

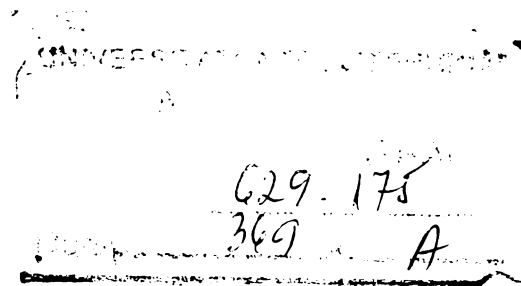
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" DIN TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CONSTRUCȚII ȘI ARHITECTURĂ

Ing. Ion Goanță

**Contribuții la studiul și realizarea unor noi tehnologii eficiente pentru
obținerea de bitumuri rutiere neparafinoase de bună calitate.**

TEZĂ DE DOCTORAT

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA



Conducător științific

Prof. dr. ing. Laurențiu Nicoară

Prof. dr. ing. Ion Costescu

2001

INTRODUCERE

Bitumul este un material care, în formele sale native, a fost cunoscut și utilizat de către om din cele mai vechi timpuri, datorită proprietăților sale deosebite.

Denumirea provine din latinescul "pix" care înseamnă catran (smoală, gudron) și cuvântul de origine sanscrită "tumen", care se poate traduce prin umflătură [1].

În vechea Mesopotamie, o zonă bogată în roci asfaltice și depozite de bitum natural, ușor de exploatat, acest material s-a utilizat în cele mai variate domenii cum ar fi medicină, îmbalsămare, magie, pictură, decorații, artizanat de lux dar mai ales în construcții publice și la călăfătuirea corăbiilor [2].

Cea mai veche folosire a bitumului datează din jurul anilor 3800 î.Hr., fiind atribuită sumerienilor. Și în valea fluviului Indus. La Mohenjo Daro, s-au găsit dovezi ale folosirii bitumului. Aici s-a păstrat aproape intact un rezervor de apă, care datează din jurul anilor 3000 î.Hr.. În pereții acestuia blocurile de piatră sunt legate cu un bitum natural . Se crede că Nebuchadnezzar a fost un abil exponent al folosirii bitumului pentru că există dovezi că a utilizat acest material la hidroizolarea zidăriei palatului său și la fixarea pietrelor de drum [3].

Bitumul natural, descoperit de către egipteni, la suprafața Mării Moarte, împreună cu alte rășini, a fost utilizat de către aceștia în procesul de mumificare [3]. De fapt, termenul de mumie derivă de la cuvântul "mumiia" care s-ar putea traduce ca " bitum de Iudeea" [4].

Mult mai târziu este menționat bitumul de Trinidad, de către Sir Walter Raleigh, care l-a descoperit în 1595 în timpul vizitei sale în insulă, numindu-l "cel mai excelent bun" pentru călăfătuirea corăbiilor. În SUA acest bitum a fost folosit la construcția de drumuri începând cu anul 1874, înaintea bitumului natural din Venezuela [2,3].

În Marea Britanie s-a importat bitum natural la începutul acestui secol până în 1920, când s-a deschis rafinăria Shell Haven și a început producția industrială de bitum din petrol [3].

Pe teritoriul României, bitumul a fost cunoscut în cetățile getice din secolul I î.n.C. În secolul XX, s-au folosit la construcția de drumuri, nisipuri bituminoase provenite din regiunea Derna - Tătăruș a județului Bihor respectiv din regiunea Matița - Păcureți a județului Prahova [5].

În prezent, pentru construcția de drumuri, se folosește preponderent bitum de petrol. Acesta se obține din țiței prin tehnologii uzuale de distilare (bitum rezidual sau distilat), de extracție cu solvenți petrolieri C3...C7 sau fluide supercritice (bitum de precipitare), de suflare cu aer (bitum oxidat), compoundare sau combinări ale acestora în funcție de natura materiei prime folosite, profilul rafinăriei producătoare și de sortul de bitum dorit. Din consumul actual de bitum, 75 % se utilizează pentru construcția și întreținerea de drumuri, 15 % este folosit pentru hidroizolații și fabricarea de materiale hidroizolatoare, iar restul are întrebuințări speciale cum sunt: acoperiri de protecție, compoziții adezive, impermeabilizarea hârtiei, materiale electrice, etc.[6].

Bitumul de petrol se produce industrial în peste 60 de țări, nivelul producției anuale depășind 100 milioane tone.

În domeniul construcției de drumuri, bitumul se poate folosi ca atare, modificat sau aditivat, sub formă de soluție în diferiți solvenți petrolieri (bitum diluat sau fluxat) ori sub formă de emulsii bituminoase, în special cationice.

Prezenta teză se referă la lianții hidrocarbonați (bitumuri și emulsii bituminoase) folosiți la construcția și întreținerea drumurilor, și este structurată pe parcursul a patru capitole.

În primele două capitole sunt prezentate analize ale literaturii de specialitate referitoare la bitumurile respectiv la emulsiile bituminoase folosite în tehnologiile rutiere.

Partea originală a lucrării cuprinde contribuțiile proprii la studiul și realizarea unui nou procedeu de fabricare a bitumurilor neparafinoase pentru drumuri, prin suflarea cu aer a maselor bituminoase, prezentate în capitolul trei, respectiv studiile efectuate pentru testarea unui nou agent tensioactiv (emulgator cationic) pentru fabricarea emulsiilor bituminoase respectiv ca agent de adezivitate pentru bitumurile utilizate în tehnologiile rutiere.

Capitolul 1 Bitumuri rutiere

Acest capitol este o analiză a literaturii tehnice de specialitate referitoare la bitumurile rutiere și este prezentată pe parcursul a șase subcapitole.

1.1 Compoziția și constituția bitumurilor rutiere

Bitumul este un material neunitar, constituit dintr-un amestec de compuși chimici, a căror compoziție și constituție sunt extrem de complexe și greu de determinat. Practic, chiar și numărul de componente care formează bitumul este dificil de apreciat ca ordin de mărime.

Din acest motiv, însăși noțiunea de bitum întâlnită în literatura tehnică de specialitate nu este unitară. Standardul românesc definește bitumul ca fiind un amestec complex de hidrocarburi cu masă moleculară mare și derivați ai acestora cu oxigenul, azotul și sulful [7].

1.1.1 Compoziția elementală a bitumurilor rutiere

Din punct de vedere chimic, bitumurile sunt amestecuri complexe de molecule organice din diferite clase (vezi paragraful 1.1.2), a căror compoziție elementală se modifică în limite largi, în funcție de natura țițeiului și tehnologia de fabricare aplicată.

Conținutul de sulf, azot și oxigen sau metale este caracteristic originii țițeiurilor. Astfel, țițeiurile americane sunt bogate în compuși cu azot, cele din Orientul Mijlociu în compuși cu sulf [8] iar cele românești se caracterizează prin conținut scăzut de sulf [6]. Aceste modificări se reflectă și în compoziția elementală a bitumurilor, ceea ce face ca date de literatură preluate din surse diferite să indice valori diferite (vezi tabelul 1.1) [4;5].

Tabelul 1.1 Compoziții elementale ale bitumurilor rutiere

Element	Compoziție după [4], (%)	Compoziție după [5], (%)
Carbon	79,0...88,0	71,0...86,0
Hidrogen	7,0...13,0	7,2...11,5
Azot	urme...3,0	0,2...1,0
Sulf	urme...8,0	0,3...7,2
oxigen	2,0...8,0	0,2...4,5
metale (Ni; Fe; Cu; V etc.)	urme	1...1000 ppm

Alături de elementele majoritare carbon și hidrogen, se găsesc heteroatomi de sulf, azot, oxigen și urme de metale.

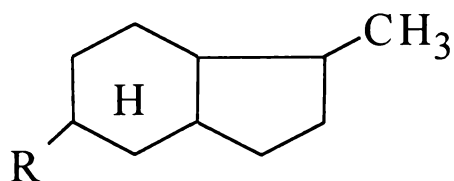
Raportul C/H este folosit ca și criteriu de apreciere a constituției, în sensul că valoarea sa reflectă îndepărtarea hidrocarburilor prezente în bitum de la structura, alcanilor (caracterizați de formula generică C_nH_{2n+2}) respectiv apropierea de structuri mai condensate.

