

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии
и техногенной безопасности

Разработка состава битумных эмульсий со сланцевым наполнителем

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Землякова Александра Юрьевича

Научный руководитель

доцент, к.х.н.

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

С.Б. Ромаденкина

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2017

ВВЕДЕНИЕ

Бакалаврская работа посвящена разработке нового состава битумных эмульсий со сланцевым наполнителем.

Актуальность работы.

На сегодняшний день нефтяной битум является общепринятым вяжущим для строительства и ремонта автомобильных дорог. С точки зрения технологии, битум может применяться только при минимальной вязкости. Это достигается следующими методами:

1. Разогрев битума до вязко-текучего состояния («горячий способ»).
2. Смещение битума с растворителями.
3. Создание битумной эмульсии («холодный способ»).

Но технологии с использованием битума как вяжущего обладают рядом недостатков:

- низкая прочность дорожного полотна при воздействии на него экстремальных погодных условий;
- загрязнение окружающей среды вследствие нагрева битума до высоких температур и испарения из него вредных веществ.

Поэтому во всех промышленно развитых странах проводятся исследования по созданию долговечных, экономически эффективных, экологически чистых и технологичных материалов для строительства и ремонта дорожных покрытий, коими являются битумные эмульсии. Преимущество их перед «горячими» технологиями заключается в следующем:

- могут наноситься на влажные поверхности, что позволяет вести строительные работы в любое время года;
- не требуют подогрева, что существенно снижает затраты энергии при выполнении работ;

- обеспечивают экономию битума за счет малой вязкости, что в свою очередь приводит к хорошей смачиваемости поверхностей конструкций и минеральных наполнителей;

- не приводят к загрязнению окружающей среды.

Однако у эмульсий есть и недостатки. Это дефицитность и дороговизна эмульгаторов и модификаторов, сложность при подборе состава, слишком медленный или слишком быстрый распад эмульсий, а так же несоответствие другим технологическим требованиям.

В данной работе предложен способ использования сланца Коцебинского месторождения Саратовской области и его золы при приготовлении битумных эмульсий.

Целью работы являлось получение битумной эмульсии нового состава для применения её при строительстве автомобильных дорог.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- проведены экспериментальные исследования по термической переработке горючего сланца Коцебинского месторождения методом пиролиза;
- установлены параметры процесса пиролиза, при которых удастся достичь максимального выхода продуктов;
- подобран оптимальный состав битумной эмульсии
- подобран оптимальный состав битумных эмульсий со сланцевым наполнителем
- определены основные физико-химические показатели приготовленных битумных эмульсий: содержание вяжущего с эмульгатором, условная вязкость, скорость распада, расслоение, устойчивость при хранении, сцепление с минеральными материалами, глубина проникания иглы, температура размягчения по кольцу и шару и устойчивость при транспортировании.

В первой главе выполнен обзор научно-технической литературы и патентный поиск по классификации битумных эмульсий, а так же их компонентному составу.

Битумные эмульсии - это грубодисперсные неоднородные системы, представляющие собой смесь двух взаимно несмешивающихся жидкостей – битума (до 60%) и воды, где для устойчивости системы в нее добавляют эмульгатор.

Получают эмульсии двух типов: прямые и обратные.

Прямые эмульсии – это эмульсии, в которых дисперсной фазой является битум, а дисперсионной средой – вода.

Обратные эмульсии – это эмульсии, в которых дисперсионной средой является битум, а дисперсной фазой – вода.

В дорожном строительстве в основном применяются прямые эмульсии.

Битумные эмульсии так же классифицируются по содержанию битума на:

- низкоконцентрированные (менее 40% битума)
- концентрированные (от 40% до 74% битума)
- высококонцентрированные (более 74% битума)

По скорости распада битумные эмульсии подразделяют на:

- быстрораспадающиеся (БК) – при контакте с подложкой распадаются в течение 5 минут;
- среднераспадающиеся (СК) – при смешивании с каменными материалами распадаются в течение 5-10 минут;
- медленнораспадающиеся (МК) – при нанесении на подложку распадаются более 10 минут.

