

УДК 678.049.2

**Добавка для битума
на основе модифицированных
гидролизным лигнином
хлорорганических отходов
химических производств**

**В.П. Киселев^а, А.Ф. Гоготов^б,
М.Б. Бугаенко^а, Л.А. Иванова^{*а},
В.Г. Дронов^б, А.А. Григорьева^б, Н.В. Кеменев^а**
*^аСибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79
^бНациональный исследовательский Иркутский
государственный технический университет
Россия 664074, Иркутск, ул. Лермонтова, 83*

Received 23.12.2012, received in revised form 22.08.2013, accepted 30.08.2013

При производстве эпихлоргидрина из пропилена путем хлорирования, а также других аналогичных производств, например производства винилхлорида, хлористого аллила, дихлорэтана, образуется большое количество побочных хлорсодержащих органических соединений (ХОС). Это монохлорпропен, дихлорпропаны, дихлорпропены, трихлорпропаны и т.д. В силу своей токсичности ХОС не утилизируются микроорганизмами, поэтому их утилизация представляет собой серьезную технологическую и экологическую проблему. С целью повышения эффективности процесса связывания токсичных хлорорганических соединений лигнином с получением модифицирующей добавки для битума, обладающей повышенной совместимостью лигнина с битумом, лигнин активируют хлорной водой и полисульфидами.

Ключевые слова: асфальтобетон, битум-модифицирование хлорорганическими отходами Ангарского АНК.

Введение

Цель работы заключается в повышении эффективности процесса связывания токсичных хлорорганических соединений лигнином с получением модифицирующей добавки для битумов, обладающей повышенной совместимостью лигнина с битумом.

При производстве эпихлоргидрина из пропилена путем хлорирования, а также других аналогичных производств, например производства винилхлорида, хлористого аллила, дих-

лорэтана, образуется большое количество побочных хлорсодержащих органических соединений (ХОС). Это монохлорпропен, дихлорпропаны, дихлорпропены, трихлорпропаны и т.д. [1]. В силу своей токсичности ХОС не утилизируются микроорганизмами, поэтому их утилизация представляет собой серьезную технологическую и экологическую проблему. Наиболее эффективным способом утилизации ХОС является метод огневого обезвреживания в печах сжигания [2]. Однако из-за большого количества недостатков, из которых главными выступают потеря углеводородного сырья, необходимость использования коррозионно-стойкого оборудования, вероятность образования при сжигании высокотоксичных полихлордибензодиоксинов, а также фосгена, в настоящее время этот метод практически не применяется. Утратил свои позиции способ утилизации ХОС путем хлоролиза, когда при дальнейшем глубоком каталитическом хлорировании получают полихлорированные углеводороды [3]. Их не производят, так как они относятся к озоноразрушающим соединениям. Поэтому крайне важна задача химической переработки ХОС в нетоксичные производные путем контактирования хлорорганических соединений с химически активными субстратами, например серосодержащими соединениями. При этом желательно применять реагенты, в которых активные группы связываются с полимерной матрицей. Разработана и опробована в промышленных условиях реакция ХОС производства эпихлоргидрина с полисульфидами щелочных металлов в присутствии восстановителей типа гидразина в щелочной среде с образованием серосодержащих полимеров типа тиоколов [4]. Недостатком метода является проведение реакции в присутствии дорогостоящих, дефицитных и высокотоксичных (гидразин) реагентов. Наибольший интерес в качестве высокомолекулярного субстрата для связывания ХОС представляет отход биохимических производств – гидролизный лигнинсодержащий материал в щелочной среде.

Несмотря на то что большинство заводов по производству этилового спирта, кормовых дрожжей, фурфурола и других продуктов методом гидролиза органической биомассы (в первую очередь древесины и отходов сельскохозяйственных культур) в настоящее время в России не работают и демонтируются, во многих регионах страны остались огромные запасы лигнина в отвалах. Эти отвалы доставляют массу проблем. Они горят так же, как торфяники, и на поддержание их в безопасном состоянии тратятся значительные средства [6–8]. Проблема с отходами прогидролизованной биомассы в ближайшем будущем встанет еще острее, поскольку в мире и в РФ ставится задача создания производства биотоплива в промышленном масштабе [9–11].

