

ПРОЦЕССЫ ЭМУЛЬГИРОВАНИЯ БИТУМА В ВОДЕ И СПОСОБЫ ИХ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ

Будник В.А., Евдокимова Н.Г., Пушкарёва Т.В.
Филиал ГОУ ВПО УГНТУ в г. Салавате

В данной работе исследованы процессы получения битумных эмульсий на различных устройствах, изучено влияние продолжительности процесса эмульгирования на реологические свойства катионной и анионной эмульсий, а так же рассмотрены некоторые способы модернизации существующих способов эмульгирования битума в воде. Установлено преимущество использования коллоидной мельницы (дезинтегратора) для получения битумных эмульсий и предложены способы его совершенствования.

Битум в различной форме используется как связующий материал при строительстве дорог. При комнатной температуре битум представляет собой исключительно вязкую жидкость, непригодную для создания дорожных покрытий без его разогрева [1]. В связи с этим нельзя не отметить растущий интерес научных работников и специалистов-дорожников к различным способам приведения битума в рабочее состояние, которые исключают нагрев вязущего до высоких температур, приводящий к загрязнению окружающего воздуха. Для решения данной проблемы широко используются разжиженные битумы. Применение разжиженных битумов позволяет лишь сократить удельный расход вязущего при укладке дорожного покрытия, исключить расходы на его разогрев, однако стоит отметить увеличение себестоимости данного продукта в связи с введением в битум растворителя, также при использовании разжиженных битумов выделяется значительное количество легких углеводородов (растворителя) в атмосферу [2].

В настоящее время, особенно за рубежом, наблюдается тенденция перехода на относительно новый способ создания дорожных покрытий с применением битумных эмульсий (БЭ), которые представляют микрогетерогенные системы, состоящие из взаимнонерастворимых жидкостей (вода и битум), распределённых одна в другой. Битум, взвешенный в виде капелек, является дисперсной фазой, а вода, в которой распределён битум, называется дисперсионной средой [3].

Дорожные битумные эмульсии появились в 20-х годах нашего столетия. Первые патенты по способу получения эмульсии битума в воде принадлежат Франции. С появлением такого рода вяжущего были сняты основные проблемы, возникавшие при использовании традиционных органических вяжущих на различных стадиях ремонта и строительства дорожных покрытий [4].

Для эмульгирования битума широко применяются следующие способы:

- эмульгирование при помощи пропеллерной мешалки;
- эмульгирование при помощи ультразвука;
- эмульгирование при помощи коллоидной мельнице (дезинтегратора).

Первый способ является более простым, однако, менее эффективным. Второй и третий способы, в настоящее время, хорошо зарекомендовали себя в процессах производства БЭ.

В данной работе проведены исследования по сравнению лабораторных методов эмульгирования, изучено влияние продолжительности процесса эмульгирования на реологические свойства полученных образцов катионной и анионной эмульсий, а так же рассмотрены некоторые способы модернизации существующих способов эмульгирования битума в воде.

Для исследований были использованы: битум ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» марки БНД60/90 (температура размягчения по КиШ 47°C), эмульгатор анионный – ОП-7, активированный 25% раствором NaOH, эмульгатор катионный – БП-3М (ТУ 0257-001-00151822-2003), разработан ГУП ИНХП РБ), 35% раствор HCl, дистиллированная вода.

Используемые в исследованиях аппараты эмульгирования

Лопастная мешалка (ЛМ) представляет собой аппарат, состоящий из ёмкости высотой 13 см, диаметром 8,7 см и помещённым в неё перемешивающим органом, лопастью (рис. 1). Частота вращения лопасти поддерживалась в пределах от 320 до 420 об/мин.

Эмульгирование по средствам ультразвука (УЗ) осуществлялось с помощью генератора УЗГ-3-0,4: выходная мощность 0,4 кВт, выходное напряжение 20-220 В, частота 17500-19300 Гц. Объём эмульгируемой смеси составлял 0,25 л. Сам аппарат эмульгирования (рис. 2) представляет собой

пустотелый стакан 1 объёмом $0,83 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ с крышкой 2. Стакан 1 жёстко соединён с источником ультразвуковых колебаний 3 подключённым к генератору ультразвука (на рисунке не показан), который снабжён устройством водяного охлаждения 4, для предотвращения перегрева. Смесь битумной и водной фаз для приготовления БЭ помещается непосредственно в стакан, где и находится до конца процесса. Подробнее методика получения битумных эмульсий с помощью ультразвуковой установки описана в работе [5].

