

Metodika pro hodnocení disperzní stability silničních asfaltů

Jednobodová precipitační titrace

Metodika vznikla v rámci řešení projektu TAČR TA03030381
Nové zkušební metody asfaltových pojiv a směsí umožňující prodloužení
životnosti asfaltových vozovek

Autoři: RNDr. Svatopluk Stoklásek
Ing. Ondřej Dašek, Ph.D.
Ing. Petr Hýzl, Ph.D.
Ing. Pavel Coufalík
doc. Dr. Ing. Michal Varaus
Ing. Dušan Stehlík, Ph.D.
Ing. Petr Špaček
Ing. Zdeněk Hegr
Ing. David Matoušek
Ing. Petr Svoboda

V Brně, září 2016

OBSAH

1.	Cíl metodiky	3
2.	Vlastní popis metodiky	5
2.1.	Princip metody	5
2.2.	Okrajové podmínky titrace	6
2.2.1.	Koncentrace roztoku asfaltového pojiva a toluenu	6
2.2.2.	Referenční teplota	6
2.3.	Zkušební zařízení a pomůcky	6
2.4.	Použité chemikálie	6
2.5.	Pracovní postup	6
2.6.	Detekce flokulačního bodu	7
2.7.	Vyjádření výsledků	8
2.8.	Opakovatelnost výsledků	9
2.9.	Interpretace výsledků a obor použitelnosti metody	9
3.	Srovnání „novosti postupů“	10
3.1.	Vyjádření disperzní stability pomocí indexů grupového složení asfaltového pojiva	10
3.2.	Vyjádření disperzní stability pomocí sériové precipitační titrace – Heithausova titrace	11
3.3.	Základní popis inovace	14
3.4.	Synergie metody jednobodové srážecí titrace s metodou 3xRTFOT	16
4.	Popis uplatnění certifikované metodiky	17
5.	Ekonomické aspekty	18
6.	Seznam použité související literatury	18
7.	Seznam publikací, které předcházely metodice	19
8.	Dedikace na projekt	20
9.	Vypracování metodiky	20
10.	Jména oponentů a názvy jejich organizací	20

1. Cíl metodiky

Silniční asfalty dostupné na evropském trhu jsou v současné době charakterizovány požadavky harmonizované evropské normy ČSN EN 12591 z roku 2009, která stanovuje limitní hodnoty požadavků na silniční asfalty. Požadavky na trvanlivost definuje tato norma omezujícím rozsahem změn vlastností silničních asfaltů, které jsou vyvolány definovaným termooxidačním namáháním v čase a vyjádřeny ve vztahu k výchozím hodnotám.

K samotné chemické nebo materiálové podstatě, či k obdobnému popisu asfaltových pojiv, se v České republice nevztahuje přímo žádná zkušební metoda. Částečně lze do této oblasti zařadit normové požadavky na rozpustnost asfaltového pojiva stanovené podle normy ČSN EN 12592:2015 (99 % asfaltového pojiva musí být rozpustné v organickém rozpouštědle cyklohexanu) a také požadavek na minimální hodnotu bodu vzplanutí stanovený podle normy ČSN EN ISO 2592:2004 (limitní hodnoty 240 °C až 220 °C podle druhu silničního asfaltu). Obě tyto položky mají pouze zaručit, že do asfaltových pojiv nebudou přidávány žádné nežádoucí substance, které by v konečném důsledku významně znehodnocovaly užité vlastnosti asfaltového pojiva.

Kvalita silničního asfaltu je ovlivněna původem a druhem výchozí zpracovávané ropy (například nejkvalitnější asfalty používané hlavně do emulzí se těží ve Venezuele). Geografický původ zpracovávaného ložiska ropy a způsob její rafinace určuje složení destilačních zbytků. Pouhá znalost skupinového složení ropy má ale velmi omezenou korelaci s vlastnostmi silničních asfaltů. Mnohem důležitější je ale kvalita a chemická podstata jednotlivých složek asfaltových pojiv včetně jejich vzájemné kompatibility. Tyto strukturální skutečnosti zásadně rozhodují o fázové stabilitě systému, jenž se všeobecně označuje jako koloidní/disperzní stabilita. Na základě současných vědomostí o uspořádání asfaltenových agregátů v asfaltovém pojivu je pravděpodobně vhodnější používat název disperzní stabilita, neboť neevokuje přítomnost micelárních struktur, které nebyly v asfaltovém pojivu nikdy prokázány.

Ve střeoevropském prostoru může být navíc dalším významným faktorem, ovlivňujícím chování asfaltových pojiv, přídavek visbreakingových zbytků. V českém silničním asfaltovém stavitelství se dlouhodobě vede diskuze o vlivu přidávání visbreakingových zbytků na kvalitu asfaltových pojiv. Ovšem pro jednoznačně kvalifikovaný odhad dopadu těchto příměsí nejsou v těchto případech k dispozici relevantní údaje o prokazatelném obsahu (a dávkovaném množství) visbreakingových zbytků v asfaltovém materiálu. Je známo, že přídavek visbreakingových zbytků labilizuje asfaltové pojivo, které se za určitých podmínek může stát fázově nestabilní.

Hlavním cílem metodiky je posouzení vnitřní disperzní (koloidní) stability asfaltového pojiva, která odráží míru vzájemné slučitelnosti jeho jednotlivých složek a na základě této informace signalizovat potenciální přítomnost visbreakingových zbytků v asfaltovém pojivu, popřípadě odhadnout i jeho skutečné množství.

Cílem této metodiky v současné době není zavést diskriminující kritéria pro výběr asfaltových pojiv, ale snaha získat analytické nástroje, které umožňují lépe identifikovat potenciálně problematická asfaltová pojiva, jejichž servisní výkonost v reálné vozovce může být z dlouhodobého hlediska jednoznačně sledována a posouzena na základě dlouhodobého sběru relevantních dat a jejich vyhodnocení. Teoreticky vypracovaná metodika tak může napomoci potvrdit nebo vyvrátit negativní vliv přítomnosti visbreakingového zbytku na kvalitu asfaltových vozovek v ČR.

Metodika vychází z postupu, který je nazýván **Heithausova titrace**. Jedná se o dvouparametrické vyjádření jednak vnitřní kompatibility asfaltového/ropného systému a jednak peptizační schopnosti systému definující celkovou disperzní stabilitu asfaltového pojiva. Extrakcí postupů použitých v Heithausově metodě sériových titrací bylo zjištěno, že pro účely detekce asfaltových pojiv se silně kompromitovanou disperzní stabilitou lze použít zjednodušenou jednobodovou titrační metodu, která je efektivní, rychlá a naprosto dostatečná pro vyjádření míry narušení vnitřní kompatibility asfaltového pojiva. Odvozená jednobodová srážecí titrace je tedy zjednodušující kompromis, jenž lépe odpovídá potřebám běžné laboratorní silniční praxe a zároveň dostatečně signalizuje odchylky vnitřních vlastností od normálu. Právě tyto odchylky jsou předmětem technologického zájmu při výrobě a pokládce asfaltových směsí.