Известен способ модифицирования битума сернокислотным гидролизным лигнином [5]. Образующийся продукт предложен в качестве модифицирующей добавки для битума. При модифицировании битума гидролизным лигнином можно отметить трудности в достижении совместимости битума и гидролизного лигнина, приводящие к агрегативной неустойчивости полученной битумной композиции, ее расслоению при хранении.

С целью повышения экологичности, эффективности и упрощения связывания токсичных хлорсодержащих соединений лигнином в статье предлагается активировать гидролизный лигнин путем хлорирования хлорной водой при комнатной температуре, полученный продукт использовать для конденсации в присутствии полисульфида щелочного металла с ХОС. Подробные условия синтеза модифицирующей добавки для битума путем конденсации ХОС с гидролизным лигнином приведены в патенте авторов [12].

Методика эксперимента

Активация гидролизного лигнина. Гидролизный лигнин Красноярского биохимического завода влажностью 46–52 % и зольностью 6,2 % с характеристиками С – 68,1 %; Н – 6,4 %; содержание экстрактивных веществ – 12,3 % просеивают через сито для удаления крупных фракций и включений более 2 мм и в количестве 100 г (в расчете на безводный продукт) помещают в колбу, в которую предварительно залит 1 дм³ хлорной воды с содержанием активного хлора от 7,0 до 14,0 г/дм³ (температура раствора 12–15 °С). Процесс активации ведут при перемешивании в течение 1–2 часов, периодически проверяя водную фазу на содержание активного хлора. При отсутствии такового хлорлигнин отфильтровывают и промывают водой до нейтральной pH. После сушки до влажности 40–60 % содержание хлора в различных образцах хлорированного лигнина колеблется от 3,5 до 28,8 %.

Реакция ХОС с активированным лигнином. Полученный продукт – активированный хлорированием гидролизный лигнин с известным содержанием хлора в количестве 50 г помещают в трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и воронкой, добавляют 200 см³ воды, расчетное количество серы, Na₂S×9 H₂O, щелочи. Смесь перемешивают, нагревают на водяной бане до 60–90 °С и выдерживают 1 час. Затем навеску ХОС прибавляют малыми порциями по 1 см³ через каждые 15 минут и выдерживают 3–4 часа. При этом контролируют pH (должна быть не менее 8). По окончании процесса проверяют pH реакционной смеси и подкисляют смесь до pH 2, фильтруют, промывают водой и высушивают. Фильтрат экстрагируют хлороформом и экстракт проверяют на содержание непрореагировавших ХОС методом ГЖХ.

Сырьевые материалы для приготовления композиционных вяжущих и органоминеральных смесей. В составах органоминеральных смесей применен щебень, полученный дроблением массивных горных пород, валунного камня, а также гравий, отвечающий требованиям ГОСТ 8267-82, ГОСТ 10260-82, ГОСТ 8268-82. Для приготовления смесей применяли природные и дробленые пески, отвечающие требованиям ГОСТ 8736-85. Используемый в работе минеральный порошок для асфальтобетона представляет собой продукт измельчения известняков, доломитов и других карбонатных горных пород с ограниченным содержанием глинистых примесей. Материалы, используемые для приготовления минерального порошка, не содержали загрязняющих и глинистых примесей в количестве более 5 % по массе. Суммарное количество полуторных окислов Al₂O₃+Fe₂O₃, содержащихся в горной породе, не превышало 1,7 % по массе.

По физико-механическим показателям используемые в работе битум марки БНД 90/130 ОАО «Ачинский НПЗ» соответствовал требованиям ГОСТ 22245-90. Образцы органоминеральных смесей, изучаемых в работе, анализировали на соответствие требованиям ГОСТ 9128-97. Подбор состава опытных образцов горячей органоминеральной смеси типа Б, 2 марки для II дорожно-климатической зоны (Сибирский регион) осуществляли по ГОСТ 9128-97.