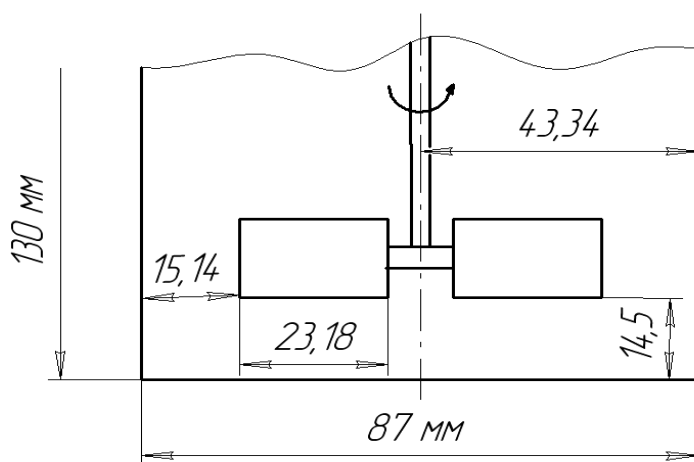


Рисунок 1. Схема лабораторной лопастной мешалки

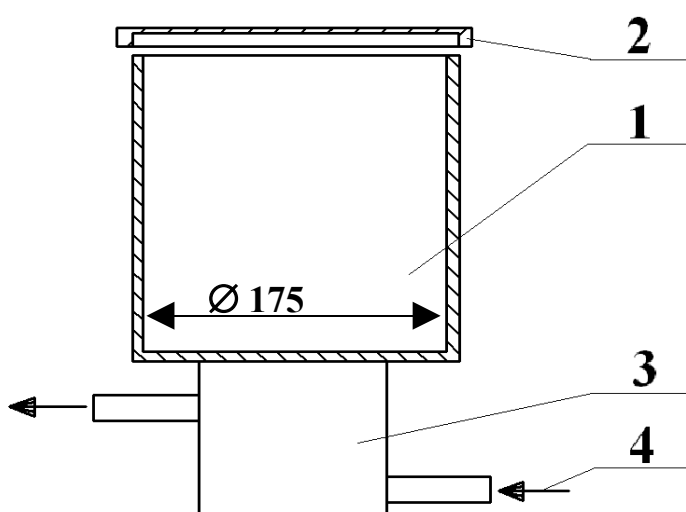


Рисунок 2. Схема лабораторной ультразвуковой мешалки

В работе [6] подробно описано устройство *коллоидной мельницы* (КМ) и метод получения БЭ с ее помощью. КМ (рис. 3) представляет собой закрытый аппарат с роторным колесом (8), на котором расположены зубья, в качестве статора выступает боковая внутренняя поверхность мешалки (1) с ответными зубьями (3). Зазор между ротором и статором составляет 0,4 мм, частота вращения рабочего колеса – 2500 об/мин. В связи с тем, что при вращении рабочего колеса возникают центробежные силы, и эмульгируемая смесь перемещается от центра к периферии, ввод смеси (сырья) осуществляют к центру колеса через воронку (2). Проходя через зубья рабочего колеса, эмульгируемая смесь попадает на стенки корпуса и направляется к выходному штуцеру с избыточным давлением 2,5-10 кПа.

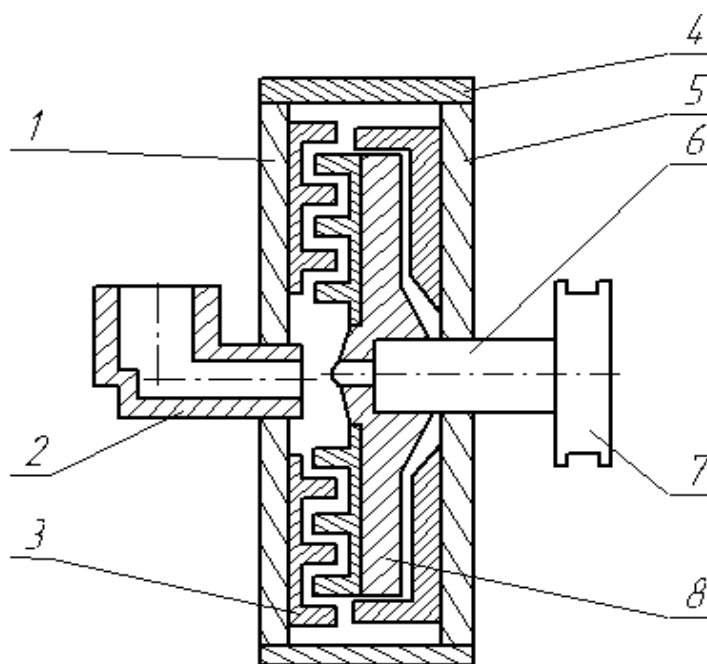


Рисунок 3. Схема лабораторной коллоидной мешалки:

- 1 - статор, 2 - сырьевая воронка, 3 - зубья стационарные,
 4 - корпус, 5 – крышка, 6 - вал, 7 - шкив,
 8 - рабочее колесо с зубьями

В таблице 1 приведены составы исследуемых образцов БЭ и методы их получения.

Таблица 1

Составы и методы получения битумных эмульсий*

№ образца	Битум, % масс.	БП-3М, % масс.	ОП-7, % масс.	25 % NaOH, % масс.	35 % HCl, % масс.	Метод
1	25,05	-	3,51	3,10	-	УЗ
2	25,41	-	3,47	3,12	-	КМ
3	30,10	2,77	-	-	3,0	КМ
4	31,20	2,85	-	-	3,2	УЗ
5	18,50	-	4,20	4,00	-	ЛМ
6	28,80	-	4,12	4,00	-	ЛМ
7	31,50	4,50	-	-	4,3	ЛМ
8	25,5	-	3,55	3,12	-	УЗ
9	25,15	-	3,52	3,15	-	КМ

* - вода до 100 %

Основным критерием оценки эффективности эмульгирования различными способами являлась способность БЭ к расслоению.