В зависимости от природы эмульгатора битумные эмульсии классифицируются на:

- катионные – где частицы битума имеют положительный заряд;
- анионные – где частицы битума имеют отрицательный заряд;
- амфотерные – содержат как анионные, так и катионные функциональные группы;

- неионогенные – образование гидратного слоя на поверхности частиц битума;

- эмульсии на твердых эмульгаторах (пасты).

При строительстве дорог наиболее часто применяются эмульсии катионного и анионного типов.

В состав битумной эмульсии входят следующие компоненты:

1. Битум нефтяной дорожный. Обычно содержится в количестве 40-60 мас. %. Наиболее распространены битумы с пенетрацией при 25 °С от 60 до 90 х 0,1 мм.

2. Эмульгатор. Обычно это ПАВ анионного или катионного типов. Содержится в количестве от 0,1 до 10 мас. %

3. Стабилизатор. В качестве стабилизатора используется соль – хлорид кальция, которая вводится в эмульсию в количестве 1-3 мас. %

4. Вода. Присутствует в эмульсии в количестве 40-60 мас. %. Главное требование к воде – это ее жесткость и отсутствие механических примесей.

5. Кислота. Нейтрализация эмульгатора кислотой используется для перевода ПАВ в форму соли. Обычно используется соляная кислота, а так же некоторые органические кислоты (стеариновая, олеиновая и другие жирные кислоты).

6. Наполнители. В качестве добавок к битумным эмульсиям применяют каучуки, латекс, резиновую крошку и некоторые органические соединения, которые позволяют управлять свойствами эмульсии в зависимости от требований, предъявляемых к ним.

Во второй главе описываются объекты и методы исследования. Объектами исследования являлись: горючий сланец Коцебинского месторождения Саратовской области, зола сланца и битум нефтяной дорожный марки БНД 60/90.

В качестве методов исследования использовали: рентгенофлуоресцентный анализ, газо-жидкостную хроматографию. Описаны

методики определения содержания вяжущего с эмульгатором, условной вязкости, скорости распада, расслоения, устойчивости при хранении, сцеплении с минеральными материалами, глубины проникания иглы, температуры размягчения по кольцу и шару и устойчивости при транспортировании.

Наиболее важными являются методики определения условной вязкости и сцепления с минеральными материалами.

Условная вязкость – это время истечения указанного объема жидкости через отверстие определенного диаметра при заданной температуре. Условная вязкость битумной эмульсии характеризуется временем истечения 50 мл эмульсии из вискозиметра через отверстие диаметром 4 мм при температуре $(40 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

Перед началом измерения 500 мл эмульсии процеживают через сито N 063 для получения однородной массы. Далее пробу помещают в термостат на 1 час при температуре $40 ^\circ\text{C}$. После проба заливается в вискозиметр, находящийся в водяной бане и нагретый до температуры $40 ^\circ\text{C}$, до метки, после чего измеряется температура эмульсии, и, если она составляет $40 ^\circ\text{C}$, под сопло вискозиметра ставится мерный цилиндр и засекается время истечения 50 мл эмульсии. Полученное время истечения эмульсии округляется до целого числа.

Адгезия – это способность битумной эмульсии покрывать поверхность минерального материала и сохранять свою целостность под действием внешних факторов, таких как температура и влага.

Минеральный материал фракции 10-15 мм и массой 1000 г промывают водой и сушат в течение двух часов при температуре $110 ^\circ\text{C}$. Далее на минеральный материал наносится эмульсия и, после этого, он помещается в термостат на 24 часа при температуре $60 ^\circ\text{C}$. Далее минеральный материал, на который нанесена эмульсия, заливают дистиллированной водой и оставляют при той же температуре еще на 24 часа.

