

ПРОБЛЕМЫ НЕФТЕДОБЫЧИ, НЕФТЕХИМИИ, НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

УДК 676.026.723.6

И. Н. Галимуллин, Н. Ю. Башкирцева, Н. А. Лебедев,
О. К. Нугманов

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ ДЛЯ ДОРОЖНОГО СТРОИТЕЛЬСТВА

Ключевые слова: смеси асфальтобетонные щебеночно-мастичные, целлюлозное волокно, стабилизирующая добавка, флотогудрон, битум.

Исследован способ получения стабилизирующей добавки для щебеночно-мастичного асфальтобетона на основе натуральных волокон беленой древесной целлюлозы и полуцеллюлозы из травянистых растений льна, рапса и флотогудрона. В статье представлены результаты испытаний целлюлозных волокон в соответствии с требованиями ГОСТ 31015-2002. Исследовано влияние параметров проведения процесса на сорбционную способность целлюлозного волокна. Проведен анализ смачиваемости и впитывающей способности целлюлозных и гидрофобизированных волокон по отношению к битуму.

Key words: stone matrix bitumen-concrete mix, cellulose fiber, stabilizing agent, wastes of oil fat plant, bitumen.

We studied the method for production of the stabilizing agent for stone matrix bitumen concrete based on natural fibers of bleached wood cellulose and semicellulose from flax and rape herbaceous plants and wastes of oil fat plant. The paper presents the results of the cellulose fiber testing in accordance with GOST 31015-2002 requirements. We studied the process parameters' effect on the cellulose fiber sorption capacity. We tested wettability and bitumen absorbency of the cellulose and hydrophobized fibers.

Введение

В условиях постоянно растущего потока автотранспорта увеличиваются нагрузки на дорожное полотно. Эти и многие другие проблемы заставляют обратить внимание к повышению качества автомобильных дорог. В свою очередь дорожные покрытия на основе щебеночно-мастичной асфальтобетонной смеси (ЩМАС) являются одними из наиболее качественных в мире [1]. Данное покрытие получило широкое распространения на многих транспортных магистралях, автобанах и аэропортах Германии, Франции, Норвегии, Англии, США и множестве других стран [2].

Основное отличие ЩМАС от обычного асфальтобетона это рационально подобранная смесь минеральных материалов, дорожного битума и стабилизирующей добавки на основе натуральных целлюлозных волокон [3]. Эти добавки удерживают излишки вяжущего, используемого для наиболее полного заполнения межкаменного пространства, позволяющие увеличить толщину битумного слоя на поверхности минеральной части дорожного покрытия.

Основанием для разработки технологии производства стабилизирующей добавки являлось высокая потребность рынка в отечественных, эффективных и недорогих стабилизирующих добавках для ЩМАС [4].

В настоящее время в России рынок стабилизирующих добавок представлен отечественными и импортными марками: СД, Гасцел, Хризотоп, Viator и другие. Основной является добавка Viator фирмы JRS GmbH & Co

(Германия), которая состоит из мелковолокнутой древесной целлюлозы агломерированной дорожным битумом [5].

Целью данной работы являлось исследование способа получения стабилизирующей добавки для ЩМАС, обладающей способностью сорбировать вяжущее в асфальтобетонных смесях на базе недорогих исходных компонентов, получаемой в гранулированной форме для ее равномерного распределения в технологической массе.

Основным компонентом стабилизирующей добавки является целлюлозное волокно длиной от 0,1 мм до 2,0 мм. Волокно должно быть однородным, не содержать пучков, скоплений нераздробленного материала и посторонних включений, по физико-механическим свойствам соответствовать значениям ГОСТ приведенных в таблице 1 [3]. Вспомогательным компонентом добавки является гидрофобизатор, который снижает гигроскопичность и придает добавке прочностные свойства.

Экспериментальная часть

В качестве целлюлозного волокна использовали древесную беленую целлюлозу и полуцеллюлозу полученную термо-механо-химическим способом из соломы травянистых культур льна и рапса. [6, 7, 8].

Определение длины волокна проводили с помощью стандартных инструментов программы AutoCAD. Для этого предварительно разволокненную целлюлозу сканировали как точечный рисунок, разделив объект на сегменты провели замер волокон. Длину волокон

классифицировали по длине от 0 до 0,1; 0,1-0,3; 0,3-0,5; 0,5-1,0; 1,0-2,0...10-11 мм. Результаты измерений представлены на рисунках 1, 2, 3.