Методика определения интенсивности расслоения БЭ в процессе хранения

Для количественного определения интенсивности расслоения образцов эмульсий использовался следующий метод: проба битумной эмульсии помещалась в стандартную химическую пробирку с поперечным сечением $0,079 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ и высотой 10 см таким образом, чтобы высота слоя БЭ составляла 8 см; далее каждые сутки производился замер общей высоты слоя эмульсии и слоя отделившейся водной фазы, и рассчитывалась его доля по формуле

$$G_B = \frac{H_B}{H_\Sigma} \cdot 100 \%,$$

где H_B – высота отделившегося водного слоя,

H_Σ – общая высота слоя БЭ в пробирке,

G_B – доля отделившейся водной фазы.

Рассчитанная величина G_B являлась мерой интенсивности расслоения.

Результаты исследований

Были исследованы образцы БЭ катионного и анионного типов после 10, 20, 30, 45, 60, 90 минут обработки различными способами эмульгирования для исследования влияния времени воздействия перемешивающего устройства на интенсивность расслоения.

В процессе исследований была выявлена нецелесообразность использования лопастной мешалки (ЛМ) для получения БЭ. Полученные этим способом образцы эмульсий сохраняли агрегативную устойчивость лишь незначительное время при повышенных содержаниях эмульгатора. Образцы №5, 6, 7 (табл.1) показали себя как абсолютно неустойчивые дисперсные системы. Это связано с недостаточным «разломом» битума в обычных механических перемешивающих устройствах. При исследовании оптической плотности отделившейся водной фазы было установлено, что водная фаза в образцах, полученных с помощью УЗ и КМ значительно выше, чем данный показатель для водной фазы, полученных ЛМ. Это свидетельствует о наличии определённого количества очень мелких частиц дисперсной фазы, осаждение которых происходит значительно медленнее, чем основной массы дисперсной фазы.

Дальнейшие исследования устойчивости анионных и катионных БЭ проводились с образцами, полученными с использованием ультразвуковой (УЗ) мешалки и коллоидной мельницы (КМ).

Исследование анионных битумных эмульсий

На рисунке 4 приведены зависимости интенсивности расслоения анионных БЭ после 2 и 7 дней хранения, полученных при помощи УЗ и КМ от времени эмульгирования. Анализ данных зависимостей позволяет судить о незначительном влиянии времени обработки на устойчивость БЭ при ультразвуковом методе. То есть эмульсии, приготовленные при помощи УЗ, после 60 минутной обработки в 2,5 раза более устойчивы к расслоению, чем те же эмульсии после 10 минутной обработки. Тогда как в случае использования КМ, это соотношение составляет более 6. Методы получения БЭ (УЗ и КМ) можно сравнивать лишь качественно. Количественные значения в данном случае, будут изменяться в зависимости от параметров эмульгирующего устройства. Например,

при более высокой мощности УЗ кривые интенсивности расслоения от времени эмульгирования будут располагаться ниже, однако их характер, вероятнее всего, сохранится.

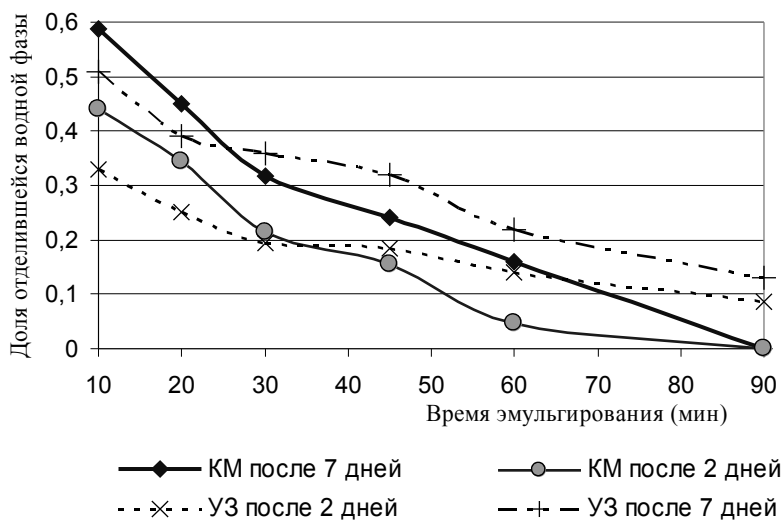


Рисунок 4. Зависимость интенсивности расслоения анионных БЭ от времени эмульгирования

На рисунке 5 приведена зависимость интенсивности расслоения анионных БЭ после 10 и 45 минут обработки на УЗ и КМ от срока хранения. Из рисунка видно, что полученные данные наилучшим образом описываются линейной зависимостью.

Дальнейшие исследования были направлены на определение времени эмульгирования, при котором влияние продолжительности процесса эмульгирования на устойчивость эмульсии наименьшее. При помощи УЗ и КМ были получены образцы БЭ № 8 и № 9. Эмульгирование производилось в течение 240 минут. На рисунке 6 приведена зависимость интенсивности расслоения полученных образцов после 20 суток хранения. За нулевую точку принято максимальное значение доли отделившейся водной фазы.

