

Министерство образования и науки России
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

А.И. Абдуллин, Т.Ф. Ганиева,
М.Р. Идрисов, Е.А. Емельянычева

ВОДОБИТУМНЫЕ ЭМУЛЬСИИ

Учебное пособие

Казань
Издательство КНИТУ
2012

УДК 665. 632
ББК 35. 514

Абдуллин А.И.

Водобитумные эмульсии : учебное пособие / А.И. Абдуллин [и др.]; М–во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2012. – 116 с.

ISBN 978-5-7882-1344-6

Излагается материал по водобитумным эмульсиям. Дан анализ физико-химического состава и эксплуатационных свойств нефтяных битумов и водобитумных эмульсий. Представлены: область применения эмульсий; классификация битумных эмульсий и поверхностно-активных веществ; основы процесса эмульгирования; методы получения эмульсий; методы определения свойств эмульсий и битумных вяжущих.

Предназначено для использования в процессе подготовки специалистов, бакалавров, магистров по специальности 240400 и профильных специальностей, аспирантов, выполняющих научно-исследовательские работы в данной области, а также для специалистов, занимающихся разработкой технологических решений по производству водобитумных эмульсий.

Подготовлено на кафедре «Химическая технология переработки нефти и газа».

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

Рецензенты: вед. науч. сотр. ИОФХ им. А.Е. Арбузова,
д-р хим. наук *Л.М. Петрова*
зав. лаб. «Испытания нефти и нефтепродуктов»
ОАО «ВНИИУС» канд. хим. наук
Р.Ш. Нигматуллина

ISBN 978-5-7882-1344-6

© Абдуллин А.И., Ганиева Т.Ф.,
Емельянычева Е.А., Идрисов М.Р., 2012
© Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2012

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. Нефтяные битумы	6
1.1. Применение нефтяных битумов.....	6
1.2. Физико-химический состав нефтяных битумов.....	8
1.3. Коллоидная структура битумов.....	9
1.4. Взаимосвязь качественных показателей нефтяных битумов с их составом и структурой.....	17
Список литературы.....	21
ГЛАВА 2. Битумные эмульсии	27
2.1. Общие сведения о битумных эмульсиях.....	27
2.2. История происхождения битумных эмульсий.....	30
2.3. Область применения битумных эмульсий.....	32
2.4. Классификация битумных эмульсий.....	35
2.5. Преимущества битумных эмульсий для дорожного строительства.....	38
2.6. Роль битумных эмульсий в структуре потребления органических вяжущих материалов в ведущих странах.....	40
Список литературы.....	41
ГЛАВА 3. Основы процессов эмульгирования и способы получения битумных эмульсий	44
3.1. Поверхностно–активное вещество... (эмульгатор).....	46
3.1.1. Классификация поверхностно–активных веществ.....	52
3.2. Влияние группового состава и структуры битумов на их эмульгируемость.....	54
3.3. Поверхностная активность и эмульгируемость битумов.....	56
3.4. Способы получения эмульсий. Механизм эмульгирования битума в воде.....	58
Список литературы.....	63
ГЛАВА 4. Основные свойства битумных эмульсий	66
4.1. Влияние поверхностно–активных веществ – эмульгаторов на скорость распада битумных эмульсий.....	67
4.2. Устойчивость эмульсии.....	69

4.3. Типы эмульсий и общие требования к битумным эмульсиям..	70
4.3.1. Высококонцентрированные эмульсии.....	77
4.3.2. Обратные битумные эмульсии.....	78
4.3.3. Эмульсии на твердых эмульгаторах.....	79
4.4. Основы распада эмульсий.....	81
4.4.1. Взаимодействие эмульсии с каменным материалом.....	81
4.4.2. Причины, вызывающие распад эмульсии.....	83
4.4.3. Распад битумных эмульсий на минеральных материалах..	84
Список литературы.....	86

ГЛАВА 5. Перспективные направления развития битумных эмульсий.....	88
5.1. Множественные эмульсии.....	88
5.2. Монодисперсные эмульсии.....	91
5.3. «Сухая» эмульсия.....	95
Список литературы.....	97

ГЛАВА 6. Методика приготовления водобитумных эмульсий. Анализ свойств водобитумной эмульсии и битумного вяжущего, выделенного после распада эмульсии...	98
6.1. Методика приготовления водобитумных эмульсий.....	98
6.2. Анализ свойств водобитумной эмульсии.....	100
6.3. Анализ свойств битумного вяжущего, выделенного после распада водобитумной эмульсии.....	103

ВВЕДЕНИЕ

Создание долговечных, экономически эффективных, экологически чистых и технологичных материалов для дорожных, кровельных и гидроизоляционных покрытий является в настоящее время весьма важной задачей. Классическая «горячая» технология производства битумных покрытий сложна, энергоемка и экологически небезупречна. Поэтому для этих целей применение битумных эмульсий является более перспективным направлением, так как позволяет перейти к холодным технологиям [1].

