

УДК 665.947.4 – 665.755

**ВЯЖУЩИЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬСТВА ДОРОГ,
МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ХИМИЧЕСКИМИ
ПРОИЗВОДНЫМИ ЛИГНИНА**

Кеменев Н.В.

**Научные руководители - профессор Киселёв В.П.,
ст. преподаватель Бугаенко М.Б.**

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

Удручающее состояние отечественных дорог в большой степени обусловлено невысоким качеством асфальтобетонных покрытий, не выдерживающих сложных погодных-климатических условий, характерных для территории нашей страны. Хронический дефицит битума, обостряющийся вследствие значительного снижения объемов переработки нефти, еще более усугубляет ситуацию.

Во многих странах широкое развитие получили исследования, направленные на создание новых конструкционных и строительных материалов (прежде всего напольных и дорожных покрытий) на основе элементной серы. Наличие в России огромных запасов серы, образующихся в результате улавливания ее соединений при переработке различного сырья (горючих ископаемых, руды цветных металлов), обуславливает необходимость развития технологических процессов, обеспечивающих утилизацию серы и ее соединений.

Долговечность серосодержащих композиционных материалов (СКМ) зависит от температуры эксплуатации и может резко снизиться под действием воды, а также тионовых бактерий. Деструкция СКМ может происходить и при воздействии сильных окислителей, щелочей.

Новым направлением утилизации серосодержащих отходов, развиваемым в Сибирском федеральном университете и Иркутском институте химии СО РАН, является одновременная переработка отходов промышленности хлорорганического синтеза и серосодержащих отходов нефтехимии. Для хлорорганических отходов в настоящее время не существует эффективных и экологически безопасных методов переработки и обезвреживания, обычно применяется огневое обезвреживание или захоронение в подземных горизонтах. Оба эти метода опасны для экологической ситуации и допустимы только в качестве временных мероприятий.

Образцы лигнина:

1. гидролизный лигнин (ГЛ), алкилированный по фенольному гидроксилу хлорорганическими отходами «Усо́льехимпро́ма» (УХП) по условиям патента №2079477;
2. аналогично образцу 1;
3. образец хлорированного лигнина, содержание хлора - 6,4% (в смеси с MnO_2);
4. продукт конденсации хлорированного лигнина с серой и хлорорганическими отходами «УХП» (представлены в основном дихлор- и трихлорпропанами) в щелочной среде - возможно привитие алкилтиоцепи в эртоположение к фенольному гидроксилу, фенольный гидроксил свободен;

5. продукт конденсации серы с хлорорганическими отходами (без хлорированного ГЛ).

На основании результатов выполнения первого этапа нашей работы проводился выбор оптимальных параметров связывания хлорорганических соединений активированным гидролизным лигнином (ГЛ) - многотоннажным отходом гидролизных заводов. Установлено, что прямая реакция алкилирования лигнина хлоралифатическими соединениями отходов производства эпихлоргидрина – хлорорганическими соединениями (ХОС) – действительно позволяет в относительно мягких условиях (90°C, 3 часа) количественно связать ХОС, однако этот процесс сопровождается высоким расходом щелочи, что приводит к получению быстро затвердевающего продукта реакции, выгрузка которого из реактора сильно затруднена и требует большого расхода воды. Степень связывания ХОС легко варьируется в зависимости от объёма вовлеченного лигнина. При этом происходит связывание гидроксильных групп лигнина. Установлено, что реакционная способность лигнина в данной реакции может быть повышена путем активации хлором. ГЛ активно поглощает газообразный хлор, и до 10% массовых хлора поглощается лигнином полностью. Запах хлора при этом практически не чувствуется.

В развитии работ по этапу 2 опробован вариант связывания хлорорганических отходов производства эпихлоргидрина (ХОС) модифицированным (хлорированным) гидролизным лигнином в щелочной среде в присутствии серы с добавкой уротропина. Присутствие уротропина позволяет резко снизить расход так называемых межфазных катализаторов, в качестве которого нами ранее был опробован полиэтиленгликоль «ПЭГ-400» (до 0,2%), или вообще отказаться от их использования при температуре 90-95°C. При этом не исключено образование связей С-сера-азот-С_{ар}. Полученные результаты показывают, в отличие от данных по модификации битумов исходным гидролизным лигнином, что предварительная обработка лигнина ХОС и особенно продукт конденсации хлорированного гидролизного лигнина с ХОС в присутствии серы позволяют повысить совместимость лигнина с битумом с 6-7% до 13% для продукта алкилирования лигнина хлорорганическими отходами и до 20-22% при конденсации ХОС с модифицированным лигнином и серой. Как следствие, повышенная совместимость приводит к повышению качественных характеристик битумов. Предлагаемые добавки в незначительной степени влияют на температуру хрупкости составленного вяжущего, снижая её. Температура хрупкости исходного битума - 18,6°C. Для всех образцов определённые по методу Фрааса температуры хрупкости составили 19,0-20,8°C (по ГОСТ 22245-90 – не менее 17°C). Все использованные типы вяжущего выдерживали сцепление с мрамором по контрольному образцу № 2.