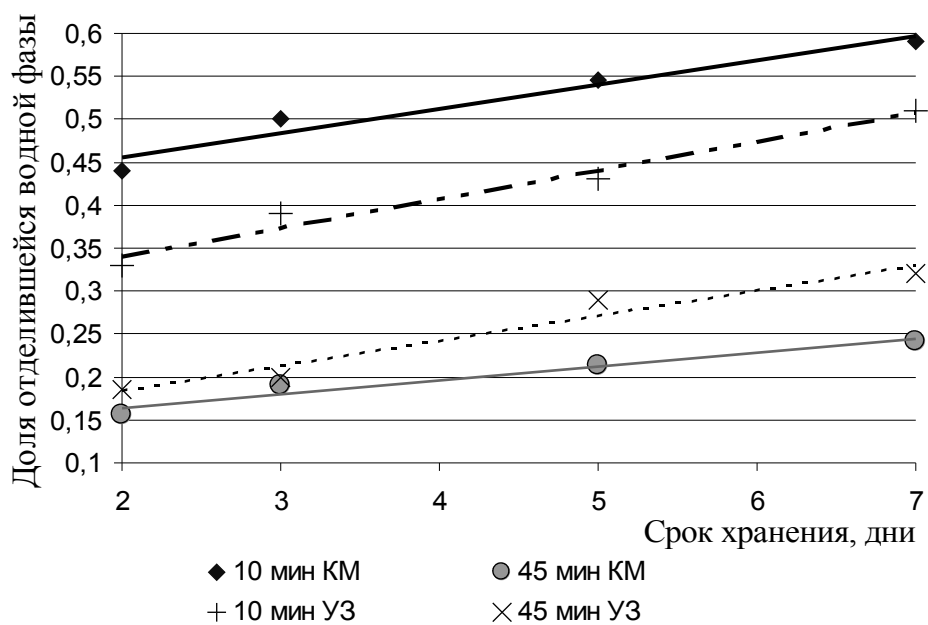


Рисунок 5. Зависимость интенсивности расслоения анионных БЭ от срока хранения

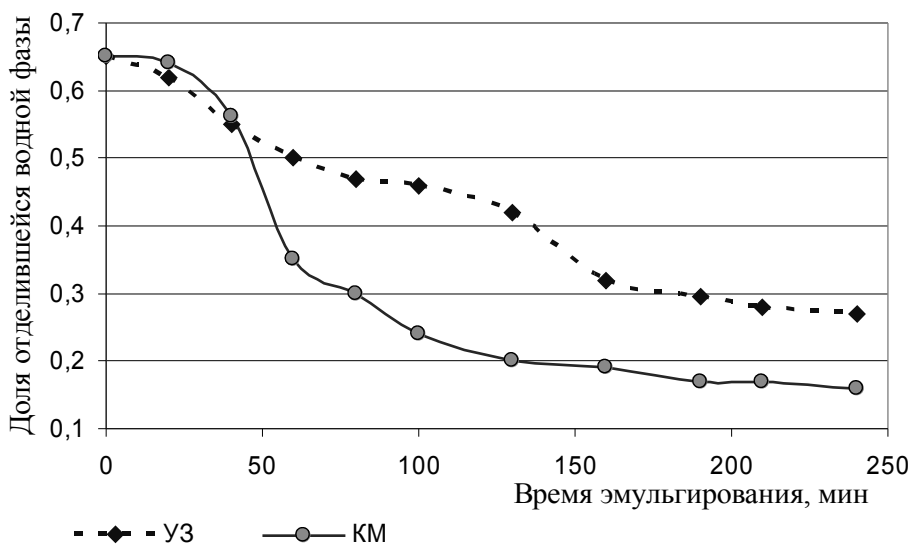


Рисунок 6. Зависимость интенсивности расслоения анионных БЭ, полученных после 20 суток хранения

Установлено, что с увеличением срока хранения образцы эмульсий, полученные с помощью УЗ, менее устойчивы, чем образцы, полученные с помощью КМ (рис. 4 и рис. 6). Так же можно утверждать, что существует определённое оптимальное время эмульгирования, при увеличении которого не будет наблюдаться заметного повышения устойчивости БЭ. Из рисунка 6 видно, что оптимальное время эмульгирования анионных БЭ на КМ составляет 125 мин., на УЗ - 160 мин. На данный параметр будут существенно влиять ряд других факторов процесса (состав БЭ, температура, технические параметры аппаратов эмульгирования и др.). Однако, несмотря на это, можно утверждать о наличии оптимального времени эмульгирования, которое можно определить экспериментально, руководствуясь требованиям ГОСТ по сроку хранения эмульсий.

Исследование катионных битумных эмульсий

Процесс эмульгирования для катионных БЭ (образцы № 3 и № 4) производили в течении 60 минут, так как времени эмульгирования не влияло на устойчивость полученных эмульсий после 20-25 мин при использовании УЗ и 25-30 мин при использовании КМ. На рисунке 7 представлена зависимость интенсивности расслоения катионных БЭ после 3 и 7 дней хранения, полученных при помощи УЗ и КМ от времени эмульгирования. Анализ данных зависимостей так же как и в случае с анионными БЭ позволяет судить о не значительном влиянии времени обработки при ультразвуковом методе.

Зависимость интенсивности расслоения катионных БЭ, приготовленных на КМ от срока хранения при различном времени эмульгирования представлена на рисунке 8. Из рисунка видно, что процесс приготовления катионных БЭ не целесообразно вести более 25 мин, так как дальнейшее увеличение времени эмульгирования практически не влияет на интенсивность расслоения БЭ, и как следствие на дисперсность системы. Данная зависимость носит линейный характер.

