

А. И. Абдуллин, Е. А. Емельянычева, Т. К. Усманов,
В. Ю. Марков

ОБЗОР СОВРЕМЕННЫХ УСТАНОВОК ПО ПРОИЗВОДСТВУ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАМИ БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ

Ключевые слова: битум, полимер, установка, технология.

Проанализированы различные технологии получения модифицированного полимера битумного вяжущего, рассмотрены особенности установок для модификации. На основе данного обзора возможен выбор нужной технологии в зависимости от спроса и необходимых показателей качества полимерного битумного вяжущего.

Keywords: bitumen, polymer, installation, technology.

Analyzed the various technologies of polymer-modified bitumen, the features of facilities for modification. On the basis of this review, you can choose the right technology depending on the demand and the required quality polymer asphalt binder.

Битумные материалы

Битумы это твердые, полутвердые или жидкие водонерастворимые материалы, представляющие собой чрезвычайно сложную смесь углеводородов нефти и их гетеропродуктов, содержащих кислород, азот, серу и металлы (ванадий, железо, никель, натрий и др.) Средняя молекулярная масса битумов равна 600 - 1000 а.е.м., что соответствует углеводородам, содержащим от 40 до 70 атомов углерода. Битумы содержат до 80 - 85 % углерода, 8,0 - 11,5 % водорода, 0,2 - 4 % кислорода, 0,5 - 7,0 % серы, 0,2 - 0,5 % азота. Основная масса азота включена в соединения порфиринового ряда. Сера входит в состав циклических структур типа тиофена. Максимальное содержание азота и серы наблюдается в асфальтеновой фракции, а кислорода в смолах. Максимальное содержание гетероатомов в асфальтенах и смолах достигает 10% и более [1].

Нефтяные битумы благодаря ряду ценных свойств нашли широкое применение в различных областях народного хозяйства. Кроме того, большие масштабы производства и низкая стоимость делают их незаменимыми при сооружении автомобильных дорог, производстве мягкой кровли, в строительстве, в целях гидроизоляции, изготовлении мастик.

Для современного производства нефтяных битумов наиболее характерными являются следующие способы получения битумов:

1) концентрирование нефтяных остатков путем перегонки их в вакууме в присутствии водяного пара или инертного газа;

2) окисление кислородом воздуха различных нефтяных остатков (мазатов, гудронов, полугудронов, асфальтов деасфальтизации гудрона, экстрактов селективной очистки масел, крекинг-остатков или их смесей);

3) компаундирование различных нефтяных остатков с дистиллятами с окисленными или остаточными битумами.

В зависимости от способа производства получаемые битумы подразделяются на три основные группы:

1. остаточные битумы;
2. окисленные битумы;
3. компаундированные битумы [1].

Полимер-битумные вяжущие (ПБВ)

Вообще вопрос качества дорожных покрытий с давних пор является актуальным для России. Обычные АБ (асфальтобетонные) покрытия на основе битума не способны обеспечить в условиях современного грузонапряженного и интенсивного движения требуемых физико-механических свойств покрытий и их долговечность. Одним из основных радикальных способов повышения качества и долговечности АБ покрытий является модификация битумов синтетическими полимерными материалами. Экономические соображения требуют, чтобы модифицирующий эффект полимеров был значительным при малых добавках.

Введение модификаторов улучшает основные показатели полимер-битумных вяжущих (ПБВ): увеличивают температуру размягчения, снижают температуру хрупкости, улучшают адгезию, кроме того придают вяжущим эластичность, а следовательно, способность к большим эластичным деформациям.

Применение ПБВ в дорожном строительстве повышает долговечность покрытий и снижает затраты на ремонтные расходы. АБ, приготовленный с использованием модифицированных битумов, обладает улучшенными свойствами: повышенной тепло-, морозо-, водостойкостью, прочностью, сдвигоустойчивостью.

Поэтому в целях повышения качества выпускаемых АБС и широкомасштабного применения модифицированных битумов был введен в действие приказ ФДД РФ №9 от 30.01.95 об использовании дорожными организациями при устройстве верхних слоев покрытий в процессе строительства и ремонта дорог битумов, модифицированных полимерами [2].

История совмещения битумов с полимерами насчитывает более 160 лет. Первый панент на такую

композицию принадлежит Ханкоку (1823 год), а в 1844 году имеется патент Касселя на использование таких композиций в дорожных покрытиях [3].