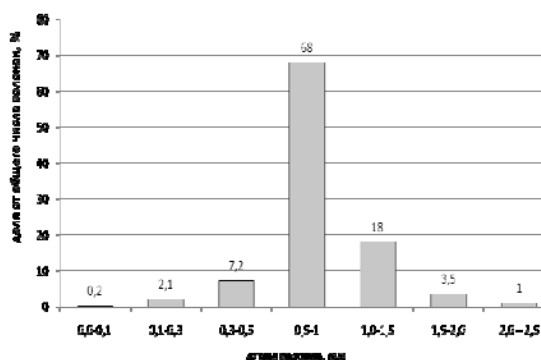


Рис. 1 – Распределение по длине волокон древесной беленой целлюлозы

Из рисунка 1 видно, что древесная беленая целлюлоза содержит более 90 % гранулометрического состава волокон длиной от 0,1 мм до 2,0 мм. Полуцеллюлоза полученная из рапса, содержит не менее 80% волокон длиной 0,1-2,0 мм. Стоит отметить, что стандарт допускает применение волокон длиной от 0,1 до 10 мм, способные сорбировать битум при технологических температурах [3]. Этому показателю отвечает также лен, в котором гранулометрический состав волокон длиной от 0,1 до 4,0 мм содержится более 89%.

Влажность и термостойкость волокон определяли по ГОСТ 310015-2002 [3].

Результаты анализа физико-механических свойств полученных образцов древесной беленой целлюлозы и полуцеллюлозы из льна и рапса по ГОСТ 31015-2002, показали, что они соответствуют требованиям, предъявляемым к целлюлозному волокну для стабилизирующих добавок (табл. 1).

Таблица 1 – Физико-механические свойства

Наименование показателей	Требования ГОСТ 31015-2002	Исходное сырье		
		Древесная беленая целлюлоза	Полуцеллюлоза	
			Лен	Рапс
Влажность, % по массе, не более	8,0	6,3	6,09	5,75
Термостойкость при температуре 220 °С по изменению массы при прогреве, %, не более	7,0	5,6	5,3	6,5
Содержание волокон длиной от 0,1 мм до 2,0 мм, %, не менее	80	98	71,9	92,2

Известно, что целлюлоза является гигроскопичным материалом. Для увеличения прочностных характеристик гранул добавки и предания гидрофобности целлюлозному волокну, целлюлозу пропитывали связующей гидрофобной добавкой [9].

В качестве гидрофобной добавки использовали отход масложирового комбината – флотогудрон, который представляет собой смесь вторичных гудронов, получаемых при дистилляции

жирных кислот, выделенных из первичных гудронов различных растительных масел (ТУ 9147-146-00336562-2008).

Для определения оптимальных параметров пропитки целлюлозного волокна гидрофобной добавкой, исследовали влияния температуры (20, 40 и 60°C) и продолжительности смешения (15, 30 и 60 минут) стадии пропитки древесной беленой целлюлозы, полуцеллюлозы льна и рапса эмульсией флотогудрона, на сорбционную емкость целлюлозного волокна. Результаты приведены на рисунке 1,2.

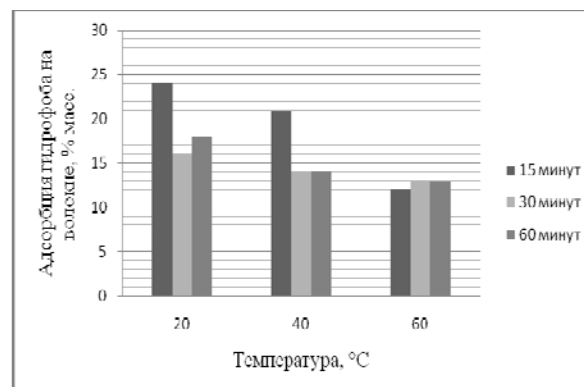


Рис. 2 – Влияние температуры и продолжительности смешения стадии пропитки полуцеллюлозы рапса на адсорбцию флотогудрона

Выбор начальной температуры (20°C) был связан с тем, что флотогудрон образует стойкую эмульсию при комнатной температуре. Дальнейший эксперимент с понижением температуры на один градус до 3°C и повышением температуры до 60 °C показал, что эмульсия остается стабильной и не расслаивается в течении длительного времени. Максимальную температуры 60 °C взяли исходя из того, что значительное увеличение температуры понижает стойкость эмульсии.