1.1.2 Clase de compuși prezenți în bitumurile rutiere

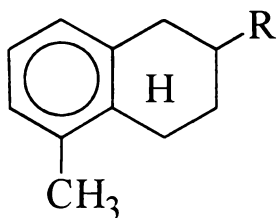
Hidrocarburile care alcătuiesc bitumurile rutiere, sunt de tipul parafinelor, aromateilor și /sau naftenelor alchil substituie, a căror structuri sunt redade mai jos (R și R' sunt grupări alchil) [9]:



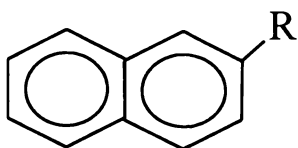
alcani



naftene

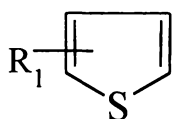


nafteno-aromatice

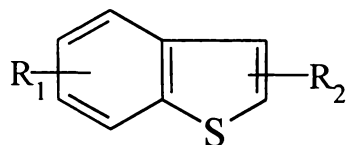


alchil-aromatice

Compușii cu sulf prezenți în bitum aparțin următoarelor clase: mercaptani, sulfuri, polisulfuri și tiofeni (mono, bi și policiclici). In continuare sunt redade două structuri ale compușilor menționați, în care R și R' sunt grupări alchil [9]

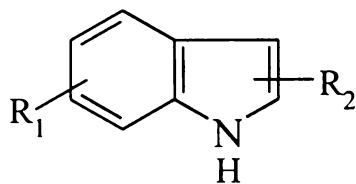


alchil- tiofen

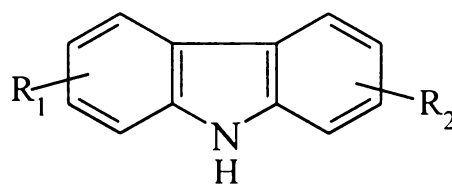


alchil - tionafte

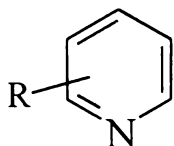
Compușii cu azot din bitum sunt cel mai puțin cunoscuți. Aceștia apar mai ales în combinații heterociclice cu caracter bazic. Câteva exemple de compuși cu azot sunt redată mai jos, cu observația că R și R' reprezintă grupări alchil [9]:



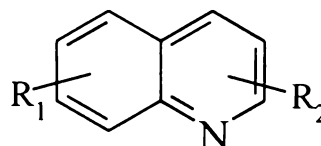
indoli



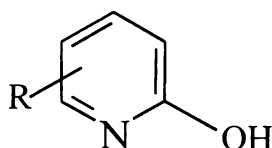
carbazoli



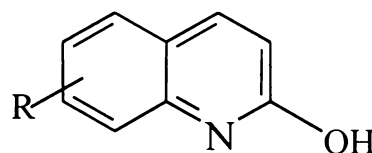
piridine



chinoline



hidroxipiridine



hidroxichinoline

Compușii cu oxigen prezenți în bitum sunt acizi naftenici, fenoli și acizi grași. Dintre aceștia, acizii naftenici se află în proporția cea mai mare. Ei au cel puțin o grupare carboxilică situată fie la inelele cicloalcanice, fie la catenele laterale ale acestora. Toți compușii cu oxigen prezenți în bitum se găsesc ca atare sau sub formă de săruri, în special ale metalelor alcalino-pământoase [9].

În literatura de specialitate, compușii cu oxigen prezenți în bitum sunt cunoscuți sub denumirea de “acizi asfaltogenici” [10]. În opinia autorului, noțiunea nu este corectă deoarece nu toți compușii cu oxigen din bitum sunt acizi carboxilici, iar termenul de asfaltogenic poate fi asociat mai degrabă asfaltului (mixturii asfaltice) și nu bitumului. Ca urmare, propun înlocuirea denumirii de “acizi asfaltogenici” cu cea de “compuși bituminoși oxigenați”.

Combi-națiile metalice care apar în bitum pot fi incluse în trei grupe, și anume: săruri anorganice, săpunuri și complecși organici ai metalelor [9].

Sărurile anorganice sunt cloruri și sulfatați de sodiu, potasiu, magneziu și calciu. Săpunurile, sunt săruri ale acizilor grași și ale acizilor naftenici cu metale alcalino-pământoase și mai rar cu metale grele.

Dintre combinațiile complexe ale metalelor prezente în bitum, cele mai importante ca pondere sunt porfirinele.

1.1.3. Grupe generice de componente

Din punct de vedere tehnic separarea bitumului în componente puri nu prezintă interes deoarece pe de o parte sunt foarte dificil de corelat performanțele în serviciu ale materialului cu conținutul său în anumiți componente puri, iar pe de altă parte, însăși separarea bitumului în multitudinea de componente prezintă dificultăți de ordin tehnic, insurmontabile [11].

Considerentele enunțate mai sus, au condus la ideea stabilirii compoziției bitumului pe anumite fracțiuni (grupe de componente cu proprietăți apropiate) care pot fi separate, izolate și caracterizate prin metode analitice la un preț accesibil, și care, datorită conținutului lor calitativ și cantitativ determină performanțele finale ale produsului [4;12]. În acest fel se pot obține relativ repede și ieftin, informații utile și din punct de vedere tehnic.

Literatura tehnică analizată acceptă unanim pentru caracterizarea compoziției biturilor trei grupe generice de componente denumite asfaltene, rășini și uleiuri [4;5;6;8;9;11]. Ansamblul ultimelor două este cunoscut și sub denumirea de “maltene” sau “petrolene”[11].

1.1.3.1. Asfaltene

Asfaltenele sunt definite ca fracțiunea din bitumuri insolubilă la tratarea acestora cu solvenți nepolari cu punct de fierbere scăzut, cum sunt : n-pentan, n-hexan, n-heptan, eter de petrol, etc.

Această grupă generică este alcătuită din hidrocarburile cu cele mai mari mase moleculare (900...10000), respectiv cu structurile cele mai condensate care pot fi întâlnite în bitumuri. Asfaltenele sunt solide, dure și friabile, de culoare maro închis spre negru și nu prezintă un punct de înmuiere bine definit [5] Nu sunt stabile când se păstrează o perioadă lungă de timp în aer sau la lumină, deoarece suferă procese de oxidare-polimerizare [11].

Asfaltenele sunt solubile în lichide nepolare cu tensiune superficială mai mare de 25 dyne / cm, cum ar fi benzenul, piridina, sulfura de carbon, tetraclorura de carbon și sunt insolubile în fracțiunile petroliere gazoase (metan, etan și propan) și în amestecuri de solvenți polari (alcoolii și eteri) [6].

Structurile asfaltenelor depind de natura materiei prime din care sau obținut. Se pare că hidrocarburile asfaltenice aromate sunt formate în majoritatea cazurilor din 12 sau 14 cicluri condensate, care au catene laterale și atomi de sulf și oxigen care acționează ca punți între grupările ciclice [11]. Alți autori consideră că asfaltenele reprezintă un sistem polimeric format dintr-o mare varietate de unități structurale [13]. Molecula statistică medie conține un strat plan de sisteme aromatice condensate care pot fi interconectate prin punți de sulf, eterice și alifatică sau prin inele naftenice. În golurile sistemului aromatic există heteroatomi care coordonează ioni ai metalelor tranziționale cum ar fi vanadiul, nichelul și fierul. Compactitatea sistemului aromatic variază în limite largi în funcție de proveniență și temperatură. Unitatea structurală de bază a asfaltenelor are uzual o masă moleculară de 1000...4000, depinzând de metoda și condițiile experimentale folosite [14].

Pentru asfaltene, literatura tehnică de specialitate propune foarte multe structuri empirice. Una din acestea este prezentată în figura 1.1 [14;15].

