

Научная статья
УДК 665.775.4
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.075

ПРИМЕНЕНИЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ

Александра Олеговна Шрубок¹, Мария Владимировна Дуброва²

^{1,2}*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь*

¹*shrubok@belstu.by*

²*mdubroba69@gmail.com*

Аннотация

Рассмотрены вопросы применения сырого таллового масла (отхода производства сульфатной целлюлозы) в производстве битумных вяжущих. Изучено влияние добавок сырого таллового масла на качественные характеристики вяжущих. Установлено, что введение отхода в битум приводит к изменению его пластичных и низкотемпературных свойств. Показана возможность применения сырого таллового масла в качестве пластифицирующей добавки к нефтяным битумам.

Ключевые слова:

сырое талловое масло, отходы производства, жирные кислоты, пластификатор, битумные вяжущие

Благодарности:

работа выполнена в рамках государственного задания 6.6 «Разработка научно обоснованных технологических приёмов регулирования структурно-механических свойств и стабильности битумных вяжущих для дорожного и коммунального строительства» ГПНИ «Материаловедение, новые материалы, конструкции, технологии» (2021–2025 гг.).

Финансирование:

государственное задание 6.6 ГПНИ «Материаловедение, новые материалы, конструкции, технологии», рег. № 20212067.

Для цитирования:

Шрубок А. О., Дуброва М. В. Применение отходов производства сульфатной целлюлозы при получении битумных вяжущих // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 459–464. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.075.

Original article

USE OF SULPHATE CELLULOSE PRODUCTION WASTE IN THE PRODUCTION OF BITUMEN BINDERS

Alexandra O. Shrubok¹, Maria V. Dubrova²

^{1,2}*Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus*

¹*shrubok@belstu.by*

²*mdubroba69@gmail.com*

Abstract

The paper discusses the use of waste tall oil in the production of bitumen binders. The influence of crude tall oil additives on the quality characteristics of binders has been studied. It has been established that the introduction of waste tall oil into bitumen leads to a change in its plastic and low-temperature properties. The possibility of using waste tall oil as a plasticizing additive to petroleum bitumen has been shown.

Keywords:

waste tall oil, industrial waste, fatty acids, plasticizer, bitumen binders

Acknowledgements:

the work was performed within the framework of state task 6.6 "Development of scientifically based technological methods for regulating the structural and mechanical properties and stability of bitumen binders for road and municipal construction" SSRPs "Materials Science, new materials, structures, technologies" (2021–2025).

Funding:

state task 6.6 SSRPs "Materials Science, new materials, structures, technologies", reg. No. 20212067.

For citation:

Shrubok A. O., Dubrova M. V. Use of sulphate cellulose production waste in the production of bitumen binders // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 459–464. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.075.

Введение

При производстве сульфатной целлюлозы образуется такой многотоннажный отход, как сырое талловое масло. Оно представляет собой маслообразный продукт коричневого или тёмно-коричневого цвета, с резким запахом и плотностью 950–1000 кг/м³. Сырое талловое масло содержит 18–80 % жирных кислот (в основном олеиновая и линолевая) и 2–50 % смоляных кислот. Его состав зависит от вида и технологии переработки древесины [1]. Сырое талловое масло может использоваться без обработки при флотации, в строительстве, в качестве растворителя, флокулянта, коагулянта, добавки для производства ингибиторов коррозии и т. п. В мировой практике сырое талловое масло подвергают разделению дистилляцией и ректификацией с получением целого ряда высокоценных продуктов. Основной проблемой его переработки является низкая термическая стойкость: при нагревании масла вследствие химических превращений образуются низко- и высокомолекулярные компоненты, которые осложняют выделение целевых продуктов (жирные кислоты таллового масла, канифоль) и способствуют их загрязнению. По этой причине процесс дистилляции сырого таллового масла требует значительных капитальных и энергетических затрат, что не всегда экономически целесообразно. При производстве сульфатной белёной целлюлозы на ОАО «Светлогорский ЦКК» (Светлогорск, Республика Беларусь) образуется около 20 тыс. т сырого таллового масла, которое не находит широкого практического применения на территории страны [2]. В связи с этим работы, направленные на поиск новых способов использования многотоннажного отхода — сырого таллового масла, являются актуальными как с научной, так и практической точек зрения.

