

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

ТЕМПЕРАТУРНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ БИТУМНОГО ВЯЖУЩЕГО, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПРОДУКТАМИ БЫСТРОГО ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ

Ключевые слова: пиролизная жидкость, битум, вяжущее, пенетрация.

Определена зависимость изменения массы после прогрева от содержания водонерастворимой части жидких продуктов быстрого пиролиза в битуме. Выявлено, что изменение массы после прогрева образцов с добавлением водонерастворимой части пиролизной жидкости в количестве от 0 – 50% от массы не превышает 0,5%, что соответствует предъявляемым требованиям. Также определена зависимость глубины проникания иглы от содержания жидких продуктов быстрого пиролиза древесины березы в дорожной битумной композиции. Установлено, что с увеличением циклов теплового воздействия пенетрация уменьшается.

Key words: pyrolysis liquid, astringent, bitumen, penetration.

The dependence of weight change after heating from the content of water-insoluble fraction of the liquid products of fast pyrolysis in the bitumen has been defined. It was revealed that the weight change after heating the samples with the addition of a water-insoluble pyrolysis liquid in an amount of 0-50% by weight does not exceed 0.5%, which corresponds to the requirements. Also, the dependence of depth of needle penetration on content of liquid products of fast pyrolysis of birch wood in the road bitumen composition has been defined. It was found that with increasing cycles of exposure to heat penetration decreases.

Введение

Ввиду сокращения запасов ископаемых ресурсов, все более актуальным становится вопрос вовлечения возобновляемых ресурсов в различные отрасли в качестве химических продуктов и топлив. Одним из распространенных возобновляемых ресурсов является биомасса (низкокачественная древесина, низкотоварная древесина, отходы древесины, которые зачастую остаются не реализованными). Одним из значимых продуктов при переработке ископаемого сырья, к которому нефтеперерабатывающие предприятия обращают незначительное внимание, являются вяжущие материалы (дорожные битумы, строительные битумы, кровельные материалы и др.). Нефтяные битумы являются одним из дефицитных нефтепродуктов и потребляемых в крупных масштабах [1]. При этом их качество служит определяющим фактором в обеспечении долговечности дорожных покрытий. На сегодняшний день до 70% выпускаемых в России и странах СНГ битумов не соответствуют по ассортименту и качеству требованиям современного рынка, и в первую очередь это касается битумов дорожного, строительного и специального назначений [2].

Учитывая химический и элементный состав растительной биомассы [8], потенциально она могла бы быть переработана в значительной мере в вяжущие материалы [5]. Применению продуктов термического разложения древесины в дорожных вяжущих и укреплению грунтов посвящено ряд работ ученых [6, 7]. 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. [8,9,10]) осуществляется при быстром пиролизе – термическом разложении биополимеров в отсутствие окислительной среды при высокой (до 1000С/сек) скорости нагрева и малом времени пребывания продуктов в реакционном пространстве [11, 12, 13].

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) [14, 15]. 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 [16], а также, по мнению Выродова, способны замедлять процессы термоокислительной деструкции битумов [17].

Как отмечалось ранее [19,22] добавка в виде водонерастворимой части пиролизной жидкости в количестве 10% от массы битума увеличивает адгезионную прочность вяжущего в 1,94 раза. Для формирования утвердительного заключения о возможном использования пиролизной жидкости в качестве компонента вяжущего для дорожного строительства необходимо провести ряд дополнительных исследований свойств композиций.

Комбинация высокой температуры и воздействия кислорода приводит к испарению летучих компонентов и окислению компонентов битума. Большей степени подвержены окислению асфальтены [3]. Все это приводит к изменению группового состава и свойств битума, к потере в весе, а также к повышению жесткости вяжущего (глубина проникания иглы уменьшается). Повышение жесткости битума в результате старения вызывает ухудшение его свойств:

- Снижение низкотемпературных характеристик
- Снижение стойкости к усталостному растрескиванию
- Снижение стойкости к истиранию покрытия.

Также длительный нагрев или нагрев при высокой температуре может вызвать глубокие изменения структуры вяжущего, нередко сопровождающиеся потерей вяжущих свойств [4].

Материалы и методы

Продукты быстрого пиролиза были получены на установке УБП-50 из измельченной сухой древесины березы при температуре 500 ± 20 °C [12, 16]. Влажность древесины составляла $8 \pm 0,5\%$. Размер частиц исходного сырья соответствовал гранулометрическому распределению, представленному в работе [20, 21] с максимумом от 0,5 до 2 мм.

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 течении 30 минут в диапазоне концентрации от 0 до 100 %.

С целью оценки окислительной способности и глубины проникания иглы композиционного вяжущего были проведены экспериментальные исследования. Для определения окислительной способности вяжущих применялся метод изменения массы после прогрева [23]. Пробы вяжущего обезвоживались нагреванием до температуры на 80-100°C выше температуры размягчения, но не ниже 125°C и не выше 180°C, не допуская перегрева, перемешивая стеклянной

палочкой. Вяжущее, обезвоженное и расплавленное до подвижного состояния, процеживалось через металлическое сито и перемешивалось для полного удаления пузырьков воздуха.

