

УДК 625.7/8

**С.Й.Солодкий, О.Є.Волліс, Ю.В.Сідун**  
**Національний університет «Львівська політехніка»**  
**ТОВ «Пролог ТД», м. Львів**  
**МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ФОСФОРНИХ КИСЛОТ В ТЕХНОЛОГІЯХ**  
**ЛЕМС**

*Проведено порівняльний аналіз бітумних емульсій для литих-емульсійних мінеральних сумішей (ЛЕМС), запроєктованих з використанням соляної та ортофосфорної кислот. Виділено основні відмінності та залежності, які впливають на формування структури ЛЕМС на основі цих кислот. Зроблено висновки про подальші кроки вивчення проблеми використання ортофосфорної кислоти в системах ЛЕМС.*

**Ключові слова:** *Лита емульсійно-мінеральна суміш, фосфорна кислота, соляна кислота, когезійна міцність, окислений бітум, тонкошарове емульсійно-мінеральне покриття.*

*Рис 3. Табл. 4. Літ 12*

**С.Й.Солодкий, А.Е.Волліс, Ю.В.Сідун**  
**ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФОСФОРНЫХ КИСЛОТ В ТЕХНОЛОГИЯХ**  
**ЛЭМС**

*Проведено сравнительный анализ битумных эмульсий для лито-эмульсионных минеральных смесей (ЛЭМС), запроектированных с использованием соляной и фосфорной кислот. Выделены основные отличия и зависимости, которые влияют на формирование структуры ЛЭМС. Сделаны выводы про дальнейшие шаги изучения проблемы использования фосфорной кислоты в системах ЛЭМС.*

**Ключевые слова:** *литая эмульсионно-минеральная смесь, фосфорная кислота, соляная кислота, когезионная прочность, окисленный битум, тонкослойное эмульсионно-минеральное покрытие*

**S.Solodkyy, O.Vollis, Yu.Sidun**  
**POTENTIALITIES OF USING PHOSPHORIC ACIDS FOR SLURRY-TECHNOLOGIES.**

*At present time the investigation of possibility of using ortho-phosphoric acid in slurry systems can be one of the questions of existence of similar technology in Ukraine in general. Usage of phosphoric acid instead of hydrochloric one in bitumen emulsions allows (due to the use of oxidized bitumens – which are the main binder material in Ukraine) to reach much better results in the indices of cohesion strength build-up rate. According to the results of testing on emulsions consisting of oil road viscous non-modified oxidized bitumen BND 60/90, produced by JSC Mozyr Refinery, one can definitely point out the advantages when using systems on phosphoric acid. There was found certain specificity of dependence of phosphoric-acid-and-cement-based slurry-mix breaking time from cement, which is included in the mix. Besides, there was found its difference from the similar dependence in the systems on hydrochloric acid. Such dependence and indices of cohesion strength build-up for phosphoric-acid-based slurry show the chemical nature of breakage for such systems. It shall allow using slurry technologies at lower temperatures than classic ones, and it shall allow using (as mineral filler) broader spectrum of mineral materials of corresponding gradations. One more advantage is Redicote EM44 emulsifier produced by AKZO NOBEL, Sweden (which is used for production of the above-considered systems on phosphoric acid), broadly applied in other popular bitumen-emulsion technologies popular on the territory of Ukraine – such technologies as surface dressing, pothole patching and ordinary tack coat.*

*The broad spectrum of advantages, revealed in front of us due to the use of ortho-phosphoric acid, stimulate us to continue investigations of all the possible nuances and dependences for better understanding of this technology.*

**Keywords:** *slurry systems, ortho-phosphoric acid, hydrochloric acid, oxidized bitumen, slurry seal payment.*

**Постановка проблеми.** Технологій ЛЕМС в Україні є недостатньо розвинутою через низку причин:

- для досягнення нормативних показників необхідно використовувати дорогий високо кислотний імпортований бітум;
- під час виробництва емульсій використовують доволі агресивну соляну кислоту (HCl), яка може приводити до руйнування обладнання та вимагає отримання ліцензії на роботу з прекурсорами;
- підвищений рівень безпеки персоналу під час роботи із соляною кислотою.

