

Т. А. Чіпко¹, Ю. В. Присяжний¹, М. Д. Мірошниченко²

Національний університет “Львівська політехніка”,

¹ кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”,

² кафедра технологій переробки нафти, газу та твердого палива

taras.a.chipko@lpnu.ua

МОДИФІКУВАННЯ ДОРОЖНЬОГО БІТУМУ ГУМІНОВИМИ КИСЛОТАМИ

<https://doi.org/10.23939/ctas2024.01.095>

Здійснено модифікування дорожнього бітуму марки БНД 70/100 гуміновими кислотами, зокрема, вивчено вплив тривалості процесу і кількості додатку на якісні характеристики в'язучого. Встановлено, що гумінові кислоти негативно впливають на пластичні властивості бітуму (погіршують температуру розм'якшення, penetрацію і дуктильність), позитивно на його еластичність і практично не впливають на здатність в'язучого зчіплюватись із поверхнею мінерального матеріалу. Основний модифікувальний ефект гумінових кислот полягає у позитивному впливі на процеси технологічного старіння дорожнього бітуму (сповільнюється старіння бітуму), зокрема, зростає залишкова penetрація, зменшується ΔT (зміна температури розм'якшення), а Δm (маса бітуму) практично не змінюється. З огляду на забезпечення максимально позитивного впливу встановлено оптимальну тривалість модифікування і кількість гумінових кислот у суміші з бітумом.

Ключові слова: вуглецеві матеріали; буре вугілля; гумінові кислоти; модифікатор; бітум; будівництво автомобільних доріг.

Вступ

Історично, із розвитком промисловості склалось так, що основним напрямом застосування бурого вугілля є енергетичний напрям – виробництво електричної та теплової енергії. Також буре вугілля є сировиною для інших різнотипних технологічних процесів, зокрема, газифікації, окисної десульфуризації, виробництва компонентів котельного палива тощо [1–4].

Застосування бурого вугілля в Україні має значний потенціал через великі його резерви, особливо в Черкаській, Дніпропетровській, Кіровоградській та Харківській областях [6, 7]. Однак, незважаючи на великі поклади, його використання в енергетиці та інших сферах обмежене через негативні якісні характеристики, насамперед вміст сірки, золи та вологи. Юридичні аспекти також ускладнюють використання бурого вугілля, особливо в контексті “Енергетичної стратегії України” до 2050 р., яка спрямована на кліматичну нейтральність та зменшення використання вугілля, зокрема бурого [8].

З урахуванням зазначеного вище пошук і розроблення “неенергетичних методів” використання бурого вугілля видається доволі перспективним. Наприклад, одним із цікавих способів споживання бурого вугілля є отримання з нього гумінових кислот (ГК). Ці органічні сполуки застосовують у різних сферах промисловості, зокрема, в сільському господарстві, виробництві полімерних гідрогелів, сорбентів для очищення води тощо.

Гумінові кислоти, які виділяють із різних типів сировини, відрізняються за складом та співвідношенням основних груп речовин, проте останні залишаються незмінними. Це:

- фульвокислоти, які розчиняються у воді;
- гематомеланові кислоти, нерозчинні у воді, але розчинні у спирті;
- гумусові кислоти, які нерозчинні ані у воді, ані у спирті.

До складу ГК входять різні функційні групи, кількість яких залежить від походження, віку,

клімату та умов видобування/виробництва кислот [9]. Властивості гумінових кислот, насамперед, залежать від кисневмісних груп, зокрема фенольних і карбоксильних [10]. Це визначає широкий спектр використання ГК і їх похідних (солей). Наприклад, гумат калію/натрію є ефективним засобом стимулювання росту рослин, що широко використовують у сільському господарстві для підвищення стійкості рослин до навколишніх умов [11]. ГК застосовують як структурувальні агенти у полімерних гідрогелях на основі желатину [1]. З їх використанням виробляють сорбенти для очищення ґрунтових вод від йонів міді та кадмію [7, 12] і видалення афлатоксинів із харчових олій [13]. Гумінові кислоти проявляють противірусні та протизапальні властивості, а завдяки наявним функціональним групам та хінонам у їх складі також демонструють антиоксидантні, дисмутагенні та фунгіцидні властивості [14].