Полимербитумные композиции представляют собой физические смеси типа грубодисперсных суспензий или эмульсий. При создании таких композиций образуется дисперсная система, состоящая из трех фаз: полимера и мальтенов асфальтенов битума. Основные свойства системы: эластичность, пластичность, морозостойкость и адгезия к различным материалам определяются свойствами дисперсионной среды, а теплостойкость и механическая прочность – свойствами дисперсной фазы.

Механизм взаимодействия полимера с битумом заключается в том, что набухший в битумных маслах полимер создает в системе непрерывную фазу в виде сетки – каркаса, заполненную в качестве дисперсной фазы битумом, лишенным в процессе набухания части масел [4].

Одним из первых полимерных модификаторов битумов были каучуки, сначала природные, затем все виды синтетических. Модификация битумов эластомерами заключается в повышении температуры размягчения, снижении хладотекучести, уменьшении зависимости пенетрации от температуры, снижении температуры хрупкости, способности к многократным эластичным деформациям, повышении дуктильности. В битумные материалы каучуки вводятся в виде крошек, гранул, растворах в жидких углеводородах, порошков, латексов, дисперсий в неводной среде.

Вторая группа полимерных добавок – полиолефиновые полимеры – полиэтилен, полипропилен, их сополимеры, их стереоизомеры, поливинилацетат, поливинилхлорид. Их введение увеличивает прочность, когезию, сопротивление усталости, предотвращает образование трещин, одновременно придает эластичность, уменьшает восприимчивость к колебаниям температуры [5]. Например, в Казанском государственном технологическом университете битум модифицировался тройным этилен – пропиленовым каучуком. Дополнительно проводилась вулканизация каучука с целью создания пространственной структуры в матрице битума, придающей системе улучшенные физико – механические свойства.

Третья группа добавок – это полистирол и его сополимеры. На их основе готовят формованные изделия.

Последняя группа полимерных добавок – уретановые олигомеры, которые при введении с последующим вспениванием дают возможность получать пенобитумы или пеноасфальты, обладающие высокой водо- и шумопоглощающей способностью.

Фосфазены – трифосфонитрилхлорид (ТФНХ) и полифосфонитрилхлорид (ПФНХ) являются эффективными модификаторами битума, позволяющими расширить температурный интервал его эластично-пластического состояния. По данным

исследований Санкт-петербургского технологического института и Санкт-петербургской лесотехнической академии модуль упругости модифицированных ими битумов позволяет рекомендовать их для получения негорючих покрытий высокого качества [5].

Весьма перспективным является использование радиационных деструктантов резин, являющихся отходом производства шинных заводов. Их введение в битум возможно без введения пластификаторов. Иллюстрацией вышесказанного является модификация битума «девулканизаторами Розенберга» [6].

Способы производства ПБВ

Принципиальная технологическая схема производства ПБВ

Технологическая схема производства ПБВ представлена на рисунке 1

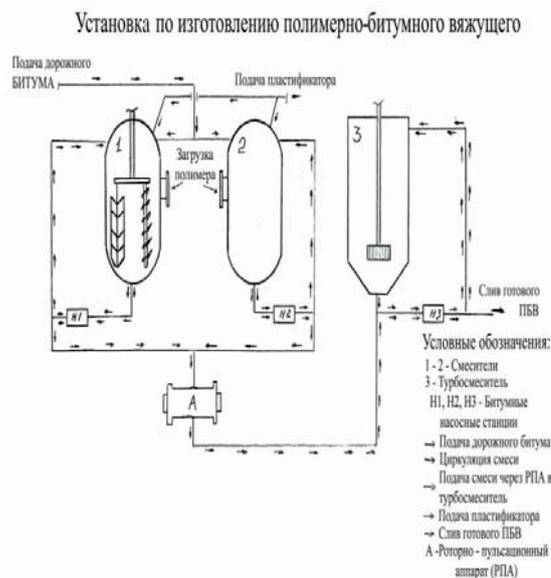


Рис. 1 – Технологическая схема производства ПБВ

ПБВ могут готовиться по одно- и двухстадийной схеме. Согласно двухстадийной схеме сначала готовится раствор полимера в каком-либо классификаторе (гудрон, солярка) 15-20% концентрации. Полимеры, используемые в них, – пено-, пастолисты. ДСТ — 30-01 – дивинилстирольный термоэластопласт «Протон», «Финопрен» – в виде крошки или порошка. Приготовленный раствор ДСТ подают в емкость насосом, оборудованным перемешивающим устройством в необходимом количестве (примерно 3% от массы битума), и перемешивают. Температура битума при перемешивании 140 – 160°C. Способ приготовления ПБВ по двухстадийной схеме не нашел широкого применения из-за необходимости готовить и дозировать раствор полимера, что приводит к колебанию состава ПБВ. Наиболее распространен одностадийный способ приготовления ПБВ, когда полимер с битумом смешивают сразу в специальном.