Тому використання соляної кислоти не тільки призводить до збільшення вартості технології, але й вимагає цілої низки додаткових технологічних модифікацій, як самого робочого місця для персоналу, так і виробничого обладнання при його встановленні та в процесі його експлуатації.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.**

Було проведено аналіз досліджень та публікацій вітчизняних дослідників [7-11] та встановлено, що питання використання ортофосфорної кислоти в технологіях ЛЕМС, є недостатньо вивченим. Серед європейських дослідників, що цікавляться питаннями ЛЕМС, особливо вагомими є праці Алана Джеймса – старшого наукового співробітника компанії Akzo

Nobel Asphalt Applications. У доповіді, представлений в листопаді 2008 року на Міжнародному симпозиумі з технології бітумних емульсій у Вашингтоні, А. Джеймс і його колега Тоні Нг презентували інформацію із впливу цементу на покриття ЛЕМС, також були наведені останні результати досліджень Akzo Nobel по емульсійним системам з ортофосфорною кислотою. У доповіді, представлений в лютому 2008 р. на засіданні АЕМА в Мексиці, А. Джеймс наводить опис катіонних емульсій швидкого та середнього розпаду, приготовлених в системі ортофосфорної кислоти для ЛЕМС [12].

**Невирішені частини проблеми.** Не зважаючи на вищенаведене, закономірності розпаду та швидкості набору когезійної міцності на основі ортофосфорної кислоти досі залишається до кінця не вивченими і не зрозумілими.

**Мета дослідження.** Метою даної роботи було встановлення ефективності використання ортофосфорної кислоти під час виготовлення бітумних катіонних емульсій на окислених бітумах для технології ЛЕМС, визначення впливу ортофосфорної кислоти на якість емульсії та тонкошарового покриття на її основі. В центрі уваги даних досліджень було визначення закономірностей набору когезійної міцності холодних литих сумішей при використанні емульсій з ортофосфорною та соляною кислотою та визначення часу відкриття руху транспорту по влаштованому покриттю.

**Основні результати досліджень.** Для приготування бітумної емульсії використано бітум нафтовий дорожній в'язкий окислений БНД 60/90 виробництва ВАТ «Мозирського НПЗ» (Республіка Білорусь), що відповідає вимогами ДСТУ 4044-2001 [1] та емульгатори шведської компанії Akzo Nobel Redicote E-11, Redicote EM44.

Для вивчення проблеми було виготовлено наступні рецептури бітумних емульсій (табл.1).

Таблиця 1.

Рецепти бітумних емульсій

Компоненти емульсій	№ рецепту, мас.%	
	1	2
Бітум БНД 60/90	62	
Емульгатор	Redicote E-11 – 1%	Redicote EM44 – 1%
Кислота	Соляна (HCl)	Ортофосфорна (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )
Показник рН	до рівня 2,5 у водній фазі	
Вода	до 100	

Рецепт №1 є класичною рецептурою для технологій ЛЕМС, для виготовлення якої використовують соляну кислоту та типовий для подібних рецептур емульгатор Redicote E-11. Натомість рецепт №2 є одним із згаданих А. Джеймсом [12]. В рецептах №1 та №2 було використано, широко вживаний на території України, окислений бітум.

Виготовлення бітумних емульсій відбувалось в лабораторії ТОВ «Пролог ТД» на данської лабораторній бітумно-емульсійної установці порційного типу «Денімотех» SEP-0,3R.

Обидві емульсії за всіма показниками відповідають вимогам стандарту ДСТУ Б В.2.7-129:2006 [2] та є катіонними повільнорозпадними (ЕК-П).

ЛЕМС виготовляли та контролювали згідно з вітчизняними нормами [3,4] та міжнародними нормативами ISSA [5,6].

Для приготування зразків ЛЕМС використано: рецепти бітумних емульсій №1 та №2, гранітні відсівні фракції 0-4 мм ТОВ «Вирівського кар'єру» та Клесівського кар'єру нерудних копалин «Технобуд», портландцемент ПЦ ІІ/А-Ш-400 (Миколаївцемент), воду питну, та 10% розчин регулюючої добавки (присадки) Redicote E-11.

Випробування ЛЕМС відбувалось за параметрами розпаду та швидкості набору когезійної міцності суміші. Розпад суміші під час її перемішування повинен відбутись не раніше 180 секунд, даний параметр вказує кінцевий термін часу за який суміш повинна бути укладена. Параметр швидкості набору когезійної міцності показує через який проміжок часу відбувається формування структури тонкошарового покриття достатнє для відкриття руху.