Також варто відзначити дослідження щодо застосування солей гумінових кислот, виконані на кафедрі хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету “Львівська політехніка”. Зокрема, в роботах [15–17] встановлено позитивний вплив гумату калію на процеси технологічного старіння дорожнього бітуму, яке активно відбувається за умов високих температур, вологості, сонячного випромінювання та взаємодії гарячого бітуму з киснем повітря на етапі виробництва, транспортування та зберігання, а також під час виготовлення асфальтобетону. Цей напрям застосування солей гумінових кислот може бути особливо цікавим і актуальним для країн, де спостерігаються виражені сезонні зміни клімату, зокрема для України. В нашій країні різкі коливання температур та значні опади протягом року прямо впливають на стан та тривалість експлуатації дорожнього покриття [18].

Дослідження, пов’язані із взаємодією гумінових продуктів, отриманих переробленням бурого

вугілля з бітумами, вважаємо особливо цікавими і перспективними, з огляду на певну схожість в будові молекул бітуму та гумінових кислот. Першочергово це пов’язано з наявністю у структурі останніх конденсованих циклічних ароматичних сполук. З огляду на це, можна припустити, що бітум і гумінові кислоти є сумісними речовинами, а наявність у гумінових кислотах кисневмісних груп може стати додатковою сполучною ланкою для їх взаємодії.

З огляду на зазначене вище, цікавою і перспективною видається можливість додавання безпосередньо гумінових кислот до дорожнього бітуму з подальшим визначенням зміни його якісних характеристик.

Мета досліджень – вивчити вплив тривалості та кількості додатку на процес модифікування дорожнього бітуму гуміновими кислотами.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати такі завдання: відібрати і проаналізувати буре вугілля України, вилучити з нього гумінові кислоти та виконати їх аналіз; здійснити модифікування дорожнього бітуму отриманими кислотами в різних умовах (зміна тривалості модифікування і кількості додатку); вивчити і проаналізувати якість одержаних модифікованих зразків дорожнього бітуму.

Матеріали та методи досліджень

Використані для досліджень гумінові кислоти попередньо були вилучені із усередненої проби бурого вугілля українського походження (Черкаська область). Характеристики бурого вугілля і отриманих з нього ГК наведено в табл. 1, 2.

Для модифікування гуміновими кислотами використано дорожній нафтовий бітум марки БНД 70/100 (виробник – ПАТ “Укртатнафта”; м. Кременчук, Україна). Його характеристики наведено в табл. 3.

Таблиця 1

Характеристики бурого вугілля

Якісний аналіз			
Вміст вологи (w^a), % мас	Зольність (A^d), % мас.	Вміст загальної сірки (S_t^d), % мас.	Вихід летких речовин (V^d), % мас.
16,8	48,7	2,5	29,1
Елементний склад			
C^d , % мас.	H^d , % мас.	N^d , % мас.	O_d^d , % мас.
41,47	2,30	0,66	4,36

Таблиця 2

Характеристики гумінових кислот

Якісний аналіз			
Вміст води (w^a), % мас	Зольність (A^d), % мас.	Вміст загальної сірки (S_t^d), % мас.	Вихід легких речовин (V^{daf}), % мас.
9,6	7,9	3,90	52,3
Елементний склад			
C^{daf} , % мас.	H^{daf} , % мас.	N^{daf} , % мас.	O_d^{daf} , % мас.
62,34	4,63	0,77	28,36

Таблиця 3

Характеристики дорожнього бітуму марки БНД 70/100

Показник	Розмірність	Значення
Глибина проникності голки (пенетрація) за температури 25 °С	0,1 мм	78
Температура розм'якшення	°С	52,8
Розтяжність (дуктильність) за температури 25 °С	см	58
Еластичність за температури 25 °С	%	17,5
Зчеплюваність із поверхнею скла	%	65
Зчеплюваність із поверхнею щебеню	бали	3,5
Зміна властивостей після прогрівання (метод RTFOT):		
– зміна маси (Δm)	% мас.	0,086
– зміна температури розм'якшення	°С	6,8
– залишкова пенетрація за температури 25 °С	%	50