Кроме того, рост требований к характеристикам асфальтобетонных покрытий связан с ростом скоростей движения и увеличением количества тяжелых и сверхтяжелых грузовых автомобилей в составе движения на ряде магистральных дорог. Применение высококачественных вяжущих материалов для асфальтобетонных покрытий будет способствовать сокращению затрат на их ремонт и содержание и позволит решать достаточно актуальную проблему для нашей страны - строительство новых автомобильных дорог. Поэтому созданию и внедрению новых комплексных вяжущих для дорожных асфальтобетонных, способных повысить срок службы дорог и их качество, придается большое значение.

Таковыми вяжущими могут стать водобитумные эмульсии,

Все более широкое использование водобитумных эмульсий в качестве вяжущих материалов является одной из определяющих в настоящее время тенденций развития дорожного строительства, как за рубежом, так и в России. Это связано с рядом преимуществ эмульсий перед жидкими битумами: сокращение расхода битума вследствие получения более тонкой пленки вяжущего на поверхности каменного материала; улучшение условий труда (битумные эмульсии имеют слабый запах, не ядовиты и не горючи); снижение энергозатрат (не требуется нагрев вяжущего); продление сезона строительства и ремонта дорог.

Водобитумные эмульсии являются двухфазными гетерогенными системами, состоящими из двух несмешивающихся компонентов – битума и воды и стабилизированные эмульгатором. Битум диспергируется в водной фазе в виде отдельных частиц, диаметр которых составляет от 1 до 10 микрон [2].

ГЛАВА 1

НЕФТЯНЫЕ БИТУМЫ

Нефтяные битумы – один из многотоннажных нефтепродуктов, и в то же время один из дефицитных. Доля производства битумов от общего количества переработанной нефти составляет 2,6 %. Растущий грузооборот автомобильных перевозок, а также значительное увеличение автомобильного парка России требует все большего расширения строительства автодорог.

1.1. Применение нефтяных битумов

Битумы относятся к наиболее распространенным органическим вяжущим веществам. Ценными строительными свойствами битумов являются водонепроницаемость, химическая стойкость, способность размягчаться при нагревании и сцепляться с деревом, камнем, металлом и материалами из пластмасс, а также быстрота нарастания вязкости при остывании.

Массовыми потребителями битумов является дорожное, промышленное и гражданское строительство. Битум используется как гидроизоляционный материал при сооружении зданий, строительстве разных гидротехнических сооружений, прокладке труб и коммуникаций. Большое количество битумов используется в кровельном деле. Битумы в дорожном строительстве являются основным связующим при создании и ремонте твердых дорожных покрытий [3, 4].

Битумы могут быть природного происхождения или получены при переработке нефти, торфа, углей и сланцев.

В зависимости от характера применения различают следующий ассортимент битумов: дорожные (выпускаемые в наибольшем объеме), строительные, специальные (для лакокрасочных продуктов, аккумуляторных мастик и радиотехнической промышленности), высокоплавкие (рубракс).

Дорожные битумы, в свою очередь, делятся на вязкие и жидкие. Вязкие битумы применяют для поверхностной обработки покрытий, пропитки щебеночных материалов для приготовления асфальтобетонных и битумно-минеральных смесей в различных климатических зонах. Жидкие битумы применяют в качестве вяжущего материала

при строительстве дорожных покрытий и для многих видов дорожных работ, приготовления битумно-минеральных смесей с укладкой в холодном состоянии, поверхностной обработки гравийных дорог и щебеночных покрытий [5].

Битум был первым продуктом из нефти, которым пользовался человек: уже за 3800 лет до нашей эры его применяли как строительный материал. Природные битумы и асфальты, добываемые в районах нефтяных месторождений, использовали в качестве связующих, антисептических, противокоррозионных и водонепроницаемых материалов, для строительства зданий и башен, водопроводных и водосточных каналов, туннелей, зерно- и водохранилищ, дорого, в судостроении. Битумами покрывали хранилища для зерна, скрепляли плиты стен и полов в храмах, их применяли в медицине и для мумификации трупов. Консервирующее свойство битумов обусловлено их высокой водо- и воздухонепроницаемостью. С развитием нефтяной промышленности возросла переработка асфальто-смолистых нефтей, увеличилось производство и улучшилось качество битумов, которые вытеснили природный асфальт, но добыча последнего продолжается до сих пор [6].

