

Кислотні числа – критерій придатності бітумів для шарів зносу із литих емульсійно-мінеральних сумішей дорожніх покривів

Acid numbers – a criterion for the suitability of bitumen for wearing courses for slurry surfacing

Сідун Ю.В., к.т.н., доцент, Гунька В.М., д.т.н., доцент, Поляк О.Є., аспірантка, Куліков Д.О., аспірант (Національний університет «Львівська політехніка»)

Sidun Yu., Ph.D, Associate Professor, Gunka V., DSc, Associate Professor, Poliak O., PhD student, Kulikov D., PhD student (Lviv Polytechnic National University)

У статті обґрунтована залежність між кислотним числом бітумних в'язучих та когезійною міцністю литих емульсійно-мінеральних сумішей (ЛЕМС). Встановлено, що високо кислотні бітумні в'язучі для ЛЕМС є оптимальними за критерієм когезійної міцності.

The article explores the dependence between the acid number of bitumen binders and the cohesive strength of Slurry Surfacing. To produce cationic bitumen emulsions and Slurry Surfacing, paraffinic binders from the Polish company PKN Orlen and domestic bitumen from PJSC Ukratnafta (Kremenchuk Refinery) were tested. Naphthenic bitumen was sourced from the Swedish company Nynas, the world's largest producer of naphthenic bitumen. To create the cationic bitumen emulsions for Slurry Surfacing, bitumen, a cationic emulsifier (amine-based), hydrochloric acid, and drinking water were used. Emulsions were prepared in a laboratory setting using a colloidal mill. Slurry Surfacing was designed and tested following the technical bulletins of the International Slurry Surfacing Association. In addition to emulsions, the Slurry Surfacing mix included a granite crushed stone-sand mixture (0-10 mm fraction), water, portland cement, and a decomposition regulator in the form of a 10% emulsifier solution.

It was found that high-acid bitumen binders are optimal for Slurry Surfacing in terms of cohesive strength. The study confirmed that naphthenic bitumen exhibits significantly higher acid numbers than paraffinic bitumen. Additionally, Slurry Surfacing compositions based on naphthenic and paraffinic bitumen require different amounts of decomposition regulator to achieve the desired decomposition time. Specifically, formulations with naphthenic bitumen require 0.5 parts more degradation agent than those with paraffinic bitumen. Despite this increased need for degradation agent, the rate of cohesive strength gain in Slurry Surfacing samples with naphthenic bitumen is 12 times higher than that of unmodified paraffinic samples and 10 times higher than that of polymer-modified paraffinic samples.

Ключові слова: кислотне число бітумів, катіонні бітумні емульсії, литі емульсійно-мінеральні суміші.

Keywords: acid number of bitumen, cationic bitumen emulsions, Slurry Surfacing.