Методика вилучення гумінових кислот [19] передбачає подрібнення бурого вугілля, екстракцію гумінових речовин розчином натрію гідроксиду, нейтралізацію отриманого розчину кислотою з осадженням розчинної у лугах фракції (гумінових кислот), фільтрування, сушіння. Для лужної екстракції гумінових кислот використовували буре вугілля з розміром часток 200 мкм. Для цього 1,0 кг бурого вугілля обробляли 0,8 м³ 0,1N натрію гідроксиду. Витримували одержану суспензію 24 години, потім здійснювали декантацію, а відтак обробляли із використанням центрифуги за швидкості обертання 2000 об./хв. Відокремлювали лужний розчин від твердих частинок вугілля та здійснювали осадження гумінових кислот, додаючи сульфатну кислоту до явних ознак коагуляції (рН=2). Отриманий розчин обробляли з використанням центрифуги. Осад переносили у воронку з фільтрувальним папером та промивали його дистильованою водою до рН=7. Осад висушували, подрібнювали у фарфоровій ступці.

Модифікування дорожнього бітуму гуміновими кислотами здійснювали за таких умов:

- температура – 120 °С;
- кількість модифікатора (гумінових кислот) – 0,5 % мас.; 2,0 % мас.; 3,0 % мас.;
- тривалість – 30 хв; 60 хв; 120 хв; 240 хв;
- інтенсивність перемішування (змішувач Daihan Scientific HT-50 DX) – 1000 об./хв.

Методика модифікування була такою: необхідну кількість бітуму нагрівали, перемішуючи, до температури модифікування, після цього додавали задану кількість ГК та витримували впродовж необхідного часу за сталого перемішування. На основі порівняння якісних показників вихідного і модифікованого бітуму робили висновок про ефективність застосування ГК як модифікатора дорожніх нафтових бітумів.

Визначення якісних характеристик вихідних та модифікованих зразків бітуму здійснювали згідно із методиками, наведеними у відповідних нормативних документах, а саме: глибина проникності голки (пенетрація) за температури 25 °С [20]; температура розм'якшення [21]; розтяжність

(дуктильність) за температури 25 °С [22]; зчеплюваність із поверхнею скла [23]; зчеплюваність із поверхнею щебеню [24]; еластичність [25]; зміна властивостей після прогрівання (метод RTFOT) [25].

Результати досліджень та їх обговорення

На рис. 1, 2 наведено результати досліджень щодо впливу тривалості модифікування і кількості гумінових кислот у суміші із дорожнім бітумом марки БНД 70/100 на його пластичні, еластичні й адгезійні характеристики. На рис. 3 і 4 наведено результати досліджень щодо впливу тривалості модифікування і кількості гумінових кислот у суміші з дорожнім бітумом марки БНД 70/100 на зміну його характеристик після прогрівання (метод RTFOT).

Зауважимо, що спочатку ми вивчали вплив кількості модифікатора. Модифікування здійснювалось за різних дозувань гумінових кислот (кількість ГК 0,5 % мас. – зразок БМГК-1; ГК 2,0 % мас. – БМГК-2; ГК 3,0 % мас. – БМГК-3). Тривалість модифікування становила 60 хв, температура – 120 °С. Далі, встановивши оптимальну кількість гумінових кислот, вивчали вплив тривалості модифікування (тривалість процесу 30 хв – зразок БМГК-4; 60 хв – зразок БМГК-2; 120 хв – зразок БМГК-5; 240 хв – зразок БМГК-6). Витрата гумінових кислот становила 2,0 % мас. на бітум, температура – 120 °С.

