

БИТУМНЫЕ ЭМУЛЬСИИ. ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И ПРИМЕНЕНИЯ **Тематический обзор**

Будник В.А., Евдокимова Н.Г., Жирнов Б.С.

*Уфимский государственный нефтяной технический университет
Филиал УГНТУ в г. Салавате*

Нефтяной битум является общепринятым вяжущим для строительства и ремонта, автомобильных дорог. Однако, с технологической точки зрения, его следует применять при минимально возможной вязкости, что может быть достигнуто тремя принципиальными способами:

- разогревом битума до технологических температур (горячий способ);
- разжижением вязких битумов специальными, как правило, легкими растворителями;
- эмульгированием битума в воде в присутствии специальных веществ (битумные эмульсии).

Первый способ используется обычно для производства горячих смесей с предварительным нагревом исходных минеральных материалов или розливом горячего битума на холодную поверхность при производстве подгрунтовки или устройстве поверхностной обработки. Этот способ имеет достоинства и недостатки. К достоинствам следует отнести возможность получения конгломерата (асфальтобетона) с высокой прочностью при использовании высоковязких битумов для дорог с тяжелым и интенсивным движением, а к недостаткам – затраты энергии на нагрев минеральных материалов при производстве горячих смесей, ограниченный период времени на устройство конструктивных слоев дорожной одежды и отрицательное воздействие на окружающую среду в процессе всего цикла производства работ.

Второй способ, как правило, дороже из-за весьма дорогостоящих растворителей, которые за относительно короткий период времени должны испариться, что приводит к загрязнению окружающей среды и к повышенной пожароопасности при производстве работ.

Третий способ, с использованием битумных эмульсий, не требует нагрева и может использоваться с холодными и даже влажными минеральными материа-

лами, что позволяет снизить расход энергоносителей до 40% по сравнению с традиционными «горячими» технологиями. Эмульсия – неоднородная, термодинамическая неустойчивая система с двумя или несколькими жидкими фазами, представляющими одну постоянную жидкую фазу (дисперсионную среду) и, по меньшей мере, вторую жидкую фазу, рассеянную в первой в форме мелких капелек (дисперсная фаза). В зависимости от формы, битумные эмульсии классифицируются на прямые и обратные [4].

Прямые эмульсии – это когда битум в виде мелких капелек (от 1 до 20 мк) находится в водной среде.

Обратная эмульсия – это когда вода в виде мелких капелек находится в битумной среде.

В дорожной практике наибольшее применение находят прямые битумные эмульсии.

Относительно низкая вязкость прямых битумных эмульсий, обусловленная наличием водной среды (от 31 до 50%), обеспечивает хорошую способность обработки каменных материалов без их сушки и нагрева. Такие технологические свойства битумных эмульсий обуславливают благоприятное их применение в дорожном строительстве с позиций охраны труда дорожных рабочих и охраны окружающей среды.

В зависимости от применяемых эмульгаторов эмульсии могут быть анионного и катионного видов. При этом за последние годы в мировой практике дорожного строительства производятся и используются главным образом (почти 100%) эмульсии катионного вида, как наиболее универсальные и обеспечивающие достаточную адгезию вяжущего к поверхности минеральных материалов к слою и основной природы.

За более чем 60-летний период производства битумных эмульсий катионного вида за рубежом в совершенстве отработаны различные составы и технологии их применения в дорожном строительстве и налажен промышленный выпуск большого ассортимента эмульгаторов для различных составов эмульсий применительно к их назначению.

Наибольший опыт в теоретических разработках и в практическом использовании битумных эмульсий накоплен во Франции, которая считается мировым

лидером в этих вопросах и где более 30% от общего объема органических вяжущих для дорожных целей применяются в эмульгируемом виде.

В России в середине 60-х годов на основании научно-исследовательских работ и небольшого опыта практического применения были разработаны технические и нормативные документы по приготовлению и использованию битумных эмульсий в дорожном строительстве [4].

