

УДК 674.8:625.85

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

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЯЖУЩЕГО ДЛЯ ДОРОЖНОГО СТРОИТЕЛЬСТВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ ДЕРЕВА

В данной статье исследованы адгезионные, окислительные свойства, температурные воздействия на адгезионную прочность 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 может быть применена в качестве модификатора для битумного вяжущего.

Ключевые слова: пиролизная жидкость, вяжущее, битум, растительная биомасса, дорожное строительство.

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.

Известно, что производимые в стране битумы имеют узкий (60–65°C) интервал пластичности и невысокую адгезию к каменным материалам [2, с. 39; 3, с. 43], что негативно сказывается на качестве дорожного асфальтобетона, предназначенного для строительства автомобильных дорог.

В качестве добавки в органическое вяжущее в дорожном строительстве могут применяться жидкие продукты термического разложения лигноцеллюлозной биомассы [4; 18, с. 110]. Применению продуктов термического разложения древесины в дорожных вяжущих и укреплению грунтов по-

Файзрахманова Гузелия Мансуровна — аспирант (Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань); e-mail: ke4kene@yandex.ru

Забелкин Сергей Андреевич — кандидат технических наук, доцент (Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань); e-mail: szabelkin@gmail.com

Грачев Андрей Николаевич — доктор технических наук, профессор (Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань); e-mail: energolesprom@gmail.com

Башкиров Владимир Николаевич — доктор технических наук, профессор (Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань); e-mail: vlad_bashkirov@mail.ru

© Файзрахманова Г. М., Забелкин С. А., Грачев А. Н., Башкиров В. Н., 2015

священ 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 [17]. 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, с. 214; 8, с. 133; 9, с. 103; 19]) 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, с. 134; 11, с. 168; 12, с. 199].

Исследовательские работы по применению жидких продуктов быстрого пиролиза, а также их фракций в дорожном строительстве проводятся рядом зарубежных исследователей в университете штата Айова (США), а также специалистами компании VTG (Нидерланды) [13, с. 131; 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 большой интерес представляют соединения и полимеры, которые не подвержены вымыванию и растворению в воде.

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, с. 168; 15, с. 370; 18, с. 110; 19]. 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 [16, с. 132], суть которой состоит в отрыве друг от друга мраморных пластинок, склеенных тонким слоем композиционного вяжущего.

С целью оценки влияния температурного воздействия на адгезионную прочность были проведены аналогичные эксперименты по опреде-

лению адгезионной прочности с образцами, которые подвергались циклическому температурному воздействию. В каждом цикле образцы нагревались в воздушной среде до температуры 120 °С в течение 30 минут, затем охлаждались и стабилизировались в течение суток. После этого осуществлялся замер адгезионной прочности по методике [16, с. 133].

Ввиду улучшения адгезионных свойств и 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, температурное воздействие, водостойкость, прочности в составе дорожного полотна.

С целью оценки окислительной способности и глубины проникновения иглы композиционного вяжущего были проведены экспериментальные исследования. Для определения окислительной способности вяжущих применялся метод изменения массы после прогрева [16, с. 132], суть которого заключается в нагреве композиционного вяжущего и последующем измерении массы и сопоставлении с массой исходных образцов.

Глубину проникновения иглы определяли на пенетрометре. Суть заключается в измерении глубины проникновения иглы в образец вяжущего.

Одними из важнейших свойств асфальтобетона являются водонасыщение и водостойкость [19]. В связи с этим поставлена цель определить влияние добавки водонерастворимой фракции пиролизной жидкости на водонасыщение и водостойкость модифицированного битума.

Для исследования свойств асфальтобетона, полученного с использованием водонерастворимой фракции пиролизной жидкости, были подготовлены образцы, состоящие из минерального материала и вяжущего. В качестве минерального материала использовались песчано-гравийная смесь и щебень с добавкой минерального порошка. В качестве вяжущего применялась смесь битума и водонерастворимой фракции пиролизной жидкости в различных соотношениях.

Для исследования свойств асфальтной смеси при взаимодействии с водой было определено водопоглощение образцов. Образцы помещались в емкость, наполненную водой, образцы взвешивались через каждые 24 ч., испытание проводилось до тех пор, пока результаты двух последовательных взвешиваний отличались не более чем на 0,1 %.

Водостойкость асфальтобетона характеризуется коэффициентом водостойкости, определяемым как отношение предела прочности при сжатии водонасыщенных образцов к пределу прочности при сжатии сухих образцов [20].

Выводы

1. При содержании пиролизной жидкости от 0–10 % происходит нелинейное возрастание адгезионной прочности в 1,94 раза с максимумом

мом в 10 %. Причем наиболее интенсивное возрастание адгезионной прочности наблюдается в диапазоне 5–10 %.

