

*Коротков А. В., ассистент,
Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)
Высоцкая М. А., канд. техн. наук, доц.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова*

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДНОЙ ФАЗЫ КАТИОННЫХ БИТУМНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

7295830@mail.ru

В работе обоснована необходимость детального изучения водной фазы битумной эмульсии на предмет концентрации эмульгатора в ее составе, а также совместимости с конкретным минеральным материалом, используемым в производстве.

Предложено внести усовершенствования в методику разработки рецептуры битумной эмульсии на стадии изучения и подбора водной фазы.

Ключевые слова: водная фаза, эмульгатор, поверхностное натяжение, краевой угол смачивания, битумная эмульсия, скорость распада.

Наиболее распространенным видом органических вяжущих материалов на сегодняшний день является нефтяной битум. В связи с ограниченностью запасов нефтяного сырья и большими потребностями дорожного строительства в органических вяжущих материалах особую актуальность приобретает расширение ресурсов для их получения за счет использования разнообразных отходов промышленности, а также разработки технологий получения экономичных и экологичных органических вяжущих и дорожно-строительных материалов на их основе.

Одним из эффективных направлений в дорожном материаловедении, позволяющим комплексно подходить к решению актуальных проблем отрасли таких как: ресурсо- и энергосбережение, технологичность и экологичность производственного процесса, а также продление строительного сезона с повышением качества дорожных покрытий является разработка и внедрение эмульсионных технологий.

Известно достаточно большое количество отечественных и зарубежных эмульгаторов, рецептур производства [1–4], а так же технологических приемов [5–7], которые в разной степени, по мнению разработчиков, позволяют избежать характерных проблем, касающихся подбора состава, приготовления, стабильности и контроля распада эмульсий.

В большинстве своем эти наработки направлены на изучение процессов, происходящих на стадии приготовления и в структуре конечной продукции – битумной эмульсии. Этим исследованиям предшествовала сложная и трудоемкая работа по выпуску большого количества пробных опытных партий эмульгированного вяжущего на стадии подбора состава и его корректировки. Это способствует усложнению, удлинению, а также удорожанию производственного процесса получения эмульсии.

Эмульсия, в широком понимании этого термина, - коллоидная дисперсная система, физические свойства которой зависят от соответствующих свойств фаз, составляющих эту коллоидную систему. Свойства коллоидных дисперсий зависят также от природы границы раздела между дисперсионной фазой и дисперсной средой.

При разработке и изучении битумных эмульсий ключевыми являются поверхностные явления, протекающие при формировании ее структуры. Связано это с тем, что свойства эмульсии, как коллоидной системы характеризуются влиянием большой удельной межфазовой поверхности, обладающей избытком свободной поверхностной энергии. Это приводит к тому, что в самопроизвольных процессах в коллоидных системах либо уменьшается межфазовая поверхность (коагуляция, агломерация), либо происходит локальное изменение концентрации одного из компонентов системы (адсорбция). Все эти процессы, происходящие в битумной эмульсии зарождаются и в первую очередь затрагивают водную фазу коллоидной системы.

Таким образом, можно предположить, что изучая и варьируя свойствами водной фазы можно целенаправленно управлять качественными характеристиками конечного продукта, более того, это позволит прогнозировать и регулировать скорость распада эмульсии на стадии ее приготовления, а также изучать ее совместимость с применяемым каменным материалом.

В качестве объектов исследования в работе использовались эмульгаторы одного из ведущих производителей AkzoNobel: REDICOTEE-11 и REDICOTEEM-44.

В соответствии со спецификацией производителя на продукцию, REDICOTEEM-44 – это эффективный жидкий эмульгатор для катионных битумных эмульсий с быстрой и средней скоростью распада; который также действует в

качестве адгезионной добавки. Рекомендуемая концентрация для быстрораспадающихся эмульсий 0,12-0,25%, для среднераспадающихся 0,25-0,6 %.