Тщательно вымытые чашки помещались не менее чем на 30 мин в сушильный шкаф при (105 ± 1) °C. Затем чашки охлаждались в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивались с погрешностью не более 0,01 г.

Обезвоженное вяжущее наливалось в 2 стеклянные чашки по $28 \pm 0,1$ г. После охлаждения до комнатной температуры, чашки с вяжущим взвешивались с погрешностью не более 0,01 г. Взвешенные чашки устанавливались на горизонтальную решетку сушильного шкафа, предварительно прогретого до (163 ± 1) °C. Далее чашки с вяжущим выдерживались при температуре (163 ± 1) °C в течение 5 часов. Затем чашки с вяжущим вынимались из сушильного шкафа, устанавливались в эксикатор, и после охлаждения до комнатной температуры взвешивались с погрешностью не более 0,01 г.

Изменение массы вяжущего после прогрева в процентах вычислялось по формуле:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100, \%$$

где m_1 – масса вяжущего до прогрева, г; m_2 – масса вяжущего после прогрева, г.

Глубину проникновения иглы определяли на пенетрометре. Испытуемые образцы вяжущих (битума БНД 60/90 и водонерастворимой части пиролизной жидкости) нагревали до подвижного состояния, предварительно вяжущее обезвоживали при температуре 150 °C, не более 30 мин.

Обезвоженные и расплавленные образцы вяжущего процеживались через металлическое сито и наливались в пенетрационные чаши так, что поверхность вяжущего была не более чем на 5 мм ниже верхнего края чашки, и тщательно перемешивали до полного удаления пузырьков воздуха. После чего добавлялась водонерастворимая часть пиролизной жидкости, перемешивалась в течение 10 мин и выдерживалась при 150 °C.

Чаши с вяжущим охлаждались на воздухе при 25 °C, предохраняя образец от пыли в течении 90 мин.

Чашу устанавливали на столик пенетрометра и опускали иглу в течении 5 с, после чего замеряли глубину проникания иглы. С целью оценки температурного влияния на глубину проникания иглы все образцы дважды были дополнительно подвержены термической обработке при 150°C в течение 1,5 ч. После этого вяжущее охлаждалось в течении 2-х ч до комнатной температуры.

Результаты и обсуждение

Результаты исследования изменения массы после прогрева представленные на рисунке 1, показывают, что изменение массы образцов с добавлением водонерастворимой части пиролизной жидкости в количестве от 0 – 50% от массы не

превышает 0,5%, что соответствует требованиям стандарта [8].

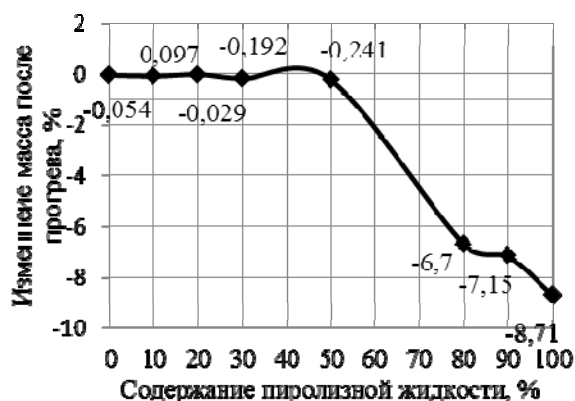


Рис. 1 – Зависимость изменение массы после прогрева от содержания ПЖ в составе композиций битумного вяжущего

Более того при взаимодействии добавки пиролизной жидкости изменение массы незначительно уменьшается. Это подтверждает предположение о том, что данная добавка оказывает незначительное стабилизирующее действие.

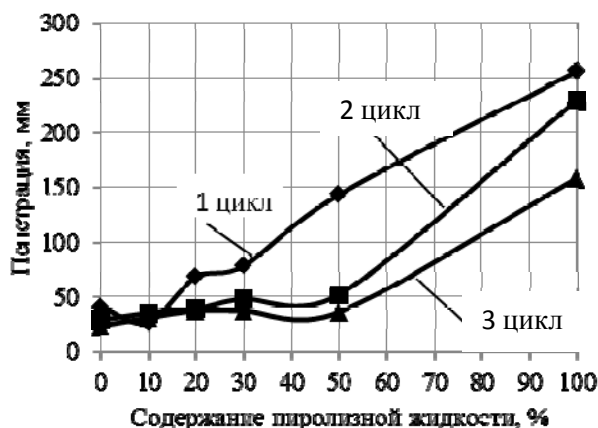


Рис. 2 – Зависимость глубины проникания иглы от содержания ПЖ в составе композиций битумного вяжущего

Результаты исследования глубины проникания иглы, представленные на рис. 2, показывают, что с увеличением циклов нагрева и охлаждения пенетрация уменьшается как для модифицированного так и для контрольного образцов. Чем больше концентрация пиролизной жидкости в составе композиции, тем более изменчива глубина проникания иглы при температурном воздействии. По всей видимости, это связано с межмолекулярной полимеризацией смолы и увеличением ее хрупкости. Тем не менее результаты показывают, что содержание до 30% пиролизной жидкости модификации тепловое воздействие не оказывает заметного влияния на изменение глубины проникания иглы вяжущего.