Із загальної кількості запроєктованих та випробуваних складів було відібрано низка ключових (табл. 2), які дають змогу проаналізувати вплив цементу на розпад ЛЕМС. Було розглянуто вплив вмісту цементу на основі емульсії №1 та №2 на Вирівському відсвіві (рис.1) та на основі емульсії №2 на Вирівському та Клесівському відсвівах (рис.2).

Склади ЛЕМС

Склад №	Вміст компонентів, г					Час розпаду, с
	Кам'яний матеріал	Цемент,	Вода	Присадка	Емульсія	
На основі емульсії №1 та Вирівському відсіві						
1.1	100	0,5	10	2,25	14	99
1.2	100	1,0	10	2,25	14	147
1.3	100	1,5	10	2,25	14	182
1.4	100	2,0	10	2,25	14	156
На основі емульсії №2 на Вирівському відсіві						
2.1	100	0,25	12	2,0	14	90
2.2	100	0,5	12	2,0	14	150
2.3	100	0,75	12	2,0	14	180
2.4	100	0,85	12	2,0	14	160
2.5	100	0,95	12	2,0	14	85
2.6	100	1,0	12	2,0	14	80
2.7	100	1,25	12	2,0	14	80
На основі емульсії №2 на Клесівському відсіві						
3.1	100	0,25	10	1,5	14	84
3.2	100	0,5	10	1,5	14	97
3.3	100	0,65	10	1,5	14	150
3.4	100	0,75	10	1,5	14	180
3.5	100	0,85	10	1,5	14	150
3.6	100	1,0	10	1,5	14	120

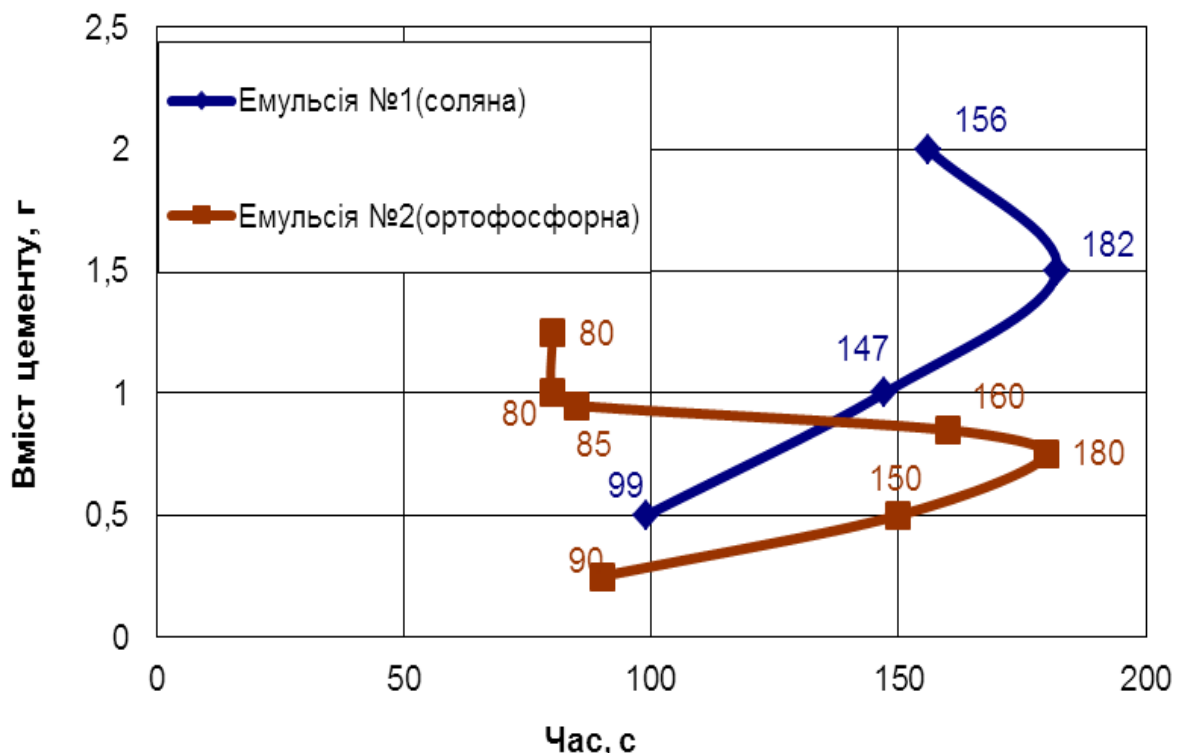


Рис 1. Вплив вмісту цементу на параметр розпаду суміші на основі емульсій №1 та №2 на Вирівському відсіві