Дані, наведені на рис. 1 і 2, свідчать про різний вплив гумінових кислот на якісні характеристики дорожнього бітуму. Так, додавання ГК до в'язучого негативно позначається на його пластичних властивостях, зокрема, погіршуються penetрація, температура розм'якшення і дуктильність. Однак гумінові кислоти позитивно впливають на еластичність бітуму, яка зростає з 17,5 % до 29,0 % (під час вивчення впливу кількості модифікатора, рис. 1) і з 17,5 до 31,2 % (під час вивчення впливу тривалості модифікування, рис. 2). Адгезійні властивості фактично не змінюються щодо вихідного бітуму. Незначне підвищення адгезії (як до поверхні скла, так і до поверхні щебеню) спостерігається за тривалості модифікування 240 хв (зразок БМГК-6, рис. 2). Проте цей результат досягнуто швидше за рахунок збільшення в'язкості бітуму внаслідок тривалого змішування за підвищеної температури (підтверджується найвищими значеннями температури розм'якшення і penetрації для зразка БМГК-6), аніж завдяки дії модифікатора на здатність бітуму зчеплюватись із поверхнею мінерального матеріалу.

Зауважимо, що описаний вплив гумінових кислот на якість бітуму аналогічний для двох досліджуваних чинників (кількість модифікатора і тривалість модифікування). Він інтенсифікується у разі збільшення кількості ГК у суміші з бітумом та/чи зростання тривалості процесу модифікування.

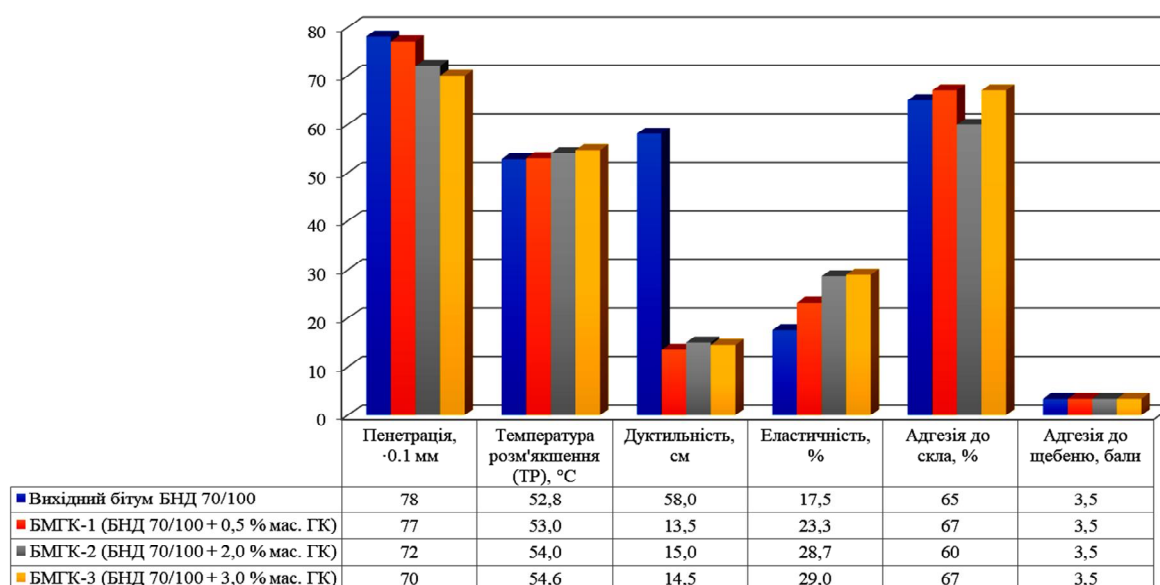


Рис. 1. Вплив кількості гумінових кислот під час модифікування дорожнього бітуму марки БНД 70/100 на його пластичні, еластичні й адгезійні характеристики

Зовсім інша картина спостерігається під час аналізування результатів досліджень щодо впливу ГК на зміну характеристик бітуму після прогрівання (метод RTFOT) (рис. 3 і 4). Як збільшення витрати модифікатора, так і зростання тривалості змішування позитивно впливають на процеси технологічного старіння дорожнього бітуму. Із рис. 3 видно, що в результаті додавання ГК до бітуму зростає залишкова пенетрація, зменшується ΔT (зміна температури розм'якшення), а Δm (зміна маси) практично не

змінюється. Цей позитивний ефект максимальний за вмісту ГК у бітумі на рівні 2,0 % мас. (зразок БМГК-2, рис. 3). Менша витрата ГК (0,5 % мас, зразок БМГК-1, рис. 3), наприклад, за температурою розм'якшення наближає модифікований бітум до вихідного в'язучого, а більша витрата гумінових кислот (3,0 % мас., зразок БМГК-3, рис. 3) незначно сповільнює здатність бітуму до старіння. З огляду на це, оптимальною кількістю ГК у бітумі можна вважати значення 2,0 % мас.