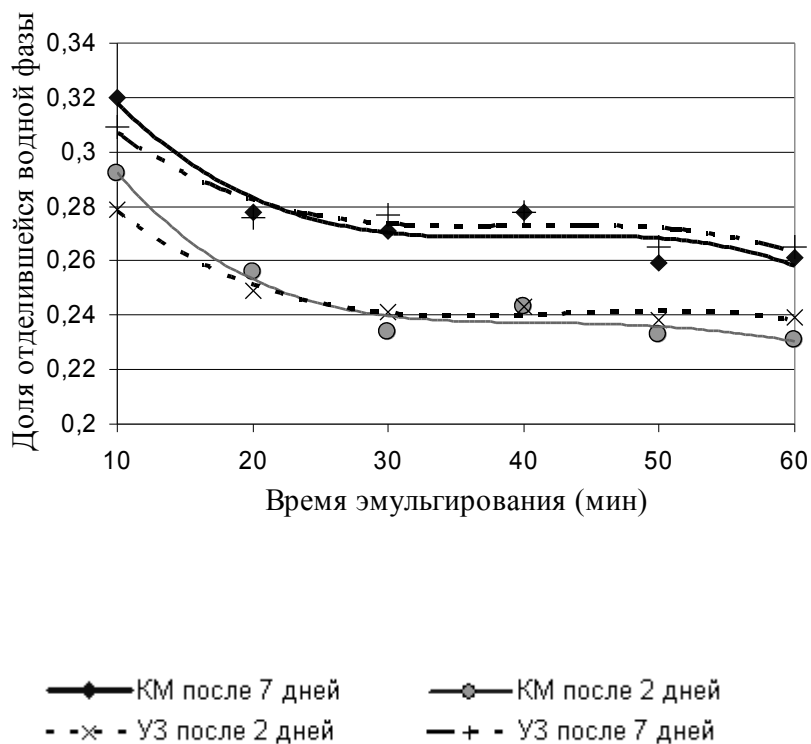


Рисунок 7. Зависимость интенсивности расслоения катионных битумных эмульсий от времени эмульгирования

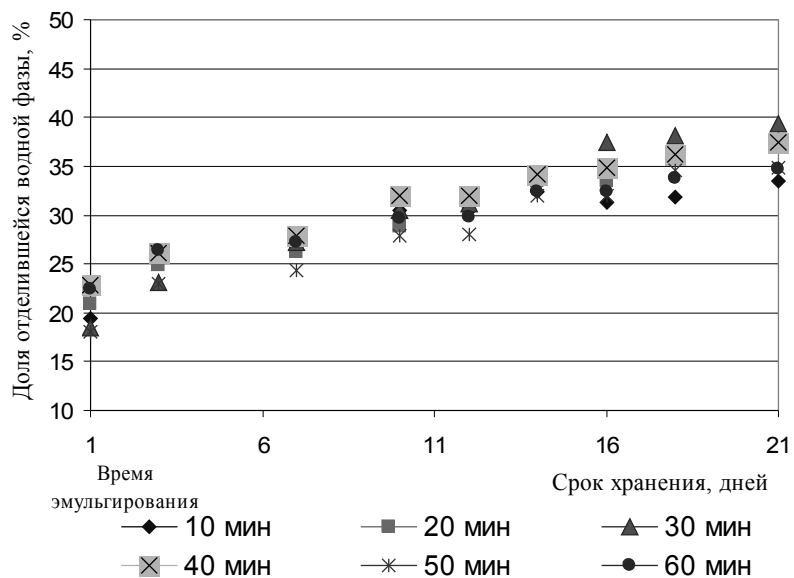


Рисунок 8. Зависимость интенсивности расслоения катионных битумной эмульсии, приготовленной на КМ

Способы оптимизации процесса эмульгирования

Способы оптимизации любых процессов можно разделить на интенсивные и экстенсивные. К экстенсивным, в нашем случае, можно отнести, например, увеличение скорости вращения рабочего колеса коллоидной мельницы за счёт смены двигателя, либо изменение передаточного числа. Суть интенсивных способов модернизации заключается в повышении мощности перемешивающего устройства, приходящейся на единицу эмульгируемой смеси, и увеличении интенсивности воздействия.

В данной работе рассмотрены некоторые интенсивные способы совершенствования процесса эмульгирования битума:

- комбинирование различных методов;
- установка дополнительного устройства смешения на линии циркуляции эмульгируемой смеси (для КМ).

В ходе исследований были изучено комбинирование трёх, описанных выше, способов эмульгирования (ЛМ, УЗ и КМ). При комбинировании УЗ и ЛМ позволило добиться увеличения устойчивости полученных эмульсий. При этом в стакан 1 (рис. 2) помещалась лопастная мешалка описанная выше. Такой способ эмульгирования позволил получать БЭ с устойчивостью к разложению на 10-15 % выше, чем БЭ, полученную при использовании УЗ (рис. 9). Так же повышение устойчивости БЭ катионного и анионного типов (устойчивость увеличилась на 10 %) наблюдалось при использовании КМ с последующей обработкой, в течении 10-15 мин. ультразвуком (рис. 10).

Однако рассмотренные способы комбинирования установок эмульгирования требуют дополнительных затрат энергии и усложняют аппаратное оформление процесса. Расходы электроэнергии на производство единицы БЭ в случае использования УЗ увеличиваются примерно на 20%. Так же при использовании УЗ размеры частиц дисперсной фазы колеблются в широких пределах, что может осложнить прогноз поведения БЭ на поверхности минерального материала во время её использования. Таким образом, использование дезинтегратора (КМ) в процессе производства БЭ наиболее целесообразно и дальнейшие исследования были посвящены модернизации коллоидной мельницы.