Оценку сцепления с минеральными материалами проводят визуально по степени сохранности пленки вяжущего на минеральном материале в соответствии с следующей градацией:

- а) 100 – покрыта вся поверхность;
- б) 90 – покрыто более чем 90% поверхности;
- в) 75 – покрыто от 75% до 90% поверхности;
- г) 50 – покрыто от 50% до 75% поверхности;
- д) менее 50 – покрыто менее 50% поверхности;
- е) 0 – вяжущее удалено с минерального материала, кроме нескольких пятен на поверхности.

Третья глава посвящена экспериментальной части. Описан процесс пиролиза горючего сланца Коцебинского месторождения, представлена схема лабораторной установки. Получены следующие продукты пиролиза сланца: углеводородный газ, сланцевая смола, неструктурная вода и твердый минеральный остаток (зола).

Экспериментально установлены параметры процесса термического разложения органического вещества, при которых удается достичь максимального выхода продуктов: температура нагрева 900°C, давление в реакторе атмосферное.

Установлен химический состав золы сланца, который представлен следующими оксидами: CaO, Fe₂O₃, MgO, TiO₂, Al₂O₃, SiO₂.

Определен состав газообразного продукта термической обработки сланца. Основными компонентами газовой фазы являются метан, этан, водород, сероводород, оксиды углерода (II и IV). Самыми ценными, с точки зрения теплотворной способности, являются углеводородные газы, а также водород и оксид углерода (II).

Установлены функциональные группы в органическом жидком сланцевом продукте. В химический состав сланцевой смолы входят следующие функциональные группы C=C, C-H, S-H, S=O, S-O, S-H, N=O, N-HS, H₂O и алифатические соединения. Наличие серосодержащих групп обусловлено процессами окисления керогена сланца, содержащего серу и пирит.

Также в данной работе готовились битумные эмульсии, которые представляют собой грубодисперсную систему, полученную в результате

смешения воды, эмульгатора, наполнителя и битума марки БНД 60/90, который является смолоподобным продуктом окисления гудрона, представляющего собой смесь углеводородов и их азотистых, кислородистых, сернистых и металлосодержащих производных.

Для улучшения физико-химических и эксплуатационных характеристик битума, приготовлена катионная битумная эмульсия, в состав которой входят: битум марки БНД 60/90; в качестве стабилизатора соль – хлорид кальция (CaCl_2); аминный эмульгатор полиэтиленполиамин (ПЭПА) с добавлением олеиновой кислоты в мольном соотношении 1:6. Такой выбор эмульгатора обусловлен тем, что вещества, содержащие аминную группу и имеющие длинную углеводородную цепь способны отвечать всем требованиям эмульгатора.

Также экспериментально было установлено, что при введении данного эмульгатора в мольном соотношении 1:6 эмульсия имеет наименьшую вязкость, по сравнению с эмульсиями, где эмульгатор вводился в мольных соотношениях 1:4, 1:8, 1:10.

В качестве адгезионных добавок предложены горючий сланец и зола сланца, так как они обладают высокими показателями битумоемкости, которые составляют 63 и 62 г соответственно, что свидетельствует о хорошей совместимости этих веществ с битумом.

Для исследований взят горючий сланец нулевого пласта Коцебинского месторождения Саратовской области.

Приготовлены эмульсии 4-х различных составов, в которые вводилась адгезионная добавка в количестве 10 мас. %.

Все полученные битумные эмульсии тестировали на основные физико-химические и эксплуатационные показатели.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально установлено, что при введении в матрицу битума 10% сланцевого наполнителя образуется эмульсия, которая по физико-химическим и эксплуатационным характеристикам соответствует ГОСТ Р 55420-2013.
2. При введении в битумную эмульсию горючего сланца с дисперсностью 0.056 – 0.071 мм и его золы, показатель адгезии увеличился на 20%, что свидетельствует о лучшем сцеплении с дорожным покрытием, а условная вязкость битумной эмульсии уменьшилась на 22%, что свидетельствует о снижении температуры размягчения битумной эмульсии при укладке дорожного покрытия.
3. По результатам работы опубликованы 2 статьи в журналах «Химия твердого топлива» и «Бутлеровские сообщения», а также 3 статьи в сборниках научных трудов.