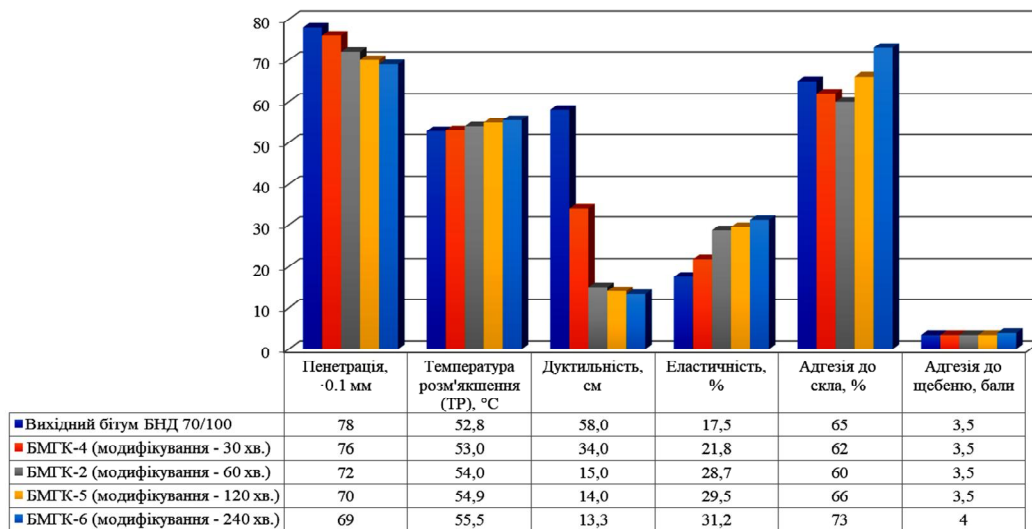


Рис. 2. Вплив тривалості процесу модифікування дорожнього бітуму марки БНД 70/100 гуміновими кислотами на його пластичні, еластичні й адгезійні характеристики

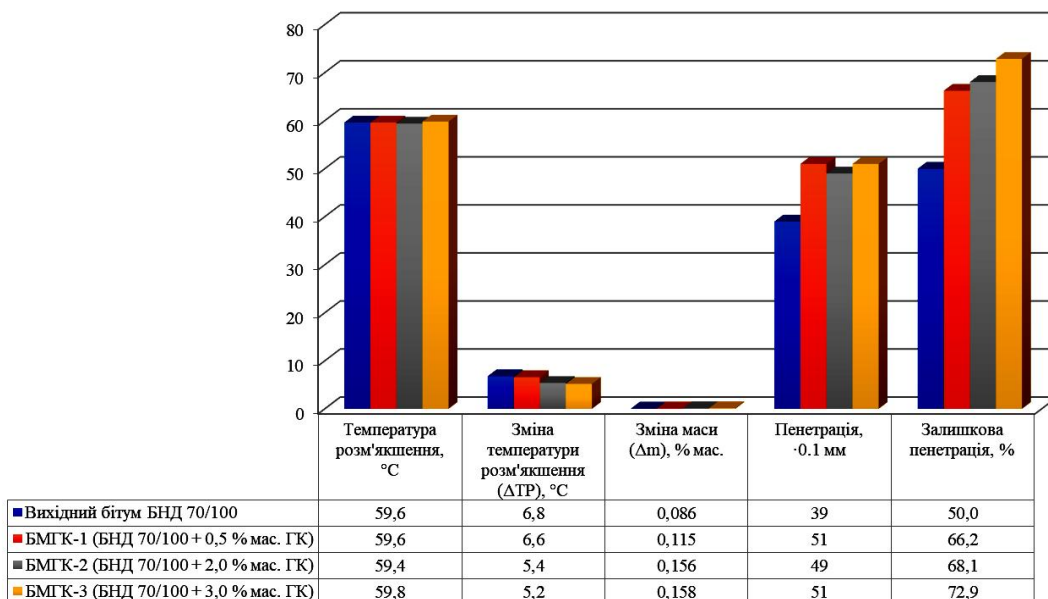


Рис. 3. Вплив кількості гумінових кислот під час модифікування дорожнього бітуму марки БНД 70/100 на зміну його характеристик після прогрівання (метод RTFOT)

