

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 большой 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 утвердительно заключения о возможном использовании 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  $500 \pm 20$  °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  $(105 \pm 1)^\circ\text{C}$ . 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  $(163 \pm 1)^\circ\text{C}$ . Далее чашки с вяжущим выдерживались при температуре  $(163 \pm 1)^\circ\text{C}$  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:  $\frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100\%$ , 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  $150^\circ\text{C}$ , 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  $150^\circ\text{C}$ . Чаши с вяжущим охлаждались на воздухе при  $25^\circ\text{C}$ , 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  $150^\circ\text{C}$  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 представлены 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.

2 цикл 3 цикл

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 нагревания 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.