

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ НЕЗАВЕРШЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА ГИДРОЛИЗНОЙ И ЛЕСОХИМИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ В ДОРОЖНОМ СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Приведены экспериментальные результаты исследования по получению композиционных вяжущих материалов на основе нефтяного битума и продуктов незавершенного производства лесохимической отрасли – скорлупы кедровых орехов, а также отстойной смолы пиролиза скорлупы кедровых орехов. Исследованы основные физико-химические свойства битума и асфальтобетонов, полученных с использованием указанных добавок. На основании собственных и имеющихся литературных данных рассмотрены основные направления и перспективы использования органических и неорганических отходов гидролизной промышленности в строительстве и дорожно-строительных отраслях.

Для кардинального решения проблем экологии и снижения ресурсоемкости производства необходимо обеспечить кругооборот сырья, утилизировать вторичные ресурсы. Поэтому в современных условиях возникает необходимость управления отходами [1]. Это обусловлено прежде всего огромными объемами возникающих твердых отходов, а также тем, что границы между понятиями «сырье» – «отходы» – «вторичные ресурсы» очень условны и зависят от уровня производства на данном этапе, экономической целесообразности и технологической возможности комплексной переработки и использования природного сырья.

Из твердых отходов для комплексного их использования в производственных целях определенный практический интерес могут представлять только промышленные отходы. Такие отходы, как правило, будучи крупнотоннажными, характеризуются относительной однородностью химического и физического состава или по крайней мере одинаковым происхождением по сравнению с твердыми бытовыми отходами. Необходимость их утилизации очевидна, так как они оказывают негативное воздействие на окружающую среду [2, 3]. При этом сам термин «отходы» предлагается заменить на термин «продукты незавершенного производства». Отсюда, очевидно, вытекает задача, стоящая перед учеными и производственниками, суть которой заключается в изыскании возможностей для применения продуктов незавершенного производства в других отраслях народного хозяйства.

В настоящее время наиболее распространенными типами дорожных покрытий являются асфальтобетонные, устраиваемые с применением органических вяжущих материалов – нефтяных битумов. Битум и минеральный порошок – основные структурообразующие компоненты асфальтобетона определяют его свойства и являются достаточно дефицитными материалами. Все дорожные покрытия подвергаются воздействию климатических и эксплуа-

ционных факторов. В результате износа покрытий появляются выбоины, трещины, выкрашивания, колеи и т. п. На ремонт и содержание дорог в России расходуется более 60% всех потребляемых органических вяжущих и минеральных материалов [4]. Поэтому задачей современного материаловедения является ресурсосбережение как основной источник материального обеспечения дорожного строительства, создания мощной отраслевой индустриальной базы по переработке и использованию техногенных промышленных отходов.

Такие органоминеральные смеси, достаточно сложные по составу, с успехом могут применяться в составах экологически чистых дорожных покрытий, характеризующихся повышенной стойкостью и долговечностью [5]. Кроме того, применение крупнотоннажных отходов и побочных продуктов промышленных предприятий для приготовления органоминеральных композиционных материалов позволяет расширить сети автомобильных дорог местного значения, создать запас ремонтного материала. В общем случае из мероприятий системы комплексного управления отходами:

- сокращение отходов,
 - использование отходов в качестве вторичного материального ресурса,
 - сжигание и захоронение отходов
- наибольший интерес представляет использование отходов в качестве сырья. Это позволяет уменьшить количество мест и объемов захоронения отходов и, самое главное, рационально использовать природные ресурсы.

Гидролизная и лесохимическая промышленность являются крупнейшими источниками загрязнения окружающей среды. Схема образования отходов, создающихся при этом, представлена на рис. 1. При изучении проблемы утилизации гидролизного лигнина в качестве основного источника сырья рассматриваются запасы лигнина, хранящиеся в отвалах. Только в Сибирском регионе запасы лигнина на Тулунском, Зи-

минском, Красноярском и Бирюсинском гидролизных заводах составляют около 30 млн. тонн.

При работе гидролизных заводов в аппаратах гидролизных отделений, в испарителях, инверторах, отстойниках и технологических трубопроводах образуется значительное количество органических осадков, условно называемых «карамелями». Естественно предположить, что лигнинсодержащие отходы относятся к вторичным материальным ресурсам и по своему составу и физико-химическим свойствам могут быть использованы в народном хозяйстве вместо первичного сырья.