В настоящее время значимой проблемой для дорожной отрасли является качество применяемого битума. Постепенное увеличение глубины переработки нефти приводит к ухудшению группового состава сырья для получения нефтяных окислённых битумов, а следовательно, и качественных показателей вяжущих. Качественное битумное вяжущее должно обладать оптимальным структурно-групповым составом для обеспечения долговечности асфальтобетонного покрытия в условиях постоянных деформационных воздействий [3]. Установлено [4, 5], что в условиях увеличения глубины переработки нефти и ухудшения качества сырья для получения нефтяных битумов регулирование состава и физико-химических показателей битумов может осуществляться за счёт компаундирования их с нефтяными фракциями, пластификаторами и модификаторами.

Установлено [6, 7], что жидкие продукты переработки биомассы (древесины, подсолнечника, хлопка и др.) являются эффективными модификаторами нефтяных битумов. Введение таких добавок в битум приводит к снижению вязкости и температуры размягчения, увеличению дуктильности и пенетрации, улучшению адгезии вяжущего к минеральным наполнителям. Помимо жидких продуктов известно о применении таллового пека, образующегося при вакуумной ректификации сырого таллового масла как компонента битумных вяжущих. По структуре талловый пек является полутвёрдым веществом, содержит 24–38 % нейтральных веществ, 12–29 % окислённых (нерастворимых в петролейном эфире) соединений, 6–26 % смоляных и 28–41 % жирных кислот [8].

Цель данной работы — изучение влияния добавок сырого таллового масла на эксплуатационные характеристики нефтяных битумов.

В качестве объектов исследования были исследованы битумные вяжущие, содержащие 1,5–10 мас. % сырого таллового масла — отхода производства сульфатной белёной целлюлозы на ОАО «Светлогорский ЦКК» (Светлогорск, Республика Беларусь).

Результаты исследований

Изучение группового состава сырого таллового масла осуществляли по схеме (рис. 1), результаты исследований представлены ниже.

Согласно полученным данным, сырое талловое масло содержит более 40 мас. % жирных кислот, имеет высокие кислотное и йодное числа.

Характеристики сырого таллового масла

Йодное число, г I ₂ /100 г	80,4
Кислотное число, мг КОН/г	160
Групповой состав, мас. %:	
жирные кислоты	44,81
смоляные кислоты	40,39
окислённые вещества	5,19
неомыляемые вещества	9,61

