

А. Ю. Земляков (магистрант), Е. В. Лобанков (асп.), С. Б. Ромаденкина (к.х.н., доц.)

## РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ БИТУМНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ДЛЯ ДОРОЖНОГО СТРОИТЕЛЬСТВА

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет  
имени Н.Г. Чернышевского, кафедра нефтехимии и техногенной безопасности  
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, корп. 1, к. 5, e-mail: romadenkina@yandex.ru*

A. Yu. Zemlyakov, E. V. Lobankov, S. B. Romadenkina

## DEVELOPMENT OF COMPOSITIONS OF BITUMEN EMULSIONS FOR ROAD CONSTRUCTION

*Saratov State University*

*836 Astrakhanskaya Str., build. 1, r. 5, 410012, Saratov, Russia, e-mail: romadenkina@yandex.ru*

Разработаны составы битумных эмульсий с улучшенными физико-химическими характеристиками для применения в дорожной промышленности при строительстве автомобильных покрытий. Предложена технологическая схема для производства битумных эмульсий. Приведены основные эксплуатационные характеристики эмульсий (температура размягчения по КиШ, условный показатель адгезии, пенетрация). Показано, что варьируя количеством эмульгатора, а также используя различные наполнители, можно получить битумную эмульсию с требуемыми свойствами для дорожного строительства в различных климатических зонах.

**Ключевые слова:** автомобильные покрытия; битумные эмульсии; наполнитель; пластификатор; сланцевая смола; эмульгатор.

Строительство и ремонт автомобильных покрытий является одним из основных аспектов дорожной промышленности России. На сегодняшний день асфальтобетоны с использованием битумных вяжущих занимают ведущее место для строительства и ремонта дорожных покрытий. Однако все чаще прослеживается тенденция к поиску новых составов дорожных покрытий с применением битумных эмульсий<sup>1</sup>.

Прежде всего, переход от битумных вяжущих к битумным эмульсиям в дорожном строительстве объясняется тем, что технологии с использованием битума как вяжущего обладают недостатками:

– низкая прочность дорожного полотна в экстремальных погодных условиях;

Formulations of bitumen emulsions with improved physico-chemical characteristics have been developed for use in the road industry in the construction of automotive coatings. A flow chart for the production of bitumen emulsions is proposed. The main operational characteristics of the emulsions (softening temperature at ring and ball, conditional adhesion index, penetration) are given. It is shown that by varying the amount of emulsifier, as well as using various fillers, it is possible to obtain a bitumen emulsion with the required properties for road construction in various climatic zones.

**Key words:** automotive coatings; bituminous emulsions; emulsifier; filler; plasticizer; shale resin.

– загрязнение окружающей среды при укладке дорожного полотна вследствие нагрева битума и выделения при этом кислых газов.

Поэтому во всех промышленно развитых странах значительную актуальность приобретают исследования по созданию долговечных, экономически эффективных, экологически чистых и технологичных материалов для строительства и ремонта дорожных покрытий<sup>2</sup>. Такими достоинствами обладают битумные эмульсии.

Битумные эмульсии – это грубодисперсные неоднородные системы, представляющие собой смесь двух взаимно несмешивающихся жидкостей – битума и воды с добавлением эмульгатора (поверхностно-активное вещество ПАВ) для устойчивости системы.

Дата поступления 25.02.19

В настоящее время на практике применяются две технологии строительства дорожного полотна — горячее и холодное асфальтирование. «Холодный способ» применения битумных эмульсий в дорожном строительстве имеет ряд преимуществ перед «горячими» технологиями с использованием битумного вяжущего. Во-первых, эмульсии могут наноситься на влажные поверхности, что позволяет вести строительные работы в любое время года. Во-вторых, они не требуют подогрева, что существенно снижает затраты энергии при выполнении работ. В-третьих, эмульсии не приводят к загрязнению окружающей среды, а также обеспечивают экономию битума за счет малой вязкости<sup>3</sup>.

Существует несколько классификаций битумных эмульсий: 1) по типу эмульсии; 2) степени концентрации битума в эмульсии; 3) скорости распада эмульсии; 4) химической природе ПАВ, вводимых в эмульсию.

Целью работы являлось получение битумных эмульсий новых составов с улучшенными эксплуатационными характеристиками для применения в дорожном строительстве.