При исследовании составов исходных битумов и модифицированных вяжущих использовались стандартные методы испытания:

- температуру размягчения по методу «кольцо и шар» определяли по ГОСТ 11506-73;
- определение сцепления битума с мрамором и песком по ГОСТ 11508-74;
- температуру хрупкости по Фраасу определяли по ГОСТ 11507-78;

- растяжимость при +25 °С измеряли в соответствии с ГОСТ 11505-75;
- пенетрацию определяли согласно ГОСТ 11502-82.

Исследования образцов органоминеральных смесей проводили по ГОСТ 12801-98 «Материалы на основе органических вяжущих для дорожного и аэродромного строительства. Методы испытания».

Обсуждение результатов

Условия проведения конденсации хлорированного гидролизного лигнина (ХГЛ) с ХОС в присутствии полисульфида (ПС) натрия, получаемого по реакции сульфида натрия с серой, характеристика получаемых при этом продуктов конденсации, а также полнота поглощения хлорорганических отходов представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, предлагаемая авторами схема обезвреживания хлорорганических отходов путем совместной конденсации активированного гидролизного лигнина и ХОС в присутствии полисульфида натрия в щелочной среде достаточно эффективна. При этом хлорорганические отходы химических производств через сульфидные мостики связываются с полимерной молекулой лигнина через пропановую боковую цепь фенилпропанового фрагмента лигнина [12]. Хлорирование боковой цепи фенилпропановой единицы (ФПЕ) лигнина существенно облегчает процесс образования сульфид-алкиленовых цепей и не затрагивает фенольные гидроксильные группы лигнина. Изменение механизма связывания ХОС активированным гидролизным лигнином (по сравнению с исходным гидролизным лигнином) приводит к значительному сокращению потребления щелочи на процесс конденсации. Из взятых для исследования различных по химическому составу хлорорганических отходов все они показали себя практически одинаково как хлорсодержащие субстраты.

При использовании для обезвреживания галогенпроизводных водно-щелочных растворов исходного неактивированного лигнина степень связывания ХОС невысока (образец 1). Кроме

Таблица 1. Влияние условий конденсации на степень поглощения ХОС

Номер образца	Содержание активированного лигнина/ содержание хлора в лигнине, % масс.	Вид ХОС и его количество, % масс.	Na ₂ S безводный, % масс.	S, % масс.	NaOH, % масс.	Продукт конденсации ХГЛ с ХОС в присутствии ПС		Степень поглощения ХОС, %
						S, %	Cl, %	
1	37,0/0	1,2,3 – ТХП – 9,76	-	-	53,24	-	-	78,0
2	67,9/2,8	1,2,3 – ТХП – 17,90	4,6	1,9	7,70	2,56	0,9	77,0
3	70,2/3,5	1,2 – ДХП – 9,83	9,55	1,97	8,45	4,2	0,9	100
4	67,8/7,3	1,3 – ДХПен – 11,90	9,23	2,85	8,22	5,4	1,3	100
5	62,7/10,2	1,2, – ДХП – 12,80	12,80	3,51	8,19	6,8	2,2	100
6	55,8/14,2	1,2,3 – ТХП – 14,70	15,20	6,25	8,05	9,2	2,8	100
7	55,8/14,2	смесь – 14,70	15,20	6,25	8,05	9,6	3,2	100

*ХГЛ – хлорированный гидролизный лигнин; 1,2,3 – ТХП – 1,2,3 -трихлорпропан; 1,2 – ДХП – 1,2 – дихлорпропан; 1,3 – ДХПен – 1,3 – дихлорпропен; смесь – смесь ХОС.

того, велик расход щелочи, превышающий расход лигнина. При конденсации активированного хлорированием лигнина с пониженным содержанием хлора -2,8 (образец 2) отсутствует полнота связывания ХОС. В реакционной среде остается до 23 % исходных хлорорганических отходов производства эпихлоргидрина. Опытным путем установлено, что начиная с содержания хлора в активированном лигнине в количестве 3,5 % масс. (образец 3) происходит полное поглощение ХОС. Избыточное хлорирование (образцы 6 и 7) не дает существенных преимуществ для протекания реакции конденсации лигнина с ХОС в присутствии полисульфида натрия. Однако хлорирование лигнина до содержания хлора – 14,2 % масс. (образцы 6 и 7) является необходимым, поскольку в реальных производственных условиях возможно образование высокоактивных ХОС.