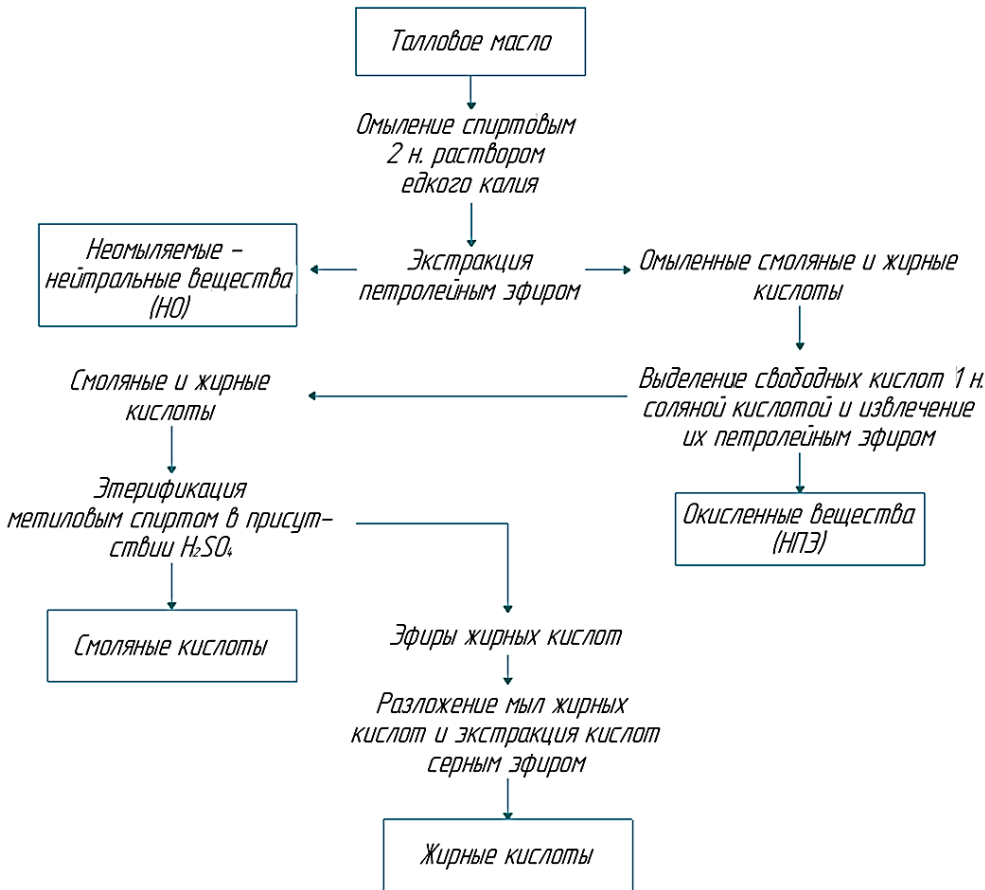


Рис. 1. Принципиальная схема группового анализа сырого таллового масла

Приготовление битумных вяжущих осуществляли путём смешения нефтяного битума марки БНД 40/60 с сырым талловым маслом в количестве 1,5–10 мас. % при температуре 140±5 °С и интенсивном перемешивании (лопастная мешалка, скорость перемешивания — 1200 об/мин) в течение часа. Чтобы оценить влияние добавок сырого таллового масла на эксплуатационные характеристики битумов, для полученных образцов вяжущих определяли следующие показатели: температура размягчения, пенетрация при 0 и 25 °С, температура хрупкости, индекс пенетрации, дуктильность при 0 °С и сцепление с минеральным материалом (адгезия).

Основные качественные характеристики, определяющие направления и условия применения вяжущего, — температура размягчения и пенетрация. Температура размягчения позволяет оценить теплостойкость битума, пенетрация — его вязкость и твёрдость. Графики зависимости изменения температуры размягчения и пенетрации при 25 °С битумных вяжущих от количества вводимого в нефтяной битум сырого таллового масла приведены на рис. 2.

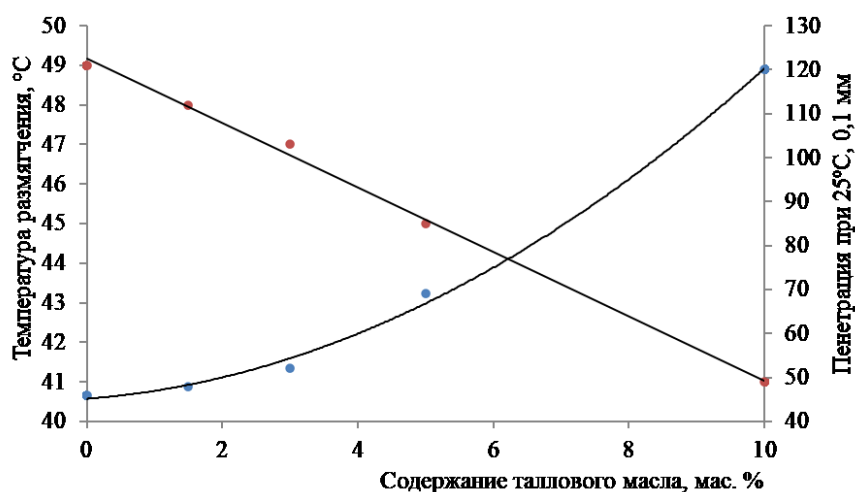


Рис. 2. Зависимость температуры размягчения и пенетрации вяжущего от количества введённого сырого таллового масла

С увеличением количества сырого таллового масла в нефтяном битуме наблюдается снижение температуры размягчения и возрастание пенетрации вяжущего. Так, при введении 10 мас. % отхода пенетрация возрастает в 2,6 раза, а температура размягчения снижается на 9 °C. Это свидетельствует об пластифицирующем эффекте таллового масла на битум.