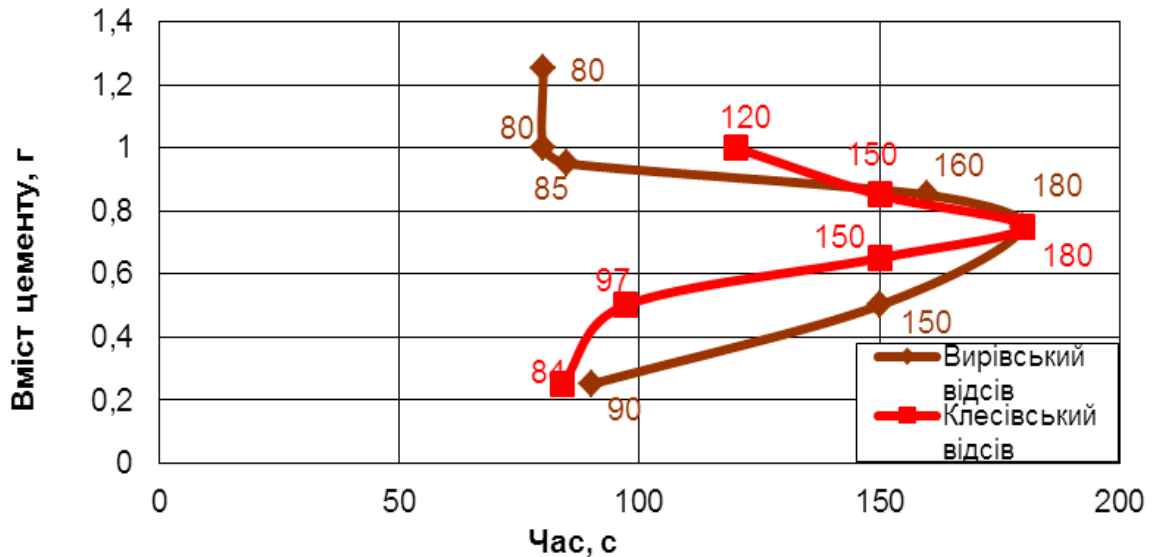


Рис 2. Вплив вмісту цементу на параметр розпаду на основі емульсії №2

У випадку використання соляної кислоти (рис.1) зміна вмісту цементу на 0,5 г від оптимального змінює час розпаду максимум на 35 секунд, що в свою чергу під час укладання ЛЕМС на дорозі може залишитись непомітним для оператора. Натомість зміна вмісту цементу лише на 0,1 г в системі ЛЕМС на основі ортофосфорній кислоти (рис.1, рис.2) приведе до зміни часу в 30 секунд, відхилення в 0,5 г взагалі призведе до розпаду суміші в розподільчому бункері укладача на дорозі, що є недопустимим. Така залежність піднімає питання підвищеної уваги до якості та однорідності використаного цементу.

Для випробувань з визначення швидкості набору когезійної міцності було обрано оптимальні склади за параметром розпаду 1,3; 2,3; 3,4 (табл. 2). Випробування зразків здійснювали згідно з вимогами технічного бюлетеня ISSA [6] з використанням модифікованого когезійного тестера.

Метою дослідження є визначення часу, за який зразок із ЛЕМС набере потрібну когезійну міцність для запуску транспортних засобів без обмежень швидкості, тобто буде відповідати четвертому типу руйнування (SS). Результати даних випробувань наведені в табл.3. та табл. 4. Простежується суттєва різниця в темпах формування тонкошарового покриття через використання різних кислот в технології ЛЕМС. Дослідження показало перевагу використання ЛЕМС на окислених бітумах, виготовлених з використанням фосфорної кислоти та емульгатора Redicote EM44, адже рух транспорту без обмежень швидкості можна починати на 3-4 годину після укладання суміші (рис.3).