Hlavním požadavkem na experimentální uspořádání tedy nebyla vyčerpávající vědecká přesnost, ale aplikační jednoduchost metody s dostatečnou vypovídající hodnotou o zásadních změnách tohoto parametru, jenž umožňuje studovat chování asfaltových pojiv včetně vlivu obsahu visbreakingových zbytků. **Tuto metodu je tedy třeba považovat za pomocnou indikační metodu podporující další výzkum a operativní sledování přímo na úrovni výrobních firem. Nutno podotknout, že tato metodika není psaná pro potřeby petrochemických rafinérií, ale výlučně pro potřeby a z úhlu pohledu firem českého silničního stavitelství.**

Metodika by měla umožnit získání informací ve třech posloupnostně podmíněných krocích:

- **posoudit narušenou disperzní stabilitu u silničních asfaltů, která je vyvolána především přídavkem visbreakingových zbytků,**
- **na základě kalibrační křivky přibližně odhadnout jeho množství v asfaltovém pojivu** (zejména možnosti relativního hodnocení ustálené výroby nebo nákupu asfaltových vstupů),

- **využít výše popisované informace při hodnocení vlivu visbreakingových zbytků na kvalitu asfaltových vozovek, zejména při dlouhodobém sledování provozní výkonnosti nebo vzniku a četnosti poruch.**

Metodika zavádí do českého silničního stavitelství zkušební postup, který to s vysokou pravděpodobností umožňuje. Dále se výzkumem ukázalo, že je tato metoda provázána s metodikou pro hodnocení silničních asfaltů z hlediska náchylnosti k termooxidačnímu stárnutí, která využívá postupy urychleného stárnutí metodou 3xRTFOT. Použitím obou metodik v synergii bude umožněno získat detailnější informace o vlivu přidání visbreakingových zbytků na vlastnosti asfaltových povliv.

Metodika je přednostně určena pro hodnocení disperzní stability silničních asfaltů gradace 50/70 a 70/100, nicméně je rovněž možné hodnotit disperzní stabilitu silničních asfaltů jiných typů.

2. Vlastní popis metodiky

Jednobodová precipitační titrace

2.1. Princip metody

Podstatou jednobodové precipitační (srážecí) titrace, hodnotící vnitřní kompatibilitu grupových složek asfaltového pojiva je, že se **pomocí postupného přidávání srážecího organického činidla (izooktanu) k roztoku definovaného množství silničního asfaltu v toluenu navodí takové podmínky, za kterých se daný roztok stává termodynamicky nestabilním. V tomto bodě dochází k fázovému vylučování nejméně rozpustných složek roztoku, tzv. flokulační bod. Míra přídatku srážecího roztoku je i mírou stability jeho roztoku za dané koncentrace a tedy i mírou kompatibility jednotlivých složek asfaltového pojiva.** V případě asfaltových povliv jsou nejméně rozpustné a tedy i nejdříve se srážející/vylučující sloučeniny, jež mají charakter „asfaltenů“. Ostatní základní grupové složky asfaltu jsou skupiny „nenasyčené“ (do této skupiny patří i parafiny), „aromáty“ a „pryskyřice“. Nenasycené a aromáty jsou považovány za součást maltenové fáze, ve které jsou zjednodušeně řečeno dispergované asfalteny. Pryskyřice stojí na pomezí těchto dvou skupin a hrají roli ve stabilizaci asfaltenových agregátů/asociátů v maltenech. Podrobnější popis systému asfaltového pojiva je uveden v (1). Jak bylo řečeno výše, o vzájemné kompatibilitě jednotlivých složek rozhoduje především chemická podstata sloučenin.

Visbreakingové zbytky se svým charakterem řadí do skupiny asfaltenů. Typickou vlastností visbreakingových materiálů je jejich poměrně nízká rozpustnost v některých typech uhlovodíkových rozpouštědel. Přítomnost visbreakingových zbytků tedy ještě více zhoršuje vzájemnou kompatibilitu asfaltenových a maltenových složek. Změny v disperzní

stabilitě asfaltového pojiva vyvolané přidáním visbreakingových zbytků jsou proto velmi významné.

2.2. Okrajové podmínky titrace

2.2.1. Koncentrace roztoku asfaltového pojiva a toluenu

Pro jednobodovou precipitační titraci byla zvolena koncentrace roztoku $1,0\pm 0,005$ g asfaltového pojiva v 10 ml toluenu, jenž se podle zkušeností jeví jako velmi dobré řešení, které umožňuje dosáhnout spolehlivého rozpuštění asfaltu v přiměřeném časovém rozpětí dvou hodin. Zvolená kombinace se vyznačuje i přiměřenou spotřebou srážedla (titrantu) a dobře viditelnou detekcí počátku precipitace.

2.2.2. Referenční teplota

Teplota zkoušky byla ustanovena na $20\pm 0,2$ °C proto, aby zkouška mohla být prováděna za teploty nejbližší té, která panuje v laboratořích po většinu roku.

2.3. Zkušební zařízení a pomůcky

- Erlenmayerova baňka s objemem 100 ml
- Laboratorní horkovzdušná sušárna umožňující udržovat teplotu do 150 °C
- Skleněná byreta s dělením stupnice nejméně 0,2 ml
- Vodní lázeň s termostatickou regulací umožňující udržovat teplotu na $20\pm 0,2$ °C
- Skleněná tyčinka délky 200 mm průměru 5 mm, nálevky a trychtýře
- Filtrační papír (doporučen typ AK-1M, papírna Štětí, CZ)

2.4. Použité chemikálie

- Toluén v kvalitě p.a. (pro analýzu)
- Izooktan (2,2,4-trimethylpentan) v kvalitě p.a.

UPOZORNĚNÍ: Popsaná metoda vyžaduje použití chemických látek, které mohou být nebezpečné lidskému zdraví.

