

С. А. Забелкин, Г. М. Файзрахманова, А. Н. Грачев,
В. Н. Башкиров

ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО БИТУМНОГО ВЯЖУЩЕГО С ПРИМЕНЕНИЕМ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ БЫСТРОГО ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ

Ключевые слова: бионефть, битум, вяжущее, адгезия.

Адгезия является одним из важных свойств для дорожных битумов. В данной статье исследованы адгезионные свойства композиции битумного вяжущего, полученного при разных соотношениях водонерастворимой фракции жидких продуктов быстрого пиролиза древесины и дорожного битума марки БНД60/90. Определено, что добавка пиролизной жидкости в вяжущее повышает адгезионную прочность материала.

Keywords: bio-oil, astringent, bitumen, adhesion.

Adhesion is one of the important properties for road bitumen. In this article the results of investigation of the adhesive properties of the asphalt binder compositions obtained for different ratios of water-soluble liquid products of fast pyrolysis of wood and bitumen are presented. It was determined that the addition of pyrolysis liquid in binder enhances the adhesion strength of the material.

Наиболее широкой сферой применения битума и его композиций является дорожное строительство [1]. Все дорожные асфальтобетонные покрытия включают два основных компонента: битум и каменный материал. Битум, составляющий 4-7% дорожного покрытия, выполняет функцию вяжущего между различными звеньями щебеночного скелета, создавая достаточную внутреннюю когезию в асфальтобетонном покрытии. Поэтому, важным является обеспечение сильной адгезии битума с поверхностью каменного материала.

Известно, что производимые в стране битумы имеют узкий (60–65°C) интервал пластичности и невысокую адгезию к каменным материалам [2, 3], что негативно сказывается на качестве дорожного асфальтобетона, предназначенного для строительства автомобильных дорог. Стремление расширить ассортимент органических вяжущих и улучшить свойства вяжущего в различных направлениях стимулирует исследования по созданию композиционных материалов на базе побочных продуктов химической и других отраслей промышленности. В последнее время также уделяют большое внимание использованию возобновляемых ресурсов и материалов, в том числе и в дорожном строительстве.

В качестве добавки в органическое вяжущее в дорожном строительстве могут применяться жидкие продукты термического разложения лигноцеллюлозной биомассы [4]. Применению продуктов термического разложения древесины в дорожных вяжущих и укреплению грунтов посвящено ряд работ ученых СПбГЛТУ и КГАСА [5, 6]. Министерством транспортного строительства, Государственным всесоюзным дорожным научно-исследовательским институтом (СОЮЗДОРНИИ) разработаны методические рекомендации, которые допускают добавление пиролизных смол в качестве компонентов дорожных вяжущих, снижающих себестоимость [19]. Особенно данный подход актуален при вовлечении отходов лесного комплекса и использовании местных возобновляемых материалов в дорожном строительстве.

Наибольший выход жидких продуктов (до 60% масс. [7,8,9]) осуществляется при быстром пиролизе – термическом разложении биополимеров в отсутствие окислительной среды при высокой (до 1000°C/сек) скорости нагрева и малом времени пребывания продуктов в реакционном пространстве [10,11, 12].

Исследовательские работы по применению жидких продуктов быстрого пиролиза, а также их фракций в дорожном строительстве проводятся рядом зарубежных исследователей в университете Айовы, США, а также специалистами компании BTG, Нидерланды [13, 14]. Результаты исследований показали весьма многообещающую перспективу их использования в дорожном строительстве. Жидкие продукты быстрого пиролиза включают в себя множество соединений с различными свойствами, образующиеся в результате термического разложения основных биополимеров целлюлозы и лигнина. В частности они включают в себя как водорастворимые (низшие карбоновые кислоты, кетоны, альдегиды, гидроксиацетальдегиды, ангидросахара, сахара), так и водонерастворимые компоненты (смолы, полимеры, олигомеры лигнина, ароматические углеводороды и др.). Для применения в дорожных вяжущих больший интерес представляют соединения и полимеры, которые не подвержены вымыванию и растворению в воде. Содержащиеся в данных соединениях функциональные гидроксильные, метоксильные, карбонильные и карбоксильные группы потенциально увеличивают адгезию битумов к каменным материалам за счёт химического взаимодействия с основными группами карбонатных пород минеральной части асфальтобетона, а также способны замедлять процессы термоокислительной деструкции битумов [16, 17].