2. При увеличении доли отстойной древесной смолы в битуме до 50 % происходит небольшое снижение водопоглощения асфальтобетона.

3. Добавка отстойной древесной смолы в битумное вяжущее в количестве до 50 % улучшает водостойкость асфальтобетона. Оптимальные значения прочности при этом показали образцы с содержанием отстойной древесной смолы 10–20 %.

4. 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.

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

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

7. 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.

8. 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Информация об определении битума, свойства битума, применение битума [Электронный ресурс]. 2013. URL: <http://investments.academic.ru/>.
2. Отходы лесохимии в качестве модифицирующих добавок в дорожные покрытия / В. П. Киселев, Э. В. Бугаенко, А. А. Ефремов [и др.] // Ресурсы регионов России. 2001. № 5. С. 38–41.
3. Леоненко В. В., Сафонов Г. А. Некоторые аспекты модификации битумов полимерными материалами // 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. Л., 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., Ильина О. Н., Баширов В. Н., Грачев А. Н. Исследование жидких продуктов быстрого пиролиза низкокачественной древесины (бионефти) в

- качестве комплексной добавки для дорожно-строительных материалов // 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., Забелкин С. А., Грачев А. Н., Башкиров В. Н.* Использование древесной пиролизной жидкости для получения химических продуктов // 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., Исаков Т. Д., Башкиров В. Н., Иманов Р. М.* Утилизация отработанных деревянных шпал методом пиролиза // 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. Пилякин, 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. Rovec, 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. URL <http://www.ltrc.lsu.edu/>
 15. *Забелкин С. А., Грачев А. Н., Башкиров В. Н.* Переработка древесины в жидкое топливо и его энергетическое использование // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 10. С. 369–374.
 16. *Кисилев В. П.* Оценка адгезионных и когезионных свойств модифицированных дорожных битумов / В. П. Кисилев [и др.] // Вестник ТГАСУ. 2010. № 4. С. 129–138.
 17. Способ термической переработки органосодержащего сырья: патент на изобретение РФ № 2395559 / Грачев А. Н., Башкиров В. Н., Забелкин [и др.]. Опубл. 10.03.2009.
 18. *Грачев А. Н.* Термохимическая переработка лигноцеллюлозного сырья в биотопливо и химические продукты / А. Н. Грачев [и др.]. // Вестник технологического университета. 2013. Т. 16. № 21. С. 109–111.
 19. *Грушко И. М., Королев И. В.* Дорожно-строительные материалы: учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Транспорт, 1991. 357 с.
 20. Методические рекомендации по применению составленных вяжущих в покрытиях автомобильных дорог. 1980. URL: <http://standartgost.ru/snip>.

* * *

Fayzrahmanova Guzeliya M., Zabelkin Sergey A., Grachev Andrey N., Bashkirov Vladimir N.
DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY OF PRODUCTION OF ORGANIC BINDER FOR ROAD CONSTRUCTION USING PRODUCTS OF THERMAL PROCESSING OF WOOD BIOMASS
(Kazan National Research Technological University, Kazan)

This article investigates the adhesion, oxidizing properties, temperature effects on the adhesion strength of the complex bitumen binder composition at different ratios of water insoluble fraction of wood fast pyrolysis liquid and bitumen brand BND60/90. Determined that pyrolysis liquid additive may be used as a modifier for asphalt cement.

Keywords: pyrolysis liquid, binder, bitumen, lignocellulosic biomass, road construction.