Объектами исследования являлись битумные эмульсии, в состав которых входят:

1. Битум нефтяной дорожный марки БНД 60/90;
2. Эмульгатор — ПАВ анионного или катионного типов (0,1–10 % мас.).

3. Многокомпонентные наполнители различной природы.

Подбор эмульгатора играет большую роль в получении эмульсий с требуемыми свойствами. Имеется много химических соединений, которые могут быть использованы для эмульгирования битума, но по техническим и экономическим соображениям только небольшое число из них получило широкое распространение. Большая часть этих соединений может использоваться отдельно или в комбинации с одним или большим числом других соединений для получения специальных свойств.

В данной работе производился подбор эмульгатора и оптимального соотношения химических реагентов для получения материала с заданными свойствами. При приготовлении эмульгатора использовалась смесь полиэтиленполиамин и олеиновой кислоты, которые при смешивании образовывали эмульгатор для катионной битумной эмульсии<sup>4</sup>.

Разработана принципиальная технологическая схема для приготовления битумных эмульсий (рис. 1).

Составляющие эмульгатора (ПЭПА и олеиновая кислота) из емкостей *E-1* и *E-2* с помощью насосов *H-1* и *H-2* при определенном мольном соотношении подавались в реактор смешения *СМ-1*. Битум дорожный из емкости *E-3* поршневым насосом *H-4* подается в печь

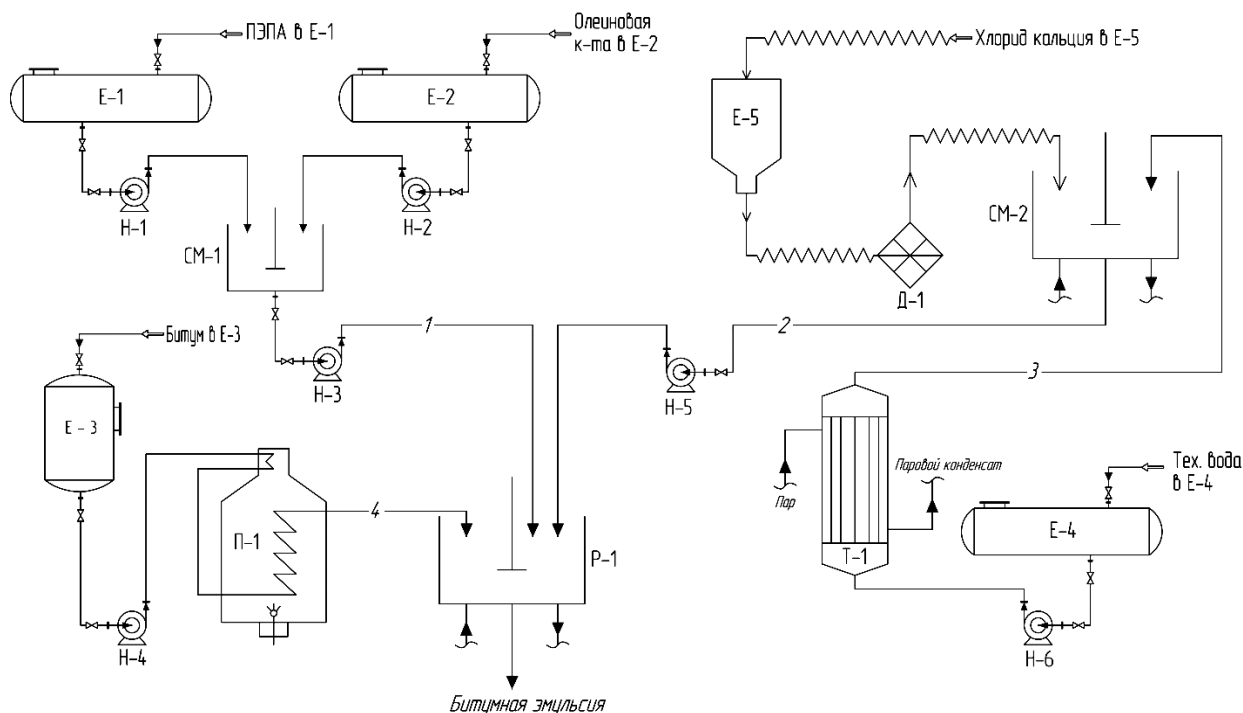


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема для приготовления битумных эмульсий