Следует отметить, что сульфид натрия является самым дорогим реагентом в используемой реакционной смеси. Остальные реагенты – активированный гидролизный лигнин, хлорорганические отходы, сера – являются отходами основных производств: гидролизного, органического синтеза и переработки нефти, и проблемы их утилизации остаются нерешенными в течение многих лет.

Получаемый в результате продукт конденсации ХОС и активированного по предлагаемой схеме гидролизного лигнина был испытан нами в качестве модификатора битумной композиции. На основе таких модифицированных вяжущих были получены образцы асфальтобетонных смесей, которые были охарактеризованы в соответствии с существующими стандартами. Результаты исследования физико-механических свойств модифицированного битума приведены в табл. 2 и 3. Следует отметить, что 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 сульфида натрия и серы позволяет повысить совместимость лигнина с битумом с 6,75 до 12,75 %. Как следствие,

Таблица 2. Физико-механические характеристики исходного битума и композиционного вяжущего на основе битума и продуктов связывания токсичных ХОС полимерным органическим сорбентом – активированным гидролизным лигнином

Номер образца	Тип органического вяжущего	Содержание добавки в вяжущем, % по массе	До прогрева		После прогрева (163 °С – 5 часов)		
			Пенетрация при 25 °С, 0,1мм	Температура размягчения, °С	Убыль массы, %	Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм	Температура размягчения, °С
1	Битум БНД90/130 (Б)	100	128	43,0	2,14	112	50,5
2	Б+ исходный гидролизный лигнин	5 (битума – 95)	121	45,0	2,03	112	50,5
3	Б+ модификатор-образец № 3	5 (битума – 95)	115	46,5	2,10	106	51,0
4	Б+ модификатор-образец № 4	5 (битума – 95)	118	45,0	2,20	108	49,5
5	Б+ модификатор-образец № 5	5 (битума – 95)	118	46,0	2,50	98	51,0
6	Б+ модификатор-образец № 7	5 (битума – 95)	104	48,5	2,90	90	52,5

*Модификатор – активированный хлорированием гидролизный лигнин; номера образцов–модификаторов соответствуют данным табл. 1.

Таблица 3. Физико-механические свойства битума и композиционного вяжущего на основе битума и продуктов связывания токсичных ХОС полимерным органическим сорбентом – активированным гидролизным лигнином

Номер образца	Состав органического вяжущего	Температура хрупкости по Фраасу, °С *	Сцепление с мрамором по контрольному образцу № 2	Изменение температуры после прогрева, °С
1	Битум исходный БНД 90/130	$\frac{-20,6}{не > -17}$	Выдерживает	7,5
2	Битум + 5 % масс. исходного гидролизного лигнина	-20,9	Выдерживает	5,5
3	Битум + 5 % масс. модификатора-образца № 3	-21,8	Выдерживает	4,5
4	Битум + 5 % масс. модификатора-образца № 4	-21,5	Выдерживает	4,5
5	Битум + 5 % масс. модификатора-образца № 5	-21,0	Выдерживает	5,0
6	Битум + 5 % масс. модификатора-образца № 7	-21,6	Выдерживает	4,0

* В числителе приведены физико-механические показатели используемого в работе битума и композиционного вяжущего по ГОСТ 22245-98 для битума марки БНД 90/130 *Модификатор – активированный хлорированием гидролизный лигнин; номера образцов–модификаторов соответствуют данным табл. 1.

повышенная совместимость компонентов предотвращает расслаивание смеси и способствует повышению качественных характеристик битума.