Технология производства ПБВ на установке ЦНКБ включает подготовку сырья (хранение, нагрев

битума до температуры 140 – 180°C, транспортировку), дозировку жидких (битумо-классификатор) и порошкообразных полимеров, смешение полимеров с получением модифицирующих битумов, хранение и транспортировку готового продукта. Установка представляет собой многоуровневую конструкцию, на которой размещены: на уровне земли — две насособитумных станции, обеспечивающие подачу битума, рециркуляцию его в процессе смешения и перекачку готовой продукции из емкости в приемнике на элеватор для подачи модификационного элемента в бункер; на первом ярусе — два смесителя; на втором — два привода смесителей, мерник классификатора, бункер для модификатора загружаемый с помощью элеватора, двухсторонний винтовой конвейер, подающий модификатор из бункера в смеситель [7].

Технологическая схема модификации битума полимерами производства завода «УКРБУДМАШ»

Технологическая схема модификации битума приведена на рис. 2.

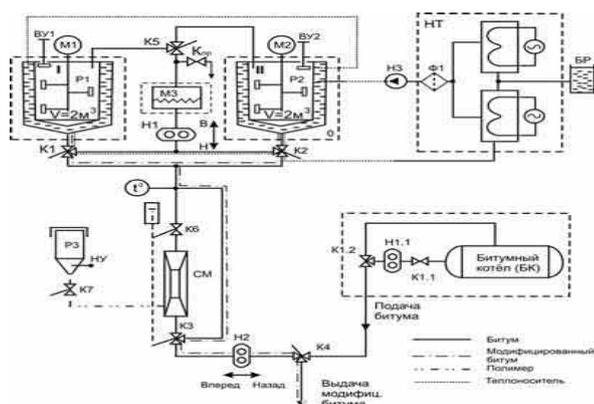


Рис. 2 – Технологическая схема модификации битума полимером

Н1, Н1.1, Н2, Н3 – насос; НТ – нагреватель теплоносителя; БР – бачок расширительный; М1, М2 – привод мешалки; М3 – привод мельницы; ВУ1, ВУ2 – датчик верхнего уровня; Р1, Р2 – реактор; К1.1 – К7 – кран с электропневмоприводом; СМ – смеситель; НУ – датчик нижнего уровня; V – емкость для загрузки полимера; t0 – датчик температуры; Ф1 – фильтр сетчатый; Кпр. – кран для взятия пробы. Нагретый в битумном котле до температуры 160–180 °С битум, насосом Н 1.1 через трехходовой кран К1.2 подается к установке. Трехходовой кран К 1.2 установлен в среднем положении, обеспечивающим перемешивание - циркуляцию битума в котле, в случае когда установка не потребляет битума.

При включении крана К4 и насоса Н2, битум из котла через кран К3 поступает на смеситель СМ, где происходит смешивание с полимером, который предварительно засыпается в емкость V. Смесь полимера с битумом подается в одну из емкостей реакторов Р1, Р2 (в зависимости от положения кранов К1; К2). После выработки

полимера из битума V до срабатывания датчика НУ, кран К3 переводился в положение подачи битума в реактор минуя смеситель СМ. Клапан подачи полимера К7 и К6 закрываются. Емкость реактора заполняется битумом до верхнего уровня (ВУ1 или ВУ2). Объем залитого в реактор битума 2 м³. Одновременно с заполнением емкости реактора битумом, происходит его перемешивание. Перемешивание проводится в течении заданного технологическим процессом времени (15...20мин). После окончания перемешивания переключается соответствующий кран (К1 или К2), включается насос Н1 и мельница М3. Кран К5 устанавливается в положение подачи битума после мельницы в соответствующий реактор.

После окончания заполнения емкости первого реактора, заполняется и вводится полимер в емкость второго реактора Р2. Технологический цикл во втором реакторе аналогичен первому.