В настоящее время битум широко применяют в строительстве, промышленности, сельском хозяйстве и реактивной технике, а также для защиты от радиоактивных излучений. Ведущей областью применения битумов является строительство и ремонт дорог, жилых домов, промышленных предприятий и аэродромов [7].

Потребление битумов во всех странах мира непрерывно возрастает. Производство нефтяных битумов в нашей стране достигло значительного развития: к настоящему времени по сравнению с 1938 годом увеличилось приблизительно в 30 раз. Однако, несмотря на бурный рост производства, потребность в битумах удовлетворяется только на 80 %, а дорожными битумами – на 63%. Совершенствование технологии битумного производства позволит интенсифицировать процессы получения битумов при одновременном улучшении их свойств [8].

1.2 Физико-химический состав нефтяных битумов

Нефтяные битумы являются продуктом переработки остатков перегонки нефти. Битум – сложная смесь высокомолекулярных органических соединений углеводородного и не углеводородного характера, в состав которых наряду с углеродом и водородом, входят кислород, сера и азот, а также целый ряд металлов (Fe, Mg, V, Ni и др.). Элементарный состав их следующий, % мас.: углерода – $80 \div 85$, водорода – $8 \div 11,5$, кислорода – $0,2 \div 0,4$, серы – $0,5 \div 7$, азота – $0,2 \div 0,5$.

Они имеют сложный химический состав, определение которого представляет значительные трудности. Основными группами битума, важными для характеристики его свойств, являются:

1. *Масла*, придающие битуму подвижность, текучесть;
2. *Смолы*, обуславливающие пластичность битума;
3. *Асфальтены*, придающие битуму вязущие свойства. От количества содержащихся в битуме асфальтенов зависят его вязкость и теплоустойчивость.

Кроме указанных трех основных групп, в битумах в небольших количествах могут содержаться:

- *асфальтогеновые кислоты и их ангидриды*, влияющие на сцепление битума с поверхностью каменных материалов;
- *карбены и карбоиды* – вещества, образующиеся в битумах при высоких температурах.

Свойства битума зависят от соотношений трех составных частей: масел, смол и асфальтенов. Изменение соотношений между этими составными частями вызывает и изменение свойств битума.

Масла представляют собой наиболее легкую и жидкую часть битума. Они бесцветны или почти бесцветны. Увеличение количества масел сообщает битуму большую мягкость (повышается глубина проникания) и уменьшается растяжимость. Содержащиеся в масляной части битума парафино–нафтеновые и ароматические углеводороды содержат кислород, серу и даже азот.. В битумах содержится от 45 до 60 % масел.

Смолы – тягучие вещества. Цвет их изменяется от желтых до темнобурых оттенков. По консистенции они могут быть от текучих, вязких до твердых. Увеличение количества смол сообщает битуму большую растяжимость. Смолы относятся к высокомолекулярным органическим соединениям циклической и гетероциклической структуры высокой степени конденсации, связанным между собой алифати-

ческими цепями. В их состав входят кроме углерода и водорода кислород, сера, азот и другие элементы, включая металлы; молекулярная масса смол находится в пределах 300÷2500. В битумах содержится от 15 до 30 % смол.

Число атомов углерода в соединениях, составляющих смолы, доходит до 80÷100. Число и длина боковых алифатических цепей в смолах больше, чем в асфальтенах. Температура размягчения составляет 35÷90 °С.

Асфальтены – твердые вещества, наиболее высокомолекулярная часть нефтяных битумов. При нагревании не плавятся. При высокой температуре разлагаются с образованием кокса и газов. Асфальтены нельзя рассматривать как чисто полимерные соединения, так как они образуются из сложных смесей исходных веществ, способных к разнообразным превращениям, включающим образование и высокомолекулярных и низкомолекулярных веществ. В битумах содержится от 8 до 30 % и более асфальтенов. С увеличением количества асфальтенов в битуме повышаются его вязкость, твердость (уменьшается глубина проникания и растяжимость) и теплоустойчивость. При этом температура размягчения увеличивается.

Асфальтогеновые кислоты и их ангидриды – вещества коричнево–серого цвета, густой смолистой консистенции. Асфальтогеновые кислоты легко растворяются в спирте или хлороформе и трудно – в бензине. Содержаться в битумах в небольших количествах. Асфальтогеновые кислоты и их ангидриды стабилизируют коллоидную структуру битума.

Карбены и карбоиды являются высокоуглеродистыми продуктами высокотемпературной переработки нефти и ее остатков (продукты дальнейшей конденсации асфальтенов). Карбены не растворимы в четыреххлористом углероде, карбоиды – в сероуглероде [9].