Индекс пенетрации соответствовал требованиям ГОСТ 22245-90, находился в пределах от -1,0 до +1,0, растяжимость для всех образцов – не менее 70 см.

На основе битума БНД60/90 с добавкой химически модифицированного лигнина (характеристика образцов прилагается) в количестве от 3,5% до 10% от массы битума были приготовлены образцы асфальтобетона следующего состава (% по массе):

- щебень 5-10 мм. – 18,
- щебень 10-20 мм. – 17,
- песок – 53,
- минеральный порошок – 12, битум БНД90/130 + модифицированный лигнин в количестве 7,8 % по масс – 7 (сверх 100).

Физико-механические характеристики асфальтобетонных образцов определялись по стандартным методикам ГОСТ 12801-98.

Результаты испытаний образцов асфальтобетона, проведённых в лаборатории отдела контроля качества Управления дорог по Красноярскому краю, приведены в таблице 1.

Как показывают данные таблицы, применение модифицированного гидролизного лигнина в составах композиционных вяжущих позволяет получить органоминеральные смеси, обладающие большей прочностью при сжатии (при 20°C и при 50°C), более высоким значением коэффициента водостойкости при кратковременном (1 сут.) водонасыщении. Проведенные экспериментальные исследования показывают, что применение обработанных гидролизным лигнином отходов промышленности хлорорганического синтеза и серосодержащих отходов нефтехимии в качестве модифицирующих битум добавок в количестве 7,8% от массы композиционного вяжущего позволяет повысить водостойкость после 30-суточного водонасыщения на 25 - 30%, а также морозостойкость после 25 циклов замораживания-оттаивания на 20-38%. Однако, как показывают дополнительные серии опытов, содержание модифицированного гидролизного лигнина в количестве 8,8-10% масс, по-видимому, является предельным, поскольку при дальнейшем повышении содержания добавок гидрофильного лигнина наблюдается резкое снижение коэффициента длительной водостойкости, кроме того, смеси обладают плохой укладываемостью.

Таблица 1. Физико-механические показатели органоминеральных смесей, полученных на основе составленных вяжущих из битума и модифицированного гидролизного лигнина

| Номер образца | Плотность, г/см ³ | Набухание объёмн. | Водонасыщение, % объёмн | Прочность при сжатии, Па* 10 при температурах, °С | | Коэффициенты водостойкости | |
|---------------|------------------------------|-------------------|-------------------------|---|-----------------|---|---|
| | | | | | | | |
| | | | | R ₂₀ | R ₅₀ | К _в (при 1 сут. водонасыщения) | Квдл-14 (при длительном водонасыщ.) КГ-30 |
| 0* | 2,30 | 0,43 | 5,30 | 26,2 | 10,6 | 0,76 | 0,67/- |
| 1 | 2,33 | 0,45 | 6,11 | 29,9 | 11,8 | 0,88 | 0,74/- |
| 2 | 2,37 | 0,59 | 3,83 | 36,0 | 13,4 | 1,15 | 0,96/0,62 |
| 3 | 2,34 | 0,14 | 4,70 | 37,6 | 16,2 | 1,14 | 0,97/0,91 |
| 4 | 2,39 | 0,32 | 2,71 | 33,1 | 11,2 | 0,89 | 0,75/- |
| 5 | 2,36 | 0,13 | 4,07 | 34,2 | 12,8 | 0,90 | 0,82/- |

*- смесь на исходном битуме;

1-5 - смеси на гидролизном лигнине, модифицированном отходами ХОС и серосодержащими отходами нефтехимии

Таким образом, на основании лабораторных испытаний можно сделать вывод о том, что все изученные образцы асфальтобетонных смесей полностью удовлетворяют требованиям ГОСТ 9128-97. Такие смеси можно использовать в верхних слоях дорожных покрытий.

Полученные результаты показывают, что в композиционном вяжущем увеличивается количество активных функциональных групп кислотного характера благодаря введению карбоксильных групп остаточных органических кислот, содержащихся в лигнине, увеличивается доля функциональных групп, обладающих, по-видимому, «поверхностно-активными свойствами». Такие изменения в структуре композиционного вяжущего по сравнению с чистым битумом, вероятно, приводят к существенному возрастанию хемосорбционных процессов, а следовательно, к повышению эксплуатационных свойств асфальтобетона.