

УТИЛІЗАЦІЯ ВІДХОДІВ ПОЛІМЕРНОГО ТА ЛІСОХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА У ДОРОЖНЬОМУ БУДІВНИЦТВІ

О. І. Повзун, С. В. Подкопась, С. О. Вірич

Донецький національний технічний університет

Т. В. Горячева, С. Г. Дорох

Красноармійський індустріальний інститут

пл. Шибанкова, 2, м. Покровськ, Донецька обл., 85302, Україна. E-mail: povzun@myrambler.ru

Проведено аналіз існуючих сучасних і перспективних способів поводження з відходами полімерного (полістирольний пил) та лісохімічного (деревний гідролізний лігнін) виробництва та їх впливу на екологічний стан навколишнього середовища. Досліджено можливість утилізації зазначених відходів у дорожньому будівництві. Розглянуто екологічно прийнятний шлях сумісної утилізації відходів виробництва полістиролу та переробки деревини. Розроблено спосіб внесення полістирольного пилу та деревного гідролізного лігніну до кам'яновугільних в'язучих з метою поліпшення їх фізико-механічних властивостей. Визначено температурно-часовий режим їх використання. Комплексним кам'яновугільним в'язучим, що одночасно модифіковане полістирольним пилом та деревним гідролізним лігніном, доцільно укріплювати відходи вугільної промисловості – горілі породи шахтних териконів – при влаштуванні основ автомобільних доріг. Якість виготовлених комплексних кам'яновугільних в'язучих наближається до такого нафтових бітумів. Утилізація розглянутих у статті відходів дасть можливість поліпшити екологічну обстановку в регіоні: рекультивувати цінні площі землі під полігонами поховання; поліпшити санітарно-гігієнічні умови застосування цих відходів; знизити соціально-економічну напруженість створенням робочих місць на підприємствах з виробництва модифікованих відходами промисловості органічних в'язучих коксохімічного виробництва; створити в перспективі умови для безвідходного виробництва хімічних та гідролізних заводів.

Ключові слова: відходи, полістирольний пил, деревний гідролізний лігнін, технологія утилізації.

УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ПОЛИМЕРНОГО И ЛЕСОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА В ДОРОЖНОМ СТРОИТЕЛЬСТВЕ

А. И. Повзун, С. В. Подкопась, С. А. Вирич,

Донецкий национальный технический университет,

Т. В. Горячева, С. Г. Дорох

Красноармейский индустриальный институт

пл. Шибанкова, 2, г. Покровск, Донецкая обл., 85302, Украина. E-mail: povzun@myrambler.ru

Выполнен анализ существующих современных и перспективных способов поведения с отходами полимерного (полистирольная пыль) и лесохимического (древесный гидролизный лигнин) и их влияния на экологическое состояние окружающей среды. Исследована возможность утилизации этих отходов в дорожном строительстве. Рассмотрен экологически приемлемый путь совместной утилизации отходов производства полистирола и переработки древесины. Разработан способ введения полистирольной пыли и древесного гидролизного лигнина в каменноугольные вяжущие с целью улучшения их физико-механических свойств. Определен температурно-временной режим их применения. Комплексным каменноугольным вяжущим, которое одновременно модифицировано полистирольной пылью и древесным гидролизным лигнином, целесообразно укреплять отходы угольной промышленности – горелые породы шахтных терриконов – при устройстве оснований автомобильных дорог. Качество приготовленных комплексных каменноугольных вяжущих приближается к такому нефтяных битумов. Утилизация рассмотренных в статье отходов даст возможность улучшить экологическую обстановку в регионе: рекультивировать ценные площади земли, под полигонами захоронения; улучшить санитарно-гигиенические условия применения этих отходов; снизить социально-экономическую напряженность созданием рабочих мест на предприятиях по производству модифицированных отходами промышленности органических вяжущих коксохимического производства; создать в перспективе условия для безотходного производства химических и гидролизных заводов.

Ключові слова: отходы, полистирольная пыль, древесный гидролизный лигнин, технология утилизации.

АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ. Проблема охорони навколишнього середовища пов'язана з колосальними виділеннями сучасною промисловістю побіжних продуктів, що засмічують та отруюють землі, а також водний і повітряний басейни [1]. Проблема утилізації відходів промисловості обумовлена зменшенням деяких видів ресурсів (наприклад, органічних в'язучих,

кам'яних матеріалів) і можливістю виготовлення продукції зі вторинної сировини з меншими витратами виробництва, але досить високої якості. За своєю економічною і технічною сутністю утилізація відходів тісно пов'язана із заходами щодо охорони навколишнього середовища та раціонального використання природних ресурсів [2].

Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування

За об'ємом виробництва полімерів у світі III місце займає полістирол – ПС (I – поліолефіни, II – полівінілхлорид) [3]. ПС – відноситься до класу полімерів ненасичених ароматичних вуглеводнів.

Стирол може полімеризуватися як за радикальним, так і за іонним механізмом. Основними технічними способами (у послідовності зменшення їх значущості) для проведення радикальної полімеризації стиrolу є:

- блочний ПС;
- суспензійний ПС;
- блочно - суспензійний ПС;
- емульсійний ПС;
- в розчині органічних розчинників.

Серед зазначених способів суспензійний полістирол має:

- найнижчий залишковий вміст мономеру
- (стиролу) в готовому продукті, що дозволяє його застосовувати у виробництві виробів, які стикаються з харчовими продуктами;
- підвищену ударну в'язкість та теплостійкість у порівнянні з блочним полімером;
- домішки, які легко відмиваються водою від ПС і не впливають на експлуатаційні властивості;
- полегшене відведення тепла екзотермічної реакції завдяки проведенню полімеризації у водному середовищі [3].

В процесі виробництва полістиролу утворюється велика кількість відходів: полістирольний пил, фільтрат-фугат цехів полімеризації стиrolу, кубові залишки ректифікації стиrolу.

Полістирольний пил (ПСП) – відхід виробництва цехів суспензійної полімеризації стиrolу, утворюваний під час відстоювання стічних вод. ПСП містить фракції полістиролу з невисоким ступенем полімеризації, тому що до стічних вод потрапляють не тільки полімери стиrolу, але і його олігомери, поріг коагуляції яких значно вищий, ніж у технічних сортів полістиролу (тому вони не випадають в осад у реакторі і виносяться зі стічними водами).

Наразі полістирольний пил вивозять у відвали.

Дослідження [4] показали, що при введенні у бітум нафтовий дорожній марки БНД-40/60 3% полістирольного пилу знижується його в'язкість (при 25 °С – в 1,2 разу, при 0 °С – у 3 рази), а температура розм'якшення – в 1,1 разу; розтяжність при 0 °С зростає у 2 рази. Асфальтобетонні суміші на такому в'язучому характеризуються підвищеною легкоукладністю, а асфальтобетони – підвищеною деформативною здатністю за від'ємних температур [4].

Відомі також роботи з модифікування органічних в'язучих коксохімічного походження. Так (за хронологією проведених досліджень), введення в кам'яновугільний дорожній дьоготь добавок відходів виробництва полістиролу сприяє підвищенню його в'язкості, розтяжності й еластичності (здатності до відновлення початкових розмірів і форми при розвантаженні після значної деформації) [5]. Необхідна для цієї мети кількість

таких добавок залежить від марки вихідного дьогтю та потрібної марки дьогтеполімерного в'язучого (ДПВ).