1.3. Коллоидная структура битумов

Развитие методологии определения состава и структуры химических соединений, входящих в нефть, довольно благополучно справившейся с масляно–дистиллятной частью, натолкнулась на ряд трудностей в изучении тяжёлых нефтяных остатков, что обусловлено чрез-

вычайной сложностью состава и строения их компонентов, зависимостью от географического положения месторождения нефтей и способов их переработки. Установление структур соединений входящих в состав битумов продолжают и в настоящее время [10, 11, 12]. Одним из первых и широко применяемых методов анализа тяжелых нефтяных остатков является метод определения соединений различных классов и групп входящих в их состав по избирательному отношению к растворителям и адсорбентам. Несмотря на кажущееся многообразие классификации составных частей битума (Ричардсон, Гольде, Маркусон, Пэлль, Суид и Кемптнер) они очень близки между собой. Так все классификации, предложенные после Бусинго в 1837 г, содержат три основные группы: масла, смолы и асфальтены. Различия, вносимые отдельными исследователями, основаны либо на терминологии: асфальтены по Ричардсону и Моркусону, тоже что хрупкие и твёрдые асфальты по Гольде, либо на дальнейшем дроблении отдельных групп: выделение асфальтогеновых кислот и ангидридов, разделение асфальтенов на карбены и карбоиды [13]. Гораздо же существенней и принципиальней различия во взглядах отдельных исследователей по вопросу строения битума и превращения отдельных его компонентов.

Благодаря развитию инструментальных методов анализа тяжёлых нефтяных остатков был разработан интегральный структурный анализ [5], основным достижением которого является доказательство того, что молекулы всех компонентов битума состоят из фрагментов представляющих собой полициклические структуры определенного строения. Развитие современных методов анализа, таких как ИК-спектроскопия, ЯМР, ЭПР, электронная микроскопия, кондуктометрия, с возможностью их использования для изучения тяжёлых нефтяных остатков позволило в ряде работ [14, 15, 16, 17, 18] обнаружить особенности в строениях структур асфальтенов и надмолекулярных образований последних.

Масляные компоненты битумов являются наиболее изученными, их растворяющую способность определяют химическим составом, в частности соотношением парафинафтеновых и ароматических углеводородов, и в некоторой степени, молекулярной массой [6, 19]. Согласно интегральному структурному анализу [20] масла битумов представлены углеродами смежного строения, включающими парафиновые, нафтеновые и ароматические фрагменты, сочетающиеся в различных соотношениях.

Парафинонафтеновые углеводороды масел представляют собой смесь, парафиновых соединения нормального и изостроения с числом углеродных атомов 26 с молекулярной массой 240÷600 а.е.м. и плотностью 0,79÷0,82 г/см³, полициклических нафтенов с числом атомов углерода от 20 до 35, молекулярной массой 420÷670 а.е.м. и плотностью 0,82÷0,87 г/см³ [6].

Моноциклические ароматические соединения представляют собой, как правило, молекулы с одним бензольным ядром и более или менее длинными боковыми алкильными цепями. В их составе могут быть от одного до трех и более нафтеновых колец, а также гетероорганические соединения, включающие атомы серы, реже азота и кислорода [21]. По данным интегрального структурного анализа [20] моноциклоароматические соединения состоят из одного или двух фрагментов, причём, один фрагмент молекулы имеет ароматическое кольцо, а второй полностью насыщенный (см. рис. 1.1).

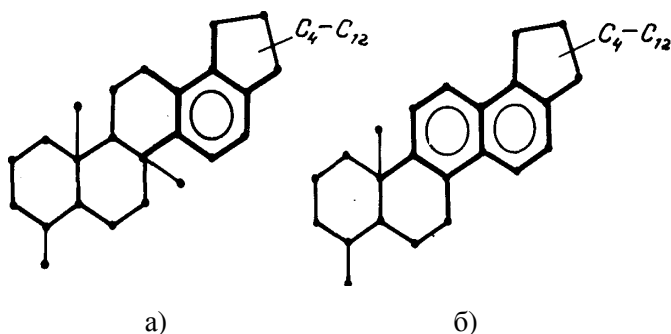


Рис. 1.1. Среднестатистические структурные фрагменты молекул: а) моноциклических б) бициклических ароматических соединений масел

Бициклические ароматические соединения масел тяжелых нефтяных остатков имеют молекулы, в строении которых присутствуют как гомологи нафталина, так и гомологи бензола, однако больше соединений, включающих атомы азота и кислорода; их молекулы также могут состоять из одного или двух фрагментов; молекулярная масса бициклических соединений 430÷600 а. е. м., полициклических – 420÷670 а. е. м. [6].