

Джумаев Д.С.

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

D.S. Dzhumayev

STRUCTUREFORMATION OF EFFICIENT BUILDING MATERIALS BASED ON WASTE CELLULOSE

УДК:674.816.2

В статье рассматривается механизм химической и биологической трансформации растительных отходов в эффективные строительные материалы. Выявлено, что окисление органических полимеров, в основном, протекает по свободнорадикальному механизму. При этом продукты гидролиза химически взаимодействуют с продуктами гидратации цемента и с гидратированной поверхностью цементных частиц, оказывая значительное влияние как на вязкость раствора, так и на процессы структурообразования

The article to be considered the mechanism of chemical and biological transformation of plant wastes in efficient building materials. It is shown that the oxidation of organic polymers, mainly proceeds by free radical mechanism. The products of hydrolysis of chemically interact with the products of hydration of cement and hydrated cement particles surface, exerting a significant influence on the viscosity of the solution, and the processes of structure formation.

В связи с возрастающими темпами строительства в Республике Таджикистан, важнейшей задачей строительного производства становится не только наращивание объема производимых материалов, но и повышение эффективности создаваемых материалов и расширение их ассортимента. Наряду с этим, из-за сокращения невозполняемых природных ресурсов, используемых в производстве различных синтетических строительных материалов, необходим поиск новых источников сырья. Перспективными источниками сырья в этом плане могут быть целлюлозосодержащие отходы органической природы, образующиеся после уборки сельскохозяйственного производства, часть которых используется местными жителями в качестве топлива, а другая не находит широкого применения и создает экологические трудности.

Основной недостаток имеющихся сельскохозяйственных отходов - это отсутствие стабильности состава и показателей качества, а также низкая реакционная способность, что затрудняет их широкое использование [1, 2]. Возможности получения эффективных материалов строительного назначения, таких как клеи, вяжущие, плитные материалы, модификаторы бетонных смесей и бетона, арболит, ксилолит и т.п., из указанных отходов, зависят, главным образом, от выявленных направлений перевода их в более реакционноспособное состояние.

Однако в настоящее время не существует единого подхода к изменению реакционной способности веществ, составляющих эти отходы, позволяющего прогнозировать и регулировать их свойства с целью получения материалов с заданными свойствами. В связи с этим, разработка общих принципов хими-

ческой и биологической трансформации растительных отходов в эффективные материалы для строительного производства, а также разработка экологически безопасных технологических процессов их получения являются актуальными как в материаловедческом плане, так и в плане рационального использования природного сырья.

Нынешнее производство плитных материалов на основе растительного сырья, осуществляемое главным образом с применением синтетических вяжущих, не позволяет широко использовать сельскохозяйственные отходы и отходы механической обработки древесных материалов в строительстве из-за дороговизны и дефицитности, а также экологической опасности используемых вяжущих. Разработанные способы получения пластиков на основе растительного сырья без вяжущих, таких как лигноуглеводные и пьезотермопластики, не получили промышленного внедрения из-за энергоемкости и сложности предлагаемых технологий, а также низкой водостойкости получаемых материалов.

В настоящее время имеется огромное число опубликованных работ, в которых разработаны основные принципы химического модифицирования сельскохозяйственных отходов, отходов целлюлозно-бумажной промышленности - технических лигнинов, с целью их использования в качестве клеев, вяжущих или эффективных модифицирующих добавок к цементным композициям [2, 3,4]. Тем не менее, использование указанных отходов в строительстве ограничилось пока модифицирующими бетоны добавками на основе технических лигносульфонатов (ЛС). Одной из основных причин слабого практического использования предлагаемых разработок является неполная утилизация лигниновых отходов, а также образование при этом новых производственных отходов.

Следует отметить, что весьма перспективными модификаторами бетонов могут быть отходы микробиологических производств. Однако недостаточная к настоящему моменту разработанность научно-технических основ их переработки не позволяет широко использовать эти отходы в строительстве.