Таким образом, в результате исследований выявлено, что:

1. Термическое воздействие не оказывает заметного негативного воздействия в диапазоне от 0 – 50% на термическую стабильность битумов. При содержании более 50% происходит уменьшение массы, по-видимому связанное с испарением компонентов.

2. При добавлении водонерастворимой фракции пиролизной жидкости к битуму его вязкость снижается и глубина проникания иглы увеличивается.

3. При температурном воздействии на модифицированное вяжущее глубина проникновения иглы снижается во всем диапазоне.

4. С увеличением содержания модификатора в битумной композиции величина температурного воздействия на пенетрацию более возрастает. Чем выше значение содержания пиролизной жидкости, тем больше уменьшение пенетрации при температурном воздействии.

Литература

1. Полимерно-битумные вяжущие материалы на основе СБС для дорожного строительства. – М., 2002. – 112 с. – (Автомоб. дороги: Обзор. Информ. / Информавтодор; Вып. 4).
2. Дороги Башкирии-2003. Доклады специализированной конференции. Уфа. 2003 г.
3. Руденская, И.М. Органические вяжущие для дорожного строительства / И.М. Руденская, А.В. Руденский. – М. : Транспорт, 1984. – 226 с.
4. ГОСТ 18180-72: Метод определения изменения массы после прогрева
5. ТУ 0251-001-81073469-2013: Жидкое пиролизное топливо.
6. Колбас, Н.С. Исследования по укреплению грунтов древесно-смоляным пеком для строительства лесовозных дорог: дисс. канд. техн. наук. – Ленинград, 1966. – 272 с.
7. 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. техн. наук. – Красноярск, 2006. – 370 с.
8. Файзрахманова, Г. М. Исследование жидких продуктов быстрого пиролиза низкокачественной древесины (бионефти) в качестве комплексной добавки для дорожно-строительных материалов / Г.М. Файзрахманова, О.Н. Ильина, В.Н. Башкиров, А.Н. Грачев // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №20. – С.213-216.
9. 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 Казанского технологического университета. – 2013. – т.16 №13. – С.133-134.
10. Файзрахманова, Г.М. Использование древесной пиролизной жидкости для получения химических продуктов / Г.М. Файзрахманова, С.А. Забелкин, А.Н. Грачев, В.Н. Башкиров // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – т.15 №15. – С.101-103.
11. 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.
12. 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.
 13. Куликов, К.В. Получение и исследование жидких биотоплив из биомассы дерева методом пиролиза / К.В. Куликов, В.В. Литвинов, В.Н. Пилякин, С.А. Забелкин, В.Н. Башкиров // Вестник КГТУ. – 2012. – т. 15, № 13. – С. 197-200.
 14. 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.
 15. 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).
 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. Халитов А.З., Экспериментальное исследование свойств древесной подстилочной массы/ А.З. Халитов, А.Н. Грачев, А.А. Макаров, В.Н. Башкиров // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – т. 17. №6. – С. 75 - 76 .
 22. Забелкин С.А. Исследование адгезионных свойств композиционного битумного вяжущего с применением жидких продуктов быстрого пиролиза древесины / С.А. Забелкин, Г.М. Файзрахманова, А.Н. Грачёв, В.Н. Башкиров // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – т. 17. №8. – С. 284-286.
 23. ГОСТ 18180-72: Битумы нефтяные. Метод определения изменения массы после прогрева.
 24. ГОСТ 11501-78: Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникания иглы

© С. А. Забелкин – канд. техн. наук, доцент, кафедра «Химическая технология древесины», КНИТУ, szabelkin@gmail.com; Г. М. Файзрахманова – аспирант, кафедра «Химическая технология древесины», КНИТУ, ke4kene@yandex.ru; А. Н. Грачев – д-р техн. наук, профессор, кафедра «Химическая технология древесины», КНИТУ, energolesprom@gmail.com; В. Н. Башкиров – д-р техн. наук, профессор, кафедра «Химическая технология древесины», КНИТУ, vlad_bashkirov@mail.ru.

© S. A. Zabelkin – Ph. D., Associate Professor, Department of "Chemical Technology of wood", KNRTU, szabelkin@gmail.com; G. M. Fayzrakhmanova – the postgraduate student, Department of "Chemical Technology of Wood", Kazan National Research Technological University, e-mail: KNRTU_ke4kene@yandex.com; A. N. Grachev – Ph. D., Professor, Department of "Chemical Technology of wood", KNRTU, energolesprom@gmail.com; V. N. Bashkirov – Ph. D., Professor, Department of "Chemical Technology of wood", KNRTU, energolesprom@gmail.com.