В последние годы на рынке продовольственных товаров появилось кедровое масло и

ядро кедрового ореха. Согласно имеющимся литературным данным только Сибирский регион может заготавливать и перерабатывать ежегодно до 10 млн. тонн кедрового ореха. В связи с этим крупнотоннажным отходом при этом остается скорлупа кедрового ореха (СКО). Очевидно, что СКО и продукты ее переработки с успехом могут быть и должны использоваться в дорожно-строительной отрасли народного хозяйства [6].

В данной работе рассмотрены основные направления и перспективы использования органических отходов гидролизной и лесохимической промышленности в строительной и дорожно-строительной отраслях.

Экологическая безопасность предприятий гидролизной и лесохимической промышленности (система управления лигнинсодержащими отходами)

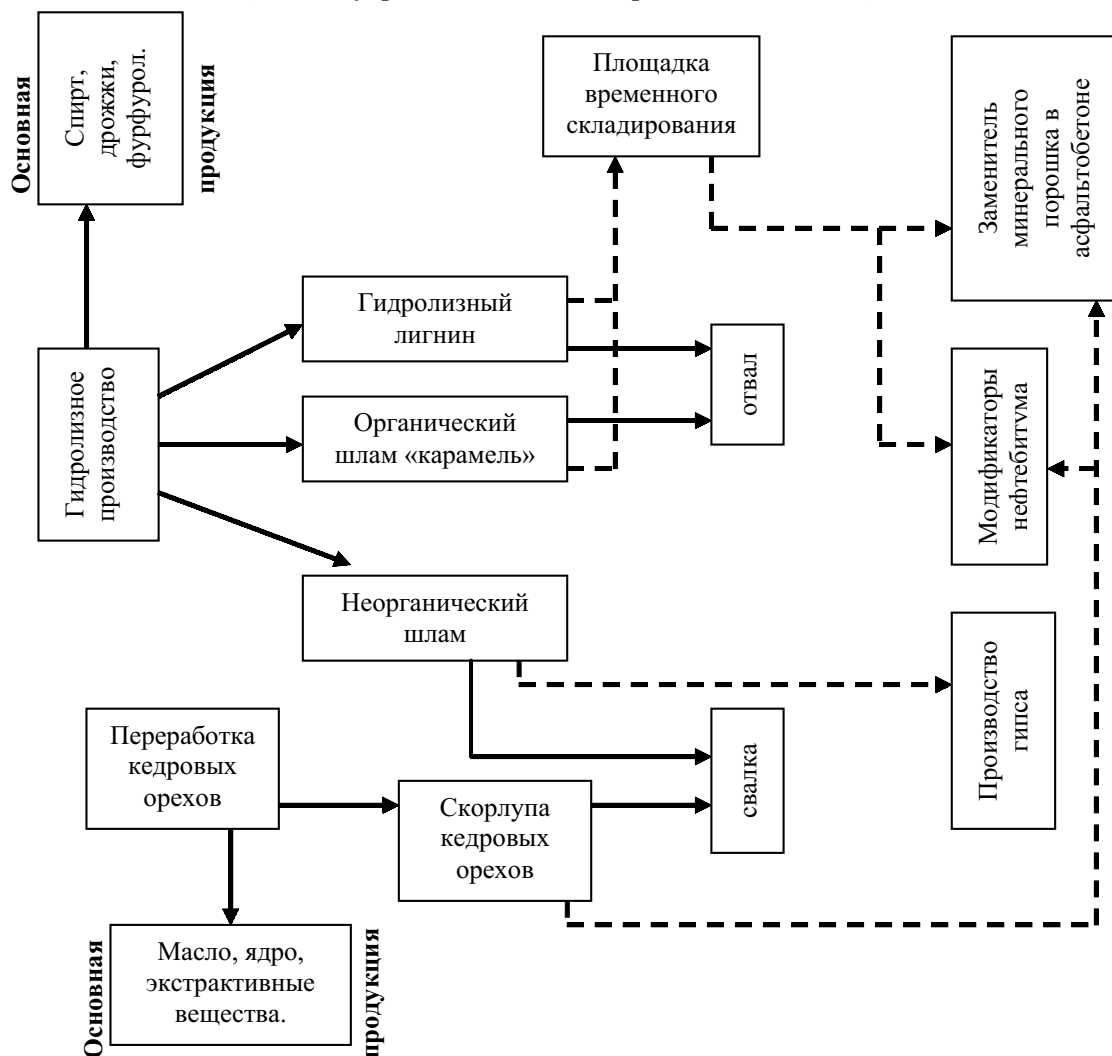


Рисунок 1. Принципиальная схема разработанных технологических решений повышения экологической безопасности гидролизных и лесохимических производств.