Главной целью эмульгирования битума является его перевод в жидкотекучее состояние при температуре окружающей среды (т.е. снижение вязкости). Эмульсия должна быть стабильной при хранении и транспортировке, но при нанесении на минеральный наполнитель или поверхность дорожного покрытия она должна разрушаться с установленной для данного вида работ скоростью. В нашей стране фундаментальные исследования по механизму образования эмульсий проводились академиком П.А. Ребиндером и его школой. В их трудах *механизм эмульгирования* выглядит следующим образом:

1 стадия: растягивание капли жидкости в цилиндр, что сопровождается увеличением поверхности дисперсной фазы и происходит затрата работы для преодоления молекулярных сил поверхностного натяжения;

2 стадия: вытянутая капля становится неустойчивой и распадается на более мелкие капли, приобретающие сферическую форму, что сопровождается уменьшением поверхности и свободной поверхностной энергии. Образующиеся при перемешивании цилиндрики жидкости начинают распадаться на капельки только тогда, когда их длина становится больше длины окружности сечения;

3 стадия: одновременно протекающие процессы коалесценции при столкновении капель и диспергирования образующихся капель. Чем меньше становятся капельки, тем труднее происходит их вытягивание. Под действием увеличивающегося капиллярного давления более мелкие капли делают все более жесткими, сопротивляющимися изменению формы. Диспергирование капель происходит не только при растягивании капель, но и при небольшом сжатии.

Существует два принципиально различных вида эмульгирования - механическое и химическое. В случае *механического эмульгирования* работа диспергирования осуществляется путем внешних механических воздействий, при *химиче-*

ском - в результате протекания на межфазной границе гетерогенной химической реакции.

После образования эмульсии капли стабилизируются поверхностно-активными веществами (эмульгаторами), что основано на определенных закономерностях, общих для обоих видов эмульгирования, которые рассмотрены в [3].

Можно условно выделить следующие *стадии механического диспергирования*:

- дробление жидкости на отдельные капли;
- укрупнение капель в результате их слияния (коалесценции);
- стабилизация капель определенных размеров;
- старение эмульсии.

Промышленное получение битумных эмульсий. Промышленные установки по производству битумных эмульсий имеют производительность, как правило, от 5 до 40 т/ч. Производство эмульсий обычно осуществляется с помощью коллоидных мельниц, основными характеристиками которых являются:

-наличие воздушного зазора, регулируемого или постоянного, находящегося между статором и ротором, что непосредственно влияет на тонкость эмульсии;

-скорость вращения ротора, которая имеет значение для гранулометрической формулы битумных частиц.

При этом в разных установках подготовка дисперсионной среды (водной фазы) производится либо заранее в отдельной емкости и в готовом виде подается параллельно с битумом в коллоидную мельницу, либо с помощью насосов-дозаторов все компоненты эмульсии в определенной пропорции, согласно рецепту, подаются в коллоидную мельницу с постоянным измерением водородного потенциала рН как дисперсионной среды, так и готовой эмульсии.

При попадании эмульсии на поверхность она разлагается, образуя тонкий слой битума, равномерно распределенного по поверхности и проникшего во все поры.

Производство битумных эмульсий требует специального оборудования и соответствующей инфраструктуры для его успешного использования. Производственный блок характеризуется своей производительностью: 5 т/ч, 10 т/ч, и т.д.

Исходя из опыта, можно сказать, что производительность 5 - 10 т/ч является вполне достаточной.

Достоинства битумных эмульсий. Битумные эмульсии призваны улучшить качество, повысить технологичность и скорость проведения дорожно-строительных и ремонтных работ. Основным конкурентом битумных эмульсий является дорожный битум, разогретый до высоких температур. При использовании такого битума в дорожном строительстве и ремонте невозможно достичь достаточного качества ввиду следующих причин:

- низкая сцепляемость битума с поверхностью основания (плохая адгезия);
- плохое и неравномерное распределение по поверхности;
- необходимость полного отсутствия влаги на очищенной поверхности;
- невозможность варьирования качественными параметрами битума в зависимости от проводимых работ;
- высокая энергоемкость, обусловленная поддержанием высоких температур;
- повышенная опасность производства работ, так как используется битум температуры до 160 °С.

