

ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ В ДОРОЖНОМ СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Бугаенко М.Б., Кеменев Н.В.

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор Киселёв В.П.

Сибирский федеральный университет

Во многих странах мира 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. Связующим СКМ является сера.

Долговечность СКМ во многом зависит от температуры эксплуатации и может резко снижаться под действием воды, а также тионовых бактерий. Деструкция СКМ может происходить и при воздействии сильных окислителей, щелочей

Новым направлением утилизации серосодержащих отходов, развиваемым в Иркутском институте химии СО РАН, является одновременная переработка отходов промышленности хлорорганического синтеза и серосодержащих отходов нефтехимии. Для хлорорганических отходов в настоящее время в мировой промышленной практике отсутствуют эффективные и экологически безопасные методы переработки и обезвреживания, для них обычно применяется огневое обезвреживание или захоронение в подземные горизонты. Оба эти пути опасны в экологическом отношении и допустимы только в качестве временных мероприятий.

В работе использовались образцы лигнина:

1. Гидролизный лигнин (ГЛ), алкилированный по фенольному гидроксилу хлорорганическими отходами «Усольехимпрома» (УХП) по условиям патента №2079477

2. Алкилированный ГЛ

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 – при этом происходит притяжение алкилтиоцепи в орто-положение к фенольному гидроксилу, фенольный гидроксил свободен.

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

На основании результатов выполнения этапа 1 был проведён выбор оптимальных параметров связывания хлорорганических соединений активированным гидролизным лигнином (ГЛ) многотоннажным отходом гидролизных заводов. Установлено, что прямая реакция алкилирования лигнина хлоралифатическими соединениями - отходами производства эпихлоргидрина (ХОС) действительно позволяет в относительно мягких условиях 90°C, 3 часа - количественно связать ХОС, однако 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

количеством вовлеченного лигнина. При этом происходит связывание гидроксильных групп лигнина. Нами установлено, что реакционная способность лигнина в данной реакции может быть повышена путем активации хлором. ГЛ активно поглощает газообразный хлор и как нами установлено, до 10% массовых хлора поглощается лигнином полностью. Запах хлора при этом практически не чувствуется.

В развитие 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 межфазных катализаторов, в качестве которого нами ранее был опробован полиэтиленгликоль «ПЭГ-400» (до 0,2%) или даже вообще отказаться от их использования при температурах процесса 90-95°C. Химизм процесса взаимодействия ХОС, хлорированного лигнина, серы и уротропина в настоящее время нами полностью не установлен, однако не исключено образование связей С-сера-азот-С_{ар}. Оптимальные расходы компонентов в данной реакции также определяются, но закономерности по полному связыванию ХОС гидролизным лигнином, взятом в избытке по отношению к хлоралифатическим соединениям, установленные в предыдущем этапе исследований, сохраняются и в присутствии уротропина. Полученные результаты показывают, в отличие от данных по модификации битумов исходным гидролизным лигнином, предварительная реакция лигнина с 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, и, 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 222245-90 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 БНДбо/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	18,0
- щебень 10-20 мм	17,0
- песок	53,0
- минеральный порошок	12,0

битум БНД90/130 + модифицированный лигнин в количестве 7,8 % по масс.

7,0 (сверх 100).

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

Результаты испытаний образцов асфальтобетона приведены в таблице

Таблица - Физико-механические показатели асфальтобетонных 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	Rs	К _в (при 1сут.во донасыщении)	К _{в.дл} (при длительном водонасыщении) -14 сут/30
				₂₀	₀		
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.

Как показывают результаты таблицы, применение модифицированного гидролизного лигнина в составах композиционных вяжущих, позволяет получить асфальтобетонные смеси, обладающие большей прочностью при сжатии при 20°С и при 50°С, 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 удобоукладываемостью.

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.