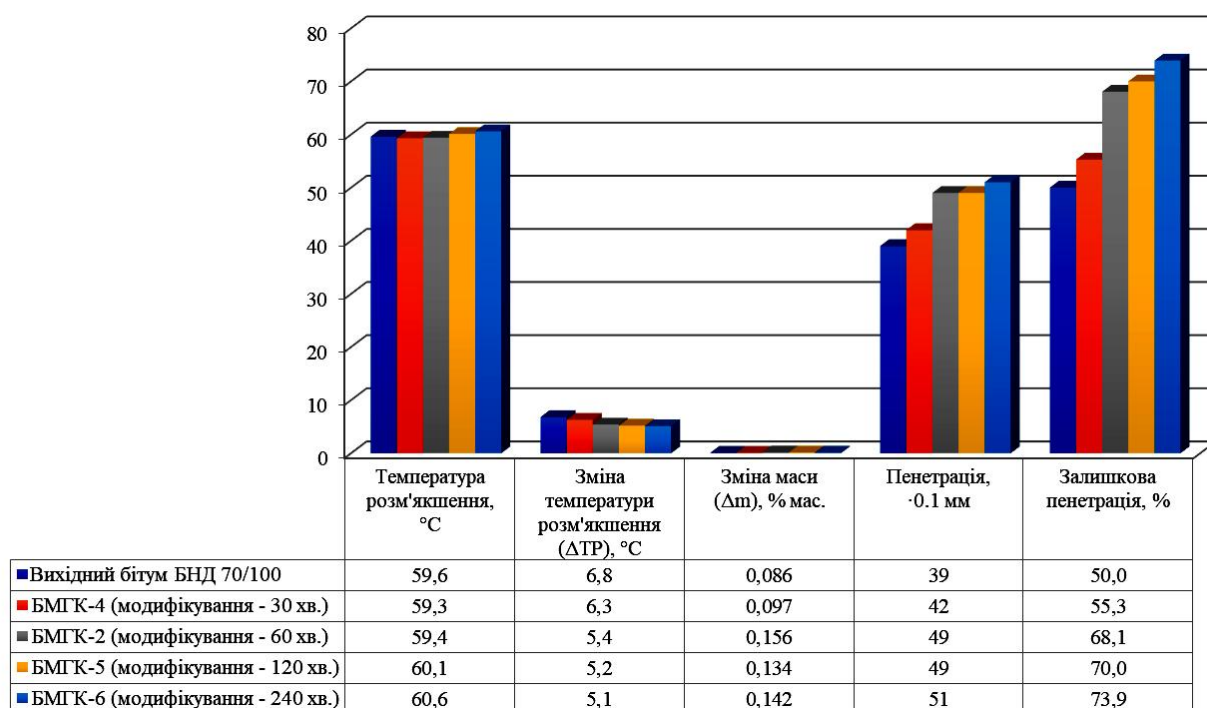


Рис. 4. Вплив тривалості модифікування дорожнього бітуму марки БНД 70/100 гуміновими кислотами на зміну його характеристик після прогрівання (метод RTFOT)

Аналогічно до збільшення витрати модифікатора впливає зростання тривалості процесу модифікування (рис. 4). Максимальний позитивний ефект спостерігається за тривалості 120 хв (зразок БМГК-5, рис. 4). За менших значень, особливо 30 хв (зразок БМГК-4, рис. 4), модифікований бітум за здатністю до технологічного старіння ближчий до вихідного бітуму, а модифікування понад 120 хв (зразок БМГК-6, рис. 4) неістотно поліпшує отриманий позитивний ефект. Отже, оптимальною тривалістю модифікування дорожнього бітуму марки БНД 70/100 гуміновими кислотами можна вважати значення 120 хв.