На основании изучения и анализа научной литературы можно сделать заключение о том, что эффективность разработок получения строительных материалов с применением вышерассмотренных отходов зависит от выявленных способов перевода их в более реакционноспособные производные [3, 4]. В связи с этим, предлагаем наиболее общее направление такого перевода, заключающееся в окислительной и гидrolитической деструкции полимерных

молекул растительного происхождения с применением химических или биологических технологий.

Современные представления реакций окисления органических соединений кислородом, озоном или пероксидами, а также реакций гидролиза позволяют предположить, что окислительная деструкция наиболее приемлема для лигниновых отходов целлюлозно-бумажных производств, поскольку у последних при химической переработке древесины в целлюлозу в довольно жестких условиях, легкогидролизуемые связи прогидролизваны, а гидролитическая деструкция относительно легко будет протекать у высокомолекулярных соединений рассматриваемых растительных отходов.

Вначале рассмотрено обоснование использования химических окислительных и гидролитических процессов для получения клеев и модификаторов бетонов на основе лигниновых отходов, в частности, ЛС, и мицелиальных отходов производства антибиотиков.

Известно, что ЛС не являются индивидуальными веществами или полимерными соединениями определенного строения. Имеющиеся в литературе многочисленные сведения о физических и химических свойствах лигнинов и лигносульфонатов позволяют говорить лишь о типах структурных единиц и типах связей между этими единицами. Установлено, что основной структурной единицей является фенилпропановое звено.

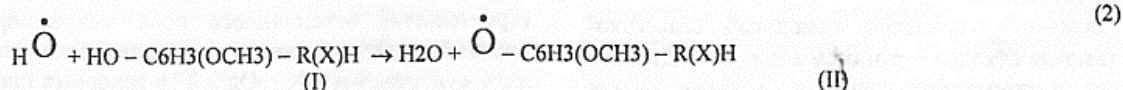
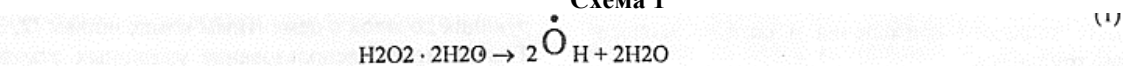
Предлагая окислительное модифицирование ЛС, мы полагаем, что вещества окислители должны отвечать следующим требованиям: а) быть недорогими и недефицитными; б) иметь обширную сырьевую базу; в) продукты превращения самих окислителей должны быть экологически безопасными веществами.

Указанным требованиям отвечают немногие известные вещества - это кислород, озон, пероксид водорода и некоторые органические пероксиды. Использование других окислителей, таких как хроматы, бихроматы, перманганаты, персульфаты, соединения меди или железа и т.п. приведет к дополнительному "загрязнению" лигниновых отходов низкомолекулярными продуктами их превращения, что может отрицательно отразиться на экологических свойствах конечного продукта.

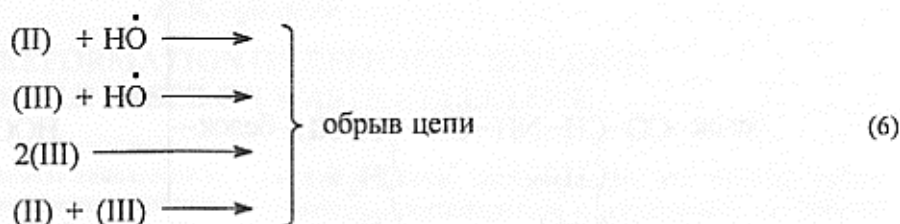
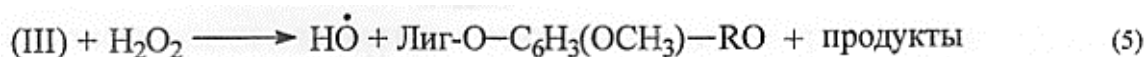
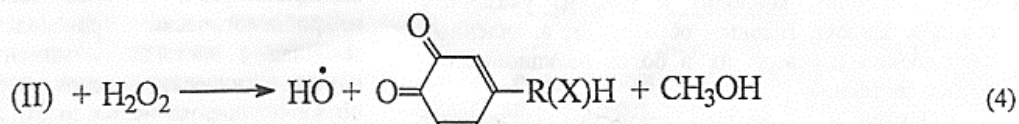
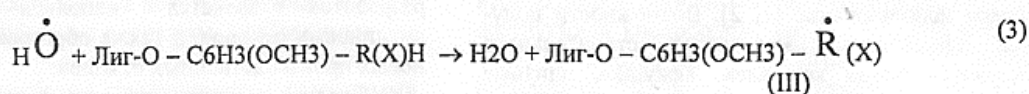
Известные способы эффективной химической активации ЛС кислородом связаны с повышенными давлениями и температурами, что затрудняет их практическое использование [2, 3].

