

## Environmental engineering Aplinkos inžinerija

### VAŠKO KIEKIO POVEIKIO BITUMO IR ASFALTO DANGOS FUNKCIONAVIMUI TEORINIS TYRIMAS

Simona BITARYTĖ , Audrius VAITKUS\*

*Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Vilnius, Lietuva*

Gauta 2020 m. birželio 29 d.; priimta 2020 m. rugpjūčio 18 d.

**Santrauka.** Šiame straipsnyje aprašomas vaško kiekio poveikio bitumo ir asfalto dangos funkcionavimui teorinis tyrimas. Iš teorijos yra žinomas neigiamas vaško kiekis, turintis įtakos bitumo elastingumui, kuris lemia jautrumą žemai temperatūrai bei didina trapumą. Tačiau Lietuvoje bei kitose Europos valstybėse stokojama patirties taikant vaško kiekio bitume įvertinimo metodus. Tuo tikslu atlikta mokslinė literatūros analizė siekiant nustatyti vaško bitume rūšis, vaško kaip dalies sočiųjų angliavandenilių išskyrimą, tiriant bitumo komponentinę sudėtį, ir metodus, taikytinus vaško kiekiui bitume bei neigiamam kristalizavimosi poveikiui iširti.

**Reikšminiai žodžiai:** asfalto danga, bitumas, kristalizavimasis, vaškas.

#### Įvadas

Bitumas – tai organinė medžiaga, gaminama kaip šalutinis produktas iš naftos. Priklausomai nuo naftos kilmės ir rafinavimo proceso, bitumo komponentinė sudėtis gali būti skirtinga. Remiantis moksline literatūra, neapdoroti nafteno aliejai suteikia bitumui aukštesnę kokybę, tačiau parafino aliejai dažniausiai siejami su neigiamu poveikiu. Bitumui ir asfalto dangos funkcionavimui vaškas daro skirtingą įtaką: dauguma mokslininkų rašo, kad vaško kiekis ir jo kristalizacija padidina bitumo klampumą, sumažina elastingumą, o žemose temperatūrose atsirandantis trapumas sumažina asfalto dangos atsparumą plyšiams ir adheziją tarp bitumo ir mineralinių medžiagų. Kita vertus, vaškas aukštesnėje temperatūroje padidina bitumo standumą ir asfalto dangos atsparumą provėžoms, o lydant vašką bitumo eksploatacinis laipsnis aukštoje temperatūroje gali sumažinti energiją maišant ir klojant asfaltą (Baskent et al., 2020; Edwards ir Redelius, 2003; Lu et al., 2008).

Priklausomai nuo vaško kiekio ir rūšies, jis gali daryti ne tik teigiamą, bet ir neigiamą poveikį bitumui ir asfalto dangos kokybei bei ilgaamžiškumui.

#### 1. Tyrimo objektas ir metodai

Šiame straipsnyje aprašomas tyrimas apie natūralaus ir pridėtinio vaško kiekio poveikį bitumui ir asfalto dangos funkcionavimui. Detaliau bus nagrinėjami bitumo vaš-

kai ir pridėtiniai vašakai, jų struktūra bei poveikis bitumo komponentinei sudėčiai.

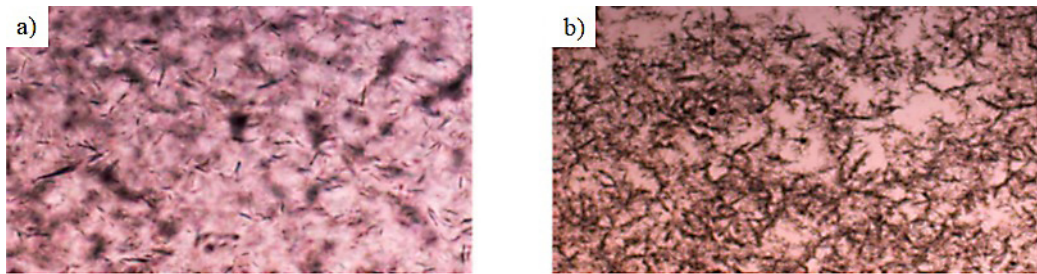
Taip pat apžvelgti vaško kiekio nustatymo bitume metodai ir jų pritaikymas norminiuose dokumentuose.