Вступ. Кислотне число відноситься до показників надійності бітуму та характеризує таку його властивість, як полярність. Поняття кислотних чисел бітумів в технічних умовах дорожньо-будівельної нормативної бази України та нормах EN відсутні [1-4]. Лише в українському стандарті [5] згадуються кислотні числа бітумів, але необхідність їх визначення для потреб дорожнього будівництва не регламентується.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Постановка проблеми
Як показує огляд наукової літератури [6-8] кислотні числа є важливим показником для визначення якості бітуму для виготовлення бітумних емульсій. Особливо гостро це питання стоїть під час виготовлення катіонних бітумних емульсій для технологій литих емульсійно-мінеральних сумішей (ЛЕМС) [9-12]. В світовій практиці бітуми із високими кислотними числами називають «нафтовими», а із низькими – «парафіністими» [6-8,13]. Як показали попередні дослідження [14] до нафтових варто відносити бітуми з кислотними числами не менше 3,5 мг КОН/г, а парафіністі бітуми згідно літературного огляду [8,13,15] характеризуються кислотними числами до 1,0 мг КОН/г. Саме нафтові бітуми є оптимальними для ЛЕМС, але їх отримують із дефіцитної важкої нафти, яку дорого і важко переробляти. Парафіністі бітуми отримують із легкої нафти. За [16,17] до легких нафт відносять ті, що за стандартних умов (температура 20 °С та тиск 101,3 кПа) мають густину не більше 0,85 г/см³, а до нафт середньої густини відносять із густиною від 0,85 до 0,885 г/см³. Важкі нафти за густиною ділять на три класи: з підвищеною густиною (0,885-0,92 г/см³), надважка нафта (0,92 - 0,96 г/см³), бітуміозна нафта (більше 0,96 г/см³). Загалом, відповідно до групового вуглеводневого складу (ГВС) нафт [20-21] виділяють наступні групи: метанові або парафінові (ГВС містить понад 50 % парафінів), нафтові (ГВС містить понад 50 % нафтенів), ароматичні (ГВС містить понад 50 % ароматичних вуглеводнів), нафти мішаної основи (ГВС містить різні вуглеводні із вмістом кожного не менше 25%). Отже, властивості бітумів (в тому числі і кислотні числа) будуть залежати від ГВС нафт з якої вони виготовленні.

Метою роботи було встановити кислотні числа нафтових та парафіністих бітумів та оцінити вплив виду використаного бітуму на показники якості ЛЕМС.

Основна частина

Сьогодні в Україні найбільшим постачальником бітуму є польська компанія PKN Orlen, щодо вітчизняного бітуму то його продовжує продукувати ПАТ «Укртатнафта» (Кременчуцький НПЗ). Компанія PKN Orlen для виготовлення в'язучих використовує легкі нафти, так само, як і ПАТ «Укртатнафта», яка виготовляє бітум із суміші українських нафт. Відповідно бітуми, що продукують ці два підприємства можна віднести до парафіністичних. А основним виробником нафтових бітумів у світі є шведська компанія Nynas. Саме бітуми цих компаній були використані для дослідження, зокрема, як нафтені бітуми використали Nybit E 85 та Nynas 70/100 (Nynas) та парафіністичні БНД 70/100 (ПАТ «Укртатнафта») та 70/100 (Мажейкяй, Литва), 70/100 (Плоцьк, Польща) та модифікований бітум Orbiton 45/80-55 (Плоцьк, Польща). Основні фізико-механічні показники бітумів визначали за ДСТУ EN 12591 [18] та ДСТУ 4044 [19], встановлення кислотного числа бітумів проводили за ASTM D 664-01 [20] (табл. 1).

Аналіз табл. 1 підтверджує, що парафіністичні бітуми характеризуються низькими кислотними числами, менше 1,0 мг КОН/г. Є характерним, що український бітум БНД 70/100 ПАТ «Укртатнафта» та бітуми компанії PKN Orlen виготовлені за технологією окиснення відрізняються значеннями кислотного числа більш ніж в четверо. При чому модифікований полімерами безпосередньо на нафтопереробному заводі бітум Orbiton 45/80-55 має рівний показник кислотного числа із БНД 70/100 ПАТ «Укртатнафта». Відповідно в даному випадку модифікування бітуму полімером дещо збільшує його кислотне число. Nybit E 85 виготовлений за допомогою атмосферно-вакуумної дистиляції характеризується підвищеним кислотним числом навіть серед бітумів компанії NYNAS [14].

Для виготовлення катіонних бітумних емульсій для ЛЕМС використали усі перелічені бітуми, катіоноактивний емульгатор (на основі амінів), соляну кислоту та питну воду. Емульсію виготовляли за допомогою лабораторної бітумно-емульсійної установки по типу колоїдного млина.

ЛЕМС проектували та випробовували за технічними бюлетенями International Slurry Surfacing Association [21-24]. Для підбору ЛЕМС використали гранітну щебенево-піщану суміш фракції 0-10 мм, що складалась із не реактивного відсіву 0-5 мм за показником «метилен синій» та щебеню 5-10 мм. Зерновий склад ЦПС наведений на рис. 1.