REFERENCES

1. Information on the definition of bitumen, bitumen properties, the use of bitumen (Informatsiya ob opredelenii bituma, svoystva bituma, primeneniye bituma) (2013), Available at: <http://investments.academic.ru/> (accessed 02.04.2014).
2. Kiselev V. P., Bugaenko E. V., Efremov A. A. [et al.] Waste wood chemistry as modifiers in the pavement [Otkhody lesokhimii v kachestve modifikatsionnykh dobavok v dorozhnye pokrytiya], *Resursy regionov Rossii*, 2001, no. 5, pp. 38–41.
3. Leonenko V. V., Safonov G. A. Some aspects of bitumen modification by polymeric materials [Nekotorye aspekty modifikatsii bitumov polimernymi materialami] *Himiya i tekhnologiya topliv i masel*, 2001, no. 5, pp. 43–45.
4. TU 0251-001-81073469-2013: Pyrolysis liquid fuel (In Russ.).
5. Kolbas N. S. *Issledovaniya po ukrepleniyu gruntov drevesno-smolyanym pekomo dlya stroitel'stva lesovoznykh dorog* (Studies of soil reinforcement wood-resin pitch for the construction of forest roads), Leningrad, 1966. 272 p.
6. Kiselev V. P. *Kompleksnoe ispol'zovanie otkhodov khimicheskoy pererabotki biomassy dereva i drugikh vtorichnykh resursov v proizvodstve kompozitsionnykh vyazhushchikh i materialov, poluchennykh na ikh osnove* (Comprehensive utilization of waste chemical processing of wood and other biomass resources in the production of secondary composite binders and materials derived from them), Krasnoyarsk, 2006. 370 p.
7. Fayzrahmanova G. M., Il'ina O. N., Bashkirov V. N., Grachev A. N. Investigation of liquid products fast pyrolysis of low-quality wood (bio-oil) as an integrated additives for road-building materials [Issledovanie zhidkikh produktov bystrogo piroliza nizkokachestvennoy drevesiny (bionefti) v kachestve kompleksnoy dobavki dlya dorozhno-stroitel'nykh materialov], *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2011, no. 20, pp. 213–216.
8. Fayzrahmanova G. M., Zabelkin S. A., Grachev A. N., Bashkirov V. N., Makarov A. A. The use of wood pyrolysis liquid for component binder for road construction [Ispol'zovanie drevesnoy piroliznoy zhidkosti dlya polucheniya komponenta vyazhushchego dlya dorozhnogo stroitel'stva], *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2013, vol. 16, no. 13, pp. 133–134.
9. Fayzrahmanova G. M., Zabelkin S. A., Grachev A. N., Bashkirov V. N. Use of wood pyrolysis liquid for chemicals [Ispol'zovanie drevesnoy piroliznoy zhidkosti dlya polucheniya khimicheskikh produktov], *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2012, vol. 15, no. 15, pp. 101–103.
10. Zabelkin S. A., Fayzrahmanova G. M., L Gerke. N., Grachev A. N., Bashkirov V. N. Synthesis of chemical products using wood pyrolysis liquid [Sintez khimicheskikh produktov s ispol'zovaniem drevesnoy piroliznoy zhidkosti], *Vestnik MGUL – Lesnoy vestnik*, 2012, no. 7, pp. 131–135.
11. Grachev A. N., Iskhakov T. D., Bashkirov V. N., Imanaev R. M. Disposal of used wooden sleepers by pyrolysis [Utilizatsiya otrabotannyykh derevyannykh shpal metodom piroliza], *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2008, no. 5, pp. 166–171.
12. Kulikov K. V., Litvinov V. V., Piyalkin V. N., Zabelkin S. A., Bashkirov V. N. Preparation and investigation of liquid biofuels from biomass by pyrolysis of wood [Poluchenie i issledovanie zhidkikh biotopliv iz biomassy dereva metodom piroliza], *Vestnik KTU*, 2012, vol. 15, no. 13, pp. 197–200.
13. Pollard A. S., Roverc M. R., Brown R. C. Characterization of bio-oil recovered as stage fractions with unique chemical and physical properties, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, no. 93, pp. 129–138.

14. Development of Rubber-Modified Fractionated Bio-oil for Use as Noncrude Petroleum Binder in Flexible Pavements (2012), Available at: <http://www.ltrc.lsu.edu/> (accessed 02.04.2013).
15. Zabelkin S. A., Grachev A. N., Bashkirov V. N. Processing of wood to liquid fuels and energy use [Pererabotka drevesiny v zhidkoe toplivo i ego energeticheskoe ispol'zovanie], *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta*, 2010, no.10, pp. 369–374.
16. Kisilev V. P. and etc. Evaluation of adhesive and cohesive properties of modified road bitumen [Otsenka adgezionnykh i kogezionnykh svoystv modifitsirovannykh dorozhnykh bitumov], *Vestnik TGASU*, 2010, no. 4, pp. 129–138.
17. Grachev A. N., Bashkirov V. N., Zabelkin S. A., Makarov A. A., Tuntsev D. V., Hismatov R. G. *Sposob termicheskoy pererabotki organosoderzhashchego syr'ya* (Method of thermal processing of organic raw materials), Patent on invention № 2395559 RU, publ. 10.03.2009.
18. Grachev A. N. and etc. Thermochemical conversion of lignocellulosic feedstocks into biofuels and chemicals [Termokhimicheskaya pererabotka lignotsellyuloznogo syr'ya v biotoplivo i khimicheskie produkty], *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta*, 2013, vol. 16, no. 21, pp. 109–111.
19. Grushko I. M., Korolev I. V. *Dorozhnostritel'nye materialy* (Road construction materials), tutorial, Moscow, 1991. 357 p.
20. Metodicheskie rekomendatsii po primeneniyu sostavlennykh vyazhushchikh v pokrytyakh avtomobil'nykh dorog (Guidelines for the use of binders in coatings composed of highways) (1980), Available at: <http://standartgost.ru/snip> (accessed 05.04.2013).

* * *