##### 1.1. Mokslinės literatūros analizė

Bitume vaškas gali būti natūralus (liekana iš naftos) ir pridėtinis. Natūralus vaškas yra beveik visų bitumų dalis ir gali turėti skirtingą poveikį cheminei sudėčiai, reologinei elgsenai ir vaško kristalizacijai. Jis yra skirstomas į dvi kategorijas (El-Dalatony et al., 2019):

1. Makrokristaliniai (parafino) vašakai sudaryti iš n-parafinų (n-alkanų) su nedideliu kiekiu izoparafinų ir cikloparafinų. Jie kristalizuojasi kaip didelės plokščios plokštelės ar adatos (1a pav.). Makrokristalinių vaškų lydymosi temperatūra yra apie 50–70 °C, tačiau bitume parafinų lydymosi temperatūra sumažėja 20–30 °C (Edwards ir Redelius, 2003; Lu et al., 2008; Wong ir Li, 2009).
2. Mikrokristalinis vaškas renkamas bitumo frakcijose po distiliavimo ir daugiausiai susideda iš naftenų, izoparafinų ir cikloparafinų. Jie kristalizuojasi kaip mažos mikroskopinės adatos (1b pav.). Mikrokristaliniam vaškui būdinga mažiau išsiskirianti lydymosi zona ir jo aukšta vidutinė molekulinė masė sukelia didesnę klampumą, lyginant su makrokristaliniu

\*Autorius susirašinėti. El. paštas [audrius.vaitkus@vgtu.lt](mailto:audrius.vaitkus@vgtu.lt)



1 paveikslas. a) mikrokristalinis vaškas; b) makrokristalinis vaškas  
Figure 1. a) micro-crystalline wax; b) macro-crystalline wax

vašku (Lu et al., 2008; Samieadel ir Fini, 2020; Schmets, 2010).

Dėl anglies kiekio skirtumų makrokristaliniai ir mikrokristaliniai vašakai turi skirtingas funkcines savybes, tokias kaip klampumą ar lydymosi temperatūrą. Kadangi mikrokristalinis vaškas suteikia bitumui teigiamų savybių, kartais į bitumą ar asfalto mišinį pridedamas komercinis vaškas, pvz., toks kaip FT parafinas ir montano vaškas (Edwards ir Tasdemir, 2006). Šie vašakai daugiausiai naudojami siekiant sumažinti asfalto maišymo temperatūrą, kartu sumažinamas energijos suvartojimas, tačiau nedaroma įtaka senėjimo savybėms ir bitumo reologinėms savybėms žemose temperatūrose (Edwards, 2008).

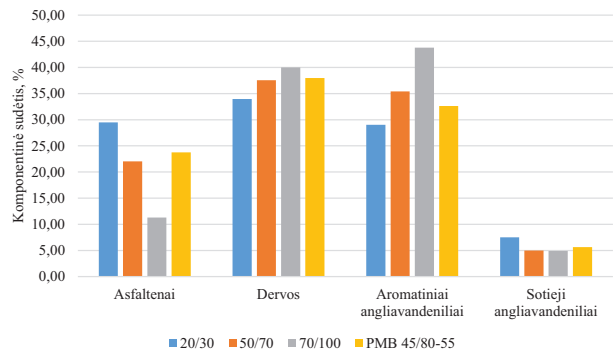
FT (*Fischer-Tropsch*) vaškas struktūriškai yra panašus į natūralų bitumo parafino vašką, tik turi didesnę kiekį n-alkanų, tai padidina lydymosi intervalą iki 65–120 °C. FT vašakai kristalizuojasi kaip mikrokristaliniai, o dėl savo morfologijos padaro poveikį bitumo reologinėms savybėms: padidina bitumo minkštėjimo temperatūrą ir tankį žemiau 100 °C. Sintetiniai vašakai gali būti laikomi labai smulkiu užpildu, turinčiu įtakos bitumo standumui. Tačiau FT vašakai sumažina rišklio klampumą esant aukštesnei kaip 100 °C temperatūrai, sumažindami bituminio mišinio sutankinimo temperatūrą iki 30 °C (Edwards, 2008; Iwański ir Mazurek, 2014; Simnofske et al., 2016).

Montano vaškas yra iš dalies bitumizuotas iškastinio esterio vaškas, kurį galima išgauti iš rudųjų anglių. Jis turi sudėtingesnę struktūrą lyginant su FT parafinu ir yra įvairių gaminių variantų, atsižvelgiant į naudojimo diapazoną (bituminio produkto rūšį). Montano vašakai naudojami siekiant pagerinti adheziją tarp bitumo ir mineralinių medžiagų. Tipiškų Montano vaško produktų lydymosi temperatūra yra 75–125 °C (Edwards, 2008; Iwański et al., 2017).

## 1.2. Bitumo komponentinė sudėtis

Bitumo komponentinė sudėtis skirstoma į dvi grupes: asfaltenus ir maltenus. Maltenai klasifikuojami į sočiuosius angliavandenilius, aromatinius angliavandenilius ir dervas, o kartu su asfaltenais sudaro SARA frakciją. Kiekviena frakcija bitumui suteikia skirtingas makroskopines savybes. 2 paveiksle pateikiama tirtų bitumų komponentinė SARA sudėtis.

Asfaltenai – tai amorfiškai kietos tamsios dalelės, kurių dydis yra 5–30 μm. Jie sudaro 5–25 % bitumo dalies. As-



2 paveikslas. Bitumų komponentinė sudėtis  
Figure 2. Bitumen fractional composition

faltenai turi didelį poveikį reologinėms savybėms: didėjant jų kiekiui, bitumas tampa klampesnis, sumažėja penetracija ir minkštėjimo temperatūra.

Dervos yra tamsiai rudos spalvos kieti (arba pusiau kieti) junginiai, sudarantys 30–45 % bitumo dalies. Jos yra tirpios n-heptane ir struktūriškai bei kompoziciškai panašios į asfaltenus, išskyrus mažesnę molinę masę. Jos suteikia bitumui adheazines savybes, tamprumą ir atsparumą vandeniui (Porto et al., 2019).

Aromatiniai angliavandeniliai sudaro didžiausią bitumo dalį – apie 40–65 %. Aromatiniai angliavandeniliai kambario temperatūroje yra geltonos, pereinančios į raudoną, spalvos. Jie turi didelę tirpiklio galią, palyginti su didelės molekulinės masės angliavandeniliais. Kartu su sočiais angliavandeniliais laikomi bitumo plastifikatoriais (Porto et al., 2019).

Sotieji angliavandeniliai sudaro 0–15 % bitumo sudėties. Sotieji angliavandeniliai yra gelsvos ar baltos spalvos. Didėjant sočiųjų angliavandenilių kiekiui, mažėja kompleksinis šlyties modulis ir padidėja bitumo fazės kampas, nes sočiųjų angliavandenilių frakcija yra lengviausia maltenų dalis, o ji yra skysta bitumo dalis, papildyta kietosiomis medžiagomis asfaltenais.

Siekiant nustatyti bitumo komponentinę sudėtį (SARA), taikomas TLC-FID metodas, grindžiamas plosluksnės chromatografijos metodu su liepsnos jonizacijos aptikimo mechanizmu. Taikant šį metodą sotieji angliavandeniliai parodo parafino vaško kiekį bitume, o mikrokristaliniai vašakai daugiausiai susidaro asfaltenuose

(Baskent et al., 2020; Edwards ir Isacsson, 2011; Simnofske et al., 2016). Vašką bitume parodo Gaestelio rodiklis  $I_C$ :

$$I_C = \frac{\text{sotieji angliavandeniliai} + \text{asfaltenai}}{\text{aromatiniai angliavandeniliai} + \text{dervos}}$$

čia  $I_C$  – koloidinis nestabilumo rodiklis (Gaestelio rodiklis), esant didesniai  $I_C$  nei 0,5 bitumas pasižymi kietumu, mažesniai nei 0,22 – bitumas pasižymi minkštumu.

$I_C$  vertė rodo, kad bitume vaško yra daugiau, nes parafino vaškas yra sočiuosiuose angliavandeniliuose, o mikrokristaliniai vašakai asfaltenuose. Tačiau komponentinė sudėtis neparodo esamo vaško kiekio bitume. Norint nustatyti vaško kiekį taikomi kiti metodai (Edwards ir Isacsson, 2011).

### 1.3. Vaško kiekio nustatymo metodai

Vaško kiekis dažnai neatsiejamas nuo kristalizacijos ir poveikio reologinėms savybėms. Kadangi makrokristalinio (parafino) vaško kristalizacija daro neigiamą poveikį, buvo nustatyta, kad vaško kiekis bitume negali būti didesnis nei 3,0 %. Norint nustatyti vaško kiekį bitume buvo naudojami du Europos standartai EN 12606-1 (distiliavimo metodas) ir EN 12606-2 (ekstrahavimo metodas).

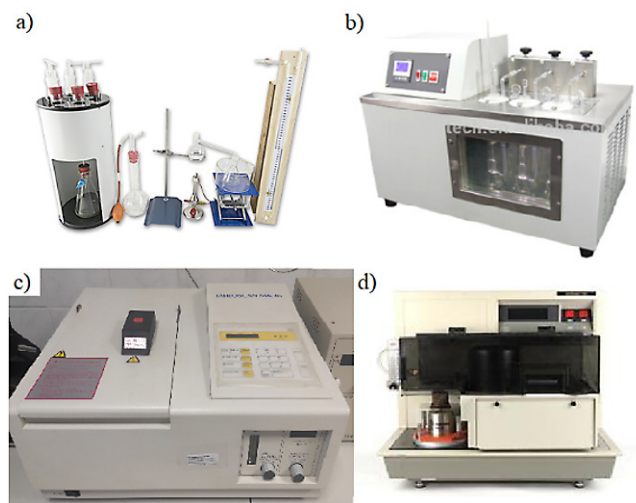
Standartas EN 12606-1 yra sukurtas pagal DIN 52015 vokiečių metodą. Šiuo metodu nustatomas makrokristalinis vaško kiekis. Sistemą sudaro distiliavimo įrenginys, elektrinis aušintuvas, termostatas ir kompresorinis šaldymas (3a pav.).

Bandymą sudaro du etapai, kai naudojama po 25 g bitumo bandinių. Pirmajame etape distiliavimo procese kaitinamas bitumas aukštesnėje nei 500 °C temperatūroje, kol atsiranda molekulių įtrūkių ir gaunamas bitumo distiliatas. Antrajame bandymo etape distiliatas ištirpinamas eterio ir etanolio tirpiklyje santykiu 1:1, kristalizuojamas –20 °C temperatūroje ir filtruojamas kristalizuotas vaškas. Europoje pagal šį standartą buvo reglamentuota, kad didžiausias vaško kiekis bitume gali būti iki 2,2 % (Lu ir Redelius, 2006; Rehan et al., 2016; Wong ir Li, 2009).

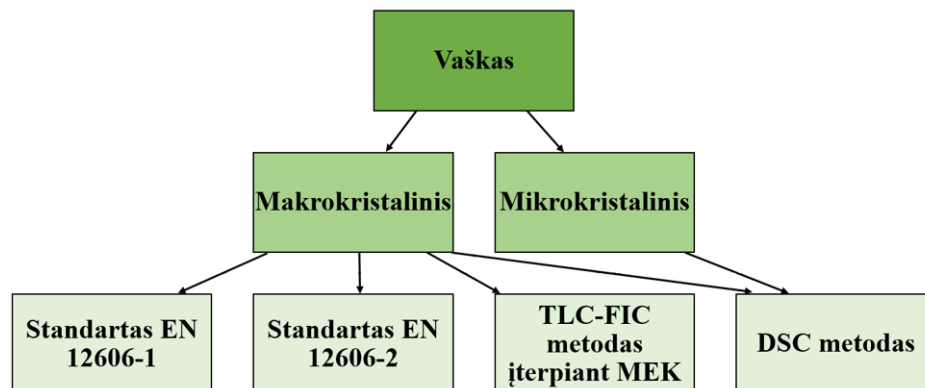
Kitas standartas EN 12606-2 apima 3 etapus. Pirmajame etape iš bitumo ekstrahuojami asfaltenai naftos spiritu, antrajame etape su oleumu ekstrahuojami didžiausi

aromatinių angliavandenilių junginiai, o trečiajame etape vaškas kristalizuojamas eterio ir etanolio mišinyje santykiu 1:1 –20 °C temperatūroje (3b pav.). Tačiau abu metodai reikalauja daug laiko, o rezultatai nėra labai tikslūs, nes nenustatomi mikrokristaliniai vašakai (Lu et al., 2008). Siekiant nustatyti vaško kiekius bitume, buvo sukurti kiti metodai. Vienas iš jų – DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) metodas.

DSC metodu nustatoma kristalizuojanti medžiaga. Taikant šį metodą naudojama Metter TA3000 sistema (3c pav.). Vaškas bitume kristalizavimo ir lydymosi metu sukelia energijos pokyčius. 15 mg bitumo mėginio pasveriamą lėkštelėje ir dedama į DSC kamerą veikiant azotą, kur mėginys šildomas iki 120 °C temperatūros, o po to atšaldomas 10 °C/min greičiu iki –70 °C temperatūros. Šiuo bandymu visa kristalizuojanti medžiaga (vaškas) aušinimo ir kaitinimo ciklais registruojama ir nustatomas vaško kiekis bitume (Edwards ir Tasdemir, 2006; Lu ir Redelius, 2007; Oner et al., 2016).



3 paveikslas. a) EN 12606-1 metodo distiliavimo prietaisais; b) EN 12606-1 metodo ekstrahavimo prietaisais; c) TLC-FIC metodo IATROSCAN MK 6S prietaisais; d) DSC prietaisais  
Figure 3. a) distillation equipment for EN 12606-1 method; b) extraction equipment for EN 12606-1 method; c) IATROSCAN MK 6S equipment for TLF-FIC method; d) DSC equipment



4 paveikslas. Vaško kiekio nustatymo metodai  
Figure 4. Determination methods of wax content

Naujausias metodas, kaip nustatyti vaško kiekį bitume, yra TLC-FID (*Iatroscan*) (3d pav.) metodas įterpiančias MEK (metiletilo ketodas). Šią technologiją sudaro du etapai: pirmajame etape nuo bitumo atskiriamos sočiųjų riebalų rūgštys naudojant n-heptano tirpalą. Antrajame etape žemoje temperatūroje vaškai atskiriami nuo sočiųjų frakcijų naudojant MEK tirpiklį ir įvertinami TLC-FIC metodu. Šiuo metodu aptinkami vaškai, kurie sudaryti iš makrokristalinio (parafino) vaško, kurių diapazonas nuo C20 iki C40, taip pat aptinkami izoalkanai ir cikloalkanai, kurių lydymosi temperatūra yra aukšta ir yra tirpūs n-heptane (Lu et al., 2008).

4 paveikslas pateikia vaško kiekio nustatymo metodus pagal vaško rūšį. Visais šiais metodais nustatomi makrokristalinio (parafino) vaško kiekiai bitume, o EN 12606-2, DSC ir TLC-FID su MEK tarpusavyje koreliuoja (Lu et al., 2008).

## Išvados

1. Vaško rūšis ir kiekis bitume nulemia bitumo reologines savybes, kartu ir asfalto dangos funkcionavimą bei ilgaamžiškumą.
2. Makrokristalinis (parafino) vaškas turi neigiamą poveikį bitumui, todėl jo kiekis bitume turi būti ribojamas. Yra manoma, kad parafino vaškui neviršijant 3,0 % nuo bitumo masės neigiamas poveikis yra minimalus. Pagal Europoje nustatytą standartą EN 12606-1 parafino vaško kiekis negali būti daugiau nei 2,2 %.
3. Mikrokristalinis vaškas neturi neigiamo poveikio bitumui. Tačiau naudojant mikrokristalinį vašką galima keisti bitumo klampą aukštesnėje nei 100 °C temperatūroje, taip sumažinti gaminamo asfalto mišinio temperatūrą bei mažesniais sąnaudomis pasiekti normatyvinį asfalto sluoksnio sutankinimą.
4. Atliekant bitumo SARA komponentinės sudėties nustatymo bandymus galima tik apytiksliai nustatyti vaško kiekį. Makrokristalinis (parafino) vaškas priskiriamas prie sočiųjų angliavandenilių, o mikrokristalinis – prie asfaltenų. Didesnis Ic indeksas rodo, kad yra didesnis makrokristalinio (parafino) vaško kiekis.
5. Parafino vaško kiekis nustatomas remiantis standartais EN 12606-1, EN 12606-2, DSC ir TLC-FID, kartu taikant MEK metodą, o mikrokristaliniai vaškai nustatomi taikant DSC metodą ir TLC-FIC, kartu taikant MEK, kurio metu vaškai yra tirpūs n-heptano tirpale.

## Literatūra

Baskent, E., & Ozkul, M. H. (2020). Investigation of effect of bitumen chemical composition, elastomeric polymer and paraffin wax additives on the properties of bitumen by using response surface method. *Construction and Building Materials*, 234, 117414. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117414>

Edwards, Y. (2008). *Influence of waxes on polymer modified mastic asphalt performance*. Paper presented at the Eurasphalt & Eurobitume Congress.

Edwards, Y., & Isacson, U. (2011). Wax in bitumen: Part II – Characterization and effects. *Road Materials and Pavement Design*, 6(4), 439–468. <https://doi.org/10.1080/14680629.2005.9690015>

Edwards, Y., & Redelius, P. (2003). Rheological effects of waxes in bitumen. *Energy & Fuels*, 17(3), 511–512. <https://doi.org/10.1021/ef020202b>

Edwards, Y., & Tasdemir, Y. (2006). Influence of commercial waxes and polyphosphoric acid on bitumen and asphalt concrete performance at low and medium temperatures. *Materials and Structures*, 39, 725–737. <https://doi.org/10.1617/s11527-006-9134-8>

EN 12606-1:2015 - Bitumen and bituminous binders - Determination of the paraffin wax content - Part 1: Method by distillation. <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/879a53f4-1d59-469f-95aa-aa475c6a4173/sist-en-12606-1-2015>

EN 12606-2:2000 - Bitumen and bituminous binders - Determination of the paraffin wax content - Part 2: Method by extraction. <https://www.standardsmedia.com/Bitumen-and-bituminous-binders---Determination-of-the-paraffin-wax-content--Part-2-Method-by-extraction-English-version-of-DIN-EN-12606-2-1134976-standard.html>

El-Dalatony, M. M., Jeon, B., Salama, E., & Eraky, M. (2019). Occurrence and characterization of paraffin wax formed in developing wells and pipelines. *Energies*, 12(6), 967. <https://doi.org/10.3390/en12060967>

Iwański, M., & Mazurek, G. (2014). Structuring role of F-T synthetic wax in bitumen. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences*, 62(3), 525–534. <https://doi.org/10.2478/bpasts-2014-0057>

Iwański, M., Mrugała, J., & Chomicz-Kowalska, A. (2017). Optimization of composition of asphalt concrete with synthetic wax modified foamed bitumen in scope of resistance to climatic conditions. *Procedia Engineering*, 172, 409–416. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.02.008>

Lu, X., Kalman, B., & Redelius, P. (2008). A new test method for determination of wax content in crude oils, residues and bitumens. *Fuel*, 87(8–9), 1543–1551. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.08.019>

Lu, X., & Redelius, P. (2006). Compositional and Structural characterization of waxes isolated from bitumens. *Energy & Fuels*, 20, 653–660. <https://doi.org/10.1021/ef0503414>

Lu, X., & Redelius, P. (2007). Effect of bitumen wax on asphalt mixture performance. *Construction and Building Materials*, 21(11), 1961–1970. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.05.048>

Oner, J., Sengoz, B., Maidanova, N., Topal, A., & Malkoc, G. (2016, June). *Evaluation of rheological effects of waxes on bitumen from different sources*. Paper presented at the 6th Eurasphalt & Eurobitume Congress. <https://doi.org/10.14311/EE.2016.086>

Porto, M., Caputo, P., Loise, V., Eskandarsefat, S., Teltayev, B., & Rossi, C. O. (2019). Bitumen and bitumen modification: a review on latest advances. *Applied Sciences*, 9(4), 742. <https://doi.org/10.3390/app9040742>

Rehan, M., Nizami, A., Taylan, O., Al-Sasi, B. O., & Demirbas, A. (2016). Determination of wax content in crude oil. *Petroleum Science and Technology*, 34(9), 799–804. <https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1169287>

Samieadel, A., & Fini, E. H. (2020). Interplay between wax and polyphosphoric acid and its effect on bitumen thermomechanical properties. *Construction and Building Materials*, 243, 118194. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118194>

- Schmets, A. (2010). On the existence of wax-induced phase separation in bitumen. *International Journal of Pavement Engineering*, 11(6), 555–563.  
<https://doi.org/10.1080/10298436.2010.488730>
- Simnofske, D., Mollenhauer, K., Butz, T., & Oelkers, C. (2016). *Benefits of F-T wax based warm asphalt mixes for short-term binder aging and pavement durability*. Paper presented at the 6th Eurasphalt & Eurobitume Congress.  
<https://doi.org/10.14311/EE.2016.148>
- Wong, W., & Li, G. (2009). Analysis of the effect of wax content on bitumen under performance grade classification. *Construction and Building Materials*, 23(7), 2504–2510.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.02.030>

## THEORETICAL INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF WAX CONTENT ON THE FUNCTIONING OF BITUMEN AND ASPHALT PAVEMENT

S. Bitarytė, A. Vaitkus

### Abstract

This paper reviews effect of wax content to performance of bitumen and asphalt pavement. Negative influence of wax content is known from literature reviews, which effects elasticity of binder and causes sensitivity to low temperatures and increases cracking. There is lack information of methods to evaluate wax content in bitumen. This paper presents literature review of variety of wax types, separation wax as saturated hydrocarbons by studying fractional composition and methodology for determination of wax content in bitumen and negatively effect of crystallization.

**Keywords:** asphalt pavement, bitumen, crystallization, wax.