В отличие от дорожного битума, **использование битумных эмульсий обеспечивает** [8]:

- полное сцепление с основанием вследствие положительной заряженности катионной эмульсии и отрицательного заряда поверхности основания дороги;
- по текучести эмульсия близка к воде, поэтому она растекается по поверхности, заполняя все поры и неровности;
- допускается разлив битумных эмульсий на увлажненную поверхность;
- технология производства битумных эмульсий позволяет варьировать ее качественными показателями, необходимыми для каждого отдельного вида работ;
- более низкая энергоемкость из-за отсутствия необходимости поддержания высокой температуры;
- использование битумных эмульсий при температурах от 30 до 70 °С делает ее применение безопасным.

Минеральные наполнители часто классифицируются как щелочные или кислотные. Известняк является примером щелочного наполнителя, из кислотных

можно отметить гранит и кварц. В России наиболее распространён известняковый щебень.

В зависимости от требуемых технологических и эксплуатационных свойств связующего материала эмульсии могут быть приготовлены на битумах различной вязкости как с использованием различных добавок (растворители, поверхностно-активные вещества (ПАВ), полимеры), так и без них. При этом в зависимости от назначения и условий применения могут быть приготовлены эмульсии с различной скоростью их распада и устойчивостью при транспортировке и хранении.

Так же повышению стабильности эмульсии способствует ввод в её состав полимеров. Полимерные добавки широко распространены и рассмотрены в [10, 12, 14, 16, 18, 19, 20, 21]. Стабилизация коллоидных частиц полимерами объясняется одновременным действием электростатического и полимерного вкладов. Неионные макромолекулы типа полиоксиэтилены могут обеспечить стабильность только благодаря полимерной природе. Полимер, нерастворимый в дисперсной среде, будет присоединяться к коллоидной частице по механизму физической адсорбции. При сближении на стабилизирующие фрагменты начинают действовать напряжения сжатия и поэтому такие фрагменты стремятся выйти из области напряжённого состояния.

Компонентный состав битумных эмульсий.

Битум обычно содержится в эмульсии 30-80% масс. Наиболее распространены вязкие дорожные битумы с пенетрацией при 25 °С от 60 до 200 х 0,1 мм. Возможно применение модифицированных полимерами битумов и битума в смеси с гудроном [17].

Вода присутствует в эмульсии в количестве 15-70% масс. Главное требование это жёсткость и отсутствие механических примесей. Большое количество электролитов может привести к распаду. Так же он может происходить на поверхности твёрдых частиц. Жёсткость используемой воды не должна превышать 6 мг-экв/л.

Эмульгатор представляет собой катионо- или анионоактивные ПАВ. Содержится от 0,15 до 3,0% масс. в эмульсии.

Стабилизатор. В качестве стабилизатора часто вводят хлорид кальция в виде 30-35 %-ного водного раствора в количестве 0,05-0,5% масс.

Кислота. Нейтрализация эмульгатора кислотой необходима для перевода ПАВ в форму соли. Повышение кислотности способствует повышению стабильности эмульсии, но большой избыток кислоты не рекомендуется, т.к. это может привести к снижению адгезии. В основном используют соляную кислоту (HCl). Но в [14] автор применяет технический олеум. рН водной фазы рекомендуется 1,5 - 3,5.

Растворитель. Для повышения клейкости образующейся при распаде плёнки в водную фазу или в битум добавляют нефтяную фракцию, выкипающую в пределах 140-220 °С в количестве 0,5-3,0% масс.

Разжижитель используется для повышения пенетрации битума до необходимого значения. Используют вакуумные газойли, масляные фракции и т.п. Разжижители вводятся в широких пределах от 5 до 30% масс.

Совершенствование компонентного состава битумных эмульсий. С целью получения стабильной битумной эмульсии, отличающейся значительным сопротивлением истиранию при деформации, авторами [19] предложено использовать добавки диамина формулы



где R – насыщенные или ненасыщенные углеводородные группы C₁-C₂₀; R' и R'' – одинаковые или различные низшие алкильные группы C₁-C₄.