С целью оценки адгезионной прочности композиционного вяжущего были проведены экспериментальные исследования. Продукты быстрого пиролиза были получены на установке УБП-50 из измельченной сухой древесины березы при температуре 500±20°C [11, 15, 20, 21]. Перед добавлением в

битум осуществлялась сепарация жидких продуктов пиролиза путем водной экстракции и отстаиванием водонерастворимой части. При этом водонерастворимая фракция пиролизной жидкости имела следующие параметры: плотность – 1,13 г/мл, пенетрация – 158 мм, температура размягчения – 32°C. Водонерастворимая фракция смешивалась с битумом марки БНД 60/90 при температуре 80–90°C в течение 30 минут в диапазоне от 0 до 100 %.

Адгезионное взаимодействие на границе вяжущее – каменный материал определяли прямым измерением по методике [18], суть которой состоит в отрыве друг от друга мраморных пластинок, склеенных тонким слоем композиционного вяжущего (рис. 1). Поверхность полированных мраморных пластин была предварительно хорошо очищена, обезвожена и обезжирена растворителями: этанолом и затем диэтиловым эфиром.

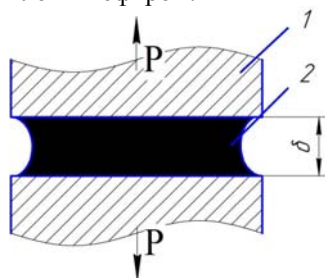


Рис. 1 - Схема разрыва мраморной пластины модифицированного битума: 1 – мраморная пластина; 2 - слой вяжущего

В ходе исследования навески 5 г (битумная композиция, содержащая водонерастворимую фракцию пиролизной жидкости БНД60/90), расплавленные при 80–90°C, помещались между полированными поверхностями горизонтально расположенных мраморных пластин. Верхняя пластина прижималась к нижней с нагрузкой 3 кгс/см². В течение 15 мин температура пластин доводилась до комнатной. Данные пластины выдерживались в течение суток, для стабилизации и затем подвергались испытанию. Для определения усилий отрыва пластин друг от друга применялась универсальная испытательная машина ИР 5082-50. Скорость перемещения рабочих тел машины составляла 5 мм/мин.

Адгезионная прочность битума определялась выражением

$$\sigma_{p\delta} = \frac{P}{S}, \quad (1)$$

где P – разрывная нагрузка в момент разделения пластин, Н; S – суммарная площадь пластин, S = 0,0006 м².

Относительная адгезионная прочность (K₀) образцов, модифицированных исходными синтетическими полимерами, и образцов, модифицированных растворами этих же полимеров, определялась относительно адгезионной прочности исходного битума:

$$K_0 = \frac{\sigma_{pm}}{\sigma_{p\delta}}, \quad (2)$$

где σ_{pm} – адгезионная прочность модифицированного вяжущего, кПа; $\sigma_{p\delta}$ – адгезионная прочность исходного битума, кПа.

Зависимость изменения адгезионной прочности от содержания водонерастворимой фракции пиролизной жидкости (ПЖ) в композиции представлена на рис. 2. Точками обозначены экспериментальные значения, а линией отображены средние значения адгезионной прочности.

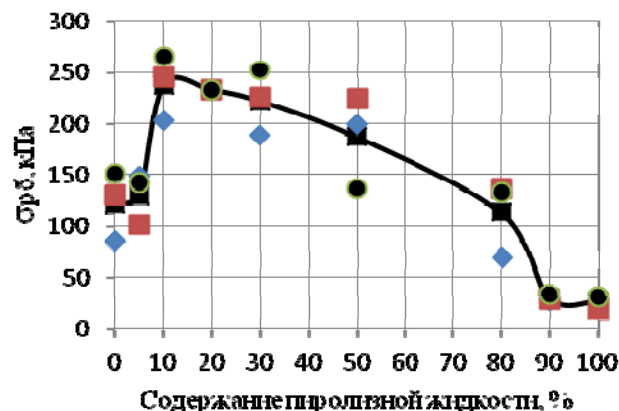


Рис. 2 – Зависимость адгезионной прочности от содержания водонерастворимой фракции пиролизной жидкости в составе композиций битумного вяжущего

Из данной зависимости (рис.2) видно, что наилучшие показатели прочности показал образец, содержащий 10% пиролизной жидкости.