Модифицированный в первом реакторе битум через соответствующий трехходовой кран реактора, (К1 или К2), трехходовой кран К3 насосом Н2 через трехходовой кран К4 подается потребителю.

Технологический цикл модификации битума во втором реакторе аналогичен первому.

После окончания работы на установке необходимо промыть емкость реакторов, мельницу, насосы, все трубопроводы горячим чистым битумом. Для этого емкости реакторов поочередно заполняются битумом без подачи полимера. В ручном режиме производится циркуляция битума по всем трубопроводам. Битум из емкостей и всех трубопроводов скачивается в битумный котел [8].

Технологическая схема модификации битума полимерами производства завода «КА»

Технологическая схема модификации битума полимерами производства завода «КА» приведена на рисунке 3

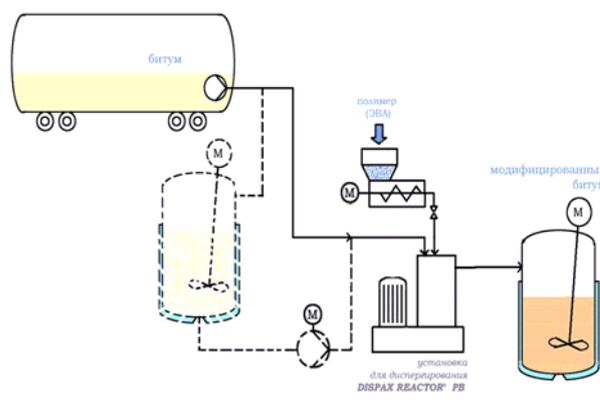


Рис. 3 - Технологическая схема модификации битума полимерами производства завода «КА»

При комнатной температуре битумы представляют собой очень вязкую черную массу, которая начинает течь только при нагревании. Для получения гомогенной смеси битум-полимер, необходимо нагреть до температуры 160°C.

Данная технология позволяет получать

модифицированный полимером битум на диспергирующей установке в непрерывном процессе. В периодическом процессе необходим длительный обогрев сосуда, большие и тяжелые мешалки, такое оборудование занимает много места, потребляет много электроэнергии, что сказывается на производительности, качестве производства.

Новый непрерывный процесс позволяет смешивать и растворять полимер в битуме за один проход. Оба компонента смешиваются и диспергируются с помощью диспергатора типа DISPAX-REACTOR® 2000 PB [9].

Технологическая схема модификации битума полимерами на асфальто-бетонном заводе

Технологическая схема модификации битума полимерами на асфальто-бетонном заводе приведена на рисунке 4

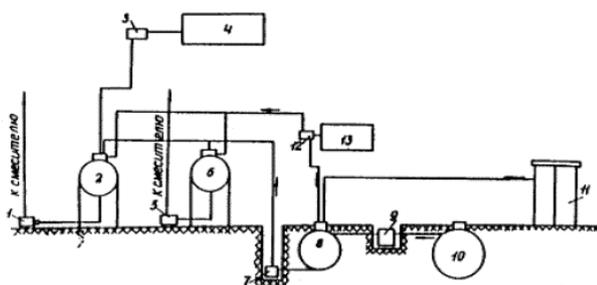


Рис. 4 - Схема приготовления ПБВ на АБЗ

Технологический процесс приготовления разжиженного ПБВ включает: приготовление раствора ДСТ, приготовление ПБВ.

Для приготовления раствора ДСТ из емкости (10) по трубопроводу с помощью насоса (9) подают растворитель в емкость (8). В растворитель загружают ДСТ (в виде крошки) и перемешивают.

Раствор ДСТ рекомендуется готовить без подогрева только в том случае, если его концентрация не превышает в сольвенте и ксилоле 20 %, дизельном топливе - 5 %. Если концентрация выше указанной, то растворитель необходимо нагревать в емкости (8) системой масло- или пароподогрева. Максимально допустимая температура нагрева растворителя: сольвента, ксилола - 60 °С; ТС-4, керосина - 80 °С; зимнего дизельного топлива - 120 °С; летнего дизельного топлива - 130 °С; гудрона - 180 °С; битума - не выше рабочей температуры, принятой для соответствующей марки.

Раствор ДСТ подают насосом (7) по трубопроводу в битумные котлы (2) и (6) и перемешивают с обезвоженным битумом, нагретым до температуры 90 - 160 °С в зависимости от марки битума и вида растворителя.