Добавки для исследования подбирались таким образом, чтобы механизм их действия на эмульсию отличался друг от друга. Для постановки эксперимента был использован эмульгатор REDICOTEЕ-11, который позволяет получать катионные битумные эмульсии с медленной скоростью распада, при его содержании в водной фазе 0,6-1,5 %. Основу при производстве добавок REDICOTEЕ составляют полиамины [8,9].

Для получения стабильной эмульсии из взаимно нерастворимых дисперсной фазы (ДФ)

и дисперсной среды (ДС) необходимо уравнивать полярности смешиваемых систем, для этого, чаще всего в воду, добавляют эмульгатор, который, адсорбируясь на границе раздела фаз, понижает поверхностное натяжение воды. Эмульгатор существенно уменьшает межфазное натяжение даже при небольших концентрациях.

Так как у каждого эмульгатора существует определенная концентрация, при которой он образует эффективный адсорбционный слой и стабилизирует битумную эмульсию, из выбранных эмульгаторов фирмы AkzoNobel были приготовлены серии водных фаз с различными ПАВ и их содержанием (табл. 1), после чего исследованы их свойства.

Таблица 1

Составы и свойства водной фазы

Вид эмульгатора							
REDICOTEEM-44				REDICOTEЕ-11			
№ состава	содержание, %		РН водной фазы	№ состава	содержание, %		РН водной фазы
	эмульгатор	кислота			эмульгатор	кислота	
1	0	0	0	13	0	0	0
2	0,059	0,07954	1,94	14	0,060	0,13657	2,00
3	0,106	0,07995	2,12	15	0,110	0,05770	2,34
4	0,168	0,15460	2,14	16	0,159	0,10076	2,36
5	0,197	0,15475	2,22	17	0,216	0,08530	2,17
6	0,250	0,19559	2,24	18	0,264	0,10666	2,06
7	0,316	0,18701	2,14	19	0,311	0,10484	2,06
8	0,399	0,33779	2,44	20	0,411	0,07395	2,12
9	0,518	0,25978	2,17	21	0,506	0,06448	2,30
10	0,583	0,30770	2,14	22	0,607	0,05794	2,28
11	0,791	0,40582	2,06	23	0,812	0,07297	2,24
12	1,000	0,48972	2,38	24	1,030	0,07810	2,28

В соответствии с современными технологиями приготовления катионных битумных эмульсий, водный раствор с эмульгатором вступает в реакцию с кислотой перед тем, как попасть в битум. В результате происходит перевод эмульгатора в форму соли. Повышение кислотности способствует повышению стабильности эмульсии, но избыток кислоты может привести к снижению адгезии. В общем случае, рекомендуется чтобы рН водной фазы находилось в интервале 1,5- 3,5.

В исследованиях выполненных ранее установлено, что максимальная устойчивость битумных эмульсий достигается при РН водной фазы 2-2,5, поэтому в работе за оптимальную кислотность была принята 2 – 2,4, это достигалось за счет варьирования количества кислоты.

Поверхностное натяжение – основная термодинамическая характеристика поверхностного слоя жидкости на границе с газовой фазой. В свою очередь важнейшей термодинамической характеристикой поверхности твердого тела является поверхностная энергия, которая может

