

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

ВЛИЯНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ ТЕПЛОВЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА АДГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ БИТУМНОГО ВЯЖУЩЕГО МОДИФИЦИРОВАННОГО ПРОДУКТАМИ ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ

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

В статье рассматривается возможность применения жидких продуктов пиролиза древесины в качестве модификатора битумного вяжущего в дорожном строительстве. Исследованы температурные изменения адгезионной прочности полученных вяжущих, которые показали, что до 3-х циклов нагревания адгезионная прочность модифицированных вяжущих возрастает, после чего стабилизируется.

Key words: pyrolysis liquid, astringent, bitumen, adhesion

This article discusses the possibility of applying the liquid products of wood pyrolysis as a modifier for bitumen astringent in road construction. The temperature changes in adhesion strength of obtained binders were investigated. It has been shown that 3 and less cycles of heating increases the adhesive strength of the modified binders, then it's stabilizes.

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 хорошей 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 [4,21]. Применению продуктов термического разложения древесины в дорожных вяжущих и укреплению грунтов посвящено ряд работ ученых [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 [20]. Особенно данный подход актуален при вовлечении отходов лесного комплекса и использовании местных

возобновляемых материалов в дорожном строительстве.

Наибольший выход жидких продуктов (до 60% масс. [7,8,9,22]) 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. Также данные соединения способны выступать в качестве ингибиторов процессов полимеризации за счёт их уменьшенной функциональности [16, 17].

Изменение свойств вяжущего в результате нагревания выражается главным образом в повышении вязкости. Длительный нагрев или нагрев при высокой

температуре может вызвать глубокие изменения структуры вяжущего, нередко сопровождающиеся потерей вяжущих свойств. Существует много различных типов добавок, используемых в асфальтобетонных покрытиях для улучшения адгезионных свойств, но данные добавки не всегда имеют желаемый результат. В результате длительного нагрева наблюдаются значительные изменения свойств у более вязких битумов. Для подтверждения данного суждения были проведены исследования по влиянию циклических тепловых воздействий на адгезионную прочность битумного вяжущего модифицированного продуктами пиролиза древесины.

Применение водонерастворимой фракции пиролизной жидкости (ПЖ) обеспечивает более полное обволакивание каменного материала, а также улучшает адгезию готового асфальтобетонного покрытия [18]. Как отмечалось в предыдущей работе оптимальное соотношение компонентов в смеси вяжущего составляет 10% пиролизной жидкости и 90% битума [18].

С целью оценки влияния температурного воздействия на адгезионную прочность были проведены аналогичные эксперименты по определению адгезионной прочности с образцами, которые подвергались циклическому температурному воздействию. В каждом цикле образцы нагревались в воздушной среде до температуры 120°C в течение 30 минут, затем охлаждались и стабилизировались в течение суток. После этого осуществлялся замер адгезионной прочности по методике [19, 18]. В ходе исследования было проведено 6 последовательных циклов нагревания и измерения адгезионной прочности.

На рис. 1 показаны изменения адгезионной прочности в зависимости от циклов нагревания композиционного битумного вяжущего с применением водонерастворимой пиролизной жидкости.

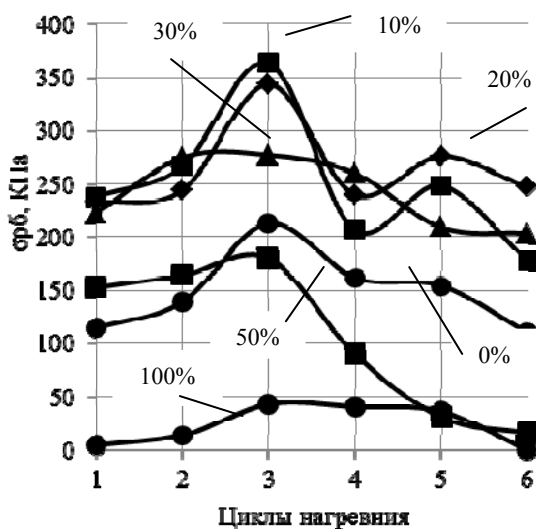


Рис. 1 – Адгезионная прочность образцов композиционного битумного вяжущего при циклическом тепловом воздействии для различных содержаний пиролизной жидкости