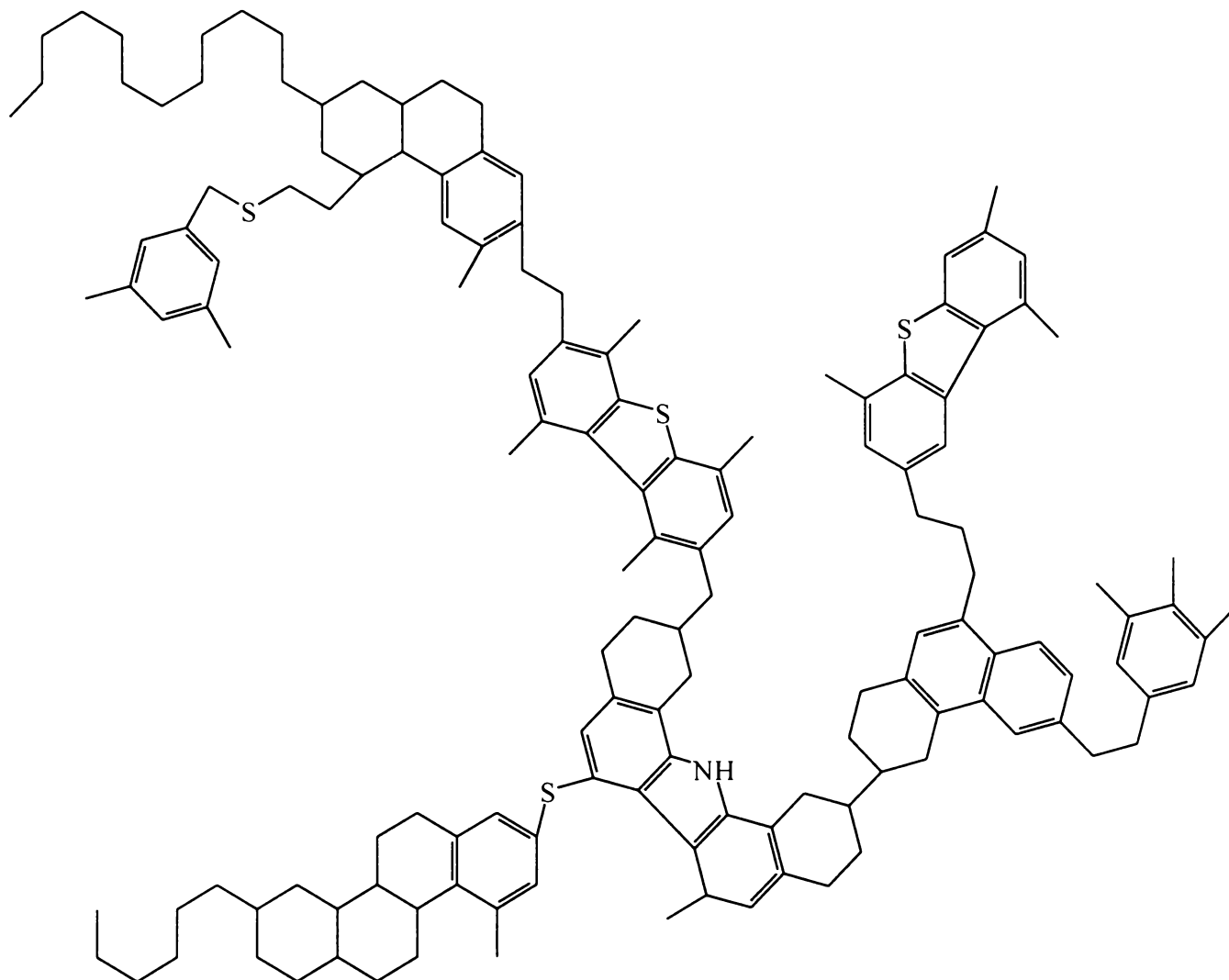


Figura 1.1 Structură propusă pentru asfaltene

Structura asfaltanelor, studiată prin rezonanță magnetică nucleară (RMN) și difracție de raze X, a permis determinarea aromaticității și a principalelor caracteristici dimensionale. În figura 1.2 se prezintă structura și dimensiunile unui model de asfaltină [13;16...19].

Analizele cu raze X efectuate asupra asfaltanelor au dat informații referitoare la dimensiunile aglomeratelor [20]. Prin spectroscopie de masă coroborată cu descompunerea termică a asfaltanelor s-a demonstrat scăderea conținutului în heteroatomi în seria azot, sulf și oxigen. Indicații asupra poziției oxigenului în asfaltene s-au obținut prin spectroscopie în infraroșu [21,22].

Asfaltenele, libere de rășini, pot fi sulfonate până la compuși sulfonați hidrosolubili [5], nitate până la produși de tipul fenilnitrometanului, și de asemenea pot condensa formând produși de tip rășinic .

Oxidarea asfaltanelor pure cu permanganat duce la acizi organici, iar datorită grupărilor polare prezente în asfaltene, acestea pot forma complecși moleculari cu substanțe anorganice cum ar fi clorura ferică (FeCl_3).