Модифицирование продуктами конденсации хлорлигнина с ХОС и серой приводит к повышению некоторых качественных характеристик битумов (табл. 2). Понижение пенетрации при 25 °С, характерное для всех модифицированных образцов, будет приводить к более устойчивой консистенции асфальтобетонной смеси. Для модифицированных образцов наблюдается повышение температуры размягчения (определенной по кольцу и шару). При введении такого битума в состав асфальтобетона будет повышаться его теплостойкость. Добавление добавок в битум позволяет (что является важным) повысить устойчивость вяжущего и, соответственно, получаемого на его основе асфальтобетона к «старению» – по условиям анализа – к термоокислительной деструкции.

Выполненные исследования показали, что предлагаемые добавки несколько улучшают температуру хрупкости модифицированного вяжущего, снижая ее. Данные приведены в табл. 3. Понижение температуры хрупкости вяжущего напрямую влияет на морозоустойчивость асфальтобетонного покрытия.

Температура хрупкости исходного битума – минус 18,6 °С. Для всех образцов определенные по методу Фрааса температуры хрупкости составили: минус 20,9–21,8 °С (по ГОСТ 22245-90 не менее минус 17 °С). Все использованные типы вяжущего выдерживали сцепление с мрамором по контрольному образцу № 2, т.е. по фотографии, характеризующей глубину отслоения вяжущего от минерального остова после кипячения в воде. Индекс пенетрации соответствовал требованиям ГОСТ 22245-90 и находился в пределах от минус 1,0 до +1,0, растяжимость для всех образцов не менее 70 см. На основе битума БНД60190 с добавкой химически

модифицированного лигнина в количестве 5 % от массы битума были приготовлены образцы асфальтобетона следующего состава (% по массе):

щебень краснокаменный 5–10 мм	18
щебень краснокаменный 10–40 мм	17
фракции взамен песка и минерального порошка	65
битум БНД 90/130 + добавка (активированный хлорированием лигнин с продуктами конденсации ХОС) – 5 % по массе	7 (сверх 100).

Физико-механические характеристики асфальтобетонных образцов определяли по стандартным методикам ГОСТ 12801-98. Результаты испытаний образцов асфальтобетона приведены в табл. 4. Результат достаточно положительный. Увеличивается прочность на сжатие при 20, 50 °С модифицированных образцов по сравнению с образцом, приготовлены на чистом битуме. Коэффициенты кратковременного (K_v) и длительного ($K_{v,дл}$) водонасыщения полностью соответствуют требованиям ГОСТ 9128-97 для всех образцов. Добавки-модификаторы все без исключения повышают значения коэффициентов K_v и $K_{v,дл}$. Это, несомненно, скажется на устойчивости асфальтобетонных покрытий к увлажняющим факторам в процессе их эксплуатации.

Выводы

1. Предложен высокоэффективный способ утилизации хлорорганических отходов химических производств путем их конденсации в мягких условиях в присутствии полисульфида натрия, получаемого по реакции сульфида натрия с серой и едким натром, с активированным гидролизным лигнином.
2. Предложенная схема утилизации хлорорганических отходов существенно повышает экологическую безопасность предприятий химического комплекса.
3. Показана возможность применения обезвреженных отходов ХОС для модификации битума.
4. На основании лабораторных испытаний установлено, что все изученные образцы асфальтобетонных смесей, приготовленные с использованием обезвреженных ХОС, полностью удовлетворяют требованиям ГОСТ 9128-97. Такие смеси можно использовать в верхних слоях дорожных покрытий. Это свидетельствует о принципиальной возможности использования полученных модифицирующих добавок в дорожном строительстве.

Таблица 4. Физико-механические показатели асфальтобетонных смесей на основе композиционных вяжущих из битума и продуктов связывания токсичных ХОС полимерным органическим сорбентом – активированным гидролизным лигнином