В том случае, если емкости (2) и (6) обеспечены мощными и высокопроизводительными мешалками, рекомендуется приготавливать ПБВ следующим образом. В емкость (6) с обезвоженным битумом, нагретым до 100 - 110 °С, подается растворитель с температурой начала кипения не ниже 120 °С, а затем ДСТ, и

смесь перемешивается до однородного состояния. Затем таким же образом приготавливают ПБВ в емкости (2).

Необходимое количество компонентов (битума, ДСТ, растворителя и раствора ДСТ) на одну порцию ПБВ устанавливают при подборе состава ПБВ и корректируют в рабочей емкости.

При подаче раствора ДСТ в битумный котел обязательно отключают подогрев котла. Смесь перемешивают до однородного состояния, а в случае необходимости добавляют жидкое ПАВ и вновь перемешивают до однородного состояния.

Для приготовления вязкого ПБВ крошку ДСТ подают непосредственно в котлы (2) и (6) и перемешивают до однородного состояния при максимальной рабочей температуре исходного битума.

Время, необходимое для приготовления однородного раствора ДСТ и ПБВ в рабочей емкости, устанавливают до начала работ с ПБВ. Для этого готовят контрольную партию раствора ДСТ в емкости (8) и ПБВ в рабочих котлах (2) и (6). Однородность смеси оценивают в процессе перемешивания.

Время, затраченное для получения однородной смеси ДСТ с растворителем, принимают за нормативное при приготовлении последующих партий раствора ДСТ.

Время, необходимое для приготовления однородной смеси раствора ДСТ с битумом, принимают за нормативное при получении последующих партий ПБВ.

Необходимое количество раствора ДСТ и битума устанавливают с помощью расходомера или по специально оттарированной рейке.

Продолжительность выдерживания ПБВ при рабочей температуре не должна превышать 6 ч. Не использованный в течение смены запас ПБВ допускается выдерживать в котле при температуре не выше 60 °С в течение 24 ч. Время хранения ПБВ в битумохранилище не ограничивается.

Все битумопроводы, дозировочные бачки и другие элементы битумных коммуникаций должны быть обеспечены системой паро- и маслоподогрева.

Обогрев начинают до начала работ [9].

Литература

- Сюняев З.И. Нефтяные дисперсионные системы / З.И. Сюняев. - М.: МИНХГП им.М.И. Губкина, 1981. - 84 с.
- Кириллова Л.Г. Модификация битумов полимерными материалами: автореф. дис. канд. техн. наук / Л.Г. Кириллова. - Казань, 2000. - 22с.
- Розенталь Д.А. Модификация свойств битумов полимерными добавками / Д.А. Розенталь, Л.С. Таболина, В.А. Федосова // Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность. - 1988. - №6. - с.28-39.
- Розенталь Д.А. Особенности приготовления полимербитумных композиций / Д.А. Розенталь, С.В. Дронов, А.А. Иванов // Строительные материалы. - 2004. - №9. - с. 13-14.
- Поконова Ю.В. Модификация битумов фосфазенами / Ю.В. Поконова, Л.М. Митрофанова // Химия и технология топлив и масел. - 2005. - №4. - с. 46-48.

- 6 Хозин В.Г. Битум-полимерные вяжущие для дорожных асфальтобетонов / В.Г Хозин, А.В. Мурафа, Ю.Н. Хакимуллин, С.И. Вольфсон. – М.: Технопроект, 1998. – 768 с.
- 7 Технология получения ПБВ [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://odoroge.ru/tehnologiya-polucheniya-polimerno-bitumnyx-vyazhushhix.html>, свободный.
- 8 Технологическая схема модификации битума полимерами производства завода «УКРБУДМАШ»

[Электронный ресурс]. - Режим доступа: http://www.ukrbudmash.com.ua/ru/modifiti_bitum_plant.htm, свободный.

- 9 Внукова Л.А., Мурзин В.М. Использование программного комплекса CADWorx 3D при подготовке специалистов для нефтехимической отрасли // Вестник КГТУ 2010. Т.12 №12, С. 520-523.

© **А. И. Абдуллин** – канд. техн. наук, доц. каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, ayaz_abdullin@kstu.ru; **Е. А. Емельянычева** – асп. той же кафедры; **Т. К. Усманов** – магистр той же кафедры; **В. Ю. Марков** – магистр той же кафедры.