Как видно из данной зависимости кривая адгезионной прочности имеет сложный характер и три характерных участка. На первом участке, (при содержании пиролизной жидкости от 0 – 10 %) происходит нелинейное возрастание адгезионной прочности в 1,94 раза с максимумом в 10%. Причем наиболее интенсивное возрастание адгезионной прочности наблюдается в диапазоне 5-10%. Второй участок кривой характеризуется снижением адгезионной прочности в диапазоне содержания пиролизной жидкости в составе битумной композиции от 10 до 90%. Причем в диапазоне 10-80 % снижение адгезионной прочности происходит практически линейно с достижением среднего значения прочности ±198,67 кПа. При увеличении содержания водонерастворимой фракции пиролизной жидкости от 80 до 90% в составе битумной композиции происходит резкое снижение прочности в 3,76 раз. Третий участок кривой (90-100%) характеризуется стабилизацией значения адгезионной прочности на уровне 26,4 ± 5 кПа, что соответствует адгезионной прочности исходной пиролизной жидкости. Данный сложный характер зависимости можно объяснить тем, что с увеличением концентрации водонерастворимой фракции пиролизной жидкости до определенной степени увеличивается количество адсорбированных на поверхности мицелл асфальтенов соединений пиролизной жидкости (смола, олигомеров и полимеров) с функциональными группами, увеличивающими адгезионную прочность. При этом, при концентрации, близкой к 10 % водонера-

творимой фракции пиролизной жидкости, в составе битумной композиции, по всей видимости, происходит насыщение поверхности битумных мицелл, и достигается максимальная адгезионная прочность композиции. Дальнейшее увеличение содержания водонерастворимой фракции пиролизной жидкости приводит к снижению адгезионной прочности до значения прочности исходной пиролизной жидкости с увеличением концентрации дисперсной среды. Таким образом, в результате взаимодействия битума и пиролизной жидкости получается материал, имеющий адгезионную прочность выше, чем оба исходных материала. При этом наилучшие показатели по адгезионной прочности показали битумные композиции, содержащие в своем составе водонерастворимую фракцию пиролизной жидкости от 5 до 80%.

Ввиду улучшения адгезионных свойств композиционного вяжущего, оно может быть использовано в качестве дорожного покрытия для сельских и отдаленных районов, являющихся важнейшей составной частью общей инфраструктуры лесного и аграрного комплексов.

Тем не менее, для формирования утвердительного заключения о возможном использовании пиролизной жидкости в качестве компонента вяжущего для дорожного строительства необходимо провести ряд дополнительных исследований. В частности научно-практический интерес представляют определение и исследования структурных свойств битумной композиции, а также пенетрации, окислительной способности, водопоглощения, прочности в составе дорожного полотна, морозостойкости и других свойств.