Известно, что добавка пластифицирующих агентов позволяет улучшить низкотемпературные характеристики вяжущих. Для оценки низкотемпературных свойств битумов рекомендуется использовать температуру хрупкости, определяющую нижний температурный предел применения битума. Пенетрацию и дуктильность при 0 °C используют для оценки прочности и эластичности вяжущего при низких температурах эксплуатации. Введение сырого таллового масла в битум приводит к снижению температуры хрупкости, повышению дуктильности и пенетрации при 0 °C (табл.). Битумное вяжущее, содержащее 10 мас. % добавки, обладает пенетрацией при 0 °C в 7,2 раза большей, чем исходный нефтяной битум. Несмотря на снижение температуры хрупкости, введение таллового масла не оказывает существенного влияния на температурный интервал работоспособности вяжущего.

Характеристика битумных вяжущих, модифицированных сырым талловым маслом

Количество добавки, мас. %	Температура размягчения, °C	Пенетрация, 0,1 мм, при		Температура хрупкости, °C	Интервал пластичности, °C	Сцепление*, номер образца	Индекс пенетрации	Дуктильность при 0 °C, см
		25 °C	0 °C					
—	49	46	14	–14	63	2	–1,6	17,0
3,0	47	52	30	–17	64	1	–1,9	45,0
5,0	45	69	40	–19	63	1	–1,5	Более 50
10,0	41	120	114	–20	61	1	–1,5	Более 50

* Сцепление битума с мрамором.

Способность асфальтобетонного покрытия противостоять различным деформациям будет также определяться и сцеплением битумного вяжущего с минеральными материалами. Формирование плёнки на поверхности минерального наполнителя обусловлено его смачиванием битумом, что в итоге оказывает влияние на прочность и долговечность всей композиции.

Для оценки сцепления вязкого битума с поверхностью минерального материала битумоминеральную смесь сравнивают с контрольными образцами до кипячения. Выдержавшим испытание на сцепление считается битум в том случае, если после кипячения битумоминеральная смесь на его основе осталась покрыта плёнкой битума на три четверти всей поверхности.

Исследования битумных вяжущих, содержащих в качестве пластифицирующего компонента отход производства сульфатной целлюлозы — сырое талловое масло, позволили установить, что входящие в состав таллового масла жирные и смоляные кислоты оказывают пластифицирующий эффект, который зависит от количества вводимого таллового масла, и улучшают адгезионные свойства вяжущего.

Выводы

В работе исследован групповой состав отхода производства сульфатной целлюлозы — сырого таллового масла. Показана возможность применения его в качестве пластифицирующей добавки при производстве битумных вяжущих.

Установлено влияние добавок таллового масла на эксплуатационные характеристики битумов: температуру размягчения, пенетрацию, низкотемпературные свойства и сцепление с минеральным наполнителем. С увеличением количества сырого таллового масла в нефтяном битуме снижается температура размягчения и хрупкости, возрастает дуктильность и пенетрации вяжущего, улучшается его сцепление с мрамором.