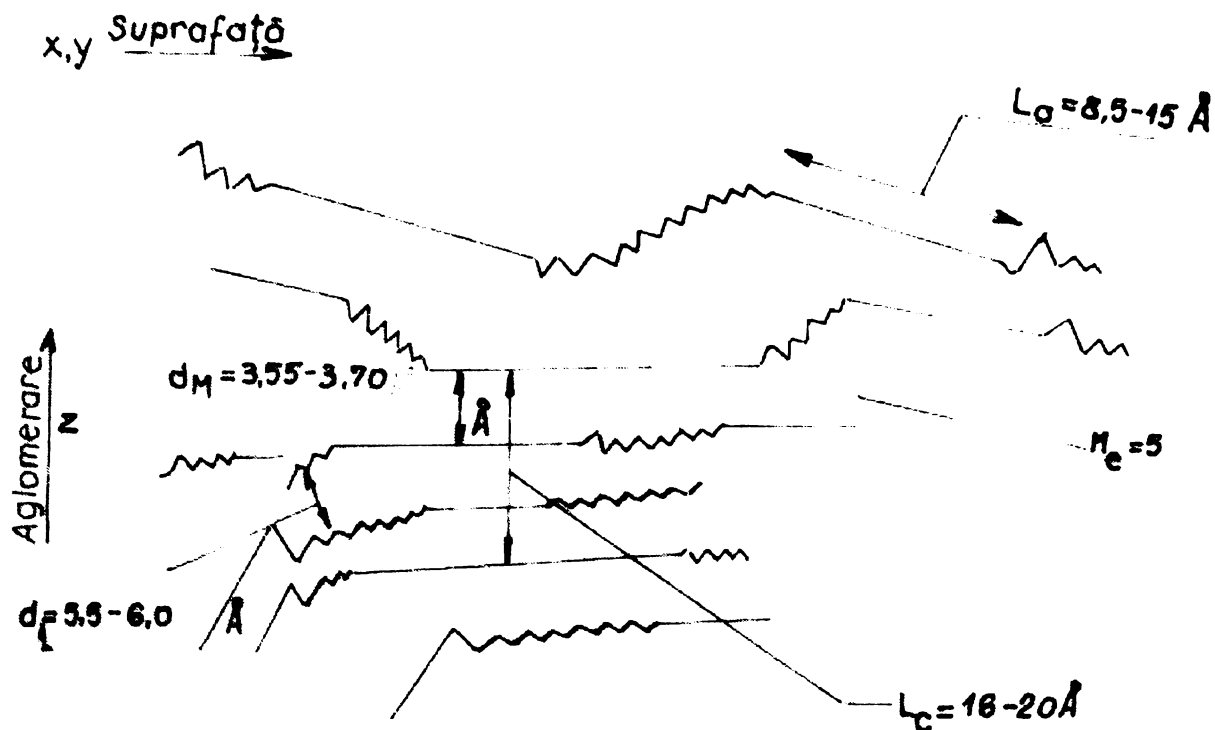


Figura 1.2 Structura și dimensiunile modelului asfaltenic:

~~~ configurația zigzagată formată din lanțuri saturate de atomi de carbon sau dintr-o rețea incompletă de cicluri naftenice;  
 \_\_\_ capetele suprafețelor formate din nuclee aromatice condensate.

Parametrii specificați în figura 1.2 au următoarele semnificații:

- $d_M$  este distanța între straturi;
- $d_l$  – distanța dintre lanțuri;
- $L_c$  – diametrul formațiunilor aromatice perpendiculare pe suprafețe;
- $L_a$  – diametrul suprafețelor aromatice.

Oxidarea asfaltenelor în timpul proceselor de suflare cu aer a biturilor are ca rezultat creșterea direct proporțională cu timpul de sulfare a numărului de atomi de carbon din structurile condensate până la o valoare ridicată, cu toate că rapoartele C/H rămân aproape constante.

Oxidarea asfaltenelor prin încălzire conduce la carbene (insolubile în benzen, tetraclorură de carbon, dar solubile în sulfură de carbon) și material carboid (insolubil în sulfură de carbon, dar solubil în nitrobenzen).

Asfaltenele pot fi alchilate cu parafine lichide sau solide, având ca rezultat modificarea raportului C/H. Chiar biturile pot fi alchilate, caz în care prezintă susceptibilitate termică și rezistență la intemperii mult îmbunătățite.

În procesul de îmbătrânire a biturilor rutiere, creșterea rigidității și durificarea acestora, este generată în principal de creșterea conținutului de asfaltene [6].

S-a stabilit experimental că asfaltenele asigură stabilitatea și influențează punctul de înmuiere și consistența biturilor pentru drumuri [23].

### 1.1.3.2. Rășini

Rășinile sunt definite ca fracțiunea din maltene cu masă moleculară ridicată dar inferioară maselor moleculare ale asfaltenelor și cu un caracter polar mai pronunțat decât al acestora [5].

Fracțiunile rășinice sunt materiale foarte adezive fiind de fapt agenți de dispersie pentru asfaltene, chiar dacă acestea provin din materii prime de altă natură. De obicei sunt semisolide de culoare brun închis până la brun deschis și devin destul de fluide la încălzire. Sunt foarte sensibile la schimbările de temperatură, la rece prezentând o friabilitate accentuată.

Rășinile sunt solubile în solvenții în care asfaltenele sunt insolubile, și pot fi separate din maltene prin metode cromatografice. Rășinile pot fi îndepărtate de pe asfaltene prin extracție exhaustivă cu n-pentan [13].

Fracțiunile rășinice conțin cantități considerabile de componenți nesaturați. Componenții ciclici prezenți, ca și în cazul asfaltenelor, suferă reacția de condensare aldehidică de tip Nastjinkoff (sau formolit) în urma căreia se formează rășini cu masă moleculară mare și diferite puncte de înmuiere [24].

Rășinile din bitumuri pot fi hidrogenate la uleiuri utilizând hidrogen sub presiune, în prezența catalizatorilor specifici proceselor de hidrogenare.

Reacția de nitrare a rășinilor decurge mai ușor decât în cazul asfaltenelor, obținându-se nitroderivați cu compoziție nedefinită chiar dacă se pleacă de la o rășină cu o structură naftenică pură. Prin tratarea ulterioară a nitroderivaților cu soluții alcoolice alcaline se formează compuși solubili în apă [25].

Rășinile interacționează cu clorura ferică ( $\text{FeCl}_3$ ) și bromura de mercur ( $\text{HgBr}_2$ ) formând complecși moleculari, ceea ce indică un caracter polar pronunțat.