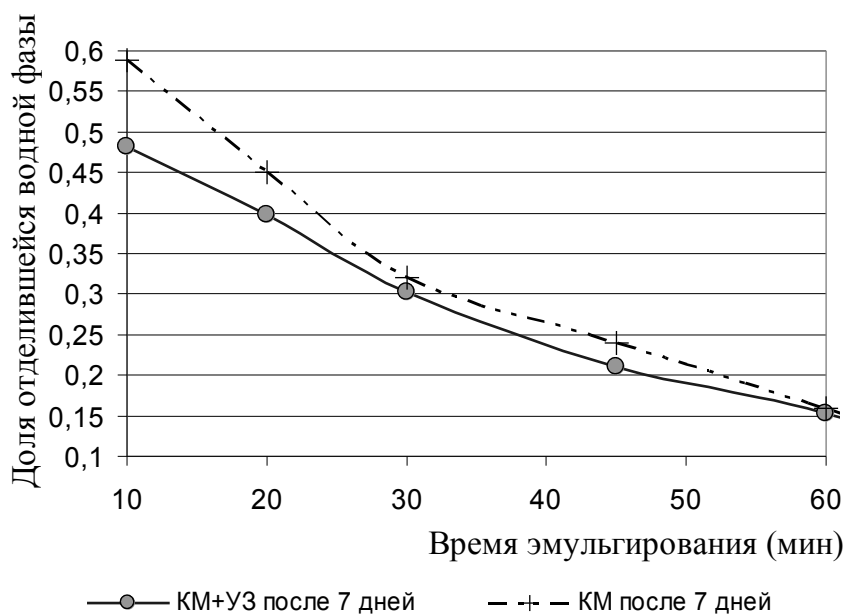


Рисунок 9. Зависимость интенсивности расслоения анионной БЭ от времени эмульгирования различными способами

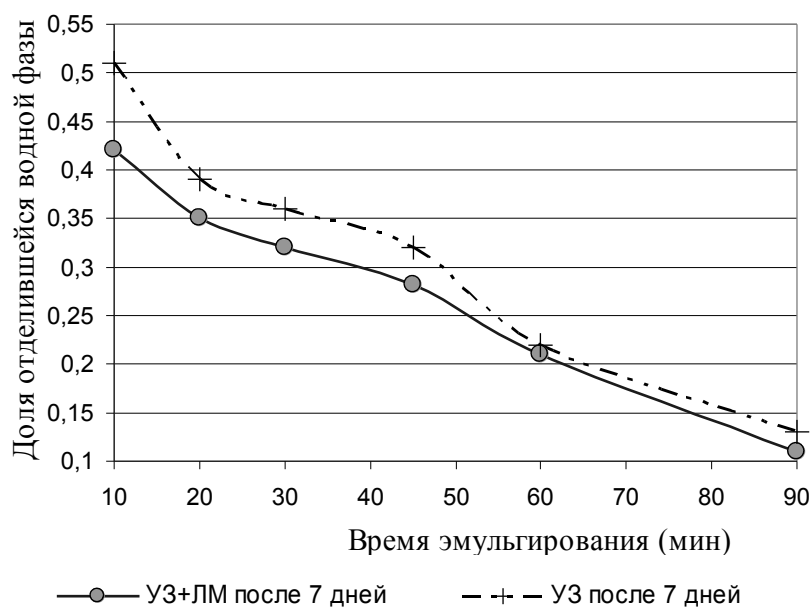


Рисунок 10. Зависимость интенсивности расслоения анионной БЭ от времени эмульгирования различными способами

В процессе эмульгирования битума в КМ (дезинтеграторе) смесь проходит от центра аппарата к периферии за счёт действующих центробежных сил. Получение эмульсии происходит вследствие многократного прохождения компонентов дисперсной системы описанным способом через зубья роторного колеса. Смесь, отброшенная к стенкам дезинтегратора, поступает к выходному отверстию и, аналогично центробежному насосу, с избыточным давлением поднимается по отводу, откуда опять поступает на приём дезинтегратора. Существует определённый недостаток данного процесса. В установившемся режиме смесь, поступающая внутрь аппарата эмульгирования, мгновенно отбрасывается к периферии, приобретает высокую скорость и выводится через отводной канал. То есть во время нахождения одного элементарного объёма смеси внутри КМ роторное колесо успевает сделать незначительное количество оборотов («ударов»), в то время как для эмульгирования такого нефтепродукта как битум требуются значительные усилия и время. В результате КПД процесса снижается, и он сводится к многократной прокачке смеси через КМ.

Для устранения выявленных недостатков процесса эмульгирования с помощью КМ предложены следующие способы:

- увеличить сопротивление отходящему из дезинтегратора потоку продукта, тем самым увеличить время пребывания в один заход эмульгируемой смеси внутри аппарата, таким образом увеличить воздействие на смесь;
- установить дополнительное устройство смешения на выходе из аппарата, тем самым добиться эффекта аналогичного первому способу и использовать энергию потока для дополнительного эмульгирования.

Для осуществления первого способа модернизации было спроектировано и изготовлено устройство снижения скорости потока на выходе из КМ (рис. 11). Данное устройство представляет собой насадку, устанавливаемую при помощи резьбового соединения на конец шланга, по которому осуществляется циркуляция эмульгируемой смеси. Так как диаметр проходного канала снижается более чем в 4 раза, то происходит увеличение времени пребывания смеси в аппарате.