Время смешения эмульсии с целлюлозным волокном должно быть достаточным для равномерного распределения и полной пропитки целлюлозного волокна. Для этого в качестве эксперимента приняли разброс температуры в интервале 15, 30 и 60 минут при постоянных оборотах мешалки.

Из диаграммы, приведенном на рисунке 2 видно, что с повышением температуры адсорбция на целлюлозном волокне рапса падает. Так для времени смешения 15 минут и температуры 20 °C адсорбция равна 24 %. При повышении температуры до 60 °C для тех же 15 минут адсорбция падает с 24 % до 14 %, это связано с тем что с ростом температуры процесса усиливается частичная десорбция с поверхности волокна [10].

Из диаграммы, приведенном на рисунке 3 видно, что сорбционная емкость полуцеллюлозы льна несколько ниже, чем у полуцеллюлозы из рапса. Для времени смешения 15 минут и температуры 20°C адсорбция равна 18 %, для 30 минут – 14 %, для 60 минут – 13 %.

повышение температуры до 60°C для тех же 15 минут приводит к снижению адсорбции с 18% до 13%.

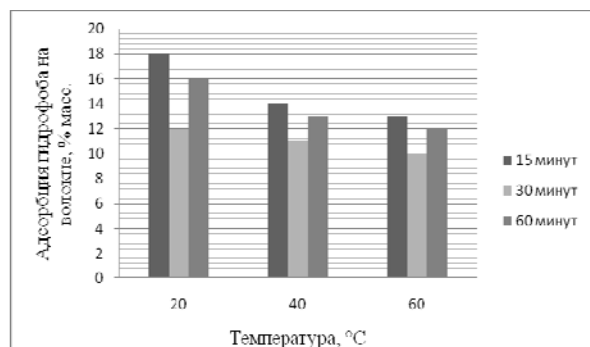


Рис. 3 – Влияние температуры и продолжительности смещения стадии пропитки полуцеллюлозы льна на адсорбцию флотогудрона

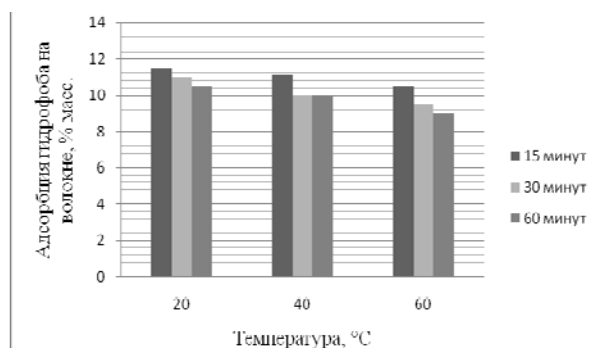


Рис. 4 – Влияние температуры и продолжительности смещения стадии пропитки беленой древесной целлюлозы на адсорбцию флотогудрона

Исходя из диаграммы на рисунке 4, можно сделать вывод о том, что сорбционная емкость беленой древесной целлюлозы ниже, чем у полуцеллюлозы из льна и рапса. Для времени смещения 15 минут и температуры 20 °C адсорбция равна 11,5%, с повышением температуры до 60 °C и времени смещения 15 минут, понижает адсорбцию на 1% до 10,5%.

Таким образом, оптимальным параметром проведения процесса была выбрана температура 40 °C при перемешивании в течении 30 минут.

Различная сорбционная емкость между древесной беленой целлюлозой, полуцеллюлозы из льна и полуцеллюлозы из рапса связано различной природой волокна [11].

Далее обработанные образцы исходного и пропитанного гидрофобом волокон беленой целлюлозы и полуцеллюлозы льна и рапса проанализировали на смачиваемость (по ГОСТ 595-79) таблица 2.

Исходя из таблицы № 2, смачиваемость исходных волокон льна и рапса и гидрофобизированных волокон уменьшается более чем в 2,5 раза, смачиваемость древесной беленой целлюлозы уменьшилось в 1,5 раза. Снижение

показателя смачиваемости говорит нам об увеличении гидрофобности волокна.