З підвищенням в'язкості вихідного дьогтю розтяжність і еластичність дьогтеполістирольних в'язучих знижується [6]. Отже, для приготування дьогтеполімерних в'язучих з високою еластичністю при від'ємних температурах необхідно використовувати кам'яновугільні дьогті з меншою в'язкістю.

Антикорозійна полістирольна композиція, що містить (у масових частинах) відходи полістиролу (15-16), кам'яновугільну смолу (3,5-4,9), інгібітор корозії – гідрат 4-(бензимидазоліл-2) хіноліну або етилсульфат 1-етил-4-(бензимидазоліл-2) хіноліну (0,016-0,02), цинковий порошок (15-16), оксид алюмінію (7-8) і толуол (54,5-60,0), має підвищені стійкість при 60 °С у 25%-ній соляній кислоті та міцність на удар (до 50 кгс/см) [7].

Аналіз експериментальних даних показує, що модифікація кам'яновугільних дьогтів полістирольним пилом забезпечує зростання коефіцієнтів водостійкості та морозостійкості дьогтеполістиролбетонів порівняно з традиційними дьогтебетонами [8].

Проведені дослідження довели високу ефективність розробленого захисного покриття на основі композиції ПСМА (полімерної композиції зі вторинного полістиролу ПС, модифікованої алкоксисиланом) для захисту будівель і споруд промислового та цивільного призначення [9]. Застосування в зазначеній композиції вторинних полімерів (полістиролу) значно знижує її собівартість, а також сприяє розв'язанню проблеми зменшення забруднення навколишнього середовища промисловими відходами.

В роботі [10] показано доцільність укріплення горілих порід шахтних териконів кам'яновугільними в'язучими, що модифіковані відходами виробництва полістиролу, для влаштування основ дорожніх одягів. На підставі вивчення процесів структуроутворення в таких в'язучих [11], а також за допомогою методів математичного планування експерименту на основі розробленої математичної моделі та розрахованих й побудованих тривимірних діаграм «параметр оптимізації системи – фактори варіювання» доведено [12], що оптимальними концентраціями полістиролу в кам'яновугільних дьогтях є 4,0-6,0% відповідно до їхніх в'язкостей $C_{30}^{10} = 75-250$ с (10 – діаметр стічного отвору, мм; 30 – температура витікання 50 мл в'язучого на стандартному вискозиметрі, °С. Термін приготування дьогтеполістирольного в'язучого становить 70-80 хвилин.

Серед чисельного розмаїття промислових відходів чільне місце посідають відходи деревини. В Україні щорічно заготовлюється близько 15,0 млн. м³ ліквідної деревини та утворюється до 49 млн. т деревних відходів [13], [14].

Невисоким коефіцієнтом використання сировини відрізняються галузі хімічної переробки деревини

Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування

(лісохімічна та целюлозо-паперова [15]; тому вони відносяться до найагресивніших порушників екологічної рівноваги. Внаслідок багаторічної діяльності таких виробництв забруднення навколишнього середовища останнім часом набуло характер біосферного процесу, що є однією з актуальних проблем сучасності.

Одним з найбільш поширених промислових деревних відходів (за кількістю в перерахунку на суху речовину до 30-40% [16], [17] від маси вихідної сировини) є деревний гідролізний лігнін (ДГЛ), що утворюється в процесі кислотного гідролізу полісахаридів деревини з метою одержання органічних субстратів для подальшої біохімічної переробки. На окремих гідролізних заводах кількість ДГЛ досягає 70 тис. т/рік [17].

Не дивлячись на придатність ДГЛ для переробки в корисні продукти [18], [19], він практично повністю вивозиться у відвали [20] (кількість технічних лігнінів в Україні – відходів спиртово-дріжджового, кормового, целюлозо-паперового виробництва – за різними оцінками становить від 5 до 15 млн. т; в Росії та Білорусі їх на порядок більше [17], [21]).

Утилізація деревного гідролізного лігніну є важливою задачею як з точки зору створення безвідходних технологій переробки деревини, так і з точки зору охорони навколишнього середовища: відвали займають значні площі, а під час зберігання (під дією атмосферних опадів, перепадів температур тощо) продукти розпаду ДГЛ потрапляють у природні водотоки та підземні води.

Не дивлячись на те, що деревний гідролізний лігнін можна віднести до 5-го класу небезпеки [20]. (тобто відповідає категорії речей «Практично безпечні відходи» і не є небезпечним), в ньому зосереджена прихована загроза – у вигляді здатності до самозаймання. Прикладом тому є численні випадки пожеж на гідролізних підприємствах. Саме горіння супроводжується виділенням чадного газу та сірчаного ангідриду. Також він викликає захворювання кровотворних органів і захворювання крові.

Лігнін самозаймається несподівано і небезпека полягає в тому, що ці відходи здатні тліти на глибині декількох метрів (навіть до 30 м) по всій площі полігону. Проби повітря, взяті поблизу місць горіння ДГЛ, показують, що рівень максимально припустимої концентрації вуглекислого газу перевищує у 10-12 разів, формальдегідів – у 6 разів [22].

Вміст оксиду вуглецю на границі санітарно-захисної зони (500 м від лігнінового поля) перевищував гранично припустиму концентрацію у 5-3 рази [22].

Отже, деревний гідролізний лігнін є потенційно небезпечним відходом. При його займанні виділяється велика кількість шкідливих речовин, таких як: сірчаний ангідрид, оксид азоту і вуглецю, різноманітні фенольні з'єднання та інші токсичні речовини. Перелічені атмосферні забруднення викликають як респіраторні захворювання

(астматичні), так і різні ракові захворювання. Оксид вуглецю здатний викликати гострі та хронічні отруєння. Для ліквідації даної екологічної загрози необхідно розробляти і вживати безпечні методи утилізації лігнінових відвалів.

Наразі відсутні вичерпні технічні рішення з утилізації технічних лігнінів, хоча останнім часом проявляється інтерес до цього ресурсу.

Так, на сьогодні, основним способом використання деревного гідролізного лігніну є здобуття енергії. Більша частина сульфатного лігніну спалюється під час регенерації хімікатів відпрацьованого луку.

Основною галуззю вживання нітролігніну є нафтогазова промисловість, де він використовується як ефективний регулятор структурно-механічних властивостей глиняних розчинів.

Хлорлігнін – активний знижувач в'язкості бурових розчинів, які застосовують для промивки свердловин з метою очистки забою від подрібненої породи і поліпшення стану стінок свердловини.

Хлорлігнін надає біостійкість і атмосферостійкість технічним тканинам; він може бути також використаний як флотореагент при зворотній флотації руд важких металів.

Розроблено метод одержання лігніно-альдегідних смол з лігніну торгової назви Куран (Лігнотекс, Швеція) і глутарового альдегіду [22].

Суху суміш сульфонованого і лужного лігнінів вживають як сповільнювач при виробництві спінених портландцементів, шлакових, пуццоланових та високолуужних цементів.

Відомий спосіб синтезу малотоксичного феноллігніну формальдегідної смоли, який дасть можливість замінити 30-40% фенолу – цінної хімічної сировини – на таловий лігнін, а також зменшить забруднення навколишнього середовища. Такі смоли за фізико-механічними показниками не поступаються, а за деякими перевершують фенолформальдегідні смоли, які використовують у виробництві деревних пластиків [24].

