура размягчения незначительно снижается с последующей стабилизацией.

Таблица 1. Основные характеристики композиционного битумного вяжущего, модифицированного пиролитическим лигнином

Наименование показателя	Содержание пиролитического лигнина, %								Метод испытаний
	100	15	10	5	1	0,5	0	БНД 60/90	
Глубина проникания иглы, мм:									ГОСТ 11501 - 78
при 25°С	≤ 28,1	7,7	7,2	6,7	6,5	6,3	6,2	6,1-9,0	
при 0°С, не менее	-	-	-	-	-	-	-	20	
Температура размягчения по кольцу и шару, °С, не ниже	31	50	51	51	51	54	57	47	ГОСТ 11506 - 73
Растяжимость, см, не менее:									ГОСТ 11505 - 75
при 25 °С	-	69	69	69	62	53	32	55	
при 0°С	-	-	-	-	-	-	-	3,5	
Температура хрупкости, °С, не выше	-46	-22	-22	-22	-23	-23	-22	-15	ГОСТ 11507 - 78 с дополнением по п. 3.2
Температура вспышки, °С, не ниже	-	-	-	-	-	-	-	230	ГОСТ 4333-87
Изменение температуры размягчения после прогрева, °С, не более	-	-	-	-	-	-	-	5	ГОСТ 18180-72, ГОСТ 11506 -73с дополнением по п.3.3
Индекс пенетрации	-2,6	-0,1	-0,5	-0,3	-0,3	+0,4	+0,9	От -1,0 до +1,0	ГОСТ 22245-90 приложение 2

Зависимость изменения адгезионной прочности адгезионного соединения от содержания пиролитического лигнина и жидких продуктов в композиционном битумном вяжущем представлена на рис. 3. Точками обозначены экспериментальные значения, а сглаженной линией отображены аппроксимированные средние значения адгезионной прочности.

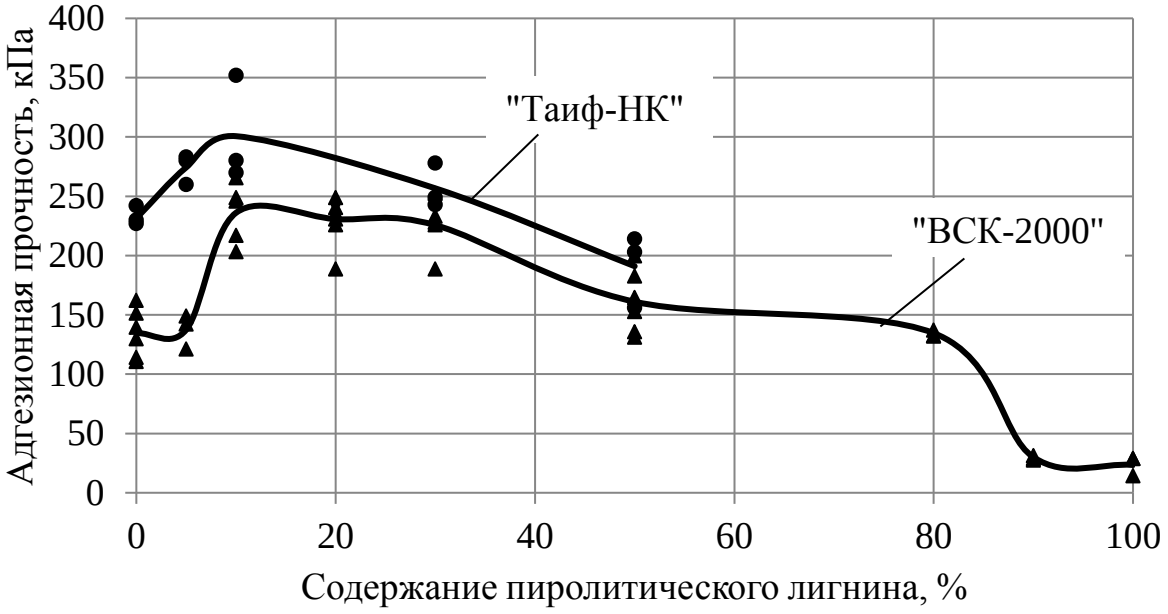

Рис. 3. Зависимость адгезионной прочности от содержания пиролитического лигнина в составе композиционного битумного вяжущего на основе битумов «Таиф-НК» и «ВСК-2000».

Видно, что кривая адгезионной прочности имеет три характерных участка. На первом участке происходит нелинейное возрастание адгезионной прочности, второй участок кривой характеризуется снижением адгезии, третий участок характеризуется стабилизацией адгезионной прочности. Причем наилучшие значения адгезии показали битумные композиции, содержащие в своем составе от 5 до 30% пиролитического лигнина с максимумом в 10%, и до 1% жидких продуктов быстрого абляционного пиролиза с максимумом в 1%.

Результаты исследования увеличения объёма композиционного вяжущего с применением различных модификаторов проставлены на рис. 4.