2.5. Pracovní postup

Do 100 ml Erlenmayerovy baňky je odváženo $1,000\pm 0,005$ g asfaltového pojiva. Poté je uzavřená baňka na několik minut umístěna do laboratorní sušárny s teplotou cca 60 °C až 80 °C nad bod měknutí z důvodu rozehtání pojiva a vytvoření tenké vrstvy pojiva na dně baňky. Po natavení, které trvá v tomto případě několik minut, se baňka vyjme a krouživým pohybem se vytvoří na dně a stěnách baňky asfaltový film. Tím je urychleno rozpouštění a jeho kvalita. Po ochlazení na laboratorní teplotu se přidá byretou celkem $10\pm 0,1$ ml toluenu v kvalitě p.a. Krouživým pohybem se rozpouští vzorek do úplné solvatace alespoň 20 až

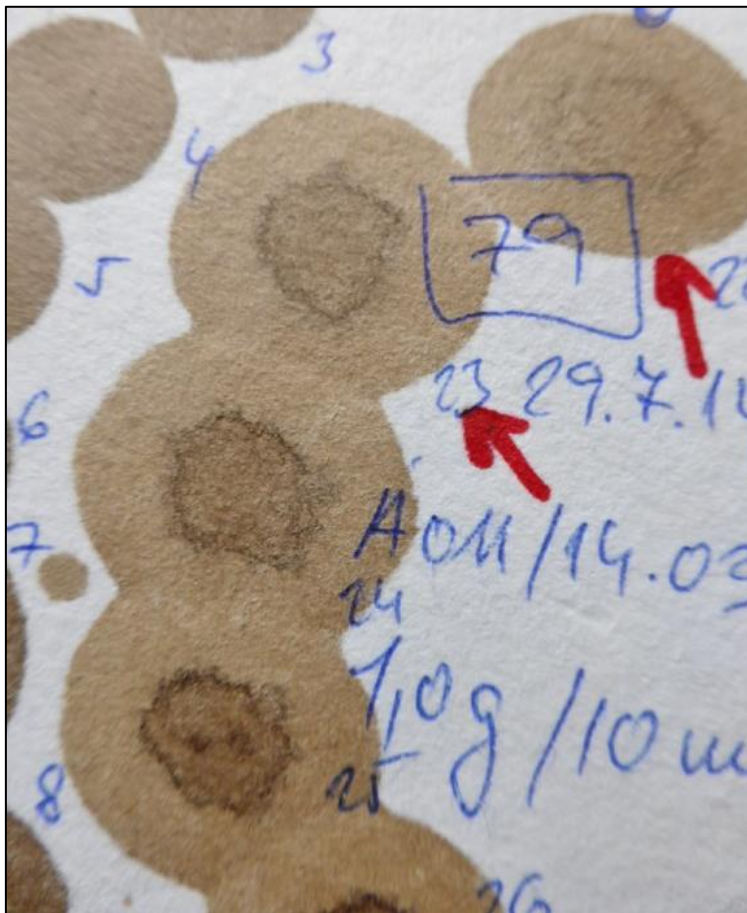
30 minut. Proces rozpouštění je velmi důležitý, neboť má zajistit úplnou solvataci jednotlivých komponent asfaltového pojiva. Nedokonalá solvatace a rozrušení klastrů/agregátů může ovlivnit nutné množství srážedla k dosažení flokulačního bodu. Občasné promíchání vzorku krouživým pohybem je vhodné i během temperace vzorku ve vodní lázni.

Roztok se nechá cca 60 min za občasného míchání spolu s rozpouštědly temperovat ve vodní lázni při teplotě $20 \pm 0,2$ °C. Před začátkem titrace se nanese skleněnou 200 mm tyčinkou o průměru 5 mm kapka zkoušeného roztoku na filtrační papír, čímž se zjistí, zda nejsou přítomny nerozpuštěné podíly. Poté se titruje izooktanem ze skleněné byrety s dělením stupnice nejméně 0,2 ml tak, že na počátku se za stálého míchání přidá 2 ml izooktanového titrantu a při nepřerušovaném kroužení baňkou se počká cca 10 s. Poté se odebere skleněnou tyčinkou kapka roztoku a nanese se na filtrační papír. Tento postup se opakuje v pravidelném rytmu kolem 30 s v kroku přidání titrantu 1,0 ml, až se objeví zřetelná tmavší soustředná kružnice odloučeného precipitátu (sraženiny). Detekce flokulačního bodu se provede podle postupu uvedeného v bodě 2.6.

2.6. Detekce flokulačního bodu

Detekce počátku precipitace se provádí kapkovou metodou, která je známá již nejméně od 30. let minulého století (2) a tato kapková metoda se provádí obdobně jako v případě zkoušky posouzení jemných částic kameniva methylenovou modří. Flokulační bod je určen okamžikem, kdy je na filtračním papíře možné zřetelně identifikovat vznik sraženiny. Detekce počátku flokulačního děje může být ovlivněna u některých druhů asfaltů jeho nezřetelností, která závisí na kvalitě přítomných asfaltenů, jejich polaritě, distribuci molekulární hmotnosti a funkčnosti ochranných peptizačních činidel.

Podle zkušeností by se při objemu titrovaného roztoku 10 ml neměly výsledky opakovaných stanovení odlišovat o více než jeden mililitr přidávaného titrantu. Pro většinu asfaltů (především s dobrou disperzní stabilitou) platí, že existuje určitá prodleva mezi nástupem precipitace a tvorbou velmi zřetelné sraženiny. To je způsobeno různým chemickým složením asfaltových pojiv a různou rozpustností jednotlivých přítomných komponent. **Jako referenční bod byl zvolen rozsah flokulace, kdy na rubové straně filtračního papíru (doporučen typ AK-1M, papírna Štětí, CZ) lze rozeznat soustředné kružnice nebo skvrnu sraženiny.** Tato prodleva nepřekračuje nikdy přídavek srážedla 2 mililitry. Příklad typického záznamu flokulačního bodu a vzniku sraženiny je zaznamenán na obrázku 1.



Obrázek 1: Detekce flokulačního bodu – fotografie detailu precipitátu (sraženiny) na filtračním papíře

2.7. Vyjádření výsledků

Pro účely relativního srovnávání je možné vyjádřit výsledek jako poměr objemu přidaného srážedla k objemu rozpouštědla.

Z hlediska korektnosti při výpočtu flokulačního bodu by se při stejné počáteční koncentraci asfaltu měl používat vztah, který zohledňuje objemové změny výsledného roztoku podle následující rovnice. Výslednou hodnotu tohoto poměru můžeme označit jako **FR** – „**Floculation Ratio**“, která je mírou vnitřní kompatibility asfaltového pojiva.

$$FR = \frac{V_S}{V_S + V_T}$$

R - 01

FR	= Flokulační poměr v bodě počátku flokulace
V_S	= Počáteční objem titrovaného roztoku (ml)
V_T	= Objem přidaného titrantu (ml)

Na základě zkušeností se ukazuje, že je z praktického hlediska výhodnější používat pouze jednu navážku asfaltového pojiva v konstantním množství rozpouštědla. Korekce výsledků na množství přidávaného izooktanu je pro dané účely a za daných podmínek nepříliš významná. Zároveň je rovněž smysluplnější při použité koncentraci titrovat po celých mililitrech. Disperzní stabilitu asfaltového pojiva pak dostatečně určuje pouhý poměr objemu titrantu k výchozímu objemu titrovaného roztoku (hustota 2,2,4-trimethylpentanu (izooktanu) při teplotě 25 °C je 0,692 g/cm³ a hustota toluenu je 0,865 g/cm³). Daný poměr se může označit jako **FTI – „Flokulační toluenový index“**. Z podílu je patrné, že čím vyšší je hodnota FTI, tím je asfaltové pojivo schopno pojmout více titrantu a tím lze také usuzovat na vyšší disperzní stabilitu tohoto asfaltového pojiva.