П-1, где подогревается до температуры 120–140 °С. Из емкости E-5 шнеком транспортируется сухой стабилизатор – CaCl<sub>2</sub> в дробилку Д-1, где измельчается в пыль и далее транспортируется в реактор смешения СМ-2, куда в свою очередь подается техническая вода из емкости E-4 насосом Н-6, предварительно нагреваясь в теплообменнике Т-1 до температуры 50–60 °С. После подготовки всех составляющих битумной эмульсии исходные вещества по трубопроводу транспортируются в реактор Р-1 с обогреваемыми стенками (из-за разности температур потоков), где происходит образование битумной эмульсии. Температура в реакторе поддерживается по время перемешивания 110 °С для образования однородной эмульсии. Перемешиватель в реакторе Р-1 вращается с частотой 800 об/мин. Перемешивание проводится в течение 30 мин, после чего происходит выгрузка образовавшейся эмульсии из реактора в приемную емкость. Составы приготовленных битумных эмульсий представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что битумная эмульсия №4, обладает наименьшим показателем условной вязкости, что является приемлемым

результатом так, как при укладке дорожного полотна снижаются энергозатраты на нагрев материала.

Экспериментально установлено, при снижении содержания эмульгатора до 4% мас. происходит мгновенное расслоение битума и технической воды после остановки перемешивателя в реакторе. Следовательно, оптимальное отношение ПЭПА к олеиновой кислоте - 1:8, а содержание эмульгатора должно составлять не менее 5% мас.

В качестве альтернативного варианта эмульгатора предложено использовать подсолнечное и рапсовое масла, снижающие поверхностное натяжение на границе раздела фаз вода-битум, что приводит к образованию эмульсии, а также предложено использовать продукт полукоксования горючего сланца - сланцевую смолу в качестве пластификатора. Составы битумных эмульсий представлены в табл. 2.

Полученные битумные эмульсии стабильны и однородны. Основные эксплуатационные показатели этих эмульсий представлены в табл. 3.

Таблица 1

**Составы приготовленных битумных эмульсий, % мас.**

№ состава	БНД	CaCl <sub>2</sub>	Эмульгатор (5%) ПЭПА:олеиновая кислота	Вода	Условная вязкость, с	Примечание
1	40	2	1:0	53	Не текуча	Стабильна и однородна
2	40	2	1:4	53	78	Стабильна и однородна
3	40	2	1:6	53	64	Стабильна и однородна
4	40	2	1:8	53	53	Стабильна и однородна
5	40	2	1:10	53	49	Не стабильна

Таблица 2

**Состав битумных эмульсий с различными наполнителями**

№	Содержание компонента, % мас.					
	БНД 60/90	Эмульгатор		Сланцевая смола	CaCl <sub>2</sub>	Вода
		Подсолнечное масло	Рапсовое масло			
1	50	5	–	–	2	43
2	50	5	–	5	2	38
3	50	–	5	–	2	43
4	50	–	5	5	2	38

Таблица 3

**Свойства приготовленных битумных эмульсий**

№ состава	Температура размягчения по КиШ, °С	Условный показатель адгезии, %	Пенетрация при 25 °С, × 0.1 мм
1	48	75	102
2	34	95	150
3	46	80	145
4	36	90	128

Из табл. 3 видно, что наилучшими показателями обладают эмульсии №2 и №4, где помимо растительных масел в качестве добавки вводилось сланцевая смола, улучшающая адгезионные пластичные свойства эмульсий.

Из используемых эмульгаторов практически ни один не может обеспечить свойства эмульсии в соответствии с ГОСТ Р55420-2013. Поэтому в эмульсию вводят различные наполнители для управления ее физико-химическими и эксплуатационными характеристиками.

Актуальным является использование материалов нового поколения в качестве вяжущих для верхних слоев дорожных покрытий - полимерно-битумных вяжущих (ПБВ), при добавлении к которым воды и эмульгатора, можно получить полимерно-битумную эмульсию<sup>5</sup>. ПБВ производят введением полимерных добавок в дорожные битумы. Результатом такой модификации битумов является улучшение таких свойств вяжущих, как: температура хрупкости, которая понижается и ПБВ становятся более морозостойким по сравнению с исходными битумами, растяжимость, температура размягчения, пенетрация, ПБВ становятся более плотные, увеличивая тем самым твердость дорожного покрытия<sup>6</sup>. Полученные продукты по физико-механическим показателям должны соответствовать требованиям и нормам ГОСТ Р 52056-2003.