Также используют латексы или их смеси. В составе эмульсии содержится 0,8-4,5% диамина, 2,5% латекса и 55-70% битума.

Во Франции разработан процесс и установка для получения эмульсии битума, содержащей синтетический эластомер в водной фазе [20]. Для получения эмульсии битума катионного типа, содержащей латекс, в специальном резервуаре в 1/5 общего объёма воды, используемой в процессе, готовят концентрированный катионный раствор соляной кислоты и эмульгатора, в который в объёме 3% от общего объёма продукта добавляют латекс синтетического эластомера бутадиенстирольного типа. Эмульсию выдерживают при 50 °С и перемешивают в течение нескольких дней. Дозирующими насосами в измельчитель подаётся смесь эмульсии и 4/5 объёма воды и раствор битума.

Для изготовления водонепроницаемого материала применяют битумные эмульсии, модифицированные каучуковыми латексами. В бывшей ЧССР было опубликовано авторское свидетельство [21], где в битумную эмульсию предложено вводить до 15% латекса сополимера бутадиена со стиролом для повышения водостойкости.

Одной из проблем использования битумной эмульсии является нанесение ее на наклонную поверхность. Для решения данной проблемы авторы [22] рекомендуют повысить вязкость эмульсии путём применения электролита в виде изоморфных соединений из 20-25% CuSO_4 и 75-80 % MgSO_4 в виде смешанных кристаллов. К битумной эмульсии, содержащей 50% масс. битума, 10% масс. латекса, 1% масс. эмульгатора, 1,2% масс. каолина и 5% масс. животных волос, добавляют 3% масс. смешанных кристаллов. Через 5 мин интенсивного перемешивания эмульсия имеет вязкость 1800 МПа·с, что позволяет наносить эмульсию слоем до 10 мм на горизонтальные и слабонаклонные поверхности.

Авторы [10] утверждают, что долговечность дорожного покрытия с шероховато-поверхностной обработкой повышается в 2-2,5 раза с использованием вяжущего. Исследовалась битумная эмульсия со следующим составом: 66-69% битума, 0,20-0,24% соляной или уксусной кислоты, 0,3-3,0% аминного эмульгатора, 2,0-6,0% латекса и остальное вода. Латексом являлась катионоактивная водная дисперсия на основе бутадиена и стирола с содержанием сухого вещества 64% масс. Аминный эмульгатор имел следующую общую формулу



где R - алифатический радикал C_{20-26} или C_{26-28} , R^1 - $(\text{CH}_2)_6$ - или - $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n\text{CH}_2\text{CH}_2$, где $n=1,2$.

Полученная этим способом битумная эмульсия обеспечит улучшение адгезионных свойств, в том числе прочное сцепление пленки вяжущего с минеральными материалами как кислых, так и основных пород, также обеспечит повышение растяжимости и эластичности вяжущего.

По изобретению [11] предложен рецепт битумной эмульсии с использованием 1,1-1,7% каучуковой добавки СВБ-М и добавлением к катионному эмульгатору (КАДЭМ-ВТ 2,50-3,50%) около 0,5-0,7% неонола. Это позволит достичь повышения сцепления пленки вяжущего с минеральными материалами как кислых,

так и основных пород. Увеличит время распада эмульсий, необходимое для приготовления и укладки различных эмульсионно-минеральных смесей как плотных так и пористых, также для поверхностных обработок. Улучшатся свойства битумного вяжущего, такие как эластичность, интервала пластичности и температура хрупкости.

Задачей изобретения [12] является получение покрытия в виде тонкого защитного слоя износа с повышенными износостойкостью, морозостойкостью и эластично-пластичными свойствами. Это можно достичь за счет обеспечения быстрого распада эмульсии в смеси в контролируемый период времени, повышением адгезионных свойств, растяжимости и эластичности остаточного вяжущего, выделенного из эмульсии. Медленнораспадающаяся катионная битумная эмульсия должна содержать битум, катионный эмульгатор аминного типа (0,8-1,1%), полимерную и адгезионную добавки (около 0,04%), соляную кислоту и воду. Также может дополнительно содержать керосин (1-3%). В качестве полимерной добавки используется латекс (2-6%), представляющий собой катионоактивную дисперсию на основе сополимера бутадиена и стирола с сухим остатком (64%), в качестве адгезионной добавки - углеводородный триамин с щелочностью 3,0-3,7 (по HCl), в качестве катионного эмульгатора аминного типа - эмульгатор, являющийся смесью алкилполиамины и амидополиамины с щелочностью 4,3-4,65 (по HCl).