Список источников

1. Зандерманн В. Природные смолы, скипидары, талловое масло. М.: Лесная пром-сть, 1964. 576 с.
2. Масло талловое сырое // ОАО «Светлогорский ЦКК»: офиц. сайт. URL: <https://sckk.by/produkcija/maslo-tallovoe-syroe-28> (дата обращения: 21.02.2024).
3. Колбановская А. С., Михайлов В. В. Дорожные битумы. М.: Транспорт, 1973. 263 с.
4. Основные способы модификации битумов различными добавками / Х. Х. Ахмадова [и др.] // Вестник ГГНТУ. Технические науки. 2019. Т. 15, № 3. С. 42–56.
5. Евдокимова Н. Г., Махмутова А. Р., Горбачева А. А. Регулирование свойств полимерно-битумных вяжущих подбором состава пластификатора // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2018. № 5 (115). С. 115–123.
6. Применение продуктов сульфатцеллюлозного производства в качестве присадок к топливам реактивных двигателей / К. В. Шаталов [и др.] // Лесной вестник. 2016. Т. 20, № 6. С. 107–115.
7. Recycling asphalt using waste bio-oil: A review of the production processes, properties and future perspectives / M. Zahoor [et al.] // Process Safety and Environmental Protection. 2021. Vol. 147. P. 1135–1159.
8. Ахмедзадэ П., Венанс Коффи Б. А. Исследование влияния таллового пека на физические и реологические свойства битума // Sustainable architecture — challenges and achievement of the present and future: special issue. 2023. P. 84–94.

References

1. Zandermann V. *Prirodnye smoly, skipidary, tallovoe maslo* [Natural resins, turpentine, tall oil] Moscow, Lesnaya promyshlennost'. 1964, 576 p.
2. Maslo tallovoe sy'roe [Raw tallow oil]. *OAO "Svetlogorskij CzKK"* [JSC "Svetlogorsk CCK"]. (In Russ.) Available at: <https://sckk.by/produkcija/maslo-tallovoe-syroe-28> (accessed 21.02.2024).
3. Kolbanovskaya A. S., Mixajlov V. V. *Dorozhny'e bitumy* [Road bitumens]. Moscow, Transport, 1973, 263 p.
4. Axmadova X. X., Xadisova Zh. T., Maxmudova L. Sh., Abdulmezhidova Z. A., Musaeva M. A. *Osnovny'e sposoby` modifikacii bitumov razlichny`mi dobavkami* [Basic methods of modifying bitumen with various additives]. *Vestnik GGNTU. Texnicheskie nauki* [Bulletin of the GSTU. Technical sciences], 2019, Vol. 15, No. 3, pp. 42–56. (In Russ.).

5. Evdokimova N. G., Mahmutova A. R., Gorbacheva A. A. Regulirovanie svoystv polimerno-bitumnyh vyazhushchih podborom sostava plastifikatora [Regulating the properties of polymer-bitumen binders by selecting the composition of the plasticizer]. *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefi i nefteproduktov* [Problems of collecting, preparing and transporting oil and petroleum products], 2018, No. 5 (115), pp. 115–123. (In Russ.).
6. Shatalov K. V., Goryunova A. K., Lixterova N. M., Ivankin A. N., Baburina M. I., Kulikovskij A. V. Primenenie produktov sul'fatcellulyoznogo proizvodstva v kachestve prisadok k toplivam reaktivny'x dvigatelej [Application of cellulose sulfate products as additives for jet engine fuels]. *Lesnoj vestnik* [Forest Bulletin], 2016, Vol. 6, pp. 107–115. (In Russ.).
7. Zahoor M., Nizamuddin S., Madapusi S., Giustozzi F. Recycling asphalt using waste bio-oil: A review of the production processes, properties and future perspectives. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, Vol. 147, pp. 1135–1159.
8. Axmedzade' P., Venans Koffi B. A. Issledovanie vliyaniya tallovogo peka na fizicheskie i reologicheskie svoystva bituma [Study of the influence of tall pitch on the physical and rheological properties of bitumen]. *Sustainable architecture — challenges and achievement of the present and future* [Sustainable architecture — challenges and achievement of the present and future], 2023, pp. 84–94. (In Russ.).

Информация об авторах

А. О. Шрубок — кандидат технических наук, доцент;

М. В. Дуброва — магистрант.

Information about the authors

A. O. Shrubok — PhD (Engineering), Associate Professor;

M. V. Dubrova — Master's Degree Student.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.

The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.