Литература

1. Информация об определении битума, свойства битума, применение битума. — 2013 [Электронный ресурс]. — URL: <http://investments.academic.ru/> (дата обращения: 02.04.2014).
2. Отходы лесохимии в качестве модифицирующих добавок в дорожные покрытия / В.П. Киселёв, Э.В. Бугаенко, А.А. Ефремов [и др.] // Ресурсы регионов России. — 2001. — № 5. — С. 38–41.
3. Леоненко, В.В. Некоторые аспекты модификации битумов полимерными материалами / В.В. Леоненко, Г.А. Сафонов // Химия и технология топлив и масел. — 2001. — № 5. — С. 43–45.
4. ТУ 0251-001-81073469-2013: Жидкое пиролизное топливо
5. Колбас, Н.С. Исследования по укреплению грунтов древесно-смоляным пеком для строительства лесовозных дорог: Дис. ... канд. тех. наук. — Ленинград, 1966. — 272 с.
6. Киселев, В.П. Комплексное использование отходов химической переработки биомассы дерева и других вторичных ресурсов в производстве композиционных вяжущих и материалов, полученных на их основе: Дис. ... док. тех. наук. — Красноярск, 2006. — 370 с.
7. Файзрахманова, Г. М. Исследование жидких продуктов быстрого пиролиза низкокачественной древесины (био-нефти) в качестве комплексной добавки для дорожно-строительных материалов / Г.М. Файзрахманова, О.Н. Ильина, В.Н. Башкиров, А.Н. Грачев // Вестник Казан. технол. ун-та. — 2011. — №20. — С.213-216.
8. Файзрахманова, Г.М. Использование древесной пиролизной жидкости для получения компонента вяжущего для дорожного строительства / Г.М. Файзрахманова, С.А. Забелкин, А.Н. Грачев, В.Н. Башкиров, А.А. Макаров // Вестник Казан. технол. ун-та. — 2013. — т.16 №13. — С.133-134.
9. Файзрахманова, Г.М. Использование древесной пиролизной жидкости для получения химических продуктов / Г.М. Файзрахманова, С.А. Забелкин, А.Н. Грачев, В.Н. Башкиров // Вестник Казан. технол. ун-та. — 2012. — т.15 №15. — С.101-103.
10. Забелкин, С.А. Синтез химических продуктов с использованием древесной пиролизной жидкости / С.А. Забелкин, Г.М. Файзрахманова, Л.Н. Герке, А.Н. Грачев, В.Н. Башкиров // Вестник МГУЛ — Лесной вестник — 2012. №7 — С. 131-135.
11. Грачёв, А.Н. Утилизация отработанных деревянных шпал методом пиролиза / А.Н. Грачёв, Т.Д. Исхаков, В.Н. Башкиров, Р.М. Иманаев // Вестник КГТУ. — 2008. — № 5. — С. 166-171.
12. Куликов, К.В. Получение и исследование жидких биотоплив из биомассы дерева методом пиролиза / К.В. Куликов, В.В. Литвинов, В.Н. Пиялкин, С.А. Забелкин, В.Н. Башкиров // Вестник Казан. технол. ун-та. — 2012. — т. 15, № 13. — С. 197-200.
13. Pollard A.S. Characterization of bio-oil recovered as stage fractions with unique chemical and physical properties / A.S. Pollard, M.R. Roverc, R.C. Brown // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. — 2012. — №93. — С.129-138.
14. Development of Rubber-Modified Fractionated Bio-oil for Use as Noncrude Petroleum Binder in Flexible Pavements — 2012 [Электронный ресурс]. — URL: <http://www.ltrc.lsu.edu/> (дата обращения: 02.04.2013).
15. Забелкин, С.А. Переработка древесины в жидкое топливо и его энергетическое использование / С.А. Забелкин, А.Н. Грачёв, В.Н. Башкиров // Вестник Казан. технол. ун-та. — 2010. — №10. — С. 369-374.
16. Изучение взаимодействия дивинилстирольного термоэластопласта с битумом / В.П. Киселев, И.С. Рубайло, Г.В. Васильевская [и др.] // Изв. вузов. Строительство. — 1997. — № 7. — С. 51–54.
17. Выродов, В.А. Технология лесохимических производств / В.А. Выродов, А.Н. Кислицин, М.И. Глухорева. — М.: Лесная промышленность, 1997. — 352 с.
18. Киселев В.П. Оценка адгезионных и когезионных свойств модифицированных дорожных битумов / В.П. Киселев и др. // Вестник ТГАСУ. — 2010. — №4. — С. 129-138.
19. Методические рекомендации по применению составленных вяжущих в покрытиях автомобильных дорог. — 1980 [Электронный ресурс]. — URL: <http://standartgost.ru/snip> (дата обращения: 05.04.2013).
20. Пат. на изобретение № 2395559. РФ, Способ термической переработки органосодержащего сырья / Грачев А.Н., Башкиров В.Н., Забелкин С.А., Макаров А.А., Тунцев Д.В., Хисматов Р.Г.; 10.03.2009.
21. Грачев А.Н. Термохимическая переработка лигноцеллюлозного сырья в биотопливо и химические продукты / А.Н. Грачев и др. // Вестник Казан. технол. ун-та. — 2013. — т.16 №21. — С.109-111.

© С. А. Забелкин — канд. техн. наук, доц. каф. химической технологии древесины КНИТУ, szabelkin@gmail.com; Г. М. Файзрахманова — асп. той же кафедры; А. Н. Грачев — д-р техн. наук, проф. той же кафедры, energolesprom@gmail.com; В. Н. Башкиров — д-р техн. наук, проф., зав. каф. химической технологии древесины КНИТУ, vlad_bashkirov@mail.ru.