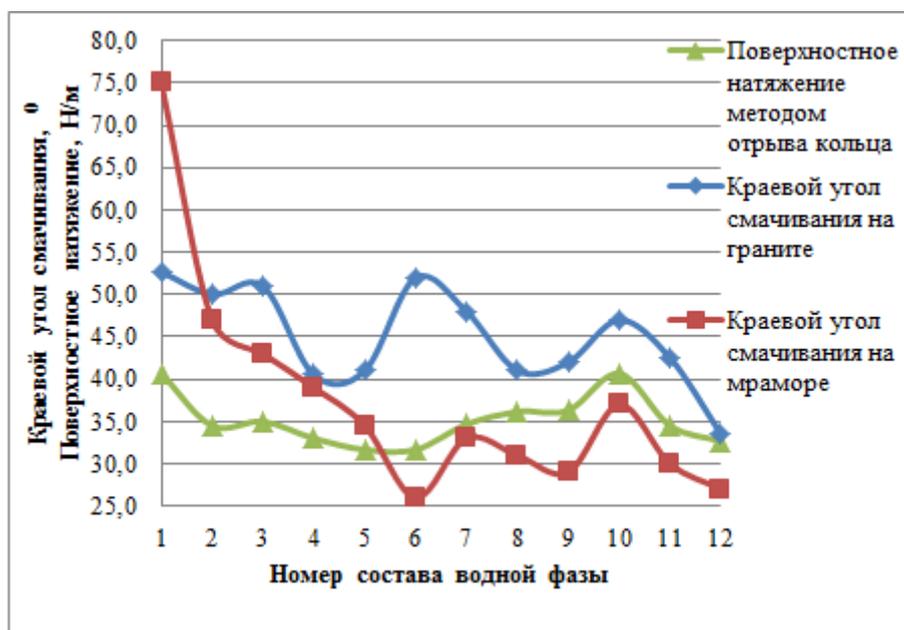
быть определена измерением краевого угла смачивания твердого тела жидкостью – методом сидящей капли. Процесс смачивания твердого тела жидкостью с точки зрения коллоидной химии объясняется как результат действия сил поверхностного натяжения этой жидкости. О жидкости, лучше смачивающей рассматриваемую поверхность, говорят, что она обладает большим избирательным смачиванием по отношению к данной поверхности, причем эта способность может трансформироваться при изменении поверхности. Зависимость между величиной поверхностного натяжения водной фазы и ее способностью смачивать твердые поверхности очевидна.

Таким образом, одна и та же коллоидная система, при прочих равных условиях, при контакте с минеральной подложкой, выполненной из различных каменных материалов, будет проявлять различные смачивающие свойства. Это особенно важно, так как набор окончательной прочности дорожных композитов, выполненных с применением эмульсий, происходит, когда за-

канчивается распад вяжущего. Процессу распада предшествует смачивание, которое должно быть полным, именно в этом случае происходит превращение битумной эмульсии в непрерывную тонкую и прочную битумную пленку.

Обобщая выше сказанное, можно предположить, что нивелируя величину поверхностного натяжения на стадии приготовления водной фазы битумной эмульсии, можно будет заранее прогнозировать качество получаемой эмульсии, ее однородность и устойчивость. А установив механизм действия эмульгатора и его концентрации на смачиваемость и поверхностное натяжение капли водной фазы на минеральной подложке, используемой в конкретном техноло-

а)



б)