Авторами разработаны составы, где используется бутадиен-стирольные каучуки (ДСТ), изопреновый каучук (СКИ-ЗС), а так же силоксановый термостойкий низкомолекулярный каучук (СКТН)<sup>7, 8</sup>. При вводе полимер-вяжущих компонентов улучшается показатель адгезии эмульсии к щебню, повышается морозостойкость, ее эластичность, однако так же наблюдается увеличение условной вязкости, что сказывается на энергетических затратах при производстве эмульсии. Недостатком является то, что практически все каучуки при комнатной температуре очень плохо втираются в битум, и требуют предварительного растворения в органических растворителях.

Однако в качестве наполнителей для битумных эмульсий используют не только полимерные добавки, но и горючие сланцы или продукт пиролиза горючего сланца – твердый минеральный остаток (золу), вследствие высоких показателей битумоемкости, которые составляют 63 и 62 г соответственно, что свидетельствует о хорошей совместимости этих веществ с битумом.

Предварительно перед вводом в битумную эмульсию горючий сланец рассеян по фракци-

ям 0.056–0.071 мм, 0.071–0.160 мм, 0.160–1.250 мм на ситах со стандартными ячейками. При использовании сланца с большей дисперсностью происходит образование флоккул, что не позволяет получить однородный композит<sup>9</sup>.

Твердый несгораемый остаток горючего сланца Коцебинского месторождения, полученный в результате термической переработки исходного горючего сланца, имеет дисперсность 0.056–0.071 мм (до 86% от общего объема полученного твердого минерального остатка), поэтому для сравнения был выбран сланец той же фракции.

Для исследования влияния твердого минерального остатка сланца Коцебинского месторождения на адгезионные свойства битумных эмульсий выбрана стандартная катионная битумная эмульсия следующего состава: битум марки БНД 60/90, эмульгатор – ПЭПА и олеиновая кислота в мольном соотношении 1:8, стабилизатор – хлорид кальция и техническая вода.

Битумная эмульсия для дорожного строительства готовилась по вышеописанной технологической схеме, ввод горючего сланца и твердого минерального остатка осуществлялся в подогреваемый реактор смешения. Горючий сланец диспергируется в объеме битумной матрицы в течение 10 мин с помощью мешалки и поддержании температуры битума 120 °С<sup>10</sup>.

Для сравнения физико-химических параметров и эксплуатационных характеристик приготовлено 3 состава битумных эмульсий для дорожного строительства, где в составы 2, 3 (табл. 4) вводилась адгезионная добавка в количестве 10% мас. Выбор данного количества добавки обусловлено содержанием известных адгезионных добавок для битумных эмульсий, которое составляет от 5 до 15 % мас.

Составы битумных эмульсий для дорожного строительства с добавлением горючего сланца и твердого минерального остатка представлены в табл. 4.

Таблица 4  
**Составы битумных эмульсий для дорожного строительства**

Вещество	Номер состава		
	1	2	3
	Содержание компонентов эмульсии, % мас.		
БНД 60/90	50	50	50
Эмульгатор	5	5	5
Хлорид кальция	2	2	2
Сланец 0.056-0.071	-	10	-
Твердый несгораемый остаток	-	-	10
Техническая вода	43	33	33

**Физико-химические и эксплуатационные показатели  
полученных композиционных материалов**

Свойство	ГОСТ Р 55420-2013	Исследуемый состав		
		1	2	3
Содержание вяжущего с эмульгатором, % мас.	От 50 до 65	55	55	55
Условная вязкость при 40 °С, с	Не более 40	46	38	36
Сцепление с минеральными материалами, %, не менее	75	75	90	95
Глубина проникновения иглы, 0.1 мм, при 25 °С	Не менее 60	61	67	71
Температура размягчения по кольцу и шару, °С	Не ниже 41	54	45	43
Устойчивость при транспортировке	Эмульсия не должна распадаться	Не распадается		

Полученные битумные эмульсии тестировались на основные эксплуатационные показатели: условная вязкость, относительный показатель адгезии, устойчивость при хранении и транспортировке, пенетрация, температура размягчения по методу кольца и шара. Эти показатели регламентируются<sup>11</sup> для битумных эмульсий, применяемых для ремонта и укладки дорожного полотна. Результаты измерения основных показателей композиционных материалов представлены в табл. 5.