→ – существующие материальные потоки;

--- – материальные потоки предлагаемых технологических решений.

Методика эксперимента

Гидролизный лигнин Красноярского биохимического завода на выходе из гидролизатора содержал 18,9% трудногидролизуемых полисахаридов, 4,5% редуцирующих веществ, 0,36% минеральных кислот, 6,6% зольных веществ. «Карамели», или органические шламы, Красноярского биохимического завода, отобранные после капитального ремонта гидролизаторов и технологических трубопроводов, представляют собой темно-коричневое вещество с текучестью по Рашигу при 105°С 119-121 мм. Содержание лигнина в шламе – до 84%.

Скорлупу кедровых орехов урожая 2003 года после удаления из нее экстракцией спиртобензольной смесью (1:1) красящих, дубильных веществ, жиров и смол измельчали в шаровой мельнице до такой же степени дисперсности, как гидролизный лигнин. Отстойную смолу пиролиза скорлупы кедрового ореха получали при 500°С, проводя процесс в инертной атмосфере гелия.

Для получения составленных вяжущих на основе битума, гидролизного лигнина и гудрона высушенный на воздухе лигнин с влажностью 8-12% измельчали в шаровой мельнице до размеров частиц менее 125 мкм, смешивали в течение 30 мин. с гудроном при начальной температуре 60°С, конечный 150°С. Полученную массу добавляли в разогретый до технологической температуры (150°С – 160°С) битум и гомогенизировали в течение 15 минут. Модифицированное асфальтовое вяжущее с добавками органического шлама скорлупы кедровых орехов и отстойной смолы пиролиза готовили при 160°С с постоянным перемешиванием. Физико-механические характеристики асфальтового вяжущего определяли по ГОСТ 22245-90. Подбор состава опытных образцов горячей асфальтобетонной смеси типа Б, 2 марки для II дорожно-климатической зоны (Сибирский регион) осуществляли по ГОСТ 9128-97, качество асфальтобетонных образцов определяли по ГОСТ 12801-98.

Результаты и их обсуждение

Исследования модифицированного асфальтового вяжущего с добавками СКО (1-10% по массе) показали, что введение СКО в состав битума уменьшает его пенетрацию, растяжимость при 25 и 0°С и заметно повышает температуру размягчения вяжущего (табл.1). Наиболее оптимальное содержание добавки СКО – 4-6%, причем такой состав вяжущего наименее подвержен процессам старения (разрушению под действием влаги, солнца, процессам окисления).

На основе битума БНД_{90/130} с добавками СКО были приготовлены и испытаны образцы асфальтобетона с содержанием добавки 6% масс. Как видно из приведенных в табл. 2 данных, модификация битума добавками СКО приводит к существенному улучшению основных характеристик асфальтобетона – прочности на сжатие при 20 и 50°С (показатель, косвенно свидетельствующий о тепловой устойчивости асфальтобетона), коэффициентов с водостойкости.

Положительный эффект применения СКО достигается за счет того, что при добавлении лигнинсодержащего полимера, по-видимому, создается прочная коагуляционная структура битумопесчаной композиции, обладающая достаточными прочностными и пластическими свойствами. Эффект обусловлен также родством природы компонентов, имеющей органическое происхождение.

Изучение физико-химических свойств битума с добавками отстойной смолы пиролиза скорлупы кедровых орехов (ОСП) показало, что добавки ОСП к битуму в количествах 1-4 масс. % снижают его вязкость и приходят к повышению пенетрации (табл. 3). Это может свидетельствовать в пользу того, что добавки ОСП в данном случае выполняют роль пластификатора.

С использованием битума, модифицируемого добавками ОСП, были приготовлены образцы асфальтобетонов, физико-химические свойства которых приведены в табл. 4. Полученные данные свидетельствуют о том, что добавки ОСП в битум в количестве 1-4 масс. % улучшают эксплуатационные показатели асфальтобетонов.