Також в склад ЛЕМС включали питну воду, портландцемент марки ПЦ ІІ/А-Ш-400 за ДСТУ Б В.2.7-46:2010 [25] та регулятор розпаду ЛЕМС у вигляді 10% розчину емульгатора.

Таблиця 1

Основні фізико-механічні показники бітумів та їх кислотні числа

№ з/п	Показник	Марка бітуму, виробник					
		PKN Orlen			70/100 ПАТ «Укртатнафта»	Nynas	
		70/100 Литва	70/100 Польща	Orbiton 45/80-55		Nybit E 85	70/100
1.	Глибина проникності голки (пенетрація) за температури 25 °С, 0,1 мм	81	91	76	77	80	75
2.	Температура розм'якшеності, °С	48,0	45,6	62,6	48,8	47	45
3	Температура крихкості по Фраасу, °С	-14	-18	-14	-14	-13	-11
4.	Розтяжність (дуктильність) за температури 25 °С, см	>150					
5.	Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	316	308	328	298	219	231
6.	Кислотне число, мг КОН/г	0,2	0,2	0,9	0,9	4,6	3,6

Таблиця 2

Склади бітумних емульсій

Компоненти емульсій, мас.%			
Бітум	Емульгатор	НСІ у водній фазі до рН	Вода
61,0	1,1	2,5	до 100

Оптимальні склади за критерієм розпаду підбирали у лабораторних умовах за [23] (табл. 3). На основі отриманих емульсій та інших компонентів були підібрані склади ЛЕМС за критерієм розпад суміші (табл. 4). Значення портланцементу, води та бітумної емульсії були сталими спираючись на попередні дослідження [23-25], а вміст регулятора розпаду підбрили для забезпечення часу розпаду близького до 120 с згідно з вимогами ISSA A143 [19].

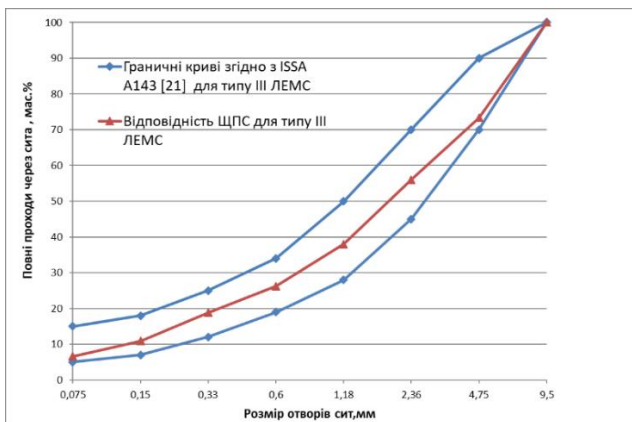


Рис. 1. Зерновий склад ЩПС для ЛЕМС

В табл.3 умисно намагались створити максимально схожі склади ЛЕМС за критерієм розпаду для виключення кількісного впливу того чи іншого компоненту на показники когезійної міцності суміші (табл. 4).

Таблиця 3

Склади ЛЕМС за критерієм mix time

Бітум		Вміст компонентів, г, понад 100 г кам'яного матеріалу				Розпад (≥ 120), с
		Цемент	Вода	Регулятор розпаду	Емульсія	
Nynas	Nybit E 85	1,0	10	1,5	14	120-150
	70/100					
PKN Orlen	70/100 (Литва)	1,0	10	1,0	14	120-150
	70/100 (Польща)					
	Orbiton 45/80-55					
70/100 ПАТ «Укртатнафта»						

Внаслідок чого різниця у складах ЛЕМС на основі нафтового бітуму Nubit E 85 і парафіністичних лише у регуляторі розпаду суміші. ЛЕМС із Nubit E потребує більше добавки регулятора через те що розпад суміші відбувається швидше за рахунок ефективності самого бітуму.