Таким образом, наиболее приемлемыми окислителями молекул ЛС остаются пероксид водорода, озон и некоторые гидропероксиды. Независимо от природы указанных веществ, окисление органических полимеров в основном протекает по свободно-радикальному механизму и этот процесс не является строго избирательным. В водном растворе окисление ЛС пероксидом водорода будет протекать преимущественно по радикально-цепному механизму с участием фенольных гидроксидов и боковых групп (схема 1). Можно предположить, что в процессе окисления будут превалировать реакции окисления боковой цепи, т.е. (3) и (5), поскольку в ЛС содержание свободных фенольных гидроксо-групп невелико. Дальнейшее превращение радикалов (II) и (III) по реакциям (4) и (5) будет происходить в основном при избытке пероксида водорода. В противном случае указанные радикалы могут вызвать цепь превращений, приводящих к укрупнению молекул, например, за счет реакций рекомбинации (6).

Схема 1



где - R(X)H - пропановое звено с сульфогруппой (X) и другими заместителями.



Пероксид водорода может и непосредственно вступать во взаимодействие с ЛС. При этом будут образовываться пероксиды, которые благодаря наличию в технических ЛС в виде примесей ионов металлов, а также кислот, будут подвергаться каталитическому разложению с образованием новых радикалов и ионов. Последние приведут к образованию новых реакционно способных функциональных групп, а также к укрупнению молекул ЛС.

Итак, можно предположить, что окисление пероксидом водорода позволит значительно повысить реакционную способность молекул лигвосульфонов при малых энергетических затратах. Причем продуктами превращения самого H₂O₂ являются экологически безопасные вещества: O₂ и H₂O.

Поскольку окислительная деструкция лигниновых производных пероксидом водорода преимущественно протекает с образованием промежуточных пероксидов, то представляется возможной химическая активация лигнинов непосредственно органическими пероксидами, например, производимых в промышленных масштабах (гидропероксид изопропилбензола или трет. бутила, пероксид бензоила и т.д.).

Что касается окисления лигниновых отходов озоном, то в этом случае будет происходить образование неустойчивых промежуточных соединений - озонидов. Основным направлением реакции является окисление боковой цепи фенилпропанового звена и расщепление ароматического кольца. Как известно, в начальный период окисления модельных соединений лигнинов озоном происходит увеличение их средней молекулярной массы, а затем быстрое падение вследствие их деструкции. Если принять, что увеличение средней молекулярной массы лигнинов в начальный период реакции окисления озоном связано с конденсационными процессами, то в этот период можно ожидать и повышения связующих свойств модифицированных лигнинов.