Таким образом, полученные в этой работе данные свидетельствуют о возможности использования СКО и ОСП для модификации битумов и асфальтобетонов, причем эти добавки приводят к получению дорожно-строительных покрытий с улучшенными эксплуатационными показателями.

Составы приготовленных с использованием гидролизного лигнина образцов вяжущих приведены в табл. 5, здесь же приводятся сравнительные результаты исследований вяжущих до и после старения (выдержанных в течение 5 часов при температуре 163°С в слое толщиной 4 мм.) Как видно из данных табл. 5, практически все образцы, содержащие добавки гидролизного лигнина, соответствуют требованиям ГОСТ 22245-90 (кроме образца №3, который был приготовлен на основе битума и гидролиза без лигнина), причем добавки лигнина повышают вязкость составленного вяжущего и его температуру размягчения.

Таблица 1. Физико-механические свойства битума и битума, модифицированного СКО с размерами частиц менее 200 мкм.

Номер образца	Состав органического вяжущего	Пенетрация, 0,1мм		Т размягчения, °С по К и Ш	Растяжимость при 25°С	Температура хрупкости по Фраасу, °С	Сцепление с мрамором по к.о.	Изменение температуры после нагрева, °С *
		при 25°С	при 0°С					
1	исходный битум БНД _{90/130}	114	32	47,5	90	-21	выдерживает	5,5
2	Битум +1% масс. СКО	110	32	48	88	-20	выдерживает	5,5
3	Битум +2% масс. СКО	115 31,5		48,5	86	-19	выдерживает	5,0
4	Битум +4% масс. СКО	96	26	49,5	82	-17,5	выдерживает	4,5
5	Битум +6% масс. СКО	93	23	50,5	80	-17,5	выдерживает	4,5
6	Битум +8% масс. СКО	90	18	51,5	70	-17	выдерживает	5,5
7	Битум +2% масс. СКО	82	17	53,5	51	-16,5	выдерживает	6,5

* Нагрев вяжущего осуществляли в тонком слое толщиной 4 мм в чашках Петри при 163° С в течение 5 час.

Таблица 2. Физико-механические показатели асфальтобетона на основе битума и битума, модифицированного СКО по ГОСТ 12801-98

Номер образца по таблице 1	Содержание вяжущего, 5 масс (сверх 100)	Средняя плотность, г/см ³	Водонасыщение, % объем	Набухание, % объем	Предел прочности при сжатии образцов, Мпа			Коэффициенты водостойкости	
					R _{20°С}	R _{50°С}	R _{0°С}	K _в	K _{вл.}
1	6,0	2,44	1,69	0,39	3,2	1,15	7,0	0,87	0,77
2	6,0	2,43	1,72	0,32	3,7	1,40	7,0	0,98	0,84
3	6,0	2,42	1,72	0,40	3,8	1,50	7,2	1,03	0,83
4	6,0	2,40	1,75	0,45	3,9	1,80	7,5	1,0	0,80
5	6,0	2,40	1,76	0,45	3,8	1,80	7,5	0,98	0,78
6	6,0	2,39	1,80	0,48	3,4	1,85	7,5	0,92	0,65
7	6,0	2,39	2,30	0,56	3,3	1,85	-	0,85	0,53

Таблица 3. Физико-механические свойства битума и битума, модифицированного ОСП

Номер образца	Состав органического вяжущего	Пенетрация при 25°С, 0,1 мм	Температура размягчения по К и Ш, °С	Растяжимость при 25°С	Температура хрупкости по Фраасу, °С	Сцепление с мрамором по контрольному образцу №2
1	исходный битум БНД _{90/130}	$\frac{114}{90-130}$ *	$\frac{47,5}{не < 43}$	$\frac{90}{не < 60}$	$\frac{-21}{не < -17}$	<u>выдерживает</u> <u>выдерживает</u>
2	Битум + 0,5 масс ОСП	114	47,5	90	-21	выдерживает
3	Битум + 1% масс ОСП	116	47	95	-20	выдерживает
4	Битум + 1,5% масс ОСП	120	46	100	-19,5	выдерживает
5	Битум + 5% масс ОСП	130	43	>100	-18	не выдерживает

* В числителе приведены физико-механические показатели свойств используемого в работе битума, в знаменателе – требования ГОСТ 22245-90 для битума марки БНД_{90/130}.