Дослідження щодо розпаду суміші та когезійної міцності проводили за температура 20°C та відносної вологості повітря 50 %. Когезійну міцність суміші встановлювали згідно з [24] використовуючи характер руйнування зразків ЛЕМС:

- Near Spin (NS) руйнування у вигляді однієї радіальної тріщини. Характеризує етап самоущільнення суміш, можливе відкриття руху з обмеженням швидкості до 40 км/год та заборонаю розвороту.

- Solid Spin (SS) характеризується відсутністю руйнувань, але можливе зміщення або видалення часток в'язучого. Характеризує етап затвердіння суміш, можливе відкриття руху без заборон.

Таблиця 4

Когезійна міцність ЛЕМС

ЛЕМС на бітумі		Характер руйнування	
		NS, год:хв	SS, год:хв
Nynas	Nybit E 85	0:15	0:25
	70/100	0:20	0:30
PKN Orlen	70/100 Литва	4:00	6:00
	70/100 Польща		
	Orbiton 45/80-55	3:20	5:10
70/100 ПАТ «Укртатнафта»		4:00	6:00

Найкращі показники когезії демонструють ЛЕМС із нафтовими бітумами Nybit E-85 та Nynas 70/100, не зважаючи на більший вміст регулятора розпаду у суміші в порівнянні із ЛЕМС на інших в'язучих. А як відомо наявність регулятора розпаду у вигляді водного розчину емульгатора знижує швидкість набору когезійної міцності суміші. Із парафіністичних бітумів найкращі показники когезії демонструє модифікований полімером бітум Orbiton 45/80-55, проте відповідно до [21,22] характер руйнування NS для зразків ЛЕМС має бути зафіксованим не пізніше ніж за 1 год. Аналізуючи, табл.1 та табл.4 встановлюємо, що кислотні числа є критерієм придатності бітумного в'язучого для ЛЕМС з огляду на її когезійну міцність.

Висновки. Кислотні числа нафтових бітумів є значно вищими ніж парафіністичних. Досліджено, що склади ЛЕМС на основі нафтових та парафіністичних бітумів відрізняються кількістю необхідного регулятор розпаду для досягнення необхідного часу розпаду (більше 120 с). ЛЕМС на нафтових бітумах потребують на 0,5 частини більше регулятор розпаду ніж парафіністичні. Не зважаючи, на необхідність включення більшої кількості регулятора розпаду швидкість набору когезійної міцності зразків ЛЕМС із нафтових бітумів у 12 та у 10 разів вища ніж у парафіністичних не модифікованих та модифікованих полімером відповідно.

Подяка. Дана робота виконана в рамках реалізації проекту «Інноваційні комплексні підходи для відновлення транспортних споруд» від Національного фонду досліджень України (грант № 2023.05/0026).