$FTI = \frac{V_T}{V_S}$		R - 02
FTI	=	Flokulační Toluenový Index
V _S	=	Počáteční objem titrovaného roztoku (ml)
V _T	=	Objem přidávaného titrantu (ml)

2.8. Opakovatelnost výsledků

Při opakovaném stanovení na různých vzorcích jednoho asfaltového materiálu, za dodržení všech podmínek zkoušky a pro jednoho operátora se pohybuje rozptyl výsledků ±1 ml přidávaného titrantu. Uvedený rozptyl je způsoben nezřetelností vzniku flokulačního bodu na rubové straně filtračního papíru. Platí, že u velmi disperzně stabilních asfaltů s pozvolným nástupem flokulace může být tento rozdíl mírně větší (±2 ml).

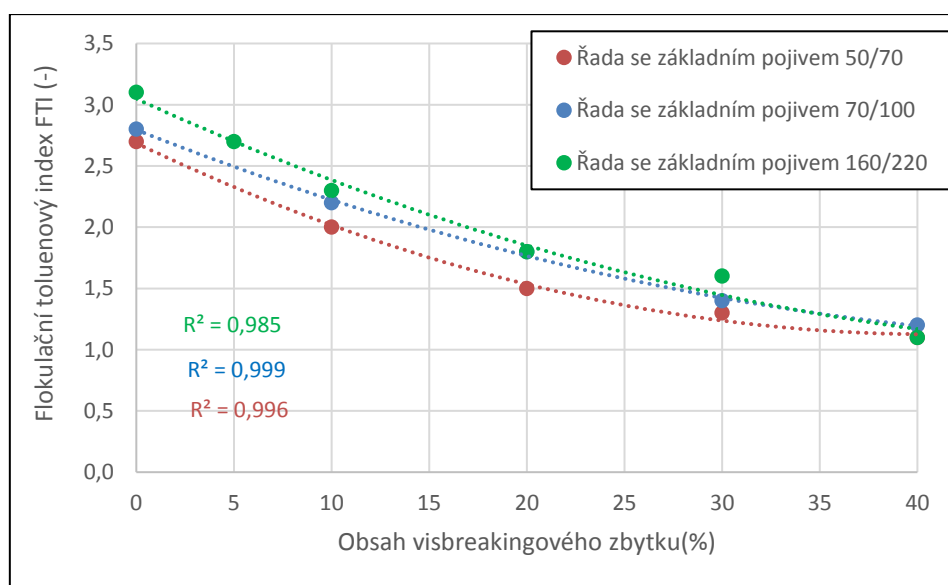
2.9. Interpretace výsledků a obor použitelnosti metody

Jednobodová titrace neumí příliš zachytit subtilní změny v disperzní stabilitě mezi jednotlivými velmi podobnými asfaltovými pojivy nebo v důsledku simulovaného stárnutí (3) tak, jak to dokáže klasická Heithausova titrace. Analýzou zestárých asfaltových pojiv se ukazuje, že míra celkové disperzní stability vyjádřená Heithausovými parametry klesá. Rozdílné jsou pouze příspěvky jednotlivých členů, kdy se rozpustnost a peptizace asfaltů v důsledku oxidace zhoršuje, naopak solvatační schopnost maltenové fáze se zvyšuje. Děje se tak pravděpodobně v důsledku oxidace podílů aromatických sloučenin v maltenech. Heithausova titrace dokáže zaznamenat i vliv vzrůstajícího množství asfaltů na vnitřní kompatibilitu asfaltového systému.

Pokud provádíme srovnání parametru disperzní stability vyjádřené zjednodušeně pomocí flokulačního toluenového indexu FTI vzešlého z jednobodové precipitační titrace, nejsme u většiny střeoevropských asfaltových pojiv schopni detailně zaznamenat rozdíly mezi nezestárým výchozím materiálem a asfaltovým materiálem zestárým akcelorovanou metodou 3xRTFOT, přičemž rozdíl v termooxidační zátěži je poměrně značný. Vidíme sice

zcela systematickou tendenci ke změně množství přidávaného precipitačního činidla, ale tato změna je nevýrazná a téměř na hranici reprodukovatelnosti metody.

Co ale simplificovaná titrační metoda vyjadřuje jednoznačně, je demonstrace změn vyvolaných přidávkem visbreakingových reziduí. Na příkladu z diagramu na obrázku 2 je patrné, jak se projevuje zvyšující se obsah visbreakingového zbytku na poklesu hodnoty FTI s různými výchozími asfaltovými pojivy obsahujícími různé množství visbreakingového zbytku, přičemž je nutné poznamenat, že visbreakingové zbytky byly do asfaltu přidávány bez následné stabilizace na oxidačních kolonách. Z obrázku je patrné, že hodnota indexu disperzní stability FTI těchto modelových pojiv se nachází v rozsahu 1,1 až 3,1. Hodnoty indexu disperzní stability FTI vybraných komerčně dodávaných pojiv gradace 50/70 a 70/100 se pohybovaly v rozmezí 1,2 až 3,0, což je patrné z obrázku 7.



Obrázek 2: Korelace mezi obsahem visbreakingových zbytků a parametrem disperzní stability vyjádřeným hodnotou flokulačního toluenového indexu FTI

3. Srovnání „novosti postupů“

V České republice se v silničním stavitelství doposud žádná metoda, která by cílila přímo na vnitřní strukturu a chemickou podstatu asfaltových pojiv, běžně nepoužívá. V literatuře jsou známé metody vyjádření disperzní stability pomocí analýzy skupinového složení nebo sériové precipitační titrace (Heithausovy titrace).

3.1. Vyjádření disperzní stability pomocí indexů grupového složení asfaltového pojiva

Toto skupinové složení může být stanoveno buď preparační sloupcovou chromatografií PCC nebo tenkovrstvou chromatografií TLC. První metoda (PCC) je přesnější a lépe reprodukovatelná, ale náročná na čas a vynaloženou laboratorní práci, takže analýza vzorku trvá poměrně dlouho a je nákladná. Druhá metoda (TLC) je podstatně rychlejší a časově

úspornější, ale může mít problémy s reprodukovatelností a optimalizací podmínek (4), přičemž trpí na poměrně velký rozptyl hodnot jednotlivého stanovení. Současně jsou peněžní nároky na počáteční investici do instrumentálního vybavení poměrně vysoké. Nepříjemností je i skutečnost, že obě metody využívají částečně odlišné chromatografické podmínky, které ovlivňují účinnost dělení (každá z metod dokáže lépe oddělit a identifikovat jiné skupiny asfaltového pojiva). Zjištěné skupinové složení (nejčastěji jsou udávány čtyři skupiny – nenasycené, aromáty, pryskyřice a asfalteny) se vyjadřují ve formě indexu, tedy poměru jednotlivých komponent. Tento index se označuje chybně jako koloidní, častěji se však v literatuře používá pojmenování Gaestelův index (5).