Rășinile conțin compuși aromatici substituiți cu catene alchilice mai lungi și cu un număr mai mare de lanțuri laterale atașate la inele, decât asfaltenele.

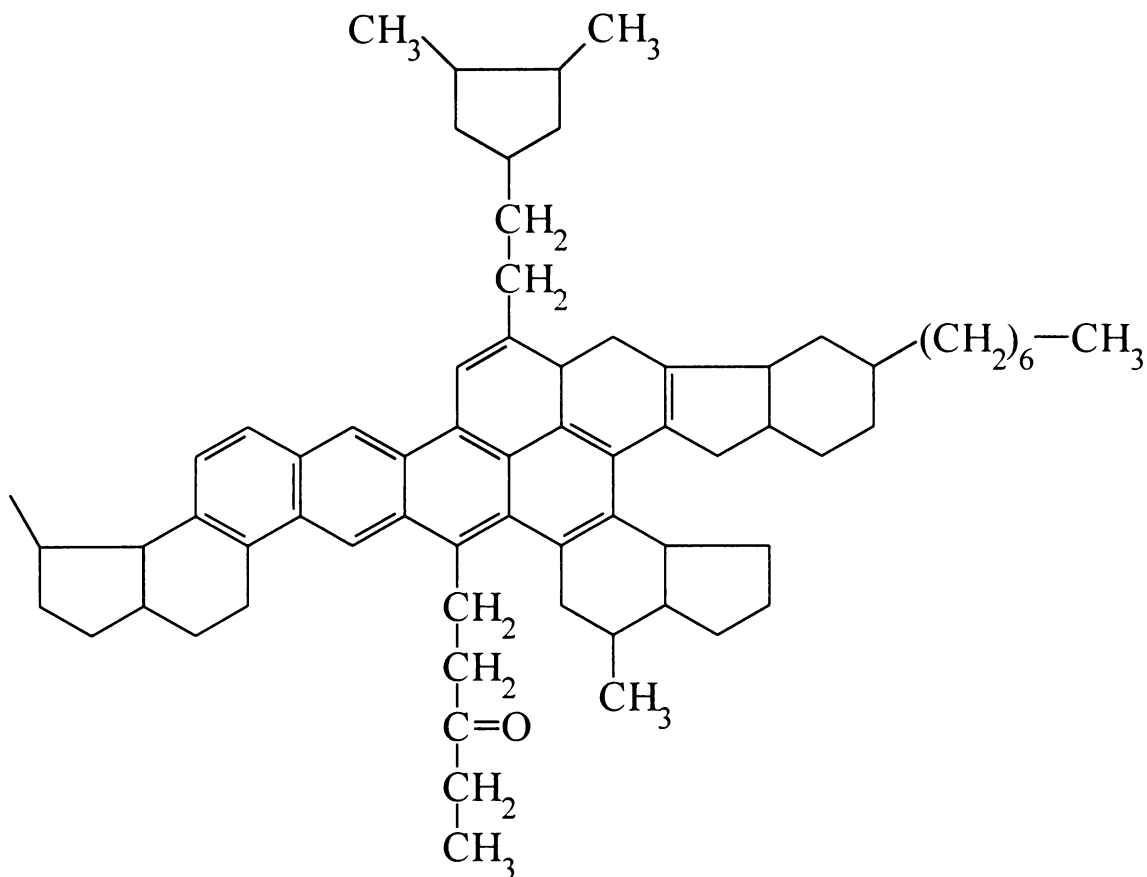
De asemenea rășinile se pot sulfona ușor, formând compuși sulfonați hidrosolubili și liposolubili.

Formarea compușilor liposolubili este considerată o dovadă a existenței hidrocarburilor condensate, cu catene laterale mai lungi decât în cazul asfaltenelor. Pe măsură ce concentrația acidului sulfuric crește, produșii formați vor fi preponderent hidrosolubili, dar va crește simultan și proporția de "nămol" care se formează ca rezultat al unor reacții secundare de polimerizare.

Pentru rășini, literatura de specialitate propune structuri similare celor prezentate în figura 1.3 [26; 27].

Combinăția dintre caracteristicile saturate și aromatice ale rășinilor stabilizează dispersia coloidală a asfaltenelor în mediul uleios.

Rășinile asigură bitumului o bună ductilitate [10;23].



**Figura 1.3** Structură propusă pentru rășini

### 1.1.3.3. Uleiuri

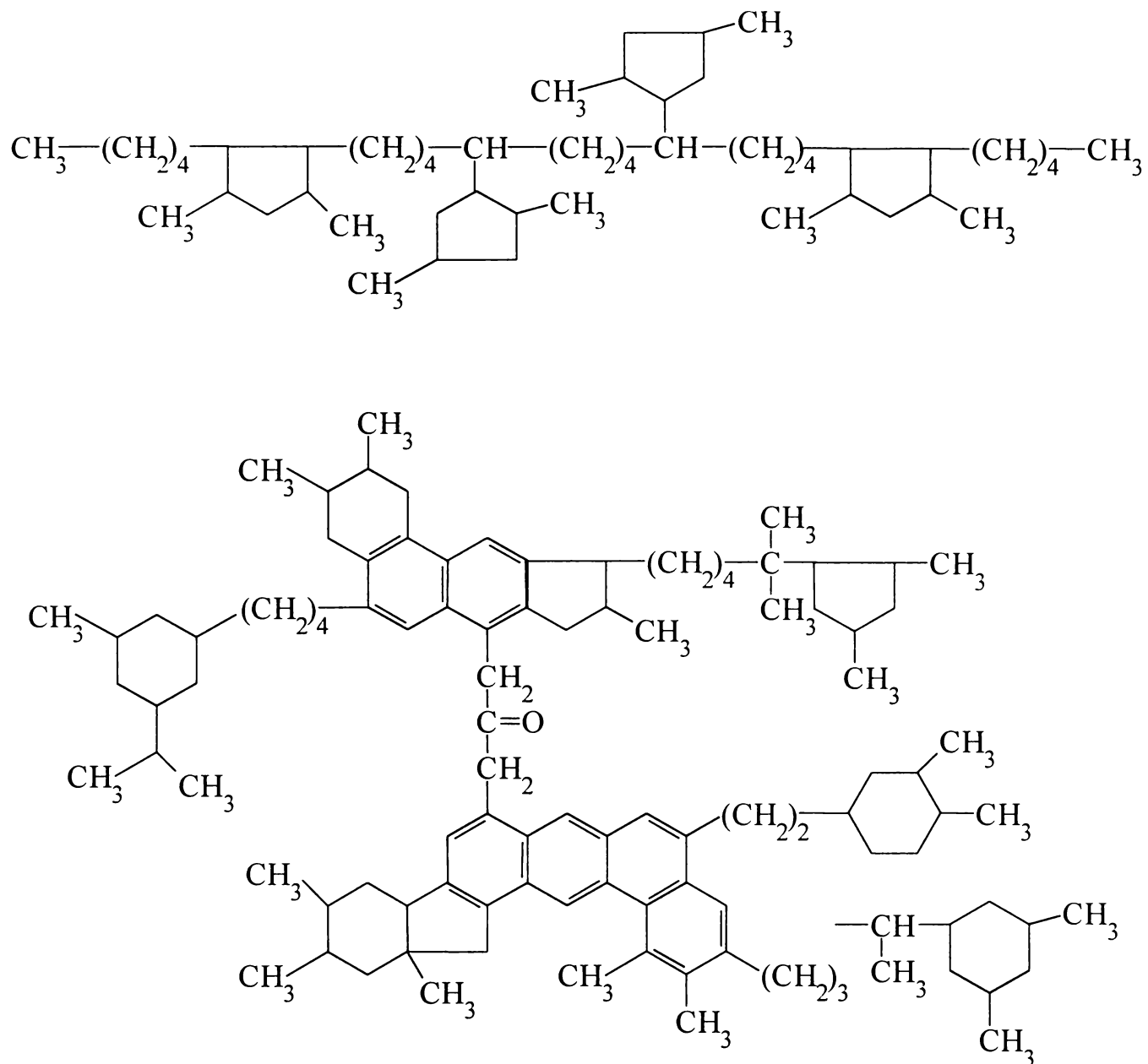
Uleiurile reprezintă fracțiunea din maltene cu cea mai scăzută masă moleculară, fiind de fapt mediul de dispersie pentru asfaltenele protejate coloidal de către rășini.

Sunt solubile în eter de petrol, propan și alți solvenți organici în cele mai diverse condiții, dar sunt parțial solubile în anilină, nitrobenzen, furfural și acetonă. Datorită solubilităților diferite, pot fi separate prin metode cromatografice, folosind solvenți cu polaritate adecvată, în clase de hidrocarburi (saturate sau aromate), care prezintă interes pentru determinarea stării coloidale a bitumului rutier.

Uzual, fracțiunile uleioase sunt închise la culoare și prezintă fluorescențe verzui sau albastrii. Vâscozitatea fracțiunilor uleioase variază foarte larg, acest fapt datorându-se conținutului variabil de ceruri parafinice ce rămân în ulei, indiferent de metoda de separare [11]. Greutățile moleculare ale uleiurilor sunt mai mici decât 800, situându-se uzual în domeniul 360...500.

Din punct de vedere structural uleiurile sunt constituite în principal din nucleu naftenice și /sau aromatice cu mai multe catene laterale decât rășinile. Catenele laterale sunt în mare majoritate de natură alifatică și conferă fracțiunilor uleioase un caracter foarte apropiat de cel al hidrocarburilor parafinice. Predomină alchil-naftenele, alcanii liniari fiind rareori prezenți. Conținutul de compuși naftenici conținând 2...5 nucleu /moleculă este de 15...20 %.

Pentru uleiuri, literatura tehnică de specialitate propune structurile prezentate în figura 1.4 [26].



**Figura 1.4** Structuri propuse pentru uleiuri

Fracțiunile uleioase pot suferi reacții de condensare de tip Nastjinkoff [24], fiind caracterizate de un indice de iod cuprins între 80...90.

De asemenea, pot fi sulfonate cu acid sulfuric concentrat, formând o varietate largă de compuși sulfonați solubili, în funcție de lungimea catenelor alchilice.

Porțiunile saturate din uleiuri sunt în general stabile la aer sau la alte reacții de oxidare. Prin dehidrogenare pot fi convertite la rășini.

Uleiurile grele se transformă în parte cu timpul în rășini și mai apoi în asfaltene, iar parte din ele se evaporă lent. Ele asigură plasticitatea bitumului rutier [10] și încetinesc procesul de îmbătrânire a acestuia [23].