Висновки

Модифікування дорожнього бітуму марки БНД 70/100 гуміновими кислотами (як за різних кількостей ГК, так і за різних тривалостей процесу) негативно впливає на його пластичні властивості й позитивно – на еластичність бітуму, яка зростає з 17,5 % до 29,0–31,2 %; адгезійні властивості бітуму внаслідок додавання гумінових кислот не змінюються.

Модифікування дорожнього бітуму марки БНД 70/100 гуміновими кислотами (як за різних кількостей ГК, так і за різних тривалостей процесу) позитивно впливає на процеси технологічного старіння дорожнього бітуму (сповільнюється здатність бітуму до старіння), зокрема, зростає залишкова пенетрація, зменшується ΔТ (зміна температури розм'якшення), а Δm (зміна маси) фактично не змінюється.

Кількість гумінових кислот у дорожньому бітумі, яку можна вважати близькою до оптимальної, – 2,0 % мас.; тривалість модифікування дорожнього бітуму гуміновими кислотами, яку можна вважати близькою до оптимальної, становить 120 хв.

References

1. Lebedev, V., Miroshnichenko, D., Xiaobin, Z., Pyshyev, S., & Dmytro, S. (2021). Technological Properties of Polymers Obtained from Humic Acids of Ukrainian Lignite. *Petroleum & Coal*, 63(3).
2. Gunka, V., & Pyshyev, S. (2014). Lignite oxidative desulphurization: notice 1. Process condition selection. *International Journal of Coal Science & Technology*, 1, 62–69.