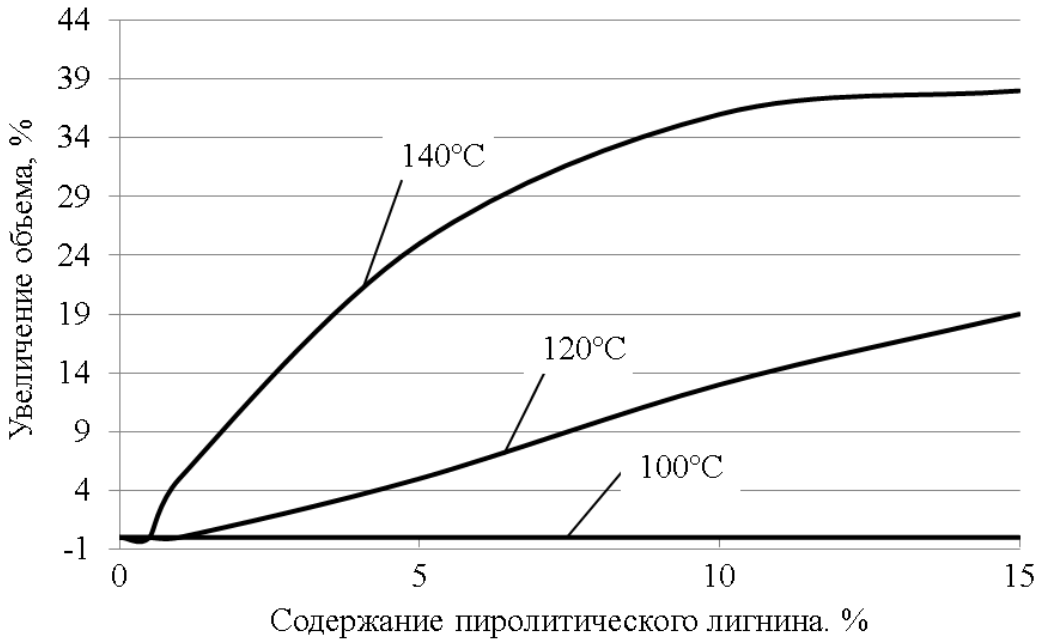

Рис. 4. Зависимость изменения объёма от содержания ПЛ при различных температурах.

Объём вяжущего с применением пиролитического лигнина при температуре 140°С увеличивается на 38%, а объём с применением жидких продуктов быстрого абляционного пиролиза древесины на 28% от исходного состояния. Исследования циклического термического воздействия на композиционное битумное вяжущее показал, что механизм увеличения объема не связан с газообразованием или обратимыми химическими взаимодействиями. Все эти химические реакции должны проходить в течение 1-го цикла, далее процесс можно связать с термическим расширением. Увеличение объёма позволяет до 75% снизить расход вяжущего.

Реализация жидких продуктов быстрого абляционного пиролиза может осуществляться 2 способами: 1 – централизовано, т.е. суммарные ПЖ будут реализовываться предприятиям, производящим битумное вяжущее; 2 – децентрализовано, т.е. ПЛ будет реализовываться асфальтобетонным заводом.

Экономический расчёт производственного комплекса быстрого абляционного пиролиза древесины показал экономическую целесообразность реализации пиролитического лигнина в качестве компонента дорожного вяжущего.

Таким образом, подтверждена возможность использования этих продуктов в качестве модификатора дорожного битума. Установлено, что модифика-

тор улучшает показатели растяжимости и адгезионной прочности, стабилизирует температуру хрупкости, незначительно ухудшает глубину проникания иглы и температуру размягчения. Установлен эффект увеличения объема, который позволит снизить расход вяжущего до 75%, либо снизить температуру получения асфальтобетона на предприятиях.

Литература:

1. *Бегунков, О.И.* Использование низкотоварной древесины и отходов лесопромышленного производства: Практическое руководство / О.И. Бегунов, Н.В. Выводцев, В.В. Гурьев и др. – Хабаровск: Изд-во Хабар. гос. техн. ун-та, 2003. – 132 с.
2. Альтернативная энергетика, энергосбережение, экология. Ресурсы биомассы в России, как энергетического топлива. [Электронный ресурс] – Электрон. текст. дан. – 20.11.2011. – Режим доступа: http://altenergetics.ru/bioenergetika/97-resursy-biomassy-v-rossii. [Дата обращения: 28.01.2015].
3. *Аблаев, А.Р.* Процессы гидролиза лигноцеллюлозосодержащего сырья и микробиологическая конверсия продуктов в анаэробных условиях: дис.канд.тех.наук. / А.Р. Аблаев. – Казань, 2014. – 123 с.
4. *Руденская, И.М.* Органические вяжущие для дорожного строительства / И.М. Руденская, А.В. Руденский. – Москва: Транспорт, 1984. – 229 с.
5. ТУ 0251-001-81073469-2013. Жидкое пиролизной топливо – Введ. 22.01.2013. – Казань.: ФБУ "ЦСМ Татарстан", 2013 – 13 с. – ОКП 02 5149. Группа Б 13.
6. *Файзрахманова, Г.М.* Зависимость адгезионной прочности битумной композиции от содержания жидких продуктов термического разложения древесины березы / Г. М. Файзрахманова, С. А. Забелкин, В. Н. Башкиров, А. Н. Грачев // Воронежский научно-технический вестник. – 2014. – №3(9). – С. 127.
7. *Кисилев, В.П.* Оценка адгезионных и когезионных свойств модифицированных дорожных битумов / В.П. Киселев, А.А. Ефремов, М.Б. Бугаенко, Н.В. Кеменев, В.С. Филимонов // Вестник ТГАСУ, 2010. №4. С.129-138.
8. *Забелкин, С. А.* Переработка древесины в жидкое топливо и его энергетическое использование: дис.канд.тех.наук. / С.А. Забелкин. – Казань, 2011. – 229 с.