Из табл. 5 видно, что ввод сланцевых наполнителей в эмульсии 2 и 3 обеспечили улучшение физико-химических свойств битумных эмульсий: снижение условной вязкости, улучшение показателей адгезии, пенетрации, снижение температуры размягчения по КиШ. Однако при вводе в битумную эмульсию твердого минерального остатка горючего сланца (состав №5) достигнуто максимальное снижение условной вязкости до 36 с, снижение температуры размягчения по КиШ до 43 °С, максимальное сцепление с минеральным материалом 95% и увеличение глубины проникновения до 71.

Эти показатели свидетельствуют о возможности снижения энергозатрат при укладке дорожного покрытия за счет меньшей температуры нагрева композиционного материала, а улучшение эксплуатационных показателей подтверждает создание целевого композиционного материала для дорожного строительства. Экспериментально установлено, что использование твердого минерального остатка, полученного при термической переработке с извлечением органических веществ горючего сланца Коцебинского месторождения, является возможным в качестве адгезионной добавки к битумным эмульсиям. Отмечен рост степени сцепления с минеральным материалом на 20% по сравнению со стандартной битумной эмульсией при одновременном уменьшении условной вязкости до 36 с.

Таким образом, варьируя количеством эмульгатора, а также используя различные наполнители, можно получить битумную эмульсию с требуемыми свойствами для дорожного строительства в различных климатических зонах.

### Литература

1. Неволин Д.Г., Дмитриев В.Н., Кошкарлов Е.В., Чуудинов С.А., Гриневич Н.А., Кручинин И.Н., Кривошеев С.Г., Скрипкин А.Д., Кошкарлов В.Е., Шаламова Е.Н., Бутенко В.Л. Инновационные технологии проектирования и строительства автомобильных дорог. – Екатеринбург: Уральский государственный университет путей сообщения, 2015. – 192с.
2. Pooyan Ayar. Effects of additives on the mechanical performance in recycled mixtures with bitumen emulsion: An overview // *Construction and Building Materials*. – 2018. – V.178. – Pp.551-561.
3. Опанасенко О.Н., Крутько Н.П. Свойства и применение битумных дисперсий и битумно-эмульсионных материалов. – Минск: Издательский дом «Белорусская наука», 2014. – 278 с.
4. Ромаденкина С.Б., Сверчков А.А., Земляков А.Ю. Влияние эмульгатора на образование стабильной битумной эмульсии // *Сб. науч. тр.*

### References

1. Nevolin D.G., Dmitriev V.N., Koshkarov E.V., Chudinov S.A., Grinevich N.A., Kruchinin I.N., Krivosheev S.G., Skripkin A.D., Koshkarov V.E., Shalamova E.N., Butenko V.L. *Innovatsionnye tekhnologii proektirovaniya i stroitel'stva avtomobil'nykh dorog* [Innovative technologies of design and construction of highways]. Ekaterinburg, Ural state University of railway engineering, 2015, 192 p.
2. Pooyan Ayar. [Effects of additives on the mechanical performance in recycled mixtures with bitumen emulsion: An overview]. *Construction and Building Materials*, 2018, vol.178, pp.551-561.
3. Opanasenko O.N., Krut'ko N.P. *Svoistva i primeneniye bitumnykh dispersii i bitumno-emul'sionnykh materialov* [Properties and application of bitumen dispersions and bituminous emulsion materials]. Minsk, Publishing house «Belarusian science», 2014, 278 p.

- XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии.— Екатеринбург: Уральское отделение РАН, 2016.— Т.2Б.— С.364.
5. Широкова Т. С. Средство от колеи // Дорожная держава. Специальный выпуск.— 2010.— С.42-48.
  6. Навотный О. И., Стекольников А.А., Решетов В.А., Тиховский Д.А., Ромаденкина С.Б., Козлов А.М. О возможности использования полимерно-битумных вяжущих на основе асфальтов в дорожном строительстве // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия, Биология, Экология.— 2013.— Т.13, №4.— С.25-29.
  7. Патент №2508304 РФ. Изоляционная композиция и способ ее получения / Решетов В.А., Ромаденкина С.Б., Навотный О.И., Стекольников А.А. // Б.И.— 2014.— №6.
  8. Ромаденкина С. Б., Сверчков А.А., Земляков А.Ю., Клеменов О.В. Исследование возможности введения полимер-вяжущих компонентов в битумную эмульсию // Бутлеровские сообщения.— 2016.— Т.45, №4.— С.41-44.
  9. Ромаденкина С. Б., Сверчков А.А., Земляков А.Ю., Клеменов О.В. Влияние сланцевых адгезионных добавок на физико-химические и эксплуатационные свойства битумных эмульсий // Химия твердого топлива.— 2017.— №2.— С.67-70.
  10. Ромаденкина С.Б., Сверчков А.А., Клейменов О.В., Никифоров И.А. Способ приготовления катионной битумной эмульсии на основе диаминных эмульгаторов // Научная дискуссия: вопросы технических наук.— 2015.— №7.— С.65-70.
  11. ГОСТ Р 55420-2013. Дороги автомобильные общего пользования. Эмульсии битумные дорожные катионные. Технические условия. — Введ. с 01.01.2013.— М.: Тех. комитет по стандартизации ТК 418 «Дорожное хозяйство»; М.: Стандартинформ, 2014.— 11 с.
  4. Romadenkina S.B., Sverchkov A.A., Zemlyakov A.Yu. *Vliyanie emul'gatora na obrazovaniye stabil'noy bitumnoy emul'sii* [Influence of emulsifier on formation of stable bitumen emulsion]. *Sb. nauch. tr. XX Mendeleevskogo syezd po obshchei i prikladnoi khimii* [Collection of proceedings. XX Mendeleev congress of general and applied chemistry]. Ekaterinburg, 2016, vol.2b, pp.364.
  5. Shirokova T. S. *Sredstvo ot kolei* [A remedy for ruts]. *Dorozhnaia derzhava. Spetsial'nyi vypusk* [Road power. Special issue], 2010, pp.42-48.
  6. Navotnyi O. I, Stekol'nikov A.A., Reshetov V.A., Tikhovskii D.A., Romadenkina S.B., Kozlov A.M. *O vozmozhnosti ispol'zovaniya polimerno-bitumnykh viazhushchikh na osnove asfal'tov v dorozhnom stroitel'stve* [On the possibility of using asphalt-based polymeric-bitumen binders in road building]. *Izvestiya Saratovskogo universiteta. Novaya seriya. Seriya Khimiya, Biologiya, Ekologiya* [News of saratov university. new series. series: chemistry. biology. ecology], 2013, vol.13, no.4, pp.25-29.
  7. Reshetov V.A., Romadenkina S.B., Navotnyi O.I., Stekol'nikov A.A. *Izoliatsionnaya kompozitsiya i sposob ee polucheniya* [Insulation composition and method of its preparation]. Patent RF, no.2508304, 2014.
  8. Romadenkina S. B., Sverchkov A.A., Zemlyakov A.Yu., Klemenov O.V. *Issledovanie vozmozhnosti vvedeniya polimer-viazhushchikh komponentov v bitumnuyu emul'siyu* [Research of possibility of introduction polymer – knitting components in a bituminous emulsion]. *Butlerovskie soobshcheniya* [Butlerov Communications], 2016, vol.45, no.4, pp.41-44.
  9. Romadenkina S. B., Sverchkov A.A., Zemlyakov A.Yu., Klemenov O.V. *Vliyanie slantsevykh adgezionnykh dobavok na fiziko-khimicheskie i ekspluatatsionnye svoystva bitumnykh emul'siy* [Effect of shale adhesion agents on the physicochemical properties and performance characteristics of bitumen emulsions]. *Khimiya tverdogo topliva* [Solid fuel chemistry], 2017, no.2, pp.67-70.
  10. Romadenkina S.B., Sverchkov A.A., Kleimenov O.V., Nikiforov I.A. *Sposob prigotovleniya kationnoi bitumnoi emul'sii na osnove diaminnykh emul'gatorov* [Method of preparation of cationic bitumen emulsion based on diamine emulsifiers]. *Nauchnaya diskussiya: voprosy tekhnicheskikh nauk* [Scientific discussion: questions of technical Sciences], 2015, no.7, pp.65-70.
  11. GOST R 55420-2013. *Dorogi avtomobil'nye obshchego pol'zovaniya. Emul'sii bitumnye dorozhnye kationnye. Tekhnicheskie usloviya* [General automobile roads. Emulsions are bituminous road cationic. Technical specifications]. State Standard 55420-2013. Moscow, Standartinform Publ., 2014, 11 pp.