Для отримання лігнопластика – композиційного матеріалу [25], [26] – з високою міцністю і низьким водопоглинанням необхідно застосовувати дрібнодисперсний лігнін із вмістом поліетилену у вихідній суміші 20-40%. Такі матеріали можуть бути використані у виробництві будівельних виробів, облицювальних та теплоізоляційних матеріалів тощо [25].

Пропонується використовувати гідролізний лігнін як заповнювач клею для взуття з метою його економії, підвищення міцнісних та технологічних характеристик [27].

Засновано випуск медичного препарату поліфепану на основі гідролізного лігніну, що має високі сорбційні властивості до різних мікроорганізмів – носіям інфекційних захворювань [28]. Таким чином виготовляють нові лікувальні препарати – білігніни, які селективно адсорбують жовчні кислоти.

З лігніну також можуть бути одержані епоксидні смоли, поліефіри тощо. Ці полімерні матеріали

Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування

рекомендується використовувати для формування автодеталей, сільськогосподарських матеріалів, деталей домашніх приладів і упаковки [29].

Запропоновано спосіб одержання водних фарб на основі дисперсних фарбників, що містять сульфований або сульфометілований лігнін [30].

Лігнін може бути використаний при виробництві антикорозійних матеріалів для захисту металевих поверхонь, що ржавіють, від корозії без їхньої попередньої підготовки. Для цього деревний гідролізний лігнін піддають обробці 10-20%-ним водним розчином солі (SnCl_4 , ZnCl_2 , $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та ін.) в автоклаві, гідромодулі 1:10 впродовж 0,5-2 годин [31].

На Запорізькому та Миколаївському гідролізно-дріжджових заводах налагоджено виробництво перетворювача ржи ПРЛ-2. Як вихідний матеріал застосовують деревний гідролізний лігнін.

З гідролізного вугілля, яке виготовляють шляхом активації лігніну в суміші з кукурудзяними качанами під час піролізу, може бути одержаний адсорбент різного призначення – активне вугілля типу БАВ, БАВ-МФ, а також окислене активне вугілля [32]. Адсорбент перспективний для очистки газових викидів, створення метанових сховищ, сорбції органічних домішок (фенол та нафтопродукти) стічних вод і технічних рідин в динамічних умовах.

Процес очистки стічних вод від фенолу, волгонату, катаміну, мурашиної та оцтової кислот з водних розчинів на дешевих порошкоподібних адсорбентах з деревного гідролізного лігніну відрізняється технологічною простотою, не потребує високоартісного нестандартного обладнання і рекомендується для застосування на підприємствах хімічної та нафтохімічної промисловості [16].

Встановлено позитивну дію і тривалу післядію гідролізного лігніну, лігнінових добрив та препаратів на врожайність, структуру врожаю і якість сільськогосподарських культур [33]. За рахунок лігніну і лігнінових препаратів поліпшується мінеральне живлення рослин та інтенсивність фотосинтезу; на 2-3% підвищується крохмальність бульб; зростає вміст вітаміну С; підвищується вихід стандартної продукції; відбувається накопичення цукрів і хлорофілу в листях тощо. Розроблено спосіб зниження накопичення нітратів у рослинній продукції при використанні лігнінових препаратів.

Розроблено метод дробового окислення гідролізного лігніну азотною кислотою і технологічний регламент приготування нових біологічно активних продуктів – хітонних нітрополікарбонових кислот (ХНПК). ХНПК та їхні солі при концентрації 50-100 мг/л, внесені до кореневої або вегетативної маси рослин, підвищують врожайність ряду овочевих культур та картоплі на 15-20%.

Оцінено екологічну значущу роль гідролізного лігніну як органічного добрива, що виражається у зменшенні ураження рослин фітопатогенами [33].

Модифікуванням великотоннажного відходу (деревного гідролізного лігніну) в системах ортофосфорної кислоти та нітратів вироблено біологічно активний препарат – КОМд – комплексне органо-мінеральне добриво, яке містить органічну речовину (ДГЛ), азот, фосфор, калій тощо [34]. Негативних показників використання КОМд-добрив під час еколого-біологічних випробувань і експертиз не виявлено.

Заслугує на увагу використання ДГЛ і в дорожньому будівництві: як модифікатор нафтового бітуму та як мінеральний порошок в асфальтобетонній суміші [35]. Бітум добре приєднується до поверхні ДГЛ. Порівняльні дослідження ступеня прилипання чистого бітуму і бітуму з 7% ДГЛ показали, що гідролізний лігнін сприяє кращій адгезії як речовина органічного походження та підвищує активність бітуму.

ДГЛ як порошок-заповнювач більш біостійкий у порівнянні з іншими мінеральними порошками, в тому числі і вапняним [35].

Використання гідролізного лігніну як мінеральний порошок дозволяє [36]:

1. Підвищити якість асфальтобетонів (міцність - на 25%, водостійкість - на 12%, тріщиностійкість (крихкість) - з мінус 14 °С до мінус 25 °С) за рахунок додаткової модифікації нафтового бітуму.
2. Заощадити дорожньо-будівельні матеріали:
 - а) нафтовий бітум на 15-20%;
 - б) вапняний мінеральний порошок на 100%.
3. Значно поліпшити екологічний стан в зоні складування відходів.
4. Повернути родючі землі, зайняті наразі під відвали.

Для дорожнього будівництва також проведено дослідження технології лігніно-смоляного в'язучого, приготованого з кам'яновугільної смоли та деревного гідролізного лігніну (до 17% ДГЛ у перерахунку на суху речовину) [37]. Крім розширення сировинної бази, використання гідролізного лігніну підвищує адгезію (прилипання) до кам'яних матеріалів, в'язкість і температуру розм'якшення; знижує температуру крихкості, а також поліпшує санітарно-гігієнічні умови його застосування.

Нещодавно кам'яновугільні дьогті були основним в'язучим у дорожньому будівництві України. Однак наразі вони майже повністю витиснуті, оскільки за своїми технічними показниками поступаються дорожнім нафтовим бітумам. Не останню роль відіграє більш висока летючість дьогтів і, як наслідок, більша токсичність і помітніше забруднення навколишнього середовища під час виробництва і використання дьогтебетонів.

Кам'яновугільні дьогті є слабо концентрованими суспензіями (α - і β -фракція в суміші низькомолекулярних ароматичних вуглеводнів), для яких характерна невисока в'язкість, низька когезія, відсутність еластичності, схильність до інтенсивного старіння. Ефективним

Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування

заходом поліпшення якості є їх фізико-хімічна модифікація полімерами, а також одночасна дія на дисперсну фазу і дисперсійне середовище (γ -фракція) органічних в'язучих коксохімічного виробництва комплексними добавками, що містять полімери, які суміщаються з ними, та активні дисперсні наповнювачі.

Мета роботи – оцінка можливості використання відходів виробництва полістиролу (полістирольного пилу) та спиртово-дріжджового виробництва (деревного гідролізного лігніну) для поліпшення екологічного стану навколишнього середовища з виявленням можливості підвищення ними якості кам'яновугільних в'язучих.

МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ. В даній роботі як об'єкт дослідження було прийнято:

- середовище, що модифікується, – кам'яновугільний дьоготь – складений зі середньотемпературного пеку і антраценового масла, що відповідають вимогам ГОСТ 4641. Умовна в'язкість вихідного дьогтю $C_{30}^{10} = 50$ с, де 10 – діаметр стічного отвору, мм; 30 – температура витікання 50 мл органічного рідкого в'язучого на стандартному віскозиметрі, °С.