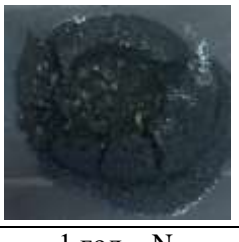
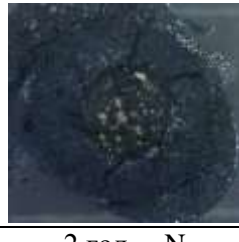
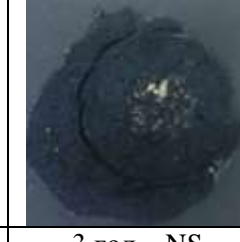
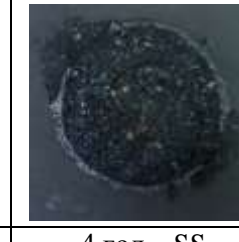




Таблиця 3.

Швидкість набору когезійної міцності ЛЕМС

Склад №	Час випробування, год.	Характер руйнування	Прикладений крутний момент, кг*см
1.3	2	N	12
	5,5	N	12
	7	S	23
	8	SS	26
2.3	1	N	12
	2	N	14
	2,5	S	23
	3	SS	26
3.4	1	N	12
	2	N	13
	3	NS	20
	4	SS	26

Таблиця 4.

Вигляд зразків ЛЕМС після випробувань

	2 год. – N	5,5 год. – N	7 год. – S	8 год. – SS
Склад 1.3				
	1 год. – N	2 год. – N	2,5 год. – S	3 год. – SS
Склад 2.3				
	1 год. – N	2 год. – N	3 год. – NS	4 год. – SS
Склад 3.4				

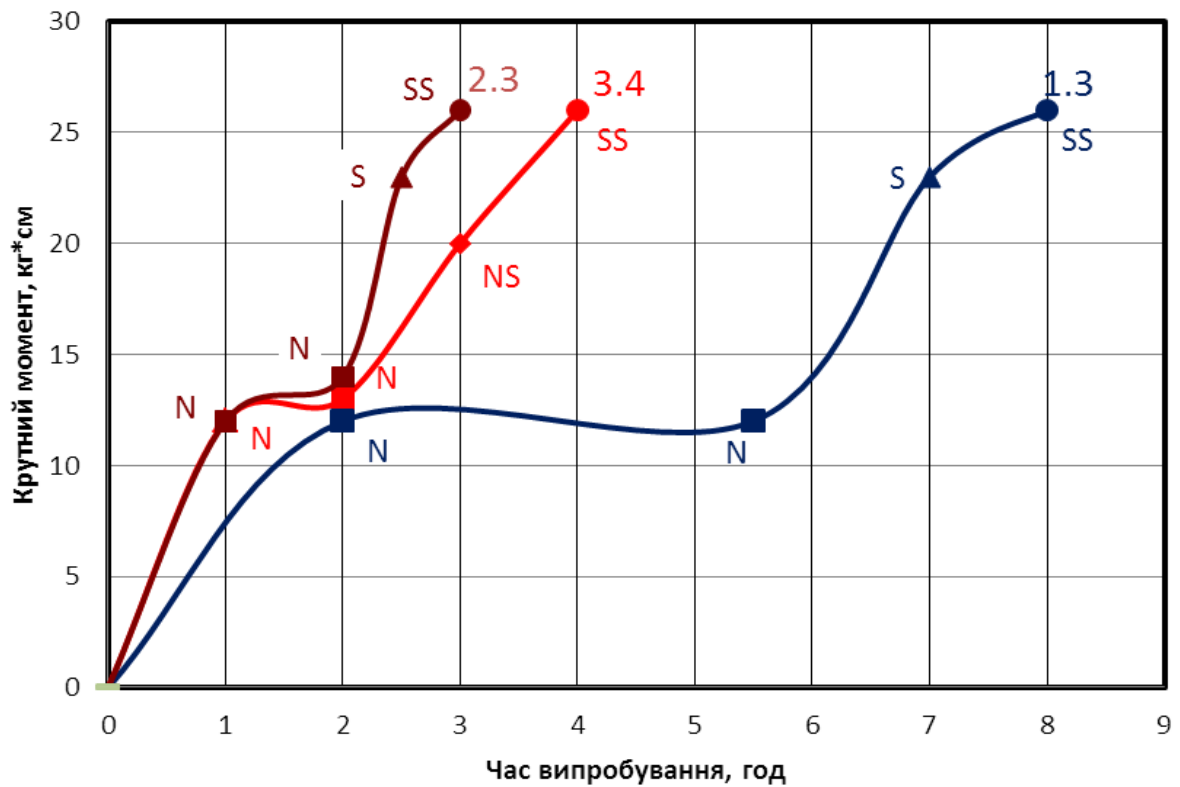


Рис 3. Швидкість формування структури покриття складів 1.3, 2.3,3.4

**Висновки:** Вперше виявлено закономірності, що використання фосфорної кислоти разом із емульгатором Redicote EM44 в рецептах бітумних емульсій прискорює швидкість набору когезійної міцності ЛЕМС на основі окислених бітумів та надає готовому покриттю насиченого чорного кольору, притаманного асфальтобетонному покриттю.