Анализ полученных данных зависимостей показал, что при любых концентрациях модификатора и для контрольного битума при циклическом тепловом воздействии происходит нарастание адгезионной прочности до максимума с последующим снижением. Максимум во всех случаях соответствует 3 циклу нагревания. После третьего цикла происходит снижение и стабилизация адгезионной прочности для образцов с содержанием до 30%. У образцов с содержанием пиролизной жидкости более 30% наблюдается тенденция снижения адгезионной прочности с увеличением циклов теплового воздействия. Более 50% пиролизной жидкости в вяжущем не стабилизирует окислительную способность, а ухудшает её.

По всей видимости, это связано с тем, что соединения, входящие в состав модификатора, при концентрации до 30% оказывают ингибирующее воздействие на процесс полимеризации. При дальнейшем увеличении концентрации, по-видимому, происходит более интенсивное взаимодействие соединений, в том числе между собой, что приводит к осмолению и полимеризации смолы. Это в свою очередь, приводит к увеличению хрупкости вяжущего и снижению адгезионной прочности.

Из полученных итоговых результатов исследований влияния циклов нагревания на адгезионные свойства видно, что все образцы с добавкой водонерастворимой части пиролизной жидкости до 30% имеют более высокую адгезионную прочность, чем контрольный образец в каждом цикле нагрева. Содержание модификатора более 30% приводит к ухудшению свойств относительно контрольного образца уже после 3 цикла.

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 (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.
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 Казанского технологического университета. - 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 Казанского технологического университета. - 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. Грачев, А.Н. Утилизация отработанных деревянных шпал методом пиролиза / А.Н. Грачев, Т.Д. Исаков, 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 КГТУ. – 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. Pollarda,b, M.R. Roverc, R.C. Brown// Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. - 2012. - №93. – С.129-138.
 14. Hans Heeres, 'BIOtumen': Roofing membranes from pyrolysis oil/ H. Heeres// IEA Bioenergy Agreement Task 34 Newsletter — PyNe 32. - December 2012.- №34. С. 11-12.
 15. Забелкин, С.А. Переработка древесины в жидкое топливо и его энергетическое использование / С.А. Забелкин, А.Н. Грачев, В.Н. Башкиров // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №10. – С. 369-374.
 16. Изучение взаимодействия дивинилстирольного термозластопласта 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. Забелкин С.А., Исследование адгезионных свойств композиционного битумного вяжущего с применением жидких продуктов быстрого пиролиза древесины / С.А. Забелкин, Г.М. Файзрахманова, А.Н. Грачев, В.Н. Башкиров // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – т. 17. №8. – С. 284-286.
 19. Киселев В.П. Оценка адгезионных и когезионных свойств модифицированных дорожных битумов/ В.П. Киселев и др. // Вестник ТГАСУ. – 2010. - №4. – С. 129-138.
 20. Методические рекомендации по применению составленных вяжущих в покрытиях автомобильных дорог. — 1980 [Электронный ресурс]. — URL: <http://standartgost.ru/snip> (дата обращения: 05.04.2013).
 21. 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.
 22. Грачев А.Н. Термохимическая переработка лигноцеллюлозного сырья в биотопливо и химические продукты/ А.Н. Грачев и др. // Вестник Казанского технологического университета. - 2013. – т.16 №21. – С.109-111.

© **Г. М. Файзрахманова** – аспирант, кафедра «Химическая технология древесины», КНИТУ, ke4kene@yandex.ru;
С. А. Забелкин – доцент, канд. техн. наук, кафедра «Химическая технология древесины», КНИТУ, szabelkin@gmail.com;
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.

© **G. M. Fayzrakhmanova** – the postgraduate student, Department of "Chemical Technology of Wood", KNRTU, ke4kene@yandex.com; **S. A. Zabelkin** – Ph.D., Associate Professor, Department of "Chemical Technology of wood", KNRTU, szabelkin@gmail.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.