## 1.1.4 Metode moderne de analiză a biturilor rutiere

Analiza biturilor este un domeniu complex și foarte diversificat. Obiectivul general al acestor studii este evaluarea compoziției și corelarea acesteia cu performanțele biturului.

### 1.1.4.1 Principiile metodelor de separare și analiză

Metodele utilizate pot fi clasificate convențional în mai multe categorii, după cum urmează:

- a) metode de fracționare cu solvenți selectivi;
- b) metode chimice de separare;
- c) metode de separare prin tehnici cromatografice;
- d) metode mixte de fracționare și separare;
- e) metode spectrofotometrice (IR, UV, VIS, RMN, raze X, etc.);
- f) metode pentru determinarea greutateii moleculare;
- g) metode titrimetrice, gravimetrice și de analiză elementară.

**Metodele de fracționare cu solvenți** se bazează pe selectivitatea (afinitatea) solvenților organici față de anumiți componenți ai biturului și de a produce o modificare a tensiunii interfaciale la nivelul acestora, favorizând în acest fel floclarea celorlalți componenți [26].

Deoarece extracția cu solvenți selectivi se caracterizează printr-o limită convențională de separare între două serii succesive de componenți, ea depinde de natura solventului utilizat, de gradul de diluție și de temperatura de lucru.

Datorită capacității limitate de separare, fracționarea cu solvenți selectivi este utilizată în special pentru izolarea asfaltelor și / sau ca primă etapă în cadrul metodelor mixte de analiză a biturului.

**Metodele de separare prin tehnici cromatografice** se folosesc pentru separarea componenților fracțiunii maltenice .

Separarea prin cromatografie solid-lichid (S-L) se bazează pe capacitatea de adsorbție selectivă a unui component dintr-o soluție, pe substanțe solide cu afinitate mare de suprafață și eliberarea de pe suport prin eluare cu un solvent caracteristic. Sunt aplicate metode diverse care se diferențiază între ele prin condițiile adoptate: adsorbantul (natura și curba granulometrică a acestuia), temperatura, tipul de eluent și raportul adsorbant / grad de încărcare.

Adsorbantii utilizați cel mai des sunt alumina și silicagelul.

Eluenții folosiți sunt solvenți organici cu putere de dizolvare selectivă, care la trecerea prin coloane desorb preferențial grupele generice de componenți. Uzual, sunt folosiți eterul de petrol, n-pentanul, benzenul, alcoolul etilic, etc.

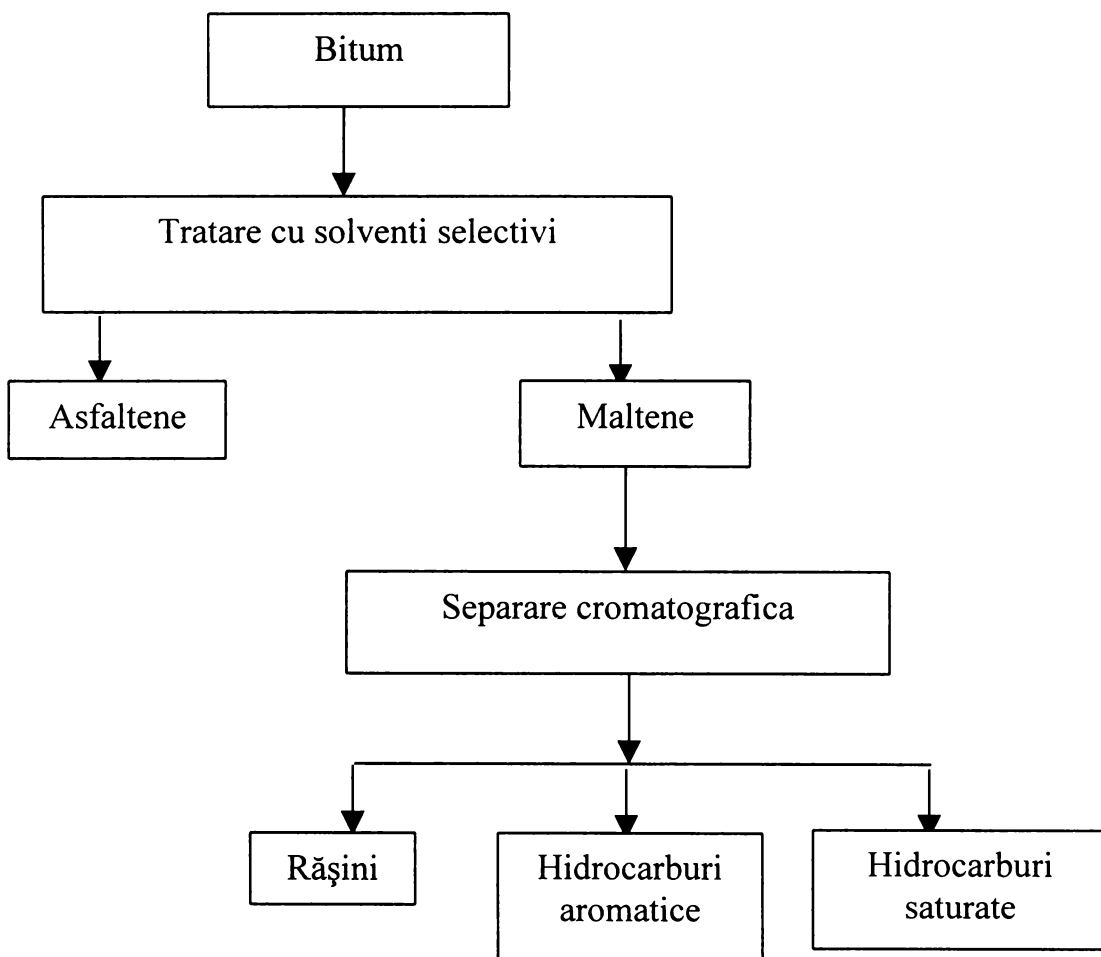
O bună separare a maltenelor se realizează utilizând cromatografia de lichid de înaltă performanță, în fază inversă (RP-HPLC). Se folosește o coloană ce conține gel de silice, iar ca eluent n-heptan. Prin eluare cu o serie de solvenți cu polarități crescânde s-a realizat separarea următoarelor grupe generice: hidrocarburi saturate, hidrocarburi aromatice, monofenoli, heterocicli cu azot, etc.[28...30].

În cazul cromatografiei prin “gel-permeation” (CGP), separarea se realizează prin excluderea dimensională a grupelor de constituenți din soluții diluate de bitum. Ca suport se utilizează gel de divinil benzen pe gel de polistiren iar fracționarea se realizează folosind ca solvent tetrahidrofuran proaspăt distilat [27].