Для осуществления второго способа модернизации было спроектировано и изготовлено устройство, которое позволяло использовать энергию потока циркулирующей смеси для дополнительного воздействия на неё (рис. 12).

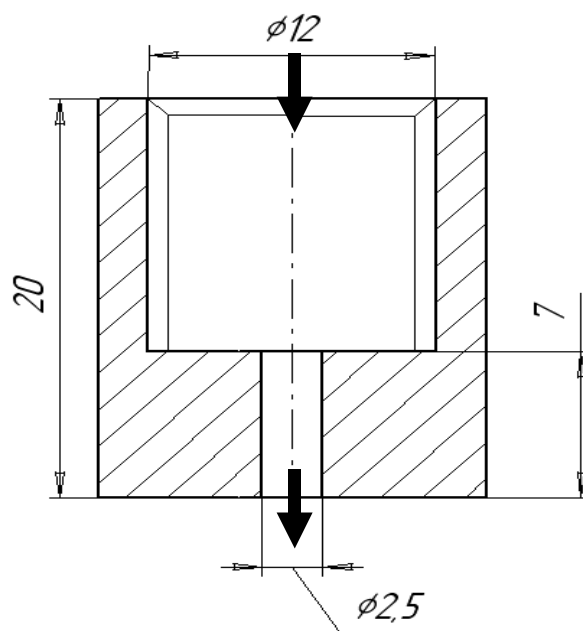


Рисунок 11. Устройство для снижения скорости потока на выходе из КМ

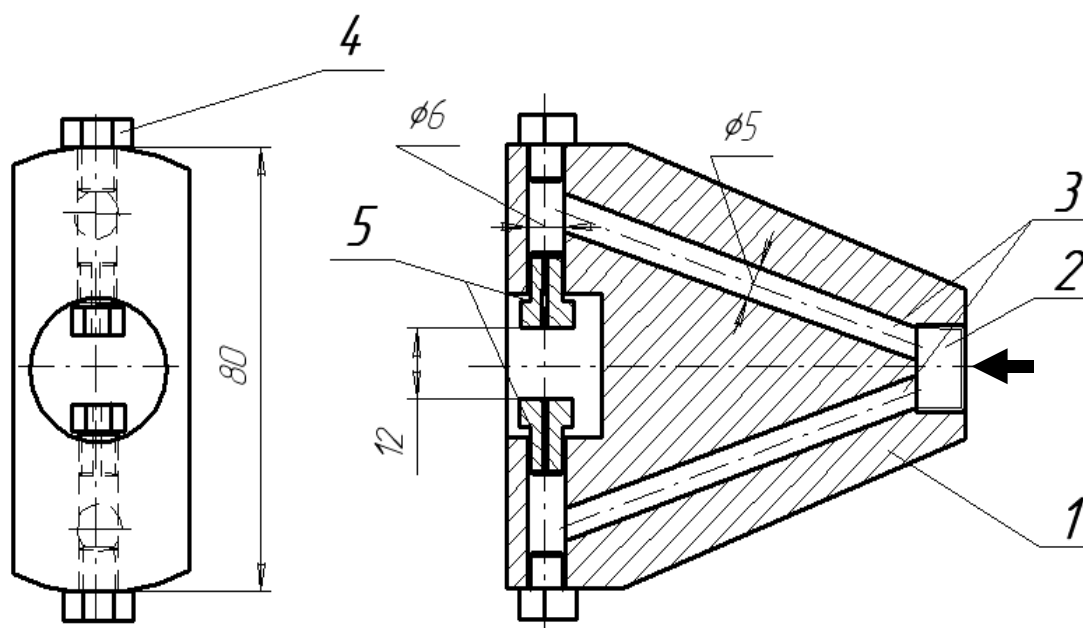


Рисунок 12. Дополнительное устройство смешения на выходе из КМ

Устройство (рис. 12) состоит из корпуса 1 соединенного с аппаратом эмульгирования (КМ) по средствам резьбового соединения 2. Поток, попадая через соединение 2, раздваивается и проходит разделительные каналы 3 и далее через насадки 5, расположенные друг на против друга, два параллельных потока сталкиваются. Эффект дополнительного эмульгирования при помощи данного устройства заключается в том, что насадки 5 имеют очень маленькое проходное отверстие с диаметром около 1 мм. В связи с этим скорость потоков на выходе из насадок значительно возрастает и в результате их столкновения частицы битума, содержащиеся внутри этих потоков, подвергаются дополнительному механическому воздействию. Таким образом предложенное устройство позволяет использовать энергию потока для дополнительного воздействия на эмульгируемую смесь.

Для изучения влияния способов модернизации КМ использовалась анионная битумная эмульсия, состав которой представлен в таблице 2. В качестве битумной фазы был взят битум марки БНД 60/90 (продукт ООО «БИТУМ» г. Салават), дистиллированная вода, раствор NaOH 24 % и эмульгатор анионного типа «СИНТЕРОЛ» (продукт ОАО «Салаватнефтеоргсинтез»). БЭ подвергались эмульгированию от 3 до 20 мин.

Таблица 2

Состав анионной битумной эмульсии
с использованием эмульгатора «СИНТЕРОЛ»

Битум	Эмульгатор	Раствор щёлочи	Вода
35 %	4 %	3 %	до 100 %

На рисунке 13 представлены зависимости процентна расслоения БЭ от времени эмульгирования с использованием различных способов модернизации КМ. Полученные результаты показали целесообразность предложенных вариантов модернизации. При использовании дополнительного сопротивления на выходе из аппарата и применение дополнительного устройства смешения полученные образцы эмульсии более устойчивы к расслоению, чем образцы, полученные на немодернизированной КМ.