Таблица 2 – Определение смачиваемости образцов

Образец (содержание гидрофобной добавки на волокне)	Смачиваемость, г		
	Древесная беленая	Рапс	Лен
Целлюлозное волокно	80,21	92,92	77,97
№1 (9% флотогудрон)	50,89	-	-
№2 (10% флотогудрон)	51,5	-	33,46
№3 (14% флотогудрон)	-	24,89	-
№4 (18% флотогудрон)	-	-	30,6
№5 (24% флотогудрон)	-	17,12	-

Также провели определение впитывающей способности пропитанных гидрофобом волокон к дорожному битуму марки 60/90. Для этого, взвешенную полуцеллюлозу с помощью медной корзинки, погрузили на 20 мин в разогретый примерно до 140°C битум марки БНД 60/90. По истечении времени, медную корзинку вытащили и дали истечь излишкам битума. После сушки, взвесили пропитанный образец и сравнили с массой до контакта с битумом. Результаты эксперимента приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Сорбционная способность стабилизирующей добавки

Образец (содержание гидрофобной добавки на волокне)	Адсорбция битум/волокно, г/1г		
	Древесная беленая	Рапс	Лен
Целлюлозное волокно	6	6	6
№1 (10% флотогудрон)	6	-	5,5
№3 (14% флотогудрон)	-	6	5
№5 (22% флотогудрон)	-	5	4

Результаты проведенного анализа в таблице №3 показывают, об одинаковой сорбционной способности исходных волокон беленой древесной целлюлозы и полуцеллюлозы из травянистых растений. С увеличением количества гидрофобной добавки на волокне, сорбционная способность битума прогнозируемо падает, из-за уменьшения количества целлюлозного волокна в стабилизирующей добавке.

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод что, содержание гидрофоба на целлюлозном волокне 10-14% позволяет уменьшить гигроскопичность добавки и не значительно снижает впитывающую способность волокна к битуму, тем самым не увеличивая расход ключевого компонента добавки - целлюлозы.

Выводы

1. Исследована принципиальная возможность получения стабилизирующей добавки из древесной беленой целлюлозы, полуцеллюлозы из травянистых растений и флотогудрона.

2. Подобраны технологические условия проведения процесса, необходимая температура и продолжительность смещения, с небольшим количеством адсорбированного гидрофоба на

полуцеллюлозе (10-14 % масс.). Такое количество гидрофоба уменьшает гигроскопичность целлюлозного волокна, придает прочность гранулам и увеличивает срок её хранения.

3. Определен интервал показателя смачиваемости, которые указывают нам на увеличение гидрофобности стабилизирующей добавки.

4. Проведен анализ сорбционной способности исходных и пропитанных волокон к битуму.

Литература

1. Электронный ресурс, *Щебеночно-мастичный асфальтобетон*, http://informavtodor.ru/media/price_2.doc
2. Электронный ресурс, *Использование ЦМА*, <http://www.ukrprombud.com.ua/content/view/22/4/>,
3. ГОСТ 31015-2002, *Смеси асфальтобетонные и асфальтобетон щебеночно-мастичные*. Технические условия [текст]. – 2003-05-01. Москва, 2003, 32с.
4. А.М. Мухаметханов, В.И. Гаврилов, О.К. Нугманов, , *Вестник Казанского технологического университета*, 9, 2011, 232-238 (2011)
5. Электронный ресурс, *Стабилизаторы ЦМАС: виды и технология производства*, http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=6268,
6. О.К. Нугманов, Н.А. Лебедев. *Химический журнал*. 12, 2009. 30-33 (2009)
7. Пат. Рос. Федерация, 2343240 (2009)
8. А.М. Мухаметханов, О.К. Нугманов, В.И. Гаврилов, *Вестник Казанского технологического университета*, 6, 2010, 204-211 (2010)
9. Пат. Рос. Федерация, 23112116 (2007)
10. А.А. Абрамзон, *Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение*, Изд., Химия, Ленинград, 1981, 304 с.
11. Н.П. Григорьева, О.К. Нугманов, Д.С. Нусинович, В.Ф. Сопин, Н.А. Лебедев, *Вестник Казанского технологического университета*, 3, 2011. 165-169 (2011)

© **И. Н. Галимуллин** - асп. каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, krekit@bk.ru; **Н. Ю. Башкирцева** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, bashkircevan@bk.ru; **Н. А. Лебедев** - к.т.н, ген. дир. ОАО «НИИнефтепромхим»; **О. К. Нугманов** - к.х.н., с.н.с., зав. технич. отделом ОАО «НИИнефтепромхим».