$$I_C = \frac{\text{Asfalteny+Nasycené}}{\text{Pryskyřice + Aromáty}} \quad R - 03$$

Tento index představuje vodičko pro odhad disperzní stability. Čím menší má Gaestelův index hodnotu, tím větší je stabilita systému, protože asfalteny jsou lépe peptizované. Původní vzorec vyjadřoval v čitateli součet podílu asfaltenu a flokulačních molekul (nasycené sloučeniny, nafteny). Ve jmenovateli byl pak podíl peptizačních molekul (pryskyřic). Aromáty se mohly rozdělit do obou členů zlomku. Tento index dokáže částečně predikovat porušenou disperzní stabilitu s náchylností k separaci fází, protože de facto vyjadřuje podíl fázově nestabilních molekul na jednotku molekul, které systém stabilizují. Nutno podotknout, že se jedná pouze o přibližné měřítko.

3.2. Vyjádření disperzní stability pomocí sériové precipitační titrace – Heithausova titrace

Mnohem přesnější jsou metody vyvinuté a publikované v 60. létech minulého století, které umožnily popsat disperzní stabilitu sofistikovanějším způsobem. Jedná se o sériovou konduktometrickou nebo turbidimetrickou titraci nazývanou v literatuře Heithausova titrace (6) a (7). V současnosti je metoda posouzení disperzní stability normována americkou normou ASTM D6703-14 „Standard Test Method for Automated Heithaus Titrimetry“ (8) především pro posuzování ropných zdrojů. Tento postup je ovšem pracný a zdoluhavý. Základní myšlenkou kvantifikace disperzní stability asfaltového pojiva touto metodou je experimentální stanovení dvou parametrů, které charakterizují jednak solvatační schopnost maltenové fáze p_0 a jednak schopnost asfaltového podílu podléhat peptizaci p_a . Kombinací těchto parametrů je možné vypočítat souhrnný Heithausův parametr P , který vyjadřuje míru vnitřní kompatibility systému.

Experimentálně se hodnoty p_0 a p_a určí z titrací koncentračních řad roztoku asfaltového pojiva v toluenu, přičemž platí, že poměr objemu přidávaného titrantu k celkovému objemu roztoku v bodě flokulace se označuje jako „Flokulační poměr FR“ („Flokulation ratio“).

$$FR = \frac{V_S}{V_S + V_T}$$

R - 04

FR = Flokulační poměr v bodě počátku flokulace

V_S = Počáteční objem titrovaného roztoku (ml)

V_T = Objem přidaného titrantu (ml)

Koncentrace roztoku je vypočítána jako:

$$C = \frac{W_A}{V_S + V_T}$$

R - 05

C = Koncentrace roztoku (g/ml)

W_A = Hmotnost rozpuštěného pojiva (g)

V_S = Počáteční objem titrovaného roztoku (ml)

V_T = Objem přidaného titrantu (ml)

Hodnoty flokulačního poměru FR pro různé koncentrace jsou vyneseny do grafu, jehož osa x reprezentuje koncentrace a osa y reprezentuje flokulační poměr. Získaná extrapolovaná regresní přímka protíná osu y grafu v bodě FR_{max} a osu x grafu v bodě C_{min} . Oba zjištěné indexy jsou dále použity k výpočtu parametrů p_0 a p_a podle následujících vztahů:

$$p_a = 1 - FR_{max}$$

R - 06

p_a = parametr stavu peptizace asfaltenového podílu

FR_{max} = maximální teoretický flokulační poměr (viz obrázek 3)

$$p_0 = FR_{max}(C_{min}^{-1} + 1)$$

R - 07

p_0 = parametr solvatační schopnosti maltenového podílu

FR_{max} = maximální teoretický flokulační poměr

C_{min} = minimální teoretická koncentrace roztoku (viz obrázek 3)

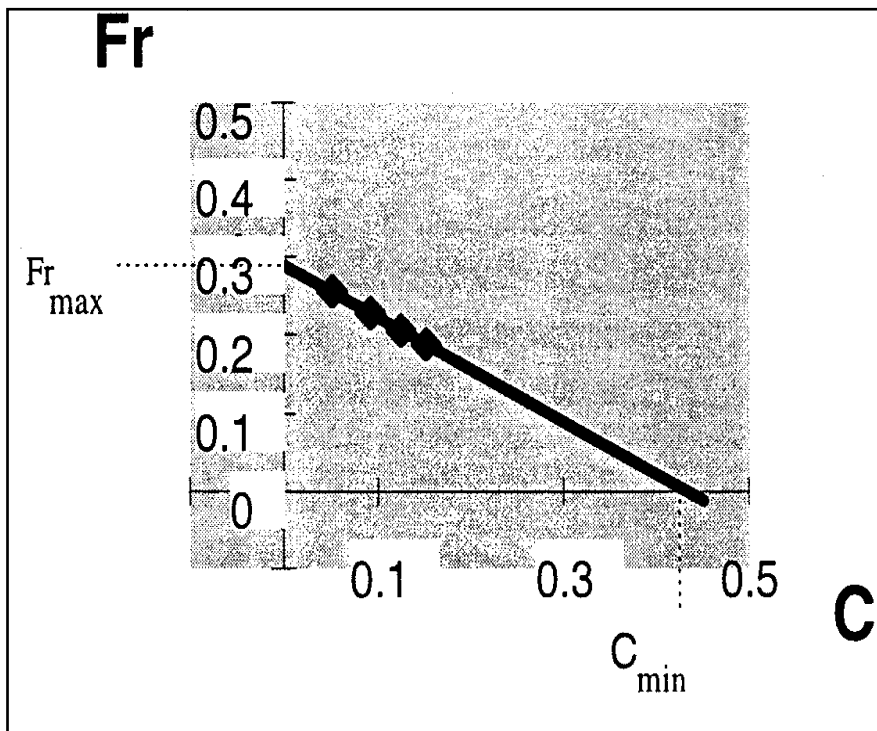
Heithausův parametr míry vnitřní kompatibility P se získá ze vztahu:

$$P = \frac{p_0}{p_a + 1}$$

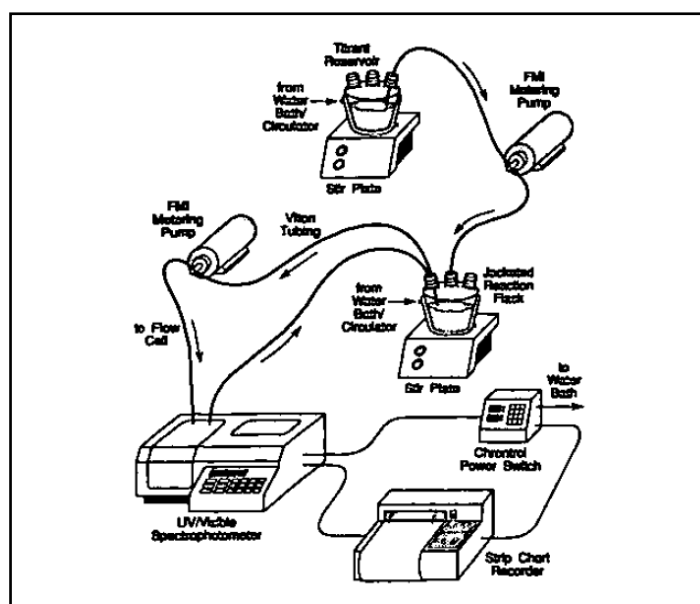
R - 08

Bezrozměrné hodnoty Heithausova parametru P pro asfalty na bázi těžkých destilačních zbytků **se pohybují v rozmezí 2,5 – 10**. Vyšší hodnoty znamenají lepší vnitřní kompatibilitu, nižší hodnoty naopak horší. Tyto metody jsou v manuální variantě rovněž časově velmi náročné, a proto byl titrační proces v 80. letech zautomatizován tak, aby titrace probíhala kontinuálně při automatickém přidávání titrantu. Tato varianta je náročná především investičně, protože je nutno zakoupit specializované jednoúčelové zařízení. Současně se ale zjistilo, že výrazně stoupá přesnost stanovení a klesá rozptyl výsledků. Pro detekci počátku flokulace se využívá optických metod – změny transmitance na vlnové délce 740 nm (9). V současnosti je přístroj patentován pro použití na asfaltech a na směsných asfaltech (10),

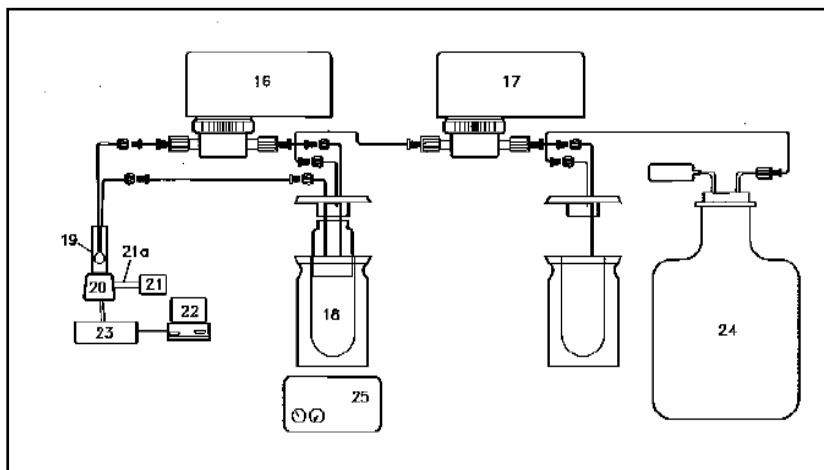
(11), (12), (13). Zařízení je plně automatizované, včetně přívodu titrantu a okruhu s optickou detekční jednotkou. Tato vylepšená metoda se někdy v literatuře označuje zkratkou AFT – „Automated Flocculation Titrimetry“. Zařízení bylo vyvinuto v americkém Western Institutu (14), viz obrázek 4.



Obrázek 3: Heithausův diagram závislosti flokulačního poměru na koncentraci roztoku, převzato z (3)



Obrázek 4: Instrumentální schéma automatické Heithausovy titrace, převzato z (15)



Obrázek 5: Podrobné schéma zapojení, převzato z (13)

Na trhu je dostupné laboratorní vybavení, které se používá především pro stanovení disperzní stability surových rop a těžkých destilačních zbytků a směsí asfaltů, viz obrázek 6 od firmy Koehler Instrument Company, Inc.



Obrázek 6: Komerční automatický flokulační titrometr K47100 převzato z (16)

3.3. Základní popis inovace

Při tvorbě metodiky se vycházelo především z těchto předpokladů:

- a) V České republice je podle dostupných informací převládajícím typem primárně zpracovávané ropné suroviny Russian Export Blend (REB). Některé rafinerie, které

dodávají svoje asfaltové produkty na český trh, mohou ustáleně používat i jiné geografické zdroje. Protože způsob destilačního zpracování ropy neovlivňuje zásadně disperzní stabilitu (17) výsledného produktu, a pokud k výrobě asfaltu jsou používány vhodné suroviny, bude se disperzní stabilita výsledných asfaltových produktů na bázi těžkých destilačních zbytků pohybovat v poměrně úzkém rozmezí. Je předpoklad, že současně i reologické užité vlastnosti budou taktéž dosti podobné. Rovněž z dosavadních zkušeností se lze domnívat, že procesy polofoukání neovlivňují v negativní míře konečné hodnoty disperzní stability.

- b) Odlišná situace již může nastat při přepracování těchto těžkých ropných destilačních zbytků ze zpracování ropy a jejich zpětného **přidávání do nástřiku na kolony v procesu jejich stabilizování v primární bitumenové matrici**. Vliv visbreakingových zbytků nebyl dosud v českém silničním stavitelství oficiálně studován nebo vyhodnocován z hlediska vlivu na kvalitu asfaltových povrchů. Podle literatury se **přidáním visbreakingových zbytků, které mají charakter asfaltenů, významně snižuje disperzní stabilita vzniklého směsného pojiva**.
- c) Zvolený postup laboratorního stanovení by měl být co nejjednodušší, dostatečně experimentálně robustní a s jasnou vypovídající hodnotou.
- d) Pro experimentální jednoduchost je výhodné použít **kapkovou metodu detekce** bodu flokulace.
- e) Je vhodné zvolit takové koncentrační poměry, aby byla zajištěna v normálních laboratorních podmínkách dostatečná solvatace a rozpouštění vzorku v toluenu při rozumných časech, jenž zajistí, aby pracovní postup příliš neovlivňoval výsledky. Dále aby tento koncentrační poměr ještě umožňoval snadnou detekci skvrny precipitátu (sraženiny) na filtračním papíře. Také chyba při navažování vzorku by měla být limitujícím faktorem pro stanovení přítomnosti těchto visbreakingových zbytků.
- f) Protože parametry rozpustnosti jsou termodynamicky závislé, uspořádání titračního pokusu musí být v určité míře robustní vůči výkyvům teploty v praxi výrobních laboratoří.
- g) Z hlediska vyššího obsahu parafinů v ruských ropách je podle literatury vhodné zvolit jako flokulační rozpouštědlo izooktan (2,2,4-trimethylpentan) na místo původně používaného n-heptanu.