Використання рецепту бітумної емульсії на основі окисленого бітуму та фосфорної кислоти є достатнім для відкриття ділянок для руху через короткий проміжок часу 3-4 год., порівняно із класичними системами на соляній кислоті та окисленому бітумі – 7-8 год., що зумовлено швидким процесом формування структури покриття. Природа цього процесу до кінця не є вивчена, вочевидь це пов'язано із суттєвою відмінністю в реакції бітумної емульсії на ортофосфорній та соляній кислотах з цементом.

Практично доведено, що підбір складу ЛЕМС на ортофосфорній кислоті є більш складним, в порівнянні із аналогічною системою на соляній кислоті, найімовірніше це відбувається через складні процеси взаємодії цементу та емульсії.

Подальші дослідження повинні відповісти на питання чи дійсно розпад ортофосфорних емульсій напряму залежить від цементу та його вмісту. Потрібно вивчити та вивести залежності подібної взаємодії, спробувати їх уніфікувати, що можливо дозволить відійти від впливу таких факторів навколишнього середовища, як температура чи вологість. Подібна незалежність дасть змогу нам значно розширити умови використання технологій ЛЕМС, а саме розширити сезон використання тонкошарових емульсійно-мінеральних покриттів, й влаштувати ЛЕМС в нічний час доби, що значно полегшить роботи в міських умовах та на вузьких ділянках доріг.

1. ДСТУ 4044-2001. «Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Технічні умови.» - Київ: Держстандарт.2001.
2. ДСТУ Б В.2.7-129:2006. «Емульсії бітумні дорожні. Технічні умови.» - Київ : Мінбуд України.,2006.
3. БН В.2.3-218-175-2002 «Влаштування тонкошарових покриттів з литих емульсійно-мінеральних та холодних асфальтобетонних сумішей» – Київ:Укравтодор. 2002.
4. ТУ У В.2.7-45.2-00018112-208-2002. «Суміші литі емульсійно-мінеральні та холодні асфальтобетонні»- Київ:Укравтодор.2002.
5. ISSA Technical Bulletin A105 (Revised) May 2003, Recommended Performance Guidelines for Emulsified Asphalt Slurry Seal, International Slurry Surfacing Association, Annapolis, MD.
6. ISSA Technical Bulletin 139. Test Method to Classify Emulsified Asphalt/Aggregate Mixture Systems by Modified Cohesion Tester Measurement of Set and Cure Characteristics, International Slurry, Surfacing Association, Washington, DC, 1990.
7. Гамеляк І.П., Островерхий О.Г. Довговічність холодного литого асфальтобетону на бітумній емульсії // Автомоб. дороги і дор. буд-во.- 2001.- Вип. 60.- С. 40-46.
8. Дороги і мости: Збірник наукових праць. Кіщинський С.В., Гончаренко Ю.Ф., Гнатюк Е.М., Досвід та проблеми влаштування на дорогах України тонкошарових покриттів типу «Сларрі Сіл». – К.: ДерждорНДІ, 2008. – Випуск 10.
9. Климчук С. М. Вимоги до технології влаштування тонкошарових покриттів з сумішей литих емульсійно-мінеральних та холодних асфальтобетонних. // Автошляховик України. - 2003. - № 1. - С. 31-33.
10. Коваль П.М. Міжнародна науково-технічна конференція «Бітумоемульсійні матеріали і технології дорожніх робіт // Автошляховик України. - 2003. - № 3. - С. 32.
11. Островерхий О.Г., Борисенко А.А. Економічна ефективність будівництва шорстких тонкошарових покриттів із емульсійно-мінеральної суміші литої консистенції // Автомоб. дороги і дор. буд-во.- 1999.- Вип. 57.- С. 175-182.
12. AkzoNobel Surface Chemistry. Інформаційний бюлетень відділу дорожніх добавок – Європа. Випуск 80, осінь 2009.

Стаття надійшла до редакції 26.04.2014