- полімер – полістирольний пил (ПСП) - відхід виробництва цехів суспензійної полімеризації стиролу, що утворюється під час відстоювання стічних вод. Він являє собою дрібнодисперсний порошок з максимальною крупністю частинок не більш за $6,3 \cdot 10^{-5}$ м. Дійсна густина – 1050-1100 кг/м³, а насипна густина – 650-720 кг/м³; молекулярна маса – $9 \cdot 10^4$ в.о.

- наповнювач – деревний гідролізний лігнін (ДГЛ) – відхід спиртово-дріжджового виробництва, який виходить у вигляді осаду хвойних і листяних порід деревини методом гідролізу (розбавленою сірчаною кислотою).

Дьогтеполімерне (дьогтеполістирольне) в'язуче (ДПВ) готували суміщенням кам'яновугільних дьогтів з полімером (від 0 % до 10 %) при температурі 105-110°С впродовж 50 - 60 хвилин [12].

Модифіковане кам'яновугільне в'язуче готували суміщенням кам'яновугільних дьогтів з полістирольним пилом (2% за масою) при температурі 105-110 °С впродовж 30 хвилин. Потім додавали порошкоподібний деревний гідролізний лігнін і продовжували перемішувати ще 30 хвилин.

Критеріями оцінки в'язучих було прийнято еластичність (здатність до відновлення початкових розмірів і форми при розвантаженні після значної деформації), ефективна і відносна в'язкості, криві течії їх на передстаціонарній та стаціонарній стадіях деформування, коефіцієнт аномалії в'язкості.

Еластичність в'язучих визначали на дуктилометрі при температурі 0 °С і швидкості розтягності 8,3 м/с та обчислювали за формулою:

$$E = \frac{\ell - \ell_1}{\ell} \cdot 100\% \quad (1)$$

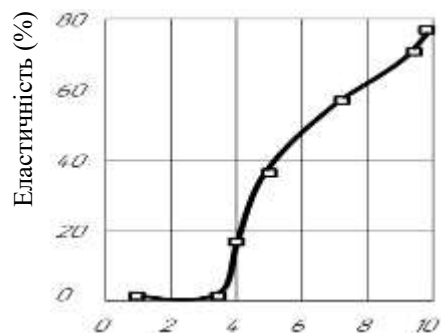
де ℓ – довжина при розриві, мм; ℓ_1 – довжина після поновлення (через 5 хвилин після розриву) мм.

Ефективну в'язкість η в'язучих визначали на ротаційному пластовіскозиметрі з коаксильними циліндрами ПВР-2 при напруженні 1000 Па в діапазоні швидкостей деформування (зсуву) $\gamma = 4 \cdot 10^{-3} - 1,5 \cdot 10^2$ с⁻¹ при температурах 0 °С, 25 °С, 60 °С і обчислювали за формулою:

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad (2)$$

де: τ – напруження деформування, Па; γ – швидкість деформування, с⁻¹.

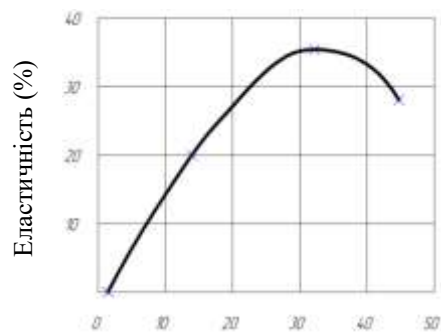
На рис.1 видно, що концентрація полістирольного пилу до 4% в кам'яновугільному дьогті в'язкостю $C_{30}^{10} = 50$ с не надає еластичності дьогтеполістирольному в'язучому, і навіть за 10%-ної концентрації ПСП екстремум (максимальне значення) еластичності не зареєстровано. Максимум еластичності свідчить про найбільшу гнучкість ланцюгів між вузлами сітки.



Концентрація полістирольного пилу (%)

Рисунок 1 – Залежність еластичності при 0 °С кам'яновугільного в'язучого від масової концентрації полістирольного пилу
В'язкість вихідного дьогтю $C_{30}^{10} = 50$ с

Двопроцентне дьогтеполістирольне в'язуче, наповнене 30% деревного гідролізного лігніну, має максимальну еластичність $E = 36\%$ (рис.2).



Концентрація ДГЛ (%)

Рисунок 2 – Залежність еластичності при 0 °С наповненого двовідсоткового дьогтеполістирольного в'язучого від масової концентрації деревного гідролізного лігніну.

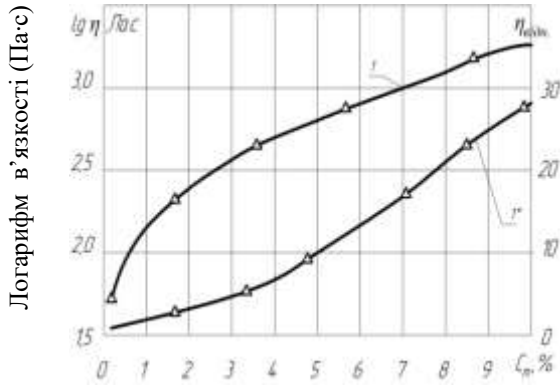
В'язкість вихідного дьогтю $C_{30}^{10} = 50$ с

Подальше збільшення вмісту ДГЛ призводить до збільшення кількості вузлів у просторовій сітці і

Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування

зменшення довжини ефективного еластичного відрізка макроланцюгів полімеру.

Ефективна в'язкість модифікованих до 1% полістирольним пилом в'язучих при температурі 25 °С стрімко зростає, а з концентрацією полімеру понад 1% темп її зростання уповільнюється (рис.3). Це свідчить про суттєвий внесок вихідного середовища у загальний в'язкий опір системи.



Концентрація полістирольного пилу (%)

Рисунок 3 – Залежність ефективно η (1) і відносної $\eta_{від.}$ (2) в'язкостей наповненого двопрцентного дьогтеполістирольного в'язучого від масової концентрації полістирольного пилу

В'язкість вихідного дьогтю $C_{30}^{10} = 50$ с

Зростання вмісту полістирольного пилу понад 5% призводить до перенасичення його розчину у вуглеводному середовищі (рис.3). Набряклі частинки полімеру, що виділяються з розчину, є додатковими центрами сольватації модифікованого середовища. Це сприяє збільшенню числа вузлів зшивання у просторовій полімерній сітці, що формується. Система зміцнюється, відносна в'язкість швидко зростає.

В реалізованому діапазоні швидкостей деформування границю міцності зсуву τ_{max} і аномалію в'язкості $C = \frac{\Delta \lg \tau}{\Delta \lg \dot{\gamma}}$ модифікованих в'язучих при 25 °С, що характеризує наявність просторової сітки, яка обумовлює еластичність та експлуатаційні властивості композиції в області позитивних температур, не виявлено. Просторова сітка формується лише при пониженні температури до 0 °С.

Отже, малов'язкі кам'яновугільні в'язучі, у яких енергія теплового руху дисперсійного середовища (γ -фракція) дорівнює або більша за енергію зв'язку у вузлах макромолекулярної полімерної сітки, утвореної за рахунок механічного зачеплення і переплетіння надмолекулярних структур полімеру, слід зміцнювати ліофільними активними дисперсними наповнювачами. Адсорбційна взаємодія полімерних молекул з твердим наповнювачем на границі розділу фаз зменшить рухливість макроланцюгів, що, очевидно, призведе до зміцнення системи.