Metodika jednobodové precipitační titrace je proto postavena na zjednodušení Heithausovy titrace pro stanovení disperzní stability ropných materiálů a z nich pocházejících destilačních zbytků. V českém silničním stavitelství se doposud žádné stanovení na bázi srážecí titrace izooktanem popisující vnitřní kompatibilitu jednotlivých složek asfaltového pojiva nepoužívalo. Z tohoto hlediska je jakýkoliv přístup a zavedení těchto metod do silniční praxe nové a inovativní, protože bude možné identifikovat především pojiva s visbreakingovými zbytky nebo jinak porušenou stabilitou, což je například fatální vlastnost při přípravě silničních emulzí. Žádné existující postupy a praktické, popřípadě operativní použití uvedené

metody nebylo v českém silničním stavitelství známo, byť se daný postup ve formě Heithausovy titrace a stanovení peptizační síly asfaltového pojiva v rafinérské praxi pravděpodobně používá.

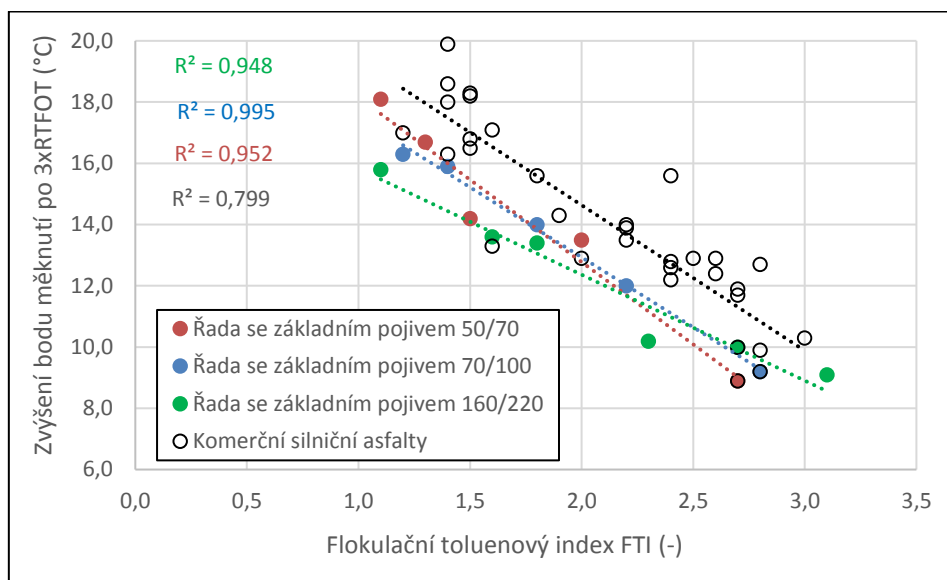
Sama jednobodová srážecí titrace izooktanem je zjednodušením Heithausovy titrace, vhodná k operativnímu použití ve výrobní praxi produkce asfaltových směsí nebo asfaltových emulzí. Samotná metoda má oproti standardní metodě Heithausovy titrace několik výhod:

- a) Je dostatečně jednoduchá, instrumentálně a časově nenáročná.
- b) Počáteční investice jsou velice malé.
- c) Je vhodná pro operativní použití ve výrobě a kontrole kvality asfaltových pojiv.
- d) Dokáže velmi snadno a spolehlivě identifikovat pojiva s porušenou disperzní stabilitou.
- e) Má při dodržení laboratorních postupů dobrou opakovatelnost a reprodukovatelnost (± 1 ml titrantu), tj. 0,1 FTI.
- f) Při vytvoření ověřených kalibračních křivek dokáže přibližně kvantifikovat množství visbreakingových zbytků v asfaltovém pojivu.
- g) Ve spojení s metodou simulovaného stárnutí má výzkumný a obecně metodologický význam.
- h) Hodnotící škála je pro evropské silniční asfalty dostatečná – hodnoty flokulačního toluenového indexu FTI se pohybují v rozmezí přibližně 1,0 – 3,0, ovšem rozdíly mezi vzorky na bázi čistých destilačních zbytků jsou zanedbatelné.
- i) Základní přínos uvedené metody je skutečnost, že představuje významný analytický nástroj, který dokáže diferenciovat některá pojiva, která při použití konvenčních zkoušek poskytují nivelizované výsledky a umožňuje jejich dlouhodobým sledováním vyhodnotit jejich příspěvek ke kvalitě asfaltových silnic (negativní nebo pozitivní).

3.4. Synergie metody jednobodové srážecí titrace s metodou 3xRTFOT

Nedílnou součástí informací poskytovaných inovovanými zkušebními metodami je demonstrace vzájemné provázanosti výsledků zkušební metody s výsledky zavedených zkoušek. Porovnání výsledků zkoušky disperzní stability s hodnotami základních reologických parametrů získanými po zkoušce urychleného stárnutí 3xRTFOT ukazují, že existuje výrazná korelace mezi změnami těchto parametrů po provedené zkoušce stárnutí a nominální velikostí flokulačního toluenového indexu FTI. Ve středoevropském prostoru je porušení disperzní stability všeobecně spojováno především s vlivem visbreakingových zbytků. Jak je uvedeno v obrázku 7, existuje velmi silná závislost mezi hodnotami FTI a hodnotami zvýšení bodu měknutí po urychleném stárnutí metodou 3xRTFOT. Podobně silná korelační závislost se vztahuje také například na změnu komplexního smykového modulu nebo fázového úhlu.

Tento poznatek platí obecně pro všechny typy asfaltových pojiv, buď připravené míšením s visbreakingovými zbytky, nebo odebrané z dodávek komerčních pojiv. U hodnot nízkoteplotních vlastností již vyjádřené vztahy mohou platit odlišně pro laboratorně připravené koncentrační řady obsahující visbreakingové zbytky (nízkoteplotní vlastnosti se zhoršují) a běžná komerční pojiva (nízkoteplotní vlastnosti se zlepšují).



Obrázek 7: Korelace mezi parametrem disperzní stability vyjádřeným hodnotou FTI a nárůstem bodu měknutí po zkoušce akcelerovaného stárnutí 3xRTFOT

4. Popis uplatnění certifikované metodiky

Metodika hodnocení disperzní stability silničních asfaltů slouží k identifikaci asfaltových pojiv s porušenou disperzní stabilitou. Nedokonalá disperzní stabilita znamená často nerovnováhu ve složení asfaltového pojiva především s obsahem visbreakingových zbytků. Je to metoda, po které mnozí silničáři volali a která může posunout diskuzi z čistě teoretické roviny na praktickou úroveň. Jako výzkumná nebo operativní metoda vytváří rámec, který umožňuje takto identifikovaná asfaltová pojiva sledovat a dále zkoumat v delším časovém horizontu, a shromáždit dostatečné množství průkazných dat, které mohou jednoznačně potvrdit nebo vyvrátit, zda hypotéza o škodlivém vlivu visbreakingových zbytků je kvantifikovatelná a průkazně ověřitelná. Existuje značná komplementarita s metodou 3xRTFOT, kdy každá metoda přináší svůj díl do mozaiky celkového reologického chování asfaltových pojiv a jejich termooxidační stability.