3. Gunka, V., & Pyshyev, S. (2015). Lignite oxidative desulphurization. Notice 2: effects of process parameters. *International Journal of Coal Science & Technology*, 2, 196–201.
4. Pysh'yev, S., Gunka, V., Bratychak, M., & Grytsenko, Y. (2011). Kinetic regularities of high-sulphuric brown coal oxidative desulphurization. *Chem. Chem. Technol.*, 1, 107–113.
5. Bilets, D., Miroshnichenko, D., Ryshchenko, I., & Rudniev, V. (2020). Determination of material balance gasification of heavy coal tars with lignite and walnut shell. *Petroleum and coal*, 63(1), 85–90.
6. Miroshnichenko, D. V., Pyshyev, S. V., Lebedev, V. V., & Bilets, D. Y. (2022). Deposits and quality indicators of brown coal in Ukraine. *Scientific Bulletin of National Mining University*, (3).
7. Sinitsyna, A. O., Karnozhitskiy, P. V., Miroshnichenko, D. V., & Bilets, D. Y. (2022). The use of brown coal in Ukraine to obtain water-soluble sorbents. *Scientific Bulletin of National Mining University*, (4).
8. Zakon.rada.gov.ua. Available online: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/373-2023-%D1%80#n6> (accessed on 03 September 2023).
9. Sposito, G., & Weber, J. H. (1986). Sorption of trace metals by humic materials in soils and natural waters. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 16(2), 193–229.
10. Perdue, E. M. (1985). Acidic functional groups of humic substances. *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization. John Wiley and Sons, New York NY*, 493–526, 8 Fig., 1 Tab.
11. Zinkevych, A. (2016). Development of Humic Acid Extraction Technology from Peat and Brown Coal. *Bulletin National University of Water and Environmental Eng.*, 1(6), 108–111.
12. Esfandiar, N., Suri, R., & McKenzie, E. R. (2022). Competitive sorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn from stormwater runoff by five low-cost sorbents; Effects of co-contaminants, humic acid, salinity and pH. *Journal of Hazardous Materials*, 423, 126938.
13. Faisal, A. A., Abdul-Kareem, M. B., Mohammed, A. K., Naushad, M., Ghfar, A. A., & Ahamad, T. (2020). Humic acid coated sand as a novel sorbent in permeable reactive barrier for environmental remediation of groundwater polluted with copper and cadmium ions. *Journal of Water Process Engineering*, 36, 101373.
14. de Melo, B. A. G., Motta, F. L., & Santana, M. H. A. (2016). Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. *Materials Science and Engineering: C*, 62, 967–974.
15. Donchenko, M.; Grynysyn, O.; Demchuk, Yu.; Topilnytsky, P.; Turba, Yu. (2023). Influence of Potassium Humate on the Technological Aging Processes of Oxidized Petroleum Bitumen. *Chem. Chem. Technol.*, 17(3), 681–687.
16. Donchenko M. I., Hrynysyn O. B., Khlibyshyn Yu. Ya. (2022). Doslidzhennya humatu kaliyu v yakosti inhibitoru starinnya naftovykh bitumiv. Suchasni tekhnolohiyi pererobky pal'nykh kopalyn: V Mizhnar. nauk.-tekhn. konf., 14–15 kvitnya 2022 r.: materialy konf., S. 64–66.
17. Donchenko M. I., Hrynysyn O. B., Polyak O. Ye., Khlibyshyn Yu. Ya. (2022). Doslidzhennya modyfikativ riznykh klasiv yak inhibitoriv starinnya naftovykh bitumiv. Postup v naftohazopererobniy ta naftokhimichniy promyslovosti: XI Mizhnar. nauk.-tekhn. konf., 16–20 travnya 2022 r.: materialy konf., S. 39–40.
18. Grynysyn, O., Donchenko, M., Khlibyshyn, Y., & Poliak, O. (2021). Investigation of Petroleum Bitumen Resistance to Aging. *Chemistry & Chemical Technology*, 15 (3), 438–442.
19. HOST 9517-94 Palyvo tvrde. Metody vyznachennya vykhodu huminovykh kyslot (YSO 5073-85). [Chynnyy vid 1998-07-01].
20. DSTU EN 1426:2018 (EN 1426:2015, IDT) Bitum ta bitumni v'yazhuchi. Vyznachennya hlybyny pronynosti holky (penetratsiyi). [Chynnyy vid 2019-06-01].
21. DSTU EN 1427:2018 (EN 1427:2015, IDT) Bitum ta bitumni vyazhuchi. Vyznachennya temperatury rozmyakshenosti za metodom kil'tsya i kuli. [Chynnyy vid 2019-06-01].
22. DSTU 8825:2019 Bitum ta bitumni vyazhuchi. Metod vyznachennya roztyazhnosti. [Chynnyy vid 2020-01-01].
23. DSTU 9169:2021 Bitum ta bitumni vyazhuchi. Vyznachennya zcheplyuvanosti z mineral'nym materialom. [Chynnyy vid 2022-08-01].
24. DSTU EN 13398:2018 Bitum ta bitumni vyazhuchi. Metod vyznachennya elastychnosti (EN 13398:2017, IDT). [Chynnyy vid 2019-12-01].
25. DSTU B EN 12607-1:2015 Bitum ta bitumni v'yazhuchi. Vyznachennya oporu do tverdinnya pid vplyvom teploty ta povitrya. Chastyna 1. Metod RTFOT (EN 12607-1:2014, IDT). [Chynnyy vid 2016-07-01].

Чіпко Т. А., Присяжний Ю. В., Мірошниченко М. Д.

T. A. Chipko¹, Yu. V. Prysiaznyi¹, M. D. Miroshnychenko²

¹ Lviv Polytechnic National University,

² National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”

MODIFICATION OF ROAD BITUMEN WITH HUMIC ACIDS

Modifying road bitumen of the BND 70/100 brand with humic acids was carried out. In particular, the influence of the duration of the process and the amount of addition on the quality characteristics of the binder was studied. It was established that humic acids negatively affect the plastic properties of bitumen (deteriorate the softening temperature, penetration, and ductility), positively affect its elasticity, and have practically no effect on the ability of the binder to adhere to the surface of the mineral material. The main modifying effect of humic acids is a positive effect on the processes of technological aging of road bitumen (the ability of bitumen to age is slowed down). In particular, residual penetration increases, ΔT (change in softening temperature) decreases, and Δm (bitumen mass) practically does not change. To ensure the maximum positive impact, the optimal duration of modification and the amount of humic acids in the mixture with bitumen were determined.

Key words: carbon materials; lignite; humic acids; modifier; bitumen; road construction.