Так, дійсно, аномалія в'язкої течії наповненого деревним гідролізім лігніном дьогтеполістирольного в'язучого з'являється навіть при температурі 60 °С при 30%-ній концентрації ДГЛ (рис. 4; табл. 1).

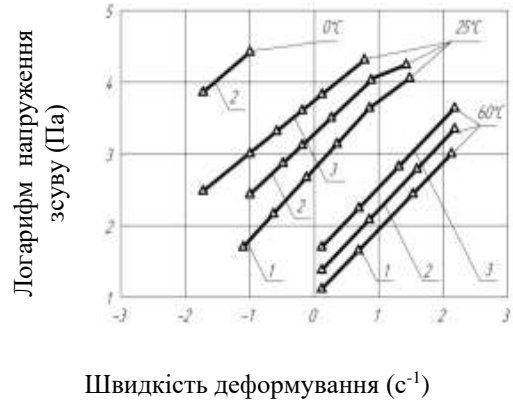


Рисунок 4 – Залежність напруження зсуву у наповненому двопрцентному дьогтеполістирольному в'язучому від швидкості деформування при 0 °С, 25 °С, 60 °С
1, 2, 3 – 15%, 30%, 45% ДГЛ відповідно.

В'язкість вихідного дьогтю $C_{30}^{10} = 50$ с

В діапазоні швидкостей деформування 0,02 с⁻¹ - 150,6 с⁻¹ як ньютонівська рідина (рис. 4; табл. 1) поводить себе лише система кам'яновугільний дьоготь в'язкістю $C_{30}^{10} = 50$ с + 2% ПСП + 15% ДГЛ при температурах 25 °С – 60 °С (коефіцієнт аномалії в'язкості $C = \frac{\Delta \lg \tau}{\Delta \lg \dot{\gamma}} = 1$, тобто аномалія відсутня).

Таблиця 1 – Характеристика аномальної в'язкої течії наповнених ДГЛ дьогтеполістирольних в'язучих при температурах 0 °С; 25 °С; 60 °С

Система	$C = \Delta \lg \tau / \Delta \lg \dot{\gamma}$		
	60 °С	25 °С	0 °С
1. Дьоготь $C_{30}^{10} = 50$ с + 2% ПСП + 15% ДГЛ	1	1	-
2. Дьоготь $C_{30}^{10} = 50$ с + 2% ПСП + 30% ДГЛ	0,95	0,98	0,82
3. Дьоготь $C_{30}^{10} = 50$ с + 2% ПСП + 45% ДГЛ	0,84	0,78	-

Таким чином, з підвищенням концентрації ДГЛ (від 15% до 45%) у модифікованому в'язучому та температурі (від 60 °С до 0 °С) просторова сітка міцнішає.

Поява границі напруження зсуву τ^* , що теж характеризує наявність просторової сітки, яка обумовлює і еластичність і в деякій мірі міцнісні властивості в'язучого за позитивних температур, виявляється для системи дьоготь $C_{30}^{10} = 50$ с + 2% ПСП + 15% ДГЛ при 25 °С та швидкостях деформування $\dot{\gamma} = 6,024$ с⁻¹-30,12 с⁻¹; для системи

Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування

дьюгоць $C_{30}^{10} = 50 \text{ с} + 2\% \text{ ПСП} + 30\% \text{ ДГЛ}$ це спостерігається при 60 °С та тих самих швидкостях зсуву; а для системи дьюгоць $C_{30}^{10} = 50 \text{ с} + 2\% \text{ ПСП} + 45\% \text{ ДГЛ}$ аномалію зареєстровано при 60 °С при $\gamma = 0,502 \text{ с}^{-1}$ (табл. 2; нумерація систем та сама, що й в табл. 1).

Таблиця 2 – Відношення граници напруження зсуву τ^* до напруження сталості течії $\tau_{ст}$ в'язучих ($\tau^*/\tau_{ст}$) при температурах 0 °С; 25 °С; 60 °С та швидкостях зсуву від 0,1 с⁻¹ до 150,6 с⁻¹

Система	$\tau^*/\tau_{ст}$					0 °С
	25 °С					
	60 °С	0,502 с ⁻¹	1,205 с ⁻¹	6,024 с ⁻¹	30,12 с ⁻¹	
1	1,00	1,00	1,00	1,11	2,34	-
2	1,07	1,00	1,00	1,43	5,39	1,33
3	1,12	1,04	1,30	2,02	-	-

Таким чином, з підвищенням концентрації ДГЛ (від 15% до 45%) у модифікованому в'язучому, температури (від 60 °С до 0 °С) та швидкості деформування (від 0,1 с⁻¹ до 150,6 с⁻¹) значення $\tau^*/\tau_{ст}$ зростає (табл. 2).

Дані рис. 5 також підтверджують, що ДГЛ у малов'язкому дьюготеполістирольному в'язучому має суттєву структуруючу дію.

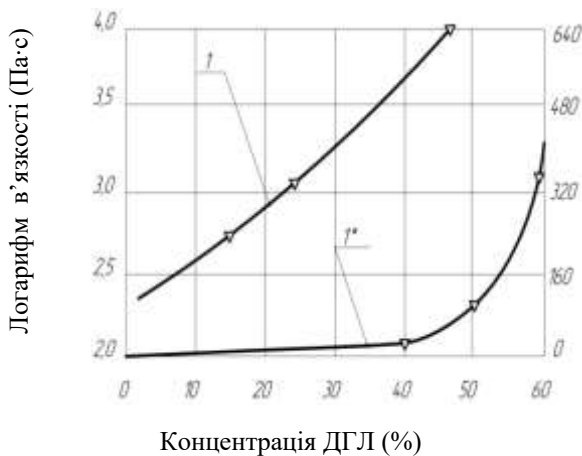


Рисунок 5 – Залежність ефективного η (1) і відносної $\eta_{від.}$ (1*) в'язкостей наповненого двопрцентного дьюготеполістирольного в'язучого від масової концентрації C_m деревного гідролізного лігніну
В'язкість вихідного дьюгоць $C_{30}^{10} = 50 \text{ с}$

Основною причиною такого явища є його диспергування, внаслідок чого збільшується міжфазна поверхня «дьюготеполімерне в'язуче – наповнювач». Іншою причиною, що призводить до підсиленої дії наповнювача, є наявність гідроксильних, метоксильних та карбоксильних груп, що сприяє збільшенню товщини адсорбційно-сольватного шару в'язучого на поверхні наповнювача, взаємодіючи зі сірко-і азотвмісними сполуками дьюгоць.

Структуруванню сприяє також висока пористість деревного гідролізного лігніну, яка викликає підвищену сорбцію γ -фракції дьюгоць, підвищуючи тим самим густину дьюготеполімерного середовища.

Залежність ефективної в'язкості $\ell g \eta = f(C_m)$ наповнювача майже лінійна на всьому діапазоні концентрацій ДГЛ, що розглядається. Концентраційна залежність відносної в'язкості (крива 1* рис. 5) показує, що система зі вмістом ДГЛ понад 30 % за масою в ній значно зміцнюється. Це обумовлено як недостатньою кількістю γ -фракції дьюгоць (низькомолекулярної складової) для пластифікації частинок дисперсного наповнювача, так і їхнім зближенням на відстані, порівняні з товщиною структурованих шарів полімеру. Більш пружні частинки наповнювача є додатковими центрами сольватації розчину полімеру, що призводить до підвищення жорсткості спряженої полімерної сітки.