С использованием полученных образцов составленных вяжущих были приготовлены щебеночные мелкозернистые асфальтобетонные смеси, физико-механические характеристики которых приведены в табл. 6. Как следует из полученных данных, наилучшими показателями обладают образцы №1, 2, 4, 10, 11, составы которых можно использовать в верхних слоях дорожных покрытий.

Физико-механические характеристики асфальтобетонных образцов с добавками караме-

ли, отмытой 0,1н NaOH для удаления лигнофурановых веществ, углеводов и фурфурола, представлены в табл. 7.

Как следует из полученных данных, наилучшие показатели имеют образцы №1, 2, 3. Оказалось, что оптимальное количество введенной карамели составляет 3,0-5,7%. При этом образцы асфальтобетонов характеризуются наибольшим значением предела прочности на сжатие при 20 и 50° С. Следовательно, смеси указанных составов можно с успехом

Таблица 4. Физико-механические показатели асфальтобетона на основе битума и битума, модифицированного ОСП по ГОСТ 12801-91

Номер образца по таблице 1	Содержание вяжущего, 5 масс (сверх 100)	Средняя плотность, г/см ³	Водонасыщение, % объем	Набухание, % объем	Предел прочности при сжатии образцов, Мпа			Коэффициенты водостойкости	
					R _{20°С}	R _{50°С}	R _{0°С}	K _в	K ^{пл.} _в
1	6,0	2,44	$\frac{1,69}{1,5 \div 4,0}$	0,39	$\frac{3,2}{не < 2,2}$	$\frac{1,5}{не < 2,2}$	$\frac{7,0}{не < 2,2}$	$\frac{0,87}{не < 2,2}$	$\frac{0,77}{не < 2,2}$
2	6,0	2,44	1,86	0,39	3,25	1,18	7,2	0,91	0,77
3	6,0	2,45	2,01	0,42	3,3	1,20	7,6	0,91	0,76
4	6,0	2,43	2,15	0,56	3,5	1,0	7,7	0,92	0,77
5	6,0	2,40	2,75	0,59	3,0	0,8	6,0	0,85	0,74

* В числителе приведены физико-механические показатели асфальтобетона, приготовленного на используемом в работе битуме БНД_{90/130}, в знаменателе – требования ГОСТ 9128-97 для асфальтобетона типа Б, 2 марки для II дорожно-климатической зоны.

Таблица 5. Составы приготовленных образцов композиционных вяжущих на основе битума, гидролизного лигнина, гудрона и их физико-механические свойства до и после испытания на «старение»

Номер образца	Тип органического вяжущего	Содержание компонентов в вяжущем, % по массе	До нагрева		После нагрева при 163°С в течение 5 ч.		
			пенетрация при 25°С, 0,1 мм	температура размягчения, 0°С	убыль массы, %	пенетрация при 25°С, 0,1 мм	температура размягчения, 0°С
1	Битум БНД _{90/130}	100	114	47,5	0,44	98	49,5
2	Битум Лигнин	90 10	98	50,5	0,46	92	51,5
3	Битум Гудрон	80 20	148	39,0	0,92	130	44,5
4	Битум Гудрон Лигнин	80 20 5 (от массы битума и гудрона)	128	46,5	0,60	120	48,5
5	Битум Гудрон Лигнин	80 20 10 (от массы битума и гудрона)	116	48,5	0,56	104	50,5
6	Битум Гудрон Лигнин	80 20 15 (от массы битума и гудрона)	96	50,5	0,54	90	53,5
7	Битум Гудрон окисленный*	60 40	130	44,5	0,74	106	48,5
8	Битум Гудрон окисленный Лигнин	60 40 5 (от массы битума и гудрона)	126	46,5	0,59	112	48,0

* Гудрон был окислен в лабораторной установке при 220° С в течение трех часов при непрерывной подаче горячего воздуха.

Таблица 6. Физико-механические показатели бетона, полученного на основе составленных вяжущих из битума, гидролизного лигнина, неокисленного и частично окисленного гудрона