Обобщая вышерассмотренный материал можно заключить, что в результате химической окислительной деструкции значительно повысится реакционная способность лигносульфонатов благодаря увеличе-

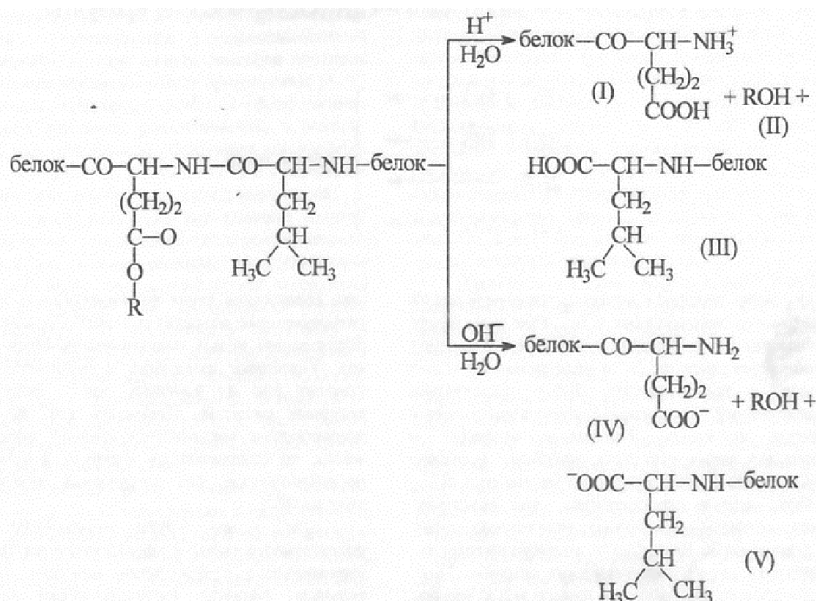
нию содержания таких функциональных групп, как гидроксильные, альдегидные, карбонильные, а также образованию новых реакционноспособных фрагментов. Указанные изменения в макромолекулах ЛС повысят как их клеящие, так и поверхностно-активные свойства. Поскольку эти свойства ЛС возрастают с увеличением средней молекулярной массы, то окислительная деструкция должна быть неглубокой, т.е. без разрушения молекулярного каркаса ЛС.

Еще одним путём переработки отходов растительного сырья в эффективные материалы для строительного производства, наиболее предпочтительным, является гидролитическая деструкция. Следует отметить, что основная ценность этих отходов определяется, прежде всего, содержанием в них белковых веществ.

В зависимости от условий гидролиза белки могут распадаться как на отдельные полипептидные фрагменты, так и на составляющие аминокислоты. В относительно мягких условиях гидролиз белков будет протекать в основном с образованием полипептидных фрагментов и частично - аминокислот. Гидролиз фрагмента белка, образованного, например, глутаминовой кислотой и лейцином, в присутствии кислоты или щелочи можно представить в виде следующей схемы 2.

Как следует из этой схемы, независимо от природы катализатора, в результате гидролиза будут образовываться растворы амфолитных ПАВ. После нейтрализации использованного катализатора, полученные растворы ПАВ можно будет применить для модифицирования бетонных смесей и бетонов. При этом можно ожидать, что продукты гидролиза, имеющие концевые карбоксильные группы (соединение III) в цемент содержащих растворах будут химически взаимодействовать как с продуктами гидратации цемента (в основном с гидроксидом кальция), так и с гидратированной поверхностью цементных частиц, тем самым, оказывая значительное влияние, как на вязкость раствора, так и процессы структурообразования.

Схема 2



При щелочном гидролизе белков преимущественно будут образовываться растворы анионо-активных ПАВ (соединение V), у которых преобладают воздухововлекающие и пенообразующие свойства. Таким образом, меняя природу катализатора реакции гидролиза можно, в определенной степени управлять свойствами получаемых ПАВ.

Из вышеизложенного материала следует, что с помощью процессов химической (окислительной и гидролитической) деструкции, представляется возможным значительно повысить как реакционную способность, так и потребительские свойства отходов химической переработки отходов растительного сырья»

В отличие от химических, биохимические процессы гидролитической и окислительной деструкции природных полимеров ускоряются в присутствии природных катализаторов - ферментов, избирательно действующих только на некоторые связи. Все эти ферменты (гидролазы и оксидазы), необходимые для биодеструкции растительного сырья или ее продуктов переработки, продуцируются различными растительноразрушающими грибами.