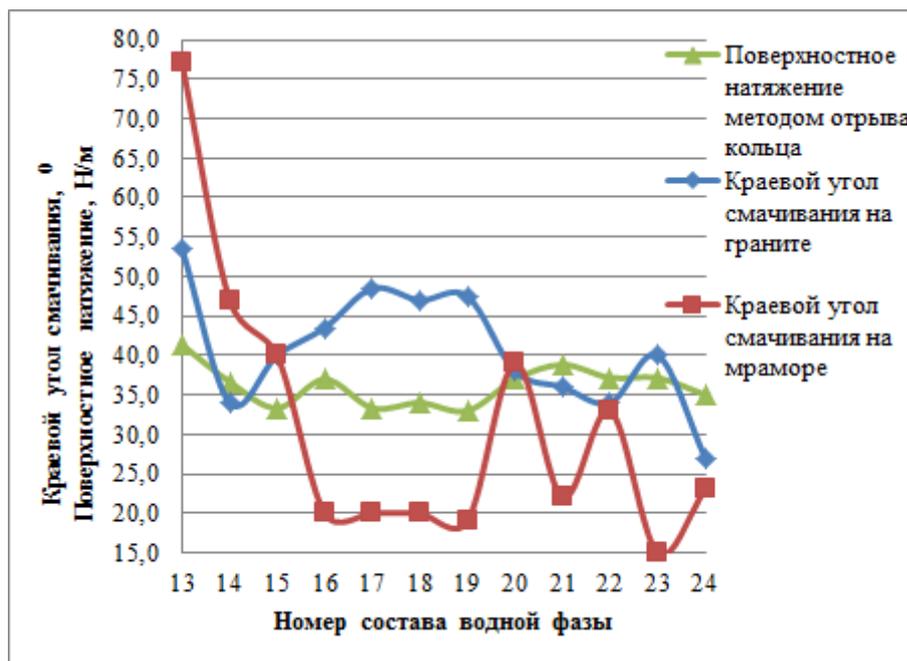


Рис. 1. Свойства водной фазы катионных битумных эмульсий: а) эмульгатор REDICOTEEM-44; б) эмульгатор REDICOTEEM-11

гическом процессе, можно будет судить о совместимости коллоидной системы и каменного материала еще до выпуска первой лабораторной партии эмульсии.

Для подтверждения выдвинутой гипотезы, у водных растворов, приготовленных в соответствии с табл. 1, изучалась динамика изменения поверхностного натяжения, методом отрыва кольца, а также краевого угла смачивания, фотометрическим методом, в зависимости от вида эмульгатора, его концентрации и каменного материала (рис.1). В работе использовались каменные материалы: основной – мрамор и кислый – гранит.

Как видно из рисунка, зависимости показателей поверхностного натяжения и краевого угла смачивания носят пилообразный характер с ярко выраженными перегибами. Исходя из полученных данных видно, что существуют концентрации эмульгатора, которые способны максимально понижать поверхностное натяжение. Так, например, при использовании в составе водной фазы добавки REDICOTEEM-44 с концентрациями 0,197 % и 0,250 % (составы № 5 и №6) величина поверхностного натяжения составляет 31,7 Н/м. При этом краевой угол смачивания на мраморе минимален - 26°, в то время как при контакте этого коллоидного раствора с гранитом наблюдается максимальная величина этого показателя – 52°.

В соответствии с рекомендациями производителя, как отмечалось выше, состав № 6 (табл. 1) по концентрации эмульгатора является предельным, для получения быстрораспадающейся битумной эмульсии. Анализируя полученные данные, можно заключить, что для приготовления быстрораспадающейся эмульсии, работающей в паре с мрамором необходима предельно допустимая концентрация ПАВ – 0,25%. Если в системе «эмульгированное вяжущее – каменный материал» используется гранит, то возможно уменьшение содержания эмульгатора до 0,197% (состав №5). Стоит отметить, что этой концентрации также соответствует минимум поверхностного натяжения.

Варьирование содержанием эмульгатора в зависимости от вида каменного материала крайне важно и актуально, так как это может отразиться не только на качестве готовой продукции, но и носит объективно экономический характер, т.к. эмульгатор имеет значительную стоимость.

При рассмотрении механизма действия эмульгатора REDICOTEEM-44 прослеживаются установленные ранее зависимости: пилообразные изменения показателей угла краевого сма-

чивания и поверхностного натяжения с увеличением концентрации эмульгатора в водной фазе. Очевидно, это явление объясняется тем, что молекулы ПАВ дифильны и адсорбируются на поверхности воды, ориентируясь углеводородными цепями наружу в воздух, благодаря чему на поверхности воды создается мономолекулярный слой. Этим объясняется понижение поверхностного натяжения раствора и повышение его смачивающей способности. При увеличении концентрации эмульгатора в водной фазе на первый адсорбированной мономолекулярный слой поверхностно-активного вещества, адсорбируется второй слой того же вещества, причем неполярные радикалы молекул этого слоя обращены к неполярным радикалам первого слоя, т. е. по направлению к поверхности капли воды. В результате на поверхности водных глобул образуется бимолекулярный слой молекул, обращенных друг к другу неполярными радикалами. Таким образом, увеличивая концентрацию эмульгатора в водной фазе можно значительно увеличить число слоев поверхностно-активного вещества на границе раздела «жидкость – газ», что в свою очередь приводит к пилообразному изменению свойств водной фазы.