ВИСНОВКИ. Утилізація відходів полімерного (полістирольного пилю) та лісохімічного (деревного гідролізного лігніну) виробництва для поліпшення якості кам'яновугільні в'язучих для дорожнього будівництва дозволить поліпшити екологічну обстановку в регіоні: рекультивувати цінні площі землі під полігонами поховання, поліпшити санітарно-гігієнічні умови застосування цих відходів, створити в перспективі умови для безвідходного виробництва хімічних та гідролізних заводів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Шмандий В. М. Исследование проявлений экологической опасности на региональном уровне / В. М. Шмандий, Е. В. Харламова, Т. Е. Ригас // Научно-практический журнал «Гигиена и санитария». – М.: НИИ ЭЧиГОС. – 2015. – № 7. – С. 90-92.
2. Шмандий В. М. Передумови побудови моделі імовірнісного розподілу забруднюючих речовин в атмосфері / В. М. Шмандий, Д. Л. Пляжук // Науковий журнал «Екологічна безпека». – Кременчук: КрНУ. – 2014. – № 2/(18). – С. 56-60.
3. Энциклопедия полимеров / Ред коллегия: Кабанов В. А. (глав. ред.) [и др.]. – М.: Изд-во «Советская энциклопедия». – 1974. – Т. 2. – С. 891. (1032 с.).
4. Тютюнщиков Н. В. Дорожный асфальтобетон на основе битумного вяжущего, модифицированного олигомерными отходами поликапроамида: автореф. дисс. на соискание научной степ. канд. техн. наук: 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» / Н. В. Тютюнщиков. – Волгоград, 2004. – 20 с.
5. Думанский А. М. Использование отходов производства полистирола для повышения качества дегтей и дегтебетонов / А. М. Думанский, В. М. Даценко, В. П. Володько // Управление структурообразованием, структурой и свойствами дорожных бетонов: тезисы докладов всесоюзной конференции. – Харьков: ХАДИ, 1983. – С. 91-92.
6. Каменноугольные дегти, модифицированные отходами производства фенилэтилена и его полимеров / Володько В. П., Думанский А. М.,

Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування

Комаров В. В. [и др.]. // Автомобильные дороги. – 1985. – № 6. – С. 3-5.

7. Пат. 1737909 Российская Федерация, МПК С 09 D 125/06, С 09 D 5/08. Антикоррозионная полистирольная композиция / Романенко И. В., Шейнкман А. К.; заявитель и патентообладатель Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР. – № 4833577/05; заявл. 05.01.1990; опубл. 10.04.1998.

8. Даценко В. М. Дьогтеполімерні бетони підвищеної довговічності на основі в'язучих, модифікованих відходами виробництва стиролу та полістиролу: автореф. дис. на здобуття наукового ступ. канд. техн. наук / В. М. Даценко. – Харків, 2006. – 18 с.

9. Чухланов В. Ю. Новая защитная композиция на основе модифицированного вторичного полистирола для строительных конструкций / В.Ю. Чухланов, О. Г. Селиванов, Н. В. Селиванова // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 9. – С. 297-301.

10. Повзун О. І. Горілі породи, укріплені кам'яновугільним в'язучим, – ефективний конгломерат в основах автомобільних доріг / О. І. Повзун, С. О. Вірич, С. В. Кононихін // Вісник КНУ. – Кривий Ріг, 2015. – Вип. 39. – С. 8-13.

11. В'язуче для укріплення горілих порід шахтних териконів в основах дорожніх одягів / О. І. Повзун, О. С. Парфенюк, С. О. Вірич [та ін.] // Вісник КНУ. – Кривий Ріг, 2016. – Вип. 41. – С. 59-64.

12. Повзун О. І. Математичне моделювання системи «дьоготь – полістирол» на інтелектуальному рівні / О. І. Повзун, С. В. Кононихін, В. О. Лециньський // Бионика интеллекта: науч.-техн. журнал. – Харьков: Харьковский национальный университет радиоэлектроники. – 2015. – № 1 (84). – С. 69-74.

13. Масікевич А. Ю. Перспективи утилізації відходів деревини у Чернівецькій області / А. Ю. Масікевич, Ю. Г. Масікевич // Науковий журнал «Екологічна безпека». – Кременчук: КрНУ. – 2011. – № 2(12). – С. 63-66.

14. Довкілля Буковини у 2009 році. Статистичний збірник / [за ред. А. В. Ротаря. – Чернівці]. – 2010. – 135 с.

15. Волчатова И. В. Применение углеродсодержащих твердых отходов в качестве нетрадиционных удобрений / И. В. Волчатова, С. А. Медведева // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – № 9. – С. 533-540.

16. Углеродные адсорбенты для очистки сточных вод от органических примесей / А. О Еремина, В. В. Головина, Н. В. Чесноков [и др.] // Journal of Siberian Federal University. Chemistry 1. – 2011. – № 4. – С. 100-107.

17. Симонова В. В. Методы утилизации технических лигнинов / В. В. Симонова, Т. Г. Шендрик, Б. Н. Кузнецов // Journal of Siberian Federal University. Chemistry 4. – 2010. – № 3. – С. 340-354.

18. Сергеева В. Н. Перспективы использования древесины в качестве органического сырья / Сергеева В. Н. / Зинатне. – Рига. – 1982. – С. 105.

19. Чудаков М. И. Промышленное использование лигнина / Чудаков М. И. – М.: Лесная промышленность, 1983. – 200 с.

20. Лигнины (Структура, свойства и реакции) / [под ред. К. В. Сарканена, К. Х. Людвиг: пер. с англ.]. – М.: Лесная промышленность, 1975. – 632 с.

21. Довгань И. В. Утилизация гидролизных Лигнинов / И. В. Довгань [Электронный ресурс]. – Экологический портал "Ecology Life". – 15.10.2000. – Режим доступа: http://www.newchemistry.ru/-printletter.php?n_id=2962.

22. Алибекова М. И. Экологические проблемы «отвальных» технических гидролизных лигнинов / М. И. Алибекова, С. М. Крутов // Леса России в XXI веке: материалы V Международной научно-технической конференции. – 2010. – С.174-179.

23. Wrzesniewska-Tosik K. Manufacturing and thermal properties of lignin-based resins / K. Wrzesniewska-Tosik, W. Tomaszewski, H. Struszczyk // Fibres and Text. East. Eur. – 2001. – V. 9, № 2. – pp. 50-53.

24. Утилизация талового лигнина в производстве фенолформальдегидных смол / Н. В. Космачевская, А. Д. Синегибская, Т. А. Донская [и др.] // Контроль и реабилитация окружающей среды: сборник трудов II Международного симпозиума. – Томск. – 2000. – С. 271-272.

25. Капустина И. Б. Применение гидролизного лигнина для получения композиционных материалов / И. Б. Капустина, В. П. Якимцов, В. И. Казазян // Химия в интересах устойчивого развития. – 2003. – Том 11, № 3. – С. 489-492.

26. Шибаева Г. Н. Технология и свойства лигно-минеральных отделочных композиций / Г. Н. Шибаева, В. М. Хрулев // Изв. вузов «Строительство». – 2003. – № 1. – С. 43-44.