References

1. DSTU 4044:2019 Petroleum road viscous bitumen. Technical conditions
2. DSLP 45.2-00018112-069:2011. Distillation viscous petroleum road bitumen. Technical conditions
3. DSTU EN 12591:2017 Bitumen and bituminous binders. Technical requirements for road bitumen (EN 12591:2009, IDT)
4. DSTU EN 12597:2018 Bitumen and bituminous binders. Glossary of terms (EN 12597:2014, IDT)
5. DSTU 4279:2004 Petroleum bitumen. Nomenclature of quality indicators
6. Lesueur D (2009) The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Adv Colloid Interface Sci* 145(1–2):42–82.
7. Bernard Eckmann, Frédéric Delfosse, Eric Jorda, Gary Schofield. (2015) Technical Challenges PAVEMENT PRESERVATION & RECYCLING SUMMIT. PPRS. PARIS
8. Guillaume Rousseau, Thierry Soulier, Bruno Marcant. (2015) Novel bituminous emulsion. Patents FR3020065A1, <https://patents.google.com/patent/FR3020065A1/en>.
9. Soliman, S., Maze, M., & Delfosse, F. (2003). Development of emulsions for micro-surfacing. In The XXIIInd PIARC World Road Congress World Road Association (PIARC).
10. Sidun, I., Vollis, O., Bidos, V., Turba, Y. (2023). Versions of Orthophosphoric Acids for Slurry Surfacing Mix. In: Blikharsky, Z. (eds) Proceedings of EcoComfort 2022. EcoComfort 2022. Lecture Notes in Civil Engineering, vol 290. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-14141-6_40.
11. Sidun, Iurii & Solodky, Sergii & Vollis, Oleksiy & Gunka, Volodymyr. (2021). Cohesion of Slurry Surfacing Mix on Bitumens of Different Acid Numbers at Different Curing Temperatures. *EcoComfort 2020, LNCE 100*, pp.429-435, 2021.
12. Sidun I., Vollis O., Hidei V., Bidos V. Quick-traffic slurry surfacing mix with orthophosphoric acid // *Production Engineering Archives*. – 2021. – Vol. 27, iss. 3. – P. 191–195 <https://doi.org/10.30657/pea.2021.27.25>
13. Guerrero, Felipe & Cabrerizo-Vilchez, Miguel & Rodríguez-Valverde, Miguel A.. (2014). Bitumen spreading on calcareous aggregates at high temperature. *Journal of Materials Science*. 49. 10.1007/s10853-014-8482-y.

14. Iurii Sidun, Volodymyr Gunka, Olena Astakhova Acid numbers of naphthenic bitumen for road emulsions XII International Scientific and Technical Conference "Progress in Oil and Gas Processing and Petrochemical Industry": conference proceedings. - Lviv: Lviv Polytechnic Publishing House, 2024. - P. 90-92.
15. Delfosse, Frédéric Drouadaine, Ivan (2015) Paraffinic cold-cast bituminous material with rapid cohesion increase. Patents EP 2 907 853 B1
16. DSTU 4632:2006 Petroleum. Collection and preparation. Terms and definitions of concepts
17. Stebelska H.Y. A new look at the problem of oil classification / H.Y. Stebelska // Bulletin of V.N. Karazin Kharkiv National University: collection of scientific works: Geology - Geography - Ecology. - 2017. - No. 46. - P. 50-56.
18. DSTU EN 12591: 2017 Bitumen and bituminous binders. Technical requirements for road bitumen (EN 12591:2009, IDT)
19. DSTU 4044: 2019 Petroleum road binders. Technical conditions
20. ASTM D664 Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
21. ISSA A105 Recommended Performance Guidelines for Emulsified Asphalt Slurry Seal // Design Technical Bulletin, International Slurry Surfacing Association, Annapolis, MD, (Revised) May 2010.
22. ISSA A143 Recommended Performance Guidelines for Micro-Surfacing // Design Technical Bulletin, International Slurry Surfacing Association, Annapolis, MD, (Revised) February 2010.
23. ISSA Technical Bulletin 113 Test Method for Determining Mix Time for Slurry Surfacing Systems, International Slurry Surfacing Association, Revised 2021
24. ISSA Technical Bulletin 139 Test Method to Determine Set and Cure Development of Slurry Surfacing Systems by Cohesion Tester, International Slurry Surfacing Association, Revised 4/2017
25. DSTU B B.2.7-46: 2010 Construction materials. Cements for general construction purposes. Technical specifications