Významný přínos by mohla mít tato chemická metoda při výrobě asfaltových emulzí, protože jednoznačné ověření vzájemné kompatibility umožňuje výrobu kvalitních asfaltových emulzí.

Popis asfaltových materiálů z výše uvedeného fyzikálně - chemického pohledu je přínosný při výběru materiálových zdrojů. Vzhledem k tomu, že objem státních investic do silniční

infrastruktury je poměrně značný, uvedená metoda může pomoci optimalizovat kvalitu materiálových vstupů, jež se projevuje následně v prodloužení životnosti asfaltových vozovek.

5. Ekonomické aspekty

Posouzení parametru disperzní stability asfaltového materiálu je analytická metoda, která dokáže indikovat potenciální přítomnost visbreakingových reziduí v silničních asfaltech. Tato problematika nebyla nikdy exaktně v České republice zkoumána, byť probíhají diskuze, které vyjadřují pochybnosti o kvalitě asfaltových pojiv obsahujících právě tyto příměsi. Výše uvedenou metodou se odborné silničářské komunitě dostává do rukou nástroj, který umožňuje do této diskuze vnést relevantní výsledky z dlouhodobého sledování kvality asfaltových silnic.

Investice do budování a údržby silniční infrastruktury jsou základním pilířem a předpokladem ekonomické úspěšnosti a dalšího rozvoje daného územního celku nebo celého státu. Drtivá většina těchto investic je financována z veřejných zdrojů a každé i nepatrné zvýšení kvality prováděných staveb nebo oprav vede ke zvýšení servisní životnosti, což může vést v tomto národohospodářském sektoru z dlouhodobého hlediska k miliardovým úsporám investičních prostředků. Z tohoto pohledu může být už jen tato samotná metodika stanovení disperzní stability silničních asfaltů dalším významným stavebním kamenem politiky jakosti českých asfaltových vozovek, která enormním způsobem amplifikuje prostředky vložené do projektu TA03030381 „Nové zkušební metody asfaltových pojiv a směsí umožňující prodloužení životnosti asfaltových vozovek“.

6. Seznam použité související literatury

1. S. Stoklásek: "Použití dynamického smykového reometru DSR ve výzkumu asfaltových pojiv", kapitola Stárnutí asfaltových pojiv, rešerše VUT Brno, 2014.
2. G.L. Oliensis: "A Qualitative Test for Determining the Degree of Heterogeneity of Asphalts," ASTM, Proc. of the 36th Ann. Meeting, Chicago, 26-20 Jun. 1933, Vol. 33, Part II, 715-728.
3. P. Redelius: „Ageing of bitumen studied by colloidal stability“, AB Nynas Petroleum, <http://www.nynas.com/Global/Bitumen%20for%20paving%20applications/UK/33710.pdf>.
4. J.F. Masson, T. Price, P. Collins: „Dynamics of bitumen fractions by thin-layer chromatography/flame ionization detection“, Energy & Fuels, 15, 955-960, 2001.
5. C. Gaestel C., Smadja and K. A. Lamminan, "Contribution à la connaissance des propriétés des bitumes routiers". Rev. Gen. Routes Aérodomes 466, 85–95.

6. J.J. Heithaus: „Measurement and Significance of Asphaltene Peptization“, J. Inst. Petrol., 48, 1962, pp. 45-53.
7. J.J. Heithaus: “Measurement and Significance of Asphaltene Peptization“, J. Am.Chem. Soc., Div. Petrol. Chem. Prepr., 5, 1960, pp. A23-A37.
8. ASTM D6703 – 14: „Standard Test Method for Automated Heithaus Titrimetry“, Volume: 04.03, 2014.
9. G. Hoiter, M. Robin: „Action De Divers Diluants Sur les Produits Petroliers Lourds: Mesure, Interpretation et Prevision de la Flocculation des Asphaltenes“, Revue de L’ Institut Francais du Petrole, 18, 1983, pp. 101-120.
10. US2004058451 (A1) — 2004-03-25 Pauli A. T., Robertson R. E., Branthaver J.F., Schabron J. F.: „Automated flocculation titrimeter system“, 2004-03-25.
11. US2010251935 (A1) - Pauli A. T., Robertson R. E., Branthaver J.F., Schabron J. F.: „Blended Asphaltic Composition“, 2010-10-07.
12. US7736900 (B2) - Pauli A. T., Robertson R. E., Branthaver J.F., Schabron J. F.: „Automated flocculation titration method for accurate determination of Heithaus parameters“, 2010-06-15.
13. US8236564 (B2) - Pauli A. T., Robertson R. E., Branthaver J.F., Schabron J. F.: „Automated titration method for use on blended asphalts“, 2012-08-07.
14. <http://www.westernresearch.org/>.
15. A. T. Pauli : „Asphalt Compatibility Testing Using the Automated Heithaus Titration Test“, Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 1996, 41(4), p. 1276, https://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/41_4_ORLANDO_08-96_1276.pdf.
16. <http://www.koehlerinstrument.com/products/K47100.html>.
17. H. Laux, I. Rahimian, P. Schorling: „The Colloidal Stability of Crude Oils and Residues“, Petroleum Science and Technology, Volume 17, Issue 3-4, 1999.

7. Seznam publikací, které předcházely metodice

S. Stoklásek, O. Dašek, P. Coufalík, P. Šperka: Vlastnosti asfaltových pojiv a faktory ovlivňující stárnutí. Prezentace na konferenci Asfaltové vozovky 2015. České Budějovice. 2015.

8. Dedikace na projekt

Metodika byla zpracována v rámci řešení projektu Technologické agentury ČR s označením TA03030381 a názvem „Nové zkušební metody asfaltových pojiv a směsí umožňující prodloužení životnosti asfaltových vozovek“.

9. Vypracování metodiky

RNDr. Svatopluk Stoklásek, nezávislý konzultant

Ing. Ondřej Dašek, Ph.D., Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební

Ing. Petr Hýzl, Ph.D., Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební

Ing. Pavel Coufalík, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební

doc. Dr. Ing. Michal Varaus, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební

Ing. Petr Špaček, Skanska a.s.

Ing. Zdeněk Hegr, Skanska a.s.

Ing. David Matoušek, Pragoprojekt a.s.

Ing. Petr Svoboda, Pragoprojekt a.s.

10. Jména oponentů a názvy jejich organizací

Ing. Jiří Hlavatý, Ph.D., Ředitel úseku kontroly kvality staveb, Ředitelství silnic a dálnic ČR

Ing. Milan Slavíček, tajemník týmu č. 6 pro asfaltové technologie za horka Sdružení pro výstavbu silnic Praha, SILMOS-Q s.r.o.