Номер образца по таблице 1 (вяжущее)	Объемная масса, г/см ³	Набухание, % по объему	Водонасыщение, % по объему	Предел прочности при сжатии, Па 10 ⁵					Коэффициенты водостойкости	
				При температурах, °С			В водонасыщенном состоянии		K _в	K _{вд} (при длительном водонасыщении)
				R ₂₀	R ₅₀	R ₀	Кратковременное R _в	Длительное R _{вд}		
1	2,37	0,59	3,83	36	15,8	96	41,7	34,7	1,15	0,96
2	2,34	0,14	4,70	36,7	16,2	98	42,0	35,7	1,14	0,97
3	2,39	0,32	2,71	33,1	11,2	106	26,2	19,8	0,79	0,60
4	2,36	0,13	4,07	34,2	12,8	106	30,8	27,8	0,90	0,82
5	2,33	0,45	6,11	26,9	10,8	-	22,9	19,9	0,85	0,74
6	2,26	0,92	7,80	23,5	3,25	-	16,1	11,3	0,71	0,48
7	2,30	0,55	5,90	20,3	10,0	-	15,0	10,7	0,74	0,52
8	2,30	0,43	5,30	27,2	11,6	-	20,7	18,2	0,76	0,67
9 (гудрон)	2,36	0,30	5,91	5,50	0,8	-	5,3	-	0,96	-
10*	2,32	0,13	3,20	36,5	-	-	43,0	36,0	1,18	0,99
11*	2,28	0,22	3,0	27,6	-	-	25,2	21,5	0,91	0,78

* содержание компонентов в образцах №10 и 11 соответствуют образцам №2 и 8, количество вяжущего 6,5% (сверх 100).

Таблица 7. Физико-механические показатели асфальтового бетона, полученного на основе составленных вяжущих из битума и щелочной «карамели»

Номер образца	Тип органического вяжущего	Содержание компонентов вяжущего, % масс	Количество органического вяжущего, % масс (сверх 100)	Объемная масса, г/см ³	Набухание, % объем	Водонасыщение, % объем	Предел прочности при Па 10 ⁵				Коэффициенты водостойкости	
							При температурах		В водонасыщенном состоянии		K _в	K _{вд}
							20°С R ₂₀	50°С R ₅₀	Кратковременное R _в	Длительное R _{вд}		
1	Битум БНД _{90/130}	100	5,5	2,37	0,59	3,62	36,9	15,7	34,7	31,4	0,94	0,85
2	Битум БНД _{90/130} + карамель	97 3	5,5	2,36	0,62	3,83	41,7	24,4	45,8	36,3	1,10	0,87
3	Битум БНД _{90/130} + карамель	94,3 5,7	5,5	2,38	0,59	3,89	39,6	20,6	34,1	29,7	0,86	0,75
4	Битум БНД _{90/130} + карамель	90 10	5,5	2,35	0,75	4,61	35,1	17,6	26,7	22,8	0,76	0,65
5	Битум БНД _{90/130} + карамель	85 15	5,5	2,34	0,80	4,92	31,3	16,3	21,9	18,5	0,70	0,59

использовать в верхних слоях дорожных покрытий.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что гидролизный лигнин и лигнинсодержащие органические шламы с успехом могут быть использованы в дорожном строительстве, что позволяет экономить

дорожный битум и утилизировать лигнин.

Как видно из результатов исследований, приведенных в табл. 1-7, вторичные продукты гидролизной и лесохимической отраслей могут комплексно использоваться в дорожном строительстве. Материальные потоки предлагаемых технологических решений показаны на рис. 1.

Список использованной литературы:

1. Потапов А.Д. Экология. – М.: Высшая школа, 2000. – 400 с.
2. Цветкова Л.И. Экология / Л.И. Цветкова, М.И. Алексеева, Б.П. Усанов. – М.: Изд. АСВ, СПб «Химиздат». – 1999. – 448 с.
3. Экология и безопасность жизнедеятельности / Под. ред. проф. Муравьева Л.А. – М.: ЮНИТИ, 2000. – 448 с.
4. Илиополов С.К. Водостойкий битумопесчаный мастичный асфальтобетон для тонких замыкающих слоев покрытий / С.К. Илиополов, И.В. Мардиросова, Д.В. Задорожный // Изв. вузов. Строительство. – 2002, №7, С. 85-90.
5. Саг М.Г. Актуальное интервью / М.Г. Саг, Н.В. Горельшев // Автомобильные дороги. – 1998, №3. С. 83-86.
6. Киселев В.П. Физико-механические свойства асфальтобетонных композиционных материалов с добавками растительных полимеров / В.П.Киселев, Э.В. Бугаенко, А.А. Ефремов, К.Б. Толстихин // Материалы II Международной научно-практической конференции. Экспериментальные методы в физике структурно-неоднородных сред. – Барнаул, 2001. – С. 107-114.