На основании выше изложенного можно заключить, что переизбыток эмульгатора в составе водной фазы способен нанести вред как свойствам битумной эмульсии, так и композициям ее содержащим

Для практического подтверждения рабочей гипотезы на основании предложенной методики подбора битумной эмульсии был разработан состав быстрораспадающейся эмульсии (табл. 2). В основу эмульгированного вяжущего был положен состав водной фазы №6, подобный выбор обусловлен основной природой каменного материала. В качестве щебня использовался щебень узкой фракции из габродиабазы фр. 11-15. Свойства полученной эмульсии ЭБДК – Б представлены в табл. 2.

Таблица 2

Состав и свойства катионной битумной эмульсии ЭБДК – Б

Содержание компонентов, %		РН водной фазы	Показатели свойств эмульсии			
битум	эмульгатор		индекс распада (кварц пылевидный)	условная вязкость при 40 °С, с	остаток на сите, %	адгезия
69,7	0,25	2,4	38	43	0,104	100

С использованием быстрораспадающейся катионной эмульсии в июле 2013 г. была выполнена поверхностная обработка на участке автомобильной дороги М-8 «Холмогоры» - от Москвы через Ярославль, Вологду до Архангельска; км 96+000 – км 111+500, во Владимирской об-

ласти. В настоящее время за участком ведется наблюдение.

В качестве выводов. В процессе выполнения исследования была обоснована необходимость детального изучения водной фазы битумной эмульсии, а именно концентрации эмульгатора в ее составе и совместимости с

конкретным минеральным материалом, используемым в производстве. Предложено внести усовершенствования в методику разработки рецептуры битумной эмульсии на стадии изучения и подбора водной фазы;

Установлены зависимости поверхностного натяжения и краевого угла смачивания водной фазы, от концентрации эмульгатора в ее составе имеющие пилообразный профиль. Выявлено, что в рекомендуемом производителем интервале содержания эмульгатора в битумной эмульсии, существуют не эффективные концентрации, действие и изменчивость которых проявляется при контакте с минеральными материалами различной природы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Требования к битумным эмульсиям для приготовления литых эмульсионно-минеральных смесей / А.М. Гридчин, Э.В. Котлярский, А.В. Коротков // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2010. №1. С. 10–12.
2. Битумные эмульсии. «Строй-Техника.Ру» - информационная система по строительной технике: <http://stroy-technics.ru/> (2010).
3. The Shell Bitumen Handbook, Shell Bitumen UK.1990. 13p..
4. Poirier J.-E. Des gouttes sur mesure: la haute countwe de l'emulsion // RGRA.2002.№ 809.P. 34-36.
5. Ультразвуковой способ получения битумных эмульсий/Будник В.А., Евдокимова Н.Г., Жирнов Б.С.// Материалы Международной научно- практической конференции «Нефтегазопереработка и нефтехимия - 2005» - Уфа: Изд-во ИНХП, 2005.
6. Механический способ эмульгирования битума в воде. Установка. Методика. Результаты апробирования / Будник В.А., Евдокимова Н.Г., Жирнов Б.С.// Электронный научный журнал "Нефтегазовое дело", 2006. http://www.ogbus.ru/authors/Budnik/Budnik_2.pdf .-10 с.
7. Emulsion Science.Basic Principles. An Overview / Bibette J., Leal-Calderon F., Schmitt V., Poulin P. // S. Springer Tracts in modern physics. 2002. Vol. 181. 140 p.
8. Дорожные добавки. Техническое руководство / Akzo Nobel Surface Chemistry AB, Sweden . – 2010. – 36 с.
9. Технология производства эмульсий / Akzo Nobel Surface Chemistry AB, Sweden . – 2011. – 28 с.