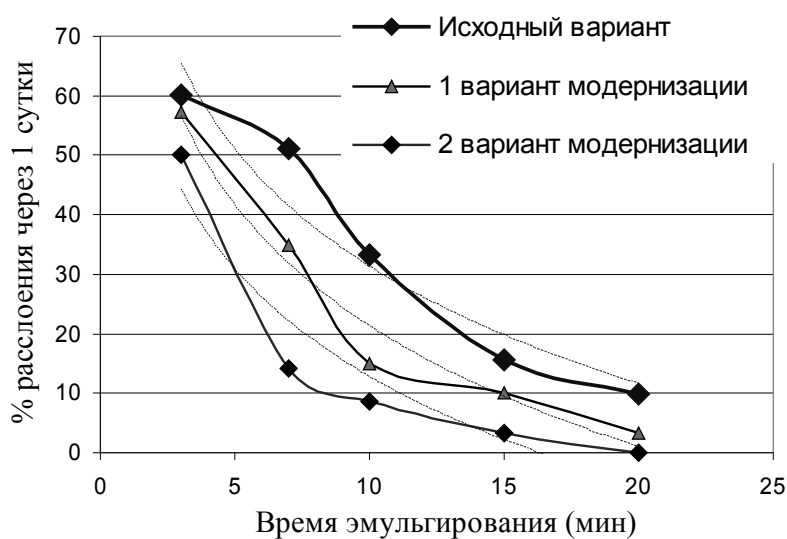


Рисунок 13. Зависимости процентна расслоения от времени эмульгирования БЭ с использованием различных способов модернизации КМ

На рисунке 14 приведена зависимость интенсивности расслоения БЭ, полученных на КМ с использованием дополнительного устройства смешения и без него от срока хранения. Состав образцов БЭ аналогичен № 3 (табл. 1). Время эмульгирования составляло 30 мин. Из рисунка видно, что образцы БЭ полученные на КМ с дополнительным устройством эмульгирования менее подвержены расслоению в связи с их повышенной дисперсностью.

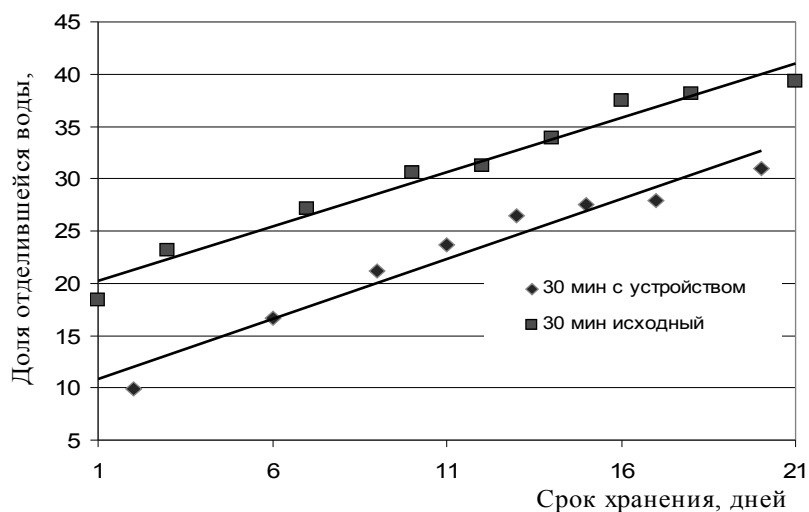


Рисунок 14. Зависимость интенсивности расслоения БЭ, полученных на КМ с использованием дополнительного устройства смешения и без него от срока хранения

Выводы

Рассмотренные способы эмульгирования битума относятся к наиболее распространённым.

Дезинтеграционный метод (коллоидная мельница) является предпочтительным методом получения битумных эмульсий анионного и катионного типа.

Данный способ эмульгирования позволяет добиться относительно высокой однородности и дисперсности получаемых систем.

С технологической точки зрения коллоидные мельницы не обладают высокой сложностью и предложенные варианты модернизации значительно сократят время эмульгирования без увеличения затрат на электроэнергию и могут быть применены на установках дезинтегрирования (КМ) с невысоким количеством оборотов в минуту.

Литература

1. <http://www.korrus.ru>
2. Никитина М.Ф., Эвенков И.М., Архипов А.П. Дорожные эмульсии. – М.: Транспорт, 1964.
3. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия (для ВУЗов) 3-е издание – СПб.: Лань, 2005 – 336 с.
4. Карпеко Ф.В., Гуреев А.А. Битумные эмульсии. Основы физико-химического производства и применения – М: Химия, 1998 - 191 с.
5. Будник В.А., Евдокимова Н.Г., Жирнов Б.С. Ультразвуковой способ получения битумных эмульсий // Материалы Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка и нефтехимия - 2005» - Уфа: Изд-во ИНХП, 2005.
6. Будник В.А., Евдокимова Н.Г., Жирнов Б.С. Механический способ эмульгирования битума в воде. Установка. Методика. Результаты апробирования // Электронный научный журнал "Нефтегазовое дело", 2006. http://www.ogbus.ru/authors/Budnik/Budnik_2.pdf .-10 с.