В [13-18] представлены битумные эмульсии с различными соотношениями компонентов. Предложены различные по свойствам и количеству эмульгаторы. В частности в [17] предлагается использовать битум в смеси с гудроном в соотношении 6,7:1, а в [18] используют ПБВ (полимернобитумное вяжущее: 0,5-1,5% масс. полимера + 98,5-99,5% масс. битума).

За рубежом технологии с использованием катионоактивных водно-битумных эмульсий уже давно получили широкое распространение в дорожном строительстве. Одним из сдерживающих факторов для применения подобных технологий в России является отсутствие эффективных отечественных катионоактивных эмульгаторов и высокая стоимость импортных. Однако, для производства эмульгатора используется достаточно дешевое и доступное сырье: полиамины и продукты, содержащие жирные кислоты. В качестве последних могут использоваться отходы пищевой промышленности (отработанное фритюрное масло, не-

кондиционное растительное масло и т.п.). Преимущества отечественных эмульгаторов в том, что они дешевле в 1,5-2 раза, способны значительно снизить вязкость битумных эмульсий и способствуют повышению адгезии битумных пленок к поверхности щебня и бетона. Наиболее существенным преимуществом применения отечественных эмульгаторов для российского рынка является сохранение высокого качества покрытий при использовании известнякового щебня, наиболее распространенного в России. Тогда как импортные эмульгаторы ориентированы на гранитный щебень, а при использовании битумной эмульсии с импортными эмульгаторами для известняковых щебней качество покрытий существенно снижается.

Современное состояние производства нефтяных битумных эмульсий показывает, что в нашей стране имеются реальные возможности, перспективы развития и реализации технологий получения современного экологически и технологически безопасного вяжущего для строительства и ремонта автомобильных дорог на основе отечественного сырья.

Литература

1. Sauterey R. u.a. Bitumenemulsionen in franzosischen Strassenbau. Teil 1: Allgemeines. Zusammensetzung. Vorschriften. Prufung./”Bitumen. Treere. Asphalte. Peche”. 1975. Bd. 26. N 3. S. 30-35.
2. Федеральное Государственное Унитарное Дорожное Эксплуатационное Предприятие №19. <http://www.himtrade.ru/>.
3. Карпеко Ф.В., Гуреев А.А. Битумные эмульсии. Основы физико-химического производства и применения.- М.: Химия, 1998.
4. Никольский Ю.Е. Дорожная Техника-2001. Каталог-справочник.
5. Гун Р.Б. Нефтяные битумы.- М.: Химия, 1989.
6. Евдокимова Н.Г., Жирнов Б.С., Ишкильдин А.Ф. Технология получения нефтяных окисленных битумов. Учебно-методическое пособие. – Уфа: УГНТУ, 2002.
7. Черножуков Н.И. Технология переработки нефти и газа. Ч.3.- М.:Химия, 1978.

8. Битумно-эмульсионные установки (БЭУ) - ООО Давиал. Технологическое оборудование. <http://www.davial.ru/>
9. Manual of Symbols and Terminology, Appendix II, Part I, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). N 4, p.612, (1972).
10. Патент RU 2243245 C1
11. Патент RU 2241012 C1
12. Патент RU 2240333 C1
13. Патент GB 2.255.291
14. Патент GB 2.096.622A
15. Патент GB 2.141.720A
16. Патент Fr 2629829
17. Патент Fr 2635330
18. Патент Fr 2636957
19. Патент Австрия 383823
20. Заявка Франция 2630452
21. Авторское свидетельство ЧССР 257131
22. Патент ГДР 266477