27. Михалко И. К. Использование отхода гидролизной промышленности – лигнина в качестве ПАВ и наполнителя в обувные клеи / И. К. Михалко, Т. И. Тавлинова, Н. П. Денисова // Экология, технология и оборудование: межвузовский сборник научных трудов. – Ростов н/Д: Изд. центр ДГТУ. – 2001. – С. 50-51.

28. Маркелов Д. А. Сравнительное изучение адсорбционной активности медицинских сорбентов / Д. А. Маркелов, О. В. Ницак, И. И. Герашенко // Химико-фармацевтический журнал. – 2008. – Т. 42, № 7. – С. 30-33.

29. Hatakeyama H. Possibility of obtaining ecological polymers with the use of plant components / H. Hatakeyama // Petrotech. – 2000. – V. 23, № 9. – pp. 724-730.

30. Bullock James. Wassrige Farbmittelzubereitung fur den Tintenstrahldruck / James Bullock, Michael Krapp, Karl Siemensmeyer. / заяв. 10042900 Германия. – 2002. – DE.

31. Патент 44947 Украина. Способ получения металлопроизводных лигнина / Ю. Н. Форостян, М. Л. Ерофеев, Е. И. Форостян. – 2002. – UA.

32. Беляев Е. Ю. Получение и применение древесных активированных углей в экологических целях / Е. Ю. Беляев // Химия растительного сырья. – 2000. – № 2. – С. 5-15.

Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування

33. Комаров А. А. Роль гидролизного лигнина в плодородии почв и питании растений: автореф. дисс. на соискание научной степ. докт. с-хоз. наук: спец. 06.01.03 «Агрочошведение, агрофизика» / А. А. Комаров. – Санкт-Петербург, 2004. – 44 с.

34. Попов В. М. Технология модифицирования гидролизного лигнина в системах ортофосфорной кислоты и нитратов: автореф. дисс. на соискание научной степ. канд. техн. наук: спец. 05.21.03 «Технология и оборудование химической переработки древесины; химия древесины» / В. М. Попов. – Санкт-Петербург, 1994. – 20 с.

35. Сюньи Г. К. Побочные продукты промышленности для дорожного строительства / Г. К. Сюньи // Утилизация отходов промышлен-

ности при строительстве и ремонте дорожных одежд на юге РСФСР: сборник научных трудов. – Ростов н/Д, 1988. – С. 94-99.

36. Иванов В. А. Пути утилизации гидролизного лигнина / В. А. Иванов, Д. С. Пиняжин // Экологическое образование и природопользование в инновационном развитии региона: сборник статей по материалам межрегиональной научно-технической конференции. – 2013. – Т.1. – С. 45-48.

37. Ставицкий В. Д. Совершенствование технологии каменноугольных вяжущих / В. Д. Ставицкий, Л. А. Федоров // Ресурсосберегающие технологии, структура и свойства дорожных бетонов: тезисы докладов республиканской конференции. – Харьков, 1989. – С. 76-77.

SALVAGE OF POLYMERIC AND TIMBER-CHEMICAL PRODUCTION IN ROAD CONSTRUCTION

A. Povzun, S. Podkopayev, S. Virych,

Donetsk National Technical University,

T. Goryacheva, S. Dorokh

Krasnoarmiysk Industrial Institute

Shibankov Square, 2, Pokrovsk, 85302, Ukraine. E-mail: povzun@myrambler.ru

Purpose. Assessment of a using possibility of waste from polystyrene (the polystyrene dust) production and alcohol-barmy production (a wood hydrolyzing lignine) for improvement an ecological state of environment with identification of a possibility to increase quality of coal knitting for road construction. **Methodology.** Except standard methods of definition physicomechanical properties of the waste, considered in this article, were used rheological methods of the researches coal knitting, modified by them. **Results.** Was made the analysis of the existing modern and perspective ways of behavior with a wastage polymeric (the polystyrene dust) and timber-chemical (a wood hydrolyzing lignine) and their influences on ecological safety. The possibility of utilization of this wastage in road construction is investigated. The way of introduction of the polystyrene dust and a wood hydrolyzing lignine in coal knitting for the purpose of improvement of their physicomechanical properties is considered. Quality of the prepared complex coal knitting approaches it, as at oil asphalts. **Practical value.** Utilization of the waste considered in article will give the chance to improve an ecological situation in the region: to reclaim the valuable areas of the earth under burial polygon, to improve sanitary and hygienic conditions of application this wastage, to create in the long term conditions for waste-free production of the chemical and hydrolyzing plants. **References 37, tables 2, figures 5.**

Key words: wastage, the polystyrene dust, wood hydrolyzing lignine, utilization technology

REFERENCES

1. Shmandy, V.M., Shmandy, V.M., Kharlamov, E.V., and Rigas, T.E. (2015), "Research manifestations environmental hazard at the regional level", Scientific journal Hygiene and Sanitation, no. 7, pp. 90-92.

2. Shmandy, V.M., Plyatsuk, D.L. (2014), "Pere-dumovi pobudovi modeli imovirnisnogo rozpodilu zabrudnyuyuchih rehovin in atmosferi", Naukova magazine «Ekologichna bezpeka», no. 2/(18), pp. 56-60.

3. Kabanov, V.A. (glav.red.) and all. (1974), "Encyclopedia of polymers", Red Board, Moscow, Publishing house "Soviet Encyclopedia", Vol. 2, pp. 891.

4. Tyutyunshikov, N.V. (2004), "Road asphalt based on bitumen modified oligomeric waste polikaproamida", Abstract. diss. for the scientific step. cand. tehn. Sciences: 05.23.05 "Building materials and products", Volgograd.

5. Dumanskij, A.M., Dacenko, V.M. and Volod'ko, V.P. (1983), "Ispol'zovanie othodov proizvodstva polistirola dlja povysheniya kachestva degtej i degtebetonov", Tezisy dokladov vsesojuznoj konferencii [Upravlenie strukturoobrazovaniem, strukturoj i

svoystvami dorozhnyh betonov], Har'kov, HADI, 1983, pp. 91-92.

6. Volod'ko, V.P., Dumanskij, A.M., Komarov, V.V. and all. (1985), "Kamennougol'nye degti, modifitsirovannye othodami proizvodstva feniljetilena i ego polimerov", Avtomobil'nye dorogi, no. 6, pp. 3-5.

7. Romanenko, I.V. and Shejnkman, A.K., Pat. 1737909 Rossijskaja Federacija, MPK C 09 D 125/06, C 09 D 5/08. Antikorrozionnaja polistirolnaja kompozicija, zajavitel' i patentoobladatel' Institut fiziko-organicheskoj himii i uglehimii AN USSR. – № 4833577/05, zajavl. 05.01.1990, opubl. 10.04.1998.

8. Dacenko, V.M., (2006), "D'ogtepolimerni betoni pidvishhenoi dovgovichnosti na osnovi v'jazhuchih, modifikovanih vidhodami virobniictva stirolu ta polistirolu", Avtoref. diss. na zdobuttja naukovogo stup. kand.tehn.nauk, Harkiv.

9. Chuhlanov, V.Ju., Selivanov, O.G. and Selivanova, N.V. (2014), "Novaja zashhitnaja kompozicija na osnove modifitsirovannogo vtorichnogo polistirola dlja stroitel'nyh konstrukcij", Fundamental'nye issledovanija, no. 9, pp. 297-301.

10. Povzun, O.I., Virich, S.O. and Kononihin, S.V. (2015), "Gorili porodi, ukripleni kam'janovugil'nim

Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування

- v'jazhuchim, – effektivnij konglomerat v osnovah avtomobil'nih dorig", *Visnik KNU*, Vol. 39, pp. 8-13.
11. Povzun, O.I., Parfenjuk, O.S., Virich, S.O. and all. (2016), "V'jazhuče dlja ukriplennja gorilij porid shahtnih terikoniv v osnovah dorozhnih odjagiv", *Visnik KNU*, Vol. 41, pp. 59-64.
12. Povzun, O.I., Kononihin, S.V. and Leshhins'kij, V.O. (2015), "Matematichne modeljuvannja sistemi «d'ogot polistirol» na intelektual'nomu rivni", *Bionika intelekta: nauch.-tehn. Zhurnal*, no. 1(84), pp. 69-74.
13. Masikevich, A.Ju., Masikevich, Ju.G. (2011), "Perspektivi utilizacii vidhodiv derevini u Chernivec'kij oblasti", *Ekologichna bezpeka*, no. 2(12), pp. 63-66.
14. (2010), *Dovkillja Bukovini u 2009 roci*, [za red. Rotarja – Chernivci, A.V.] *Statistichnij zbirnik*, 135 s.
15. Volchatova, I.V., Medvedeva, S.A. (2001), "Primenenie uglerodsoderzhashhij tverdyh othodov v kachestve netradicionnyh udobrenij", *Himija v interesah ustojchivogo razvitija*, no. 9, pp. 533-540.
16. Eremina, A.O., Golovina, V.V., Chesnokov, N.V. and all. (2011), "Uglerodnye adsorbenty dlja ochistki stochnyh vod ot organicheskijh primesej", *Journal of Siberian Federal University. Chemistry 1*, no. 4, pp. 100-107.
17. Simonova, V.V., Shendrik, T.G. and Kuznecov, B.N. (2010), "Metody utilizacii tehniceskijh ligninov", *Journal of Siberian Federal University. Chemistry 4*, no. 3, pp. 340-354.
18. Sergeeva, V.N. (1982), *Perspektivy ispol'zovanija drevesiny v kachestve organicheskogo syr'ja*, Zinatne, Riga.
19. Chudakov, M.I. (1983), *Promyshlennoe ispol'zovanie lignina*, Moscow, Lesnaja promyshlennost'.
20. (1975), *Ligniy (Struktura, svojstva i reakcii) / [pod red. Sarkanena, K.V., Translated by Ljudviga, K.H.]*, Lesnaja promyshlennost', Moscow.
21. Dougan, I.V. "Utilization of hydrolysis lignins", "Ecology Life", available at: http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=2962 (accessed 15.10.2000).
22. Alibekova, M.I., Krutov, S.M. (2010), "Jekologicheskie problemy «otval'nyh» tehniceskijh gidroliznyh ligninov", *Lesn Rossii v HHI veke. Materialy V Mezhdunarodnoj nauchno-tehniceskijh konferencii*, 2010, pp. 174-179.
23. Wrzesniewska-Tosik, K., Tomaszewski, W. and Struszczyk, N. (2001), "Manufacturing and thermal properties of lignin-based resins", *Fibres and Text. East. Eur.*, vol. 9, no. 2, pp. 50-53.
24. Kosmachevskaja, N.V., Sinegibskaja, A.D. and Donskaja, T.A. (2000), "Utilizacija talovogo lignina v proizvodstve fenolformal'degidnyh smol", *Kontrol' i rehabilitacija okružhajushhej sredy. Zbornik trudov II Mezhdunarodnogo simpoziuma*, Tomsk, 2000, pp. 271-272.
25. Kapustina, I.B., Jakimcov, V.P. and Kazazjan, V.I. (2003), "Primenenie gidroliznogo lignina dlja poluchenija kompozicionnyh materialov", *Himija v interesah ustojchivogo razvitija*, vol. 11, no. 3, pp. 489-492.
26. Shibaeva, G.N., Hrulev, V.M. (2003), "Tehnologija i svojstva lignomineral'nyh odelochnykh kompozicij", *Izv. vuzov «Stroitel'stvo»*, no. 1, pp. 43-44.
27. Mihalko, I.K., Tavlinova, T.I. and Denisova N.P. (2001), "Ispol'zovanie othoda gidroliznoj promyshlennosti – lignina v kachestve PAV i napolnitelja v obuvnye klei", *Jekologija, tehnologija i oborudovanie. Mezhvuzovskij zbornik nauchnyh trudov*, Rostov na Dony, Izd. centr DGTU, 2001, pp. 50-51.
28. Markelov, D.A., Nicak, O.V. and Gerashhenko I.I. (2008), "Srvnitel'noe izučenie adsorbcionnoj aktivnosti medicinskih sorbentov", *Himiko-farmaceutičeskij zhurnal*, vol. 42, no. 7, pp. 30-33.
29. Hatakeyama, H. (2000), "Possibility of obtaining ecological polymers with the use of plant components", *Petrotech*, vol. 23, no. 9, pp. 724-730.
30. Bullock James, Michael Krapp and Karl Siemensmeyer (2002), "Wassrige Farbmittelzubereitung für den Tintenstrahldruck", *zajav. 10042900 Germanija, DE*.
31. Forostjan, Ju.N., Erofeev, M.L. and Forostjan, E.I. (2002), *Patent 44947 Ukraina, "Sposob poluchenija metalloproduktov lignina"*, UA.
32. Beljaev, E.Ju. "Poluchenie i primenenie drevesnyh aktivirovannyh uglej v jekologičeskijh celjah", *Himija rastitel'nogo syr'ja*, no. 2, pp. 5-15.
33. Komarov, A.A. (2004), "Rol' gidroliznogo lignina v plodorodii pochv i pitanii rastenij", *Avtoref. diss. na soiskanie nauchnoj step. dokt. s-hoz. Nauk*, 06.01.03 "Agropochvovedenie, agrofizika", Sankt-Peterburg.
34. Popov, V.M. (1994), "Tehnologija modifirovanija gidroliznogo lignina v sistemah ortofosfornoj kisloty i nitratov", *Avtoref. diss. na soiskanie nauchnoj step. kand. tehn. Nauk*, 05.21.03 "Tehnologija i oborudovanie himičeskijh pereabotki drevesiny; himija drevesiny", Sankt-Peterburg.
35. Sjun'i, G. K. (1988), "Pobochnye produkty promyshlennosti dlja dorozhnogo stroitel'stva", *Utilizacija othodov promyshlennosti pri stroitel'stve i remonte dorozhnyh odezhd na juge RSFSR. Zbornik nauchnyh trudov*, Rostov na Dony, pp. 94-99.
36. Ivanov, V.A., Pinjazhin, D.S. (2013), "Puti utilizacii gidroliznogo lignina", *Jekologičeskoe obrazovanie i prirodoopol'zovanie v innovacionnom razvitii regiona. Zbornik statej po materialam mezhhregional'noj nauchno-tehniceskijh konferencii*, vol. 1, pp. 45-48.
37. Stavickij, V.D., Fedorov, L.A. "Sovershenstvovanie tehnologii kamennougol'nyh vjazhushhijh", *Resurso-sberegajushhie tehnologii, struktura i svojstva dorozhnyh betonov. Tezisy dokladov respublikanskoj konferencii*, Harkov, pp. 76-77.