Cromatografia în strat subțire (CSS), datorită înaltei sale selectivități în determinare este foarte potrivită pentru determinarea grupelor generice ale bitumurilor. Această metodă prezintă și avantajul vitezei mari, al simplității aparaturii respectiv al costurilor reduse ale reactivilor folosiți. Probele de bitum supuse analizei sunt extrase cu tetrahidrofuran prin expunere la ultrasunete la temperatura mediului ambiant. Extractul obținut este analizat prin cromatografie în strat subțire pe silicagel, cu diclormetan ca fază mobilă. Spoturile sunt vizualizate utilizând reactivi standard și iluminare cu ultraviolete, identificarea grupelor generice de constituenți bazându-se pe culoarea spoturilor și compararea timpilor de retenție cu cei ai compușilor de referință [6].

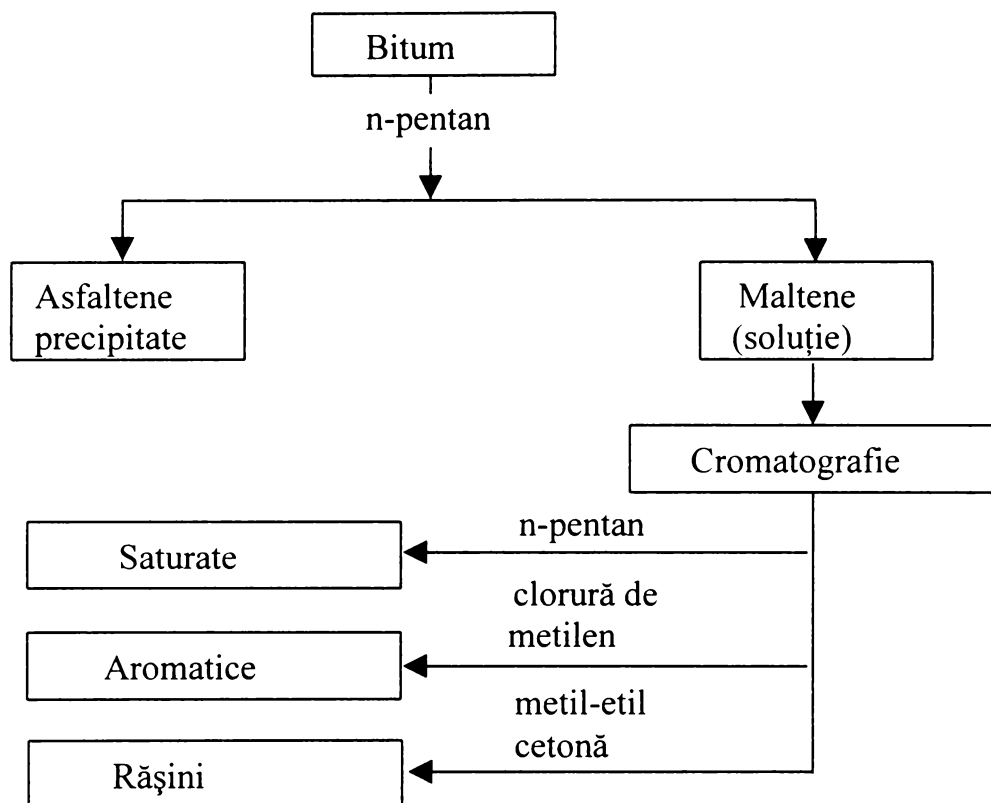
**Metodele mixte** constau în folosirea succesivă a mai multor metodologii care oferă posibilitatea izolării grupelor de componenți cu mărimi similare ale particulelor, cu aceeași reactivitate chimică sau cu proprietăți fizice asemănătoare, ceea ce a permis o definire mai fundamentată din punct de vedere științific a compoziției generice a bitumului

Majoritatea acestor metode asociază izolarea asfaltenei prin precipitare cu solvenți selectivi cu fracționarea cromatografică a maltenei, conform schemei generale prezentate în figura 1.5 [26].

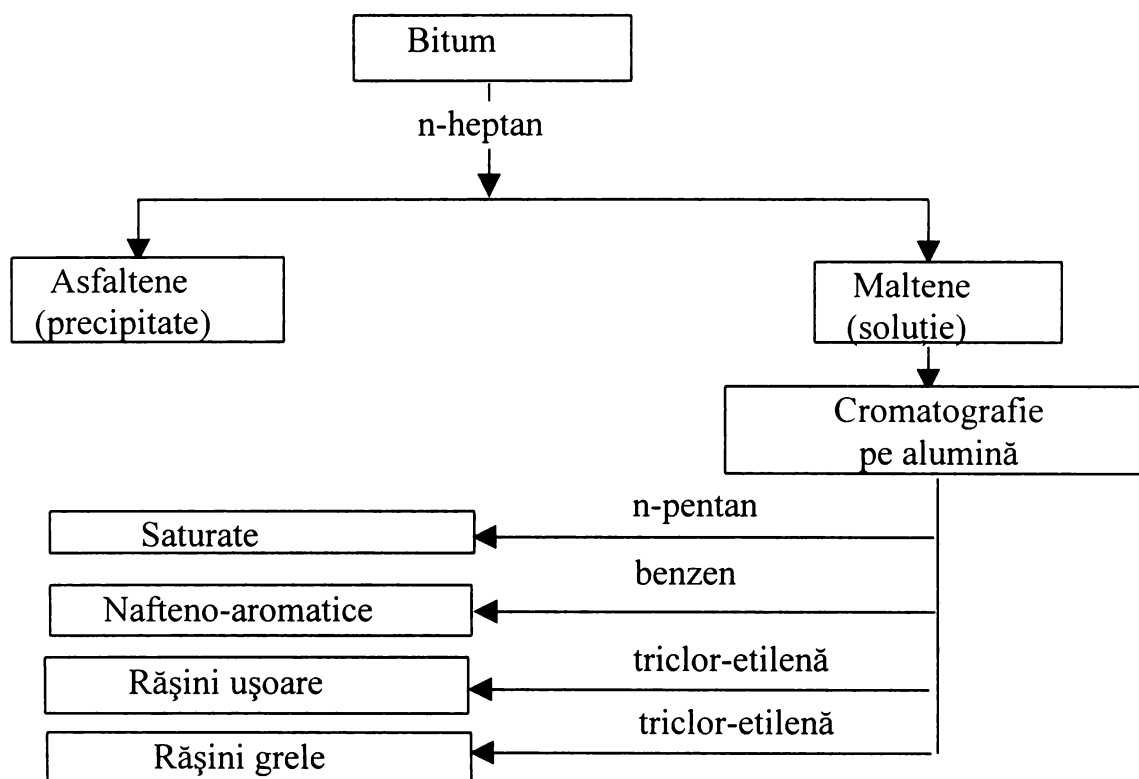


**Figura 1.5** Schemă generală a unei metode mixte de analiză a bitumurilor

Cele mai semnificative metode mixte de fracționare prezentate în literatură sunt redate în figura 1.6 și 1.7 [31].



**Figura 1.6** Schema de fracționare după Kleinschmidt



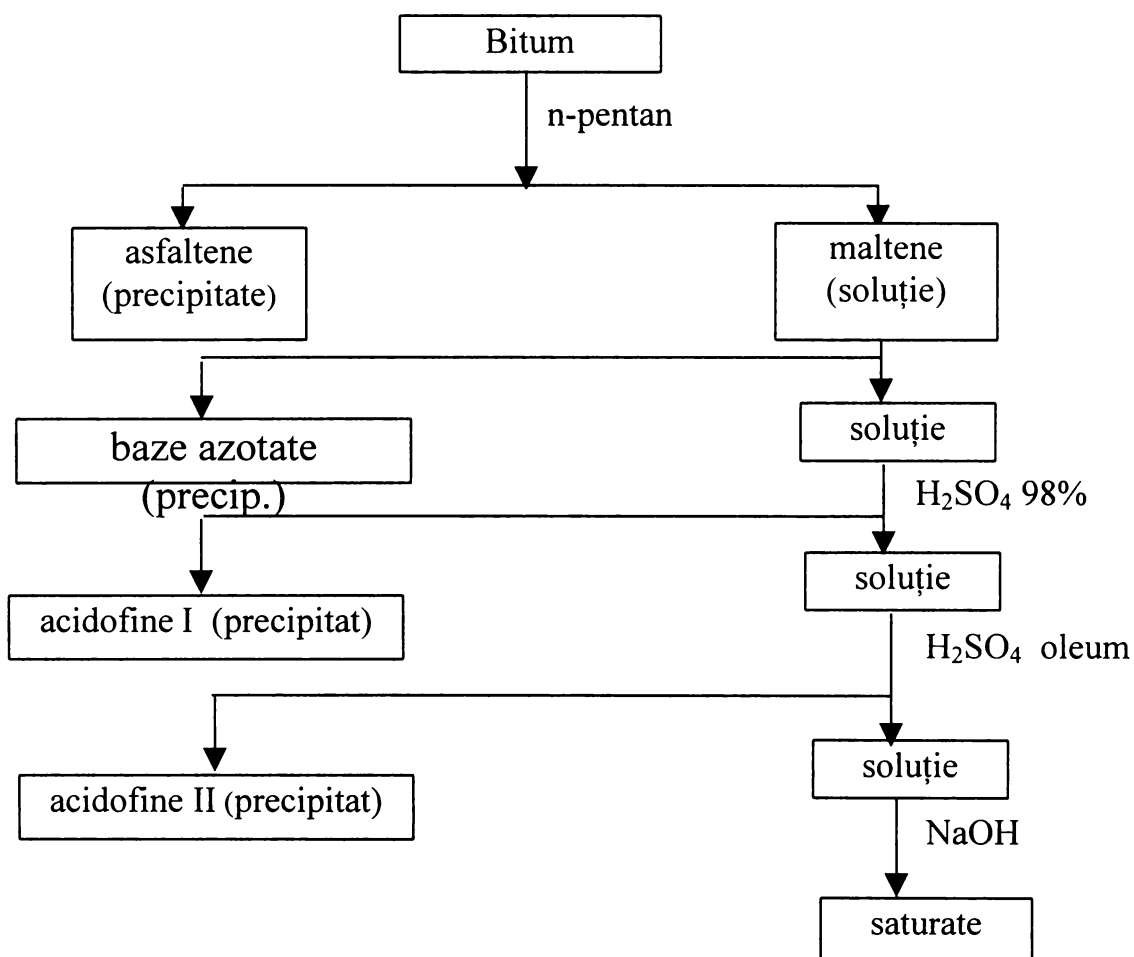
**Figura 1.7** Schema de fracționare după Corbett

Grupele generice obținute în aceste scheme trebuie definite operațional și fracțional [4]. Cu alte cuvinte, cantitatea de asfaltene și fracțiunile de maltene separate precum și caracteristicile acestora, depind de solventul și de metodele cromatografice utilizate.

De exemplu, cu n-pentan precipită alături de asfaltene și rășinile cu cea mai mare masă moleculară. Odată cu creșterea punctului de fierbere al n-alkanului folosit (trecând de la n-heptan la n-octan sau chiar la omologi superiori ai acestora) va spori și probabilitatea de impurificare a asfaltenelor. Din acest motiv, pentru separarea asfaltenelor, majoritatea metodelor utilizează n-pentan și n-heptan, acesta din urmă fiind recomandat și de normele internaționale.

Maltenele, care sunt solubile în n-alcani, sunt fracționate prin metode cromatografice, utilizând adsorbenti și eluenți diferiți. În funcție de metoda și modul de lucru utilizate, se pot separa diferite fracțiuni denumite curent hidrocarburi saturate, hidrocarburi aromatice și rășini. Numărul acestor fracțiuni se poate mări ulterior deoarece hidrocarburile aromatice pot fi împărțite în mono-, di- și poliaromatice, iar rășinile în grele și ușoare.

Pentru fracționarea maltenelor se pot utiliza și metode chimice. Cea mai cunoscută este metoda Rostler, care pentru a fracționa maltenele folosește acid sulfuric ( $H_2SO_4$ ). Se obțin mai multe fracțiuni, conform schemei prezentate în figura 1.8. [23].



**Figura 1.8** Metoda de separare cu  $H_2SO_4$  după Rostler



În funcție de reacțiile specifice ale grupelor de constituenți, față de acidul sulfuric de diferite concentrații, se pot izola din bitum următoarele fracțiuni [8]:

- compuși cu azot, care precipită în mediu de hexan acidulat cu acid sulfuric de concentrație 85%;
- acidofine I, care precipită în mediu de hexan acidulat cu acid sulfuric de concentrație 97%;
- acidofine II, care precipită în mediu de hexan acidulat cu acid sulfuric fumans cu 30% SO<sub>3</sub> liber;
- compuși saturați care nu reacționează cu acidul sulfuric în condițiile analizei.

Rostler și With au stabilit că raportul cantitativ prezentat de relația (1.1) constituie un indicator al comportării bitumului în practică.

$$\frac{\text{Acidofine I + compuși cu azot}}{\text{Acidofine II + compuși saturați}} \quad (1.1)$$

După valoarea raportului de mai sus, bitumurile se pot împărți în șase clase, prezentate în tabelul 1.2.

**Tabelul 1.2** Aprecierea Bitumului după metoda Rostler

| Clasa | Valoarea raportului | Calitatea bitumului        |
|-------|---------------------|----------------------------|
| 1     | 0,1                 | satisfăcătoare             |
| 2     | 0,5...1,0           | foarte bună                |
| 3     | 1,0...1,2           | bună                       |
| 4     | 1,2...1,5           | satisfăcătoare             |
| 5     | 1,5...1,7           | la limita de întrebuințare |
| 6     | 1,7                 | satisfăcătoare             |

Metodele spectrofotometrice (IR, UV, VIS, RMN, raze X etc.), cele pentru determinarea greutatei moleculare precum și metodele titrimetrice, gravimetrice și de determinarea compoziției elementare, sunt utilizate pentru caracterizarea grupelor generice după fracționare și separarea lor. Rezultatele obținute în urma aplicării acestor metode se asociază și se corelează între ele contribuind în ansamblu la caracterizarea structurii bitumurilor și făcând posibilă înțelegerea comportării reologice și în timp a liantilor bituminoși.

#### 1.1.4.2. Analiza compoziției generice a bitumurilor prin metoda IATROSCAN

Metoda IATROSCAN, este o variantă a cromatografiei în strat subțire (TLC) combinată cu cromatografia de gaz cu hidrogen având detector de ionizare în flacără (FID), aplicată pentru determinarea cantitativă a compoziției generice a bitumurilor rutiere, care a fost pusă la punct de către compania IATRON LABORATORIES. Datorită performanțelor și avantajelor sale (operare simplă, eficiență ridicată, cuantificare ușoară, cost redus etc.) s-a impus în ultimii ani drept metodă de referință în domeniu.

Principiul metodei constă în trecerea unui "cromarod" special proiectat (o baghetă de cuarț acoperită cu un strat subțire de silice sau alumină sinterizată pe care este dezvoltată și separată proba), cu viteză constantă, prin flacăra de hidrogen a detectorului de ionizare în flacără. În acest fel, substanța organică (grupa generică) separată pe stratul subțire va fi ionizată, generând un curent electric de o intensitate proporțională cu cantitatea fiecărei substanțe organice intrate în flacără. Un integrator digital special cuantifică și listează datele cromatografice cantitative.

Construcția "cromarodului", schema principiului metodei și aparatura aferentă sunt prezentate în figurile 1.9, 1.10 și 1.11[32].

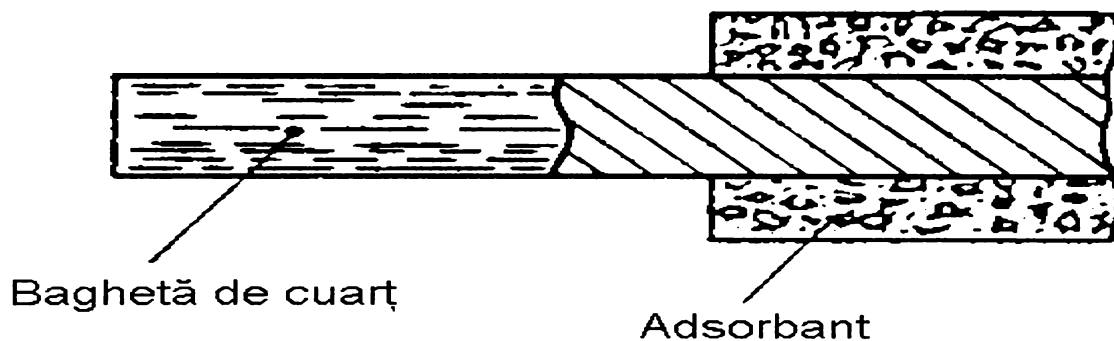


Figura 1.9 Construcția "cromarodului"

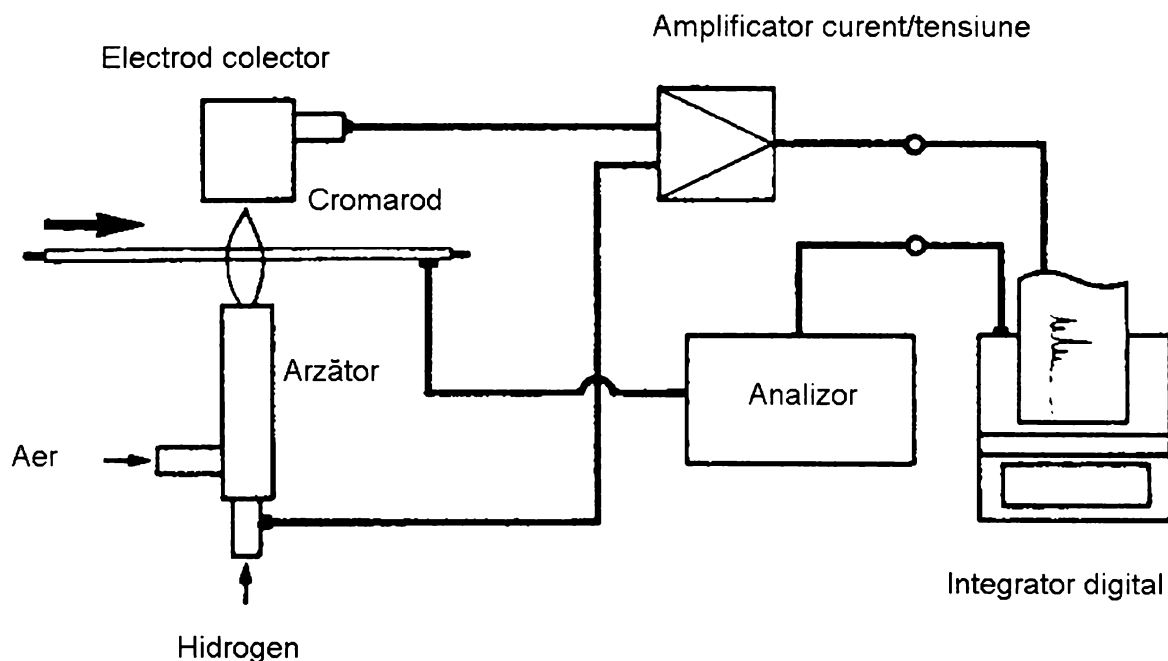


Figura 1.10. Principiul metodei Iatroscan