Тип вяжущего	Объёмная масса, г/см ³	Набухание, % по объёму	Водона- сыщение, % по объёму	Предел прочности при сжатии, МПа						Коэффициенты водостойкости	
				При температурах, °С			В водонасыщенном состоянии			Кв	Кв.дл
				R20	R50	R ₀	Кратко- временное R _в	Длительное R _{вд}			
1. Битум-100	2,34	0,59	4,83	3,8	1,04	9,6	3,3	0,86	0,76		
2. Б+исх. гидр лигнин (5 %)	2,34	0,64	4,70	4,2	1,06	9,8	4,4	1,04	0,87		
3. Б+М-обр. № 3 (5 %)	2,32	0,67	3,95	4,4	1,04	10,0	4,3	0,98	0,82		
4. Б+М-обр. № 4 (5,0 %)	2,33	0,79	3,86	4,1	1,07	10,6	4,02	0,98	0,78		
5.Б+ М-обр. № 5 (5 %)	2,31	0,76	3,78	4,0	0,99	11,4	3,8	0,95	0,84		
6. Б+М-обр. № 7 (5 %)	2,32	0,66	3,92	3,9	1,06	9,2	3,6	0,92	0,76		

*Модификатор – активированный хлорированием гидролизный лигнин; номера образцов-модификаторов соответствуют данным табл. 1.

Список литературы

- [1] Силинская Я.Н., Томин В.П., Катунский Ю.Н., Корчевин Н.А. // Наука, технологии, образование – 2000. Естественные науки и технологии»: сб. научных трудов. Ангарск: АГТИ. 2000. С. 89–97.
- [2] Мугалинский Ф.Ф., Трегер Ю.А., Люшин М.М. Химия и технология галогенорганических соединений. М.: Химия, 1991. 272 с.
- [3] Абрамова В.И., Крашенникова А.А. М.: НИИТЭХИМ. 1977. С. 33.
- [4] Воронков М.Г., Корчевин Н.А., Русавская Н.В. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. № 4. Т. 9. С. 541–546.
- [5] Киселев В.П., Тюменева Г.Т., Рубчевская Л.А. // Известия вузов. Строительство. 2000. № 9. С. 45–49.
- [6] Жителей Зимы травят горящим лигнином // Копейка: электрон. версия газ. 2004. № 6. URL: pressa.irk.ru/kopeika/2004/05/004002.html.
- [7] Неугомонный лигнин // Областная газета: электрон. версия газ. 2008. Вып. 282. URL: http://www.og-irk.ru/vp282/neugomonniy_lignin/view_5292.html.
- [8] Проблема с горящим в Зиминском районе лигнином решается [Электронный ресурс] // Официальный сайт органов власти Иркутской области, 2005. URL: <http://www.irkobl.ru>
- [9] Мусеев И.И. // Природа и человек. 2009. № 1. С. 26–27.
- [10] Карнов С.А. // Химия и технология топлив и масел. 2007. № 5. С. 3–7.
- [11] Сайдахмедов С.И., Капустин В.М., Сайдахмедов А.И. // Химия и технология топлив и масел. 2006. № 2. С. 33–34.
- [12] Гоготов А.Ф., Катровская Н.А., Киселев В.П. Пат. 2376275 RU.

The Additive for the Bitumen on the Basis of the Modified Hydrolytic Lignin of the Organochlorine Wastes of the Chemical Industries

**Vladimir P. Kiselev^a,
Alexey F. Gogotov^b, Maksim B. Bugaenko^a,
Luidmila A. Ivanova^a, Viktor G. Dronov^b,
Anna A. Grigoreva^b and Nikolay V. Kemenev^a**

^aSiberian Federal University

79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

^bNational Research

Irkutsk State Technical University

83 Lermontov's Str., 664074 Irkutsk

In the production of the epichlorohydrin from the propylene by means of the chlorination, as well as the other similar industries such as the manufacture of the vinyl chloride, chlorallylene, dichloroethane form a large number of the accessory chlorinated organic compounds (ChOCs). These are the monohlorpropen, dichloropropane, dichloropropene, trichloropropane and so on. Because of its toxicity the chlorinated organic compounds are not utilized by the microorganisms, so their disposal is the major technological and ecological problems. In order to improve the efficiency of the process the banding of the toxic chlororganic compounds by the lignin to obtain the modifying additive for the bitumen, possessing the increased compatibility of the lignin with the bitumen, the lignin is activated with the chlorine water and polysulphides.

Keywords: bituminous concrete, bitumen modification by organochlorine wastes of Angarsk ANC.