Література

1. ДСТУ 4044:2019 Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Технічні умови
2. COU 45.2-00018112-069:2011. Бітуми нафтові дорожні в'язкі дистиляційні. Технічні умови
3. ДСТУ EN 12591:2017 Бітум та бітумні в'язучі. Технічні вимоги до дорожніх бітумів (EN 12591:2009, IDT)
4. ДСТУ EN 12597:2018 Бітум та бітумні в'язучі. Словник термінів (EN 12597:2014, IDT)
5. ДСТУ 4279:2004 Бітуми нафтові. Номенклатура показників якості
6. Lesueur D (2009) The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. Adv Colloid Interface Sci 145(1-2):42-82.
7. Bernard Eckmann, Frédéric Delfosse, Eric Jorda, Gary Schofield. (2015) Technical Challenges PAVEMENT PRESERVATION & RECYCLING SUMMIT. PPRS. PARIS
8. Guillaume Rousseau, Thierry Soulier, Bruno Marcant. (2015) Novel bituminous emulsion. Patents FR3020065A1, <https://patents.google.com/patent/FR3020065A1/en>.

9. Soliman, S., Maze, M., & Delfosse, F. (2003). Development of emulsions for micro-surfacing. In The XXIInd PIARC World Road Congress World Road Association (PIARC).
10. Sidun, I., Vollis, O., Bidos, V., Turba, Y. (2023). Versions of Orthophosphoric Acids for Slurry Surfacing Mix. In: Blikharsky, Z. (eds) Proceedings of EcoComfort 2022. EcoComfort 2022. Lecture Notes in Civil Engineering, vol 290. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-14141-6_40.
11. Sidun, Iurii & Solodky, Sergii & Vollis, Oleksiy & Gunka, Volodymyr. (2021). Cohesion of Slurry Surfacing Mix on Bitumens of Different Acid Numbers at Different Curing Temperatures. EcoComfort 2020, LNCE 100, pp.429-435, 2021.
12. Sidun I., Vollis O., Hidei V., Bidos V. Quick-traffic slurry surfacing mix with orthophosphoric acid // Production Engineering Archives. – 2021. – Vol. 27, Iss. 3. – P. 191–195 <https://doi.org/10.30657/pea.2021.27.25>
13. Guerrero, Felipe & Cabrerizo-Vilchez, Miguel & Rodríguez-Valverde, Miguel A.. (2014). Bitumen spreading on calcareous aggregates at high temperature. Journal of Materials Science. 49. 10.1007/s10853-014-8482-y.
14. Юрій Сідун, Володимир Гунька, Олена Астахова Кислотні числа нафтових бітумів для дорожніх емульсій XII Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазо-переробній та нафтохімічній промисловості»: матеріали конференції. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2024. – С. 90–92.
15. Delfosse, Frédéric Drouadaine, Ivan (2015) Paraffinic cold-cast bituminous material with rapid cohesion increase. Patents EP 2 907 853 B1
16. ДСТУ 4632:2006 Нафта. Збирання та підготовляння. Терміни та визначення понять
17. Стебельська Г. Я. Новий погляд на проблему класифікації нафт / Г. Я. Стебельська. // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна: зб. наук. праць. — Сер.: Геологія – Географія – Екологія. – 2017. – №46. – С. 50–56
18. ДСТУ EN 12591:2017 Бітум та бітумні в'язучі. Технічні вимоги до дорожніх бітумів (EN 12591:2009, IDT)
19. ДСТУ 4044:2019 Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Технічні умови
20. ASTM D664 Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
21. ISSA A105 Recommended Performance Guidelines for Emulsified Asphalt Slurry Seal // Design Technical Bulletin, International Slurry Surfacing Association, Annapolis, MD, (Revised) May 2010.
22. ISSA A143 Recommended Performance Guidelines for Micro-Surfacing // Design Technical Bulletin, International Slurry Surfacing Association, Annapolis, MD, (Revised) February 2010.
23. ISSA Technical Bulletin 113 Test Method for Determining Mix Time for Slurry Surfacing Systems, International Slurry Surfacing Association, Revised 2021
24. ISSA Technical Bulletin 139 Test Method to Determine Set and Cure Development of Slurry Surfacing Systems by Cohesion Tester, International Slurry Surfacing Association, Revised 4/2017
25. ДСТУ Б В.2.7-46:2010 Будівельні матеріали. Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови