



Wpływ modyfikacji asfaltów drogowych frakcją popirolityczną na emisje lotnych związków organicznych

*Hubert Zymek
Politechnika Lubelska*

1. Wstęp

Asfalt drogowy jest substancją powstałą w wyniku utleniania tlenem zawartym w powietrzu pozostałości po destylacji ropy naftowej. Najczęściej jest to pozostałość po destylacji próżniowej, gdyż dla potrzeb uzyskania odpowiedniej wydajności pozyskiwania paliw do przerobu wykorzystuje się z reguły lekkie ropy. Jednak, aby uzyskać substancje bitumiczne z takich rop należy w ostatniej fazie produkcji prowadzić destylację próżniową w celu uzyskania odpowiednich parametrów fizycznych asfaltu [1]. Prowadzenie destylacji pod obniżonym ciśnieniem często nie jest wystarczające, w szczególności dla bitumów o małej zawartości asfaltenów do tego, aby asfalt osiągnął minimalne parametry fizyczne, stąd prowadzi się proces utleniania mający na celu kondensację krótkich łańcuchów węglowodorów alifatycznych i naftenowych. Asfalt należy traktować jako koloidalną ciecz o dużej lepkości w normalnych temperaturach otoczenia. Często spotyka się stwierdzenie, że bitumy są

substancjami stałymi lub półstałymi. Trafne jest to stwierdzenie tylko w przypadku temperatur poniżej -20°C kiedy to krystalizują parafiny, a niektóre węglowodory przechodzą w stan szklistych, natomiast nie ma podstawy do nazywania bitumów ciałami stałymi bądź półstałymi w temperaturach normalnych, gdyż podczas ich ogrzewania nie rejestrujemy zmiany struktur takich jak np. rozpad sieci krystalicznych czy stanów stałych nie uporządkowanych [2]. Analiza badań DSC (Differential Scanning Calorimetric), też nie daje podstaw do stwierdzenia zmiany stanów skupienia bitumów. Bitum (dla sprostowania nazywany między innymi w USA i Polsce asfaltem), zawiera dużą ilość różnych składników, takich jak wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, aminy, alkany, cykloalkany, aromatyczne i heterocykliczne składniki zawierające tlen, siarkę i azot [3].

International Agency Research for Cancer (IARC) sklasyfikowała opary bitumu do grupy 3 (przypuszczalnie opary bitumu rakotwórcze dla ludzi), a cząstki bitumów rafinowanych za pomocą pary lub powietrza sklasyfikowano do grupy 2B (możliwie rakotwórcze dla ludzi), bitum został przypisany do grupy A4 (nie sklasyfikowany jako czynnik rakotwórczy dla człowieka). IARC zaproponowała również maksymalny limit emisji wynoszący $0,5 \text{ mg/m}^3$ jako maksymalna średnia podczas ośmiodziesięciodzinnej pracy [4]. Jednakże, ostatnie badania epidemiologiczne dotyczące umieralności na raka wśród pracowników zatrudnionych przy utwardzaniu dróg, mieszaniu asfaltu, i innych pracach związanych z kontaktem z oparami bitumu, dowodzą wzrost umieralności na raka płuc [5, 6].

W pracy przedstawiono wyniki badań emisji wybranych lotnych związków organicznych w asfalcie modyfikowanym dienową frakcją popirolityczną zawierającą cykloalkeny jak i porównawczo w powszechnie stosowanych asfaltach.

2. Materiał i metodyka badań

Do badań przygotowano cztery reprezentatywne próbki asfaltów tego samego gatunku i przeznaczenia, ale różnych producentów, a także wytwarzanych w różnych technologiach. Asfalty te mają zastosowanie do budowy nawierzchni znacznie obciążonych ruchem dla warstw: podbudowy i wiążącej.

1. 35/50 – lepiszcze modyfikowane frakcją dienową,

2. Unibit 35/50 – wielorodzajowy asfalt drogowy,
3. Orbiton 25/55-60 – asfalt modyfikowany kopolimerem blokowym styren-butadien-styren (SBS)
4. Asfalt drogowy 35/50 – klasyczny asfalt oksydowany gatunku 35/50.

Do analizy wybrano grupę związków najczęściej wymienianych w literaturze jako lotne substancje, które emitują asfalty drogowe, z wyjątkiem DCPD który był składnikiem modyfikatora. Analizy możliwych emisji lotnych związków organicznych z dostarczonych próbek asfaltu wykonano techniką HS-SPME (analiza fazy nadpowierzchniowej z ekstrakcją do fazy stacjonarnej) wykorzystując system GC-MS do oznaczeń końcowych. Ekstrakcję prowadzono po uprzednim termostataowaniu próbki przez okres 2 godzin (w podwyższonej temperaturze) i ekstrakcji fazy nadpowierzchniowej przez okres 10 minut na włóknie pokrytym 100 μm warstwą fazy PDMS (polidimetylosiloksan). System GC-MS Trace Ultra – PolarisQ (Thermo USA) składał się z następujących elementów:

- automatycznego podajnika próbek TriPlus,
- dozownika PTV pracujący w trybie stałotemperaturowym w temperaturze 275°C,
- kolumny kapilarnej RTx-5ms dł. 60 m śr. wew. 25 mm, grubość filmu 0,18 μm (Restek USA),
 - programowanie temperatury: 75°C (2 min) następnie narost 1°C/min do 320°C (10 min),
 - temperatura linii transferowej 275°C,
 - gaz nośny He o czystości 5N (BOC Polska) @ 40 cm/s,

Do badań spektroskopowych w podczerwieni wykorzystano spektrofotometr fourierowski w podczerwieni MAGNA-IR 860 NICOLET.

Badania rozpraszania promieniowania rentgenowskiego pod szerokimi kątami wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim ZDR-3003T/T Seifert, natomiast badania fizycznych parametrów lepiszczy wykonano na standardowym sprzęcie wynikających z badań normowych asfaltów przewidzianych w PN-EN 12591 i dokumentów odniesienia bezpośrednio wynikających z tej normy.

3. Analiza i wyniki badań

W tabeli 1 przedstawiono wyniki badań emisji wymienionych związków organicznych. Badania prowadzono dla dwóch temperatur 120°C i 160°C, podane wyniki w nawiasie w tabeli 1 dotyczą pomiaru w niższej temperaturze. Zatem w zakresie temperatur 120÷160°C, czyli w całym zakresie technologicznym łącznie z układaniem i wałowaniem nawierzchni emisje lotnych związków organicznych występują na podobnym poziomie. W tabeli 2 zestawiono podstawowe parametry fizyczne asfaltów aby na rys. 1. można było je zestawić w celu analizy z poziomami emisji.

Tabela 1. Wyniki oznaczeń emisji DCPD, benzenu, toluenu, ksylenu, styrenu i benzotiofenów

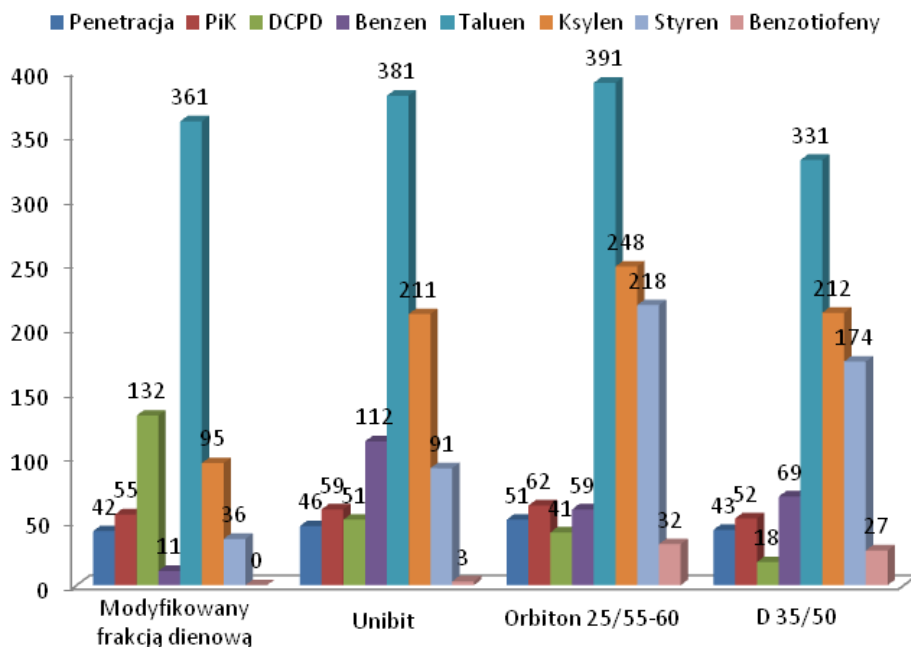
Table 1. Emission of DCPD, benzene, toluene, xylene, styrene and benzothiophene

Gatunek asfaltu	DCPD [ppb]	Benzen [ppb]	Toluen [ppb]	Ksyleny [ppb]	Styren [ppb]	Benzotiofeny [ppb]
Modyfikowany frakcją dzieńową	132 (123)	11 (13)	361 (353)	95 (93)	36 (21)	nd
Unibit 35/50	51 (56)	112 (124)	381 (378)	211 (238)	91 (113)	3 (9)
Orbiton 25/55-60	41 (34)	59 (78)	391 (404)	248 (258)	218 (214)	32
D 35/50	18 (38)	69 (75)	331 (312)	212 (201)	174 (178)	27

Tabela 2. Wyniki oznaczeń właściwości fizycznych asfaltów

Table 2. Asphalt physical properties

	Modyfikowany frakcją dzieńową	Unibit 35/50	Orbiton 25/55-60	D 35/50
Penetracja	42	46	51	43
Temperatura mięknięcia PiK	55	59	62	52
Łamliwość wg Fraassa	-12	-17	-11	-18



Rys. 1. Poziomy emisji z różnych rodzajów asfaltów w zestawieniu z penetracją i temperaturą mięknienia PiK

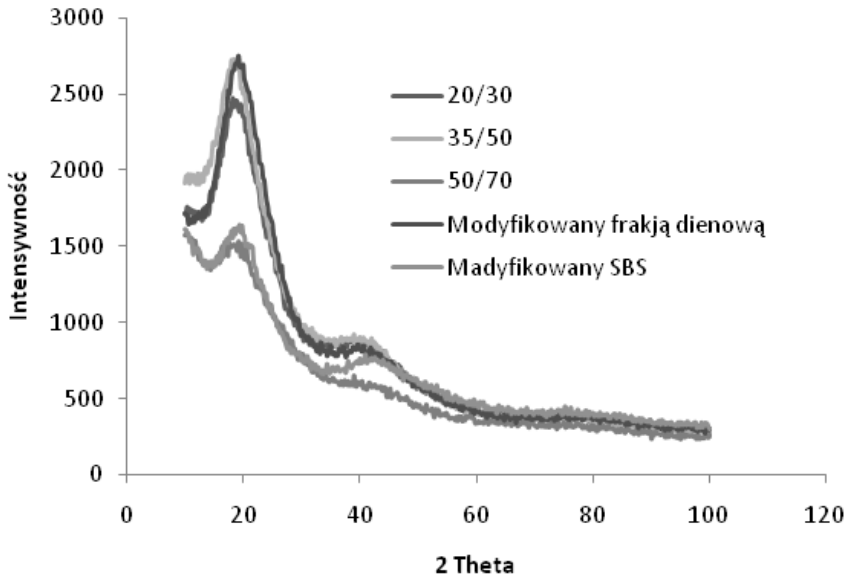
Fig. 1. Emission levels of different types of asphalts in comparison with penetration and softening point PiK

Analiza badań właściwości fizycznych i emisji wykazała, że dodatek popirolitycznej frakcji dzienowej znacząco poprawia fizykochemiczne parametry asfaltu i korzystnie wpływa na obniżenie sumarycznych emisji lotnych związków organicznych.

W celu wykazania zmian strukturalnych w asfaltach, które mogą być ważnym czynnikiem związanym z mechanizmami emisji wykonano badania dyfrakcji rentgenowskiej reprezentatywnych próbek asfaltów.

Z dyfraktogramu (rys. 2) wynika, że budowa strukturalna asfaltu ma znaczący wpływ na poziomy emisji lotnych związków organicznych, gdyż przebieg krzywej dyfrakcyjnej jest podobny do asfaltu modyfikowanego SBS jak i mniej utlenionego, gdzie w obydwu przypadkach rejestrowano najwyższe emisje. Biorąc pod uwagę, że asfalt jest substancją ciekłą o zmiennej lepkości przy zmieniającej się temperaturze to pozio-

my emisji mogą się różnić w zależności od ich stabilności termicznej. W związku z tym wykonano badania wpływu ogrzewania na przebieg widm w mapach spektralnych asfaltu 35/50 i asfaltu modyfikowanego frakcją dzienową.



Rys. 2. Dyfraktogram rentgenowski (XRD) badanych asfaltów

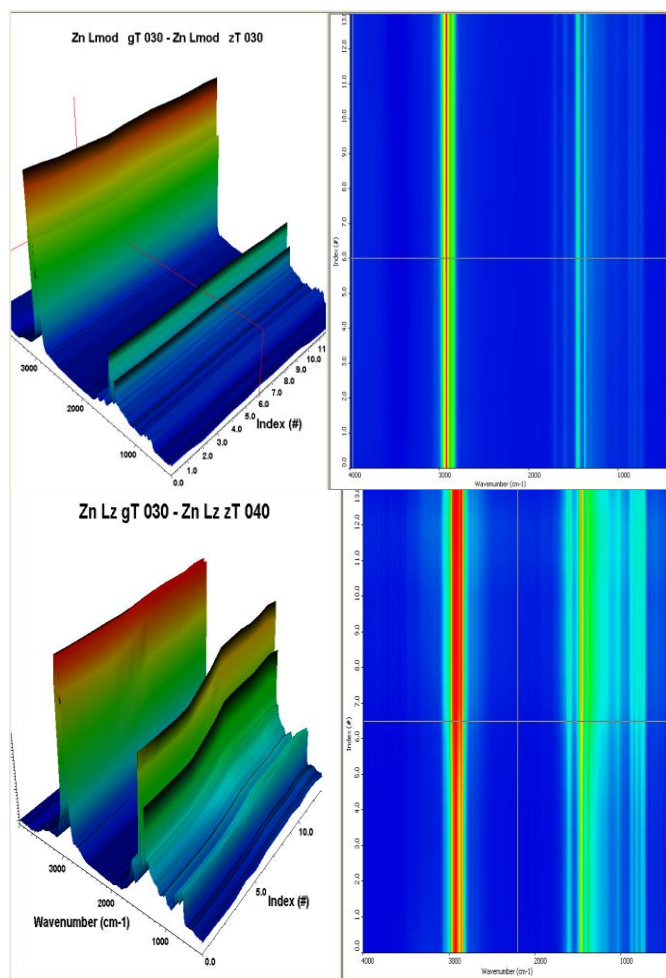
Fig. 2. X-Ray diffraction of investigated research asphalts

Z przeprowadzonych badań spektroskopowych (rys. 3) wynika, że modyfikacja frakcją dzienową poprawia stabilność termiczną asfaltu (równomierne pasma na mapie spektralnej), co może mieć korzystny wpływ na poziomy emisji lotnych związków organicznych, ponieważ podczas modyfikacji następuje oligomeryzacja bardziej lotnych węglowodorów.

4. Wnioski

1. Modyfikacja asfaltów drogowych popirolityczną frakcją dzienową poprawia parametry fizykomechaniczne lepischer asfaltowych, a także obniża emisję lotnych związków organicznych.

2. Budowa strukturalna asfaltów ma wpływ na emisję lotnych związków organicznych.
3. Lepsza stabilność termiczna asfaltów drogowych może powodować spadek emisji lotnych związków organicznych.



Modyfikowany frakcją dienową

20/30

Rys. 3. Obraz zmian na mapach spektralnych w widma w zakresie bliskiej podczerwieni w czasie grzania i chłodzenia 0–130–0 [°C]

Fig. 3. Picture of changes on spectroscopic maps in close infrared range, during heating and cooling 0–130–0 [°C]

Literatura

1. **Gawel I., Kalabińska M., Pilat J.:** *Asfalty Drogowe*. Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, str. 10÷15. Warszawa 2001.
2. **Sadeghi K. M., Sadeghi M. A., Kuo J. F., Jang L. K., Lin J. R., Yen T. F.:** *A new process for tar sand recovery*. Chem. Eng. Comm. 117, str. 191. 1992.
3. **Bagińska K.:** *Wpływ charakteru chemicznego surowca i sposobu jego przeróbki na strukturę asfaltów naftowych*. Praca Doktorska. Wrocław 1999.
4. National Pollutant Inventory "Emission Estimation Technique Manual For Hot Mix Asphalt Manufacturing" Australia 1999.
5. **Zymek H.:** *Lepiszczą asfaltowe a środowisko naturalne*", Magazyn Autostrady 06/2010.
6. **Gunke., Kathryn O'C.:** *Hot-Mix Asphalt Mixing Facilities*. Buonicore, Anthony J., and Wayne T. Davis, Editors. *Air Pollution Engineering Manual*. Van Nostrand Reinhold. New York 1992.

Influence of Road Asphalt Modification with Post-pyrolitic Fraction on Emissions of Volatile Organic Compounds

Abstract

Road asphalt is a substance formed by oxidation with oxygen from the air of residue after distillation of crude oil. Generally it is a remnant of the vacuum distillation, since for the purposes of obtaining adequate capacity of fuel obtainment generally light oil is used for processing. However, for a bituminous substances from such oil it is necessary in the latter stage of production to introduce vacuum distillation in order to obtain the relevant physical parameters of asphalt [1].

The paper presents the results of investigations on the emission of selected volatile organic compounds in asphalt modified with diene post-pyrolitic fraction containing cycloalkenes and comparative commonly used asphalt. Modification of asphalt with post-pyrolitic diene fraction improved physico-mechanical characteristics of asphalt binders, and also reduces emission of volatile organic compounds. The structure of bitumen has an impact on emission of volatile organic compounds.

Improved thermal stability of road asphalts may cause a decrease of emission of volatile organic compounds.