Гузапая, являясь природным полимером, представляет собой сложный комплекс различных органических веществ, разнообразных по своей химической природе. Ее основными компонентами являются целлюлоза, лигнин и гемицеллюлозы.

Химические связи в этой многокомпонентной системе между целлюлозой и лигнинами, включающие легко и трудно гидролизуемые, осуществляются гемицеллюлозами. Основными связями являются фенолгликозидная, бензилсложноэфирная, бензилэфирная и полуацетальная. Под действием некоторых гидролаз будут распадаться эфирные связи между лигнином и гемицеллюлозами, а также возможно эфирные арилалкильные и ариларильные связи в лигнине. При этом образуются реакционноспособные гидроксильные (спиртовые) и фенольные группы, а также карбоксильные группы на поверхности древесных частиц. Как показывает практика, для получения плитных материалов из древесины без использования связующих необходима биодegradация не только гемицеллюлоз, но и частично лигнина.

Лигниновую часть гуза-пай биологически необходимо активировать в основном окислительной деструкцией кислородом или пероксидом водорода через посредство различных ферментов, называемых оксидазами. К числу эффективных оксидазных ферментов относят полифенолоксидазы, среди которых наиболее распространена лакказа. Лакказа продуцируется большинством деревообразующих грибов, в частности возбудителем белой гнили. Анализ литературных данных по механизму деструкции лиг-

нина растительных отходов окислительными ферментами позволил установить, что биодegradация лигнина преимущественно протекает с разрывом связей Са-СР, 0-4 и алкиларильных, а также с окислением атома Са пропановой цепи с дальнейшим образованием сложной смеси продуктов, имеющих реакционноспособные функциональные группы и фрагменты (>C=O альдегидная и кетонная, -ОН спиртовая и фенольная, -COOH, хиноновые и лактоновые структуры) [3, 4]. Благодаря образовавшимся функциональным группам появляется возможность химического связывания отдельных растительных частиц в пластики в условиях горячего прессования за счет реакций поликонденсации.

Таким образом, в результате биологически катализируемых процессов гидролиза и окисления возможна активация отходов растительного сырья и продуктов ее переработки. При этом процесс биодegradации растительного сырья с образованием активных в химическом отношении функциональных групп необходимо, чтобы проходил только на поверхности растительных частиц, с разрушением надмолекулярных (и частично - межмолекулярных) структур лигнина и гемицеллюлоз, без разрушения "арматурной" составляющей растительное сырье - целлюлозы, а также связей целлюлоза - гемицеллюлоза. Что касается продуктов химической переработки растительного сырья, лигниновых отходов, то и здесь необходима частичная биодеструкция фрагментов полимера лигнина.

Выполнение вышеуказанных условий дает основание из биоактивированных частиц получить пластики на основе растительного сырья без применения вяжущих, а из биоактивированных лигнинов, в частности лигносульфонатов - клеи или вяжущие.

Литература:

1. Кобулиев З.В., Якубов С.Э. Энерго- и ресурсосберегающие материалы на основе минерального и растительного сырья: Монография / Под ред. Шарифова А. - Душанбе: Ирфон, 2006. -206 с.
2. Наназашвили И.Х. Строительные материалы из древесно-цементной композиции. - 2-е изд., перераб. и доп. - Л.: Стройиздат, 1990. —415 с.
3. Соломатов В.И., Черкасов В.Д., Бузулуков В.И. и др. Биологические модификаторы бетона // Бюлл. Строительной техники. -2001. -№ 5. -С.6-8.
4. Черкасов В.Д., Соломатов В.И., Селяев В.П., Бузулуков В.И. Биотехнологические принципы получения строительных материалов//Структурообразование, технология и свойства композиционных строительных материалов и конструкций: материалы Всесоюз. науч.-техн. Конференции. - Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 1990. - С.3-5.

Рецензент: к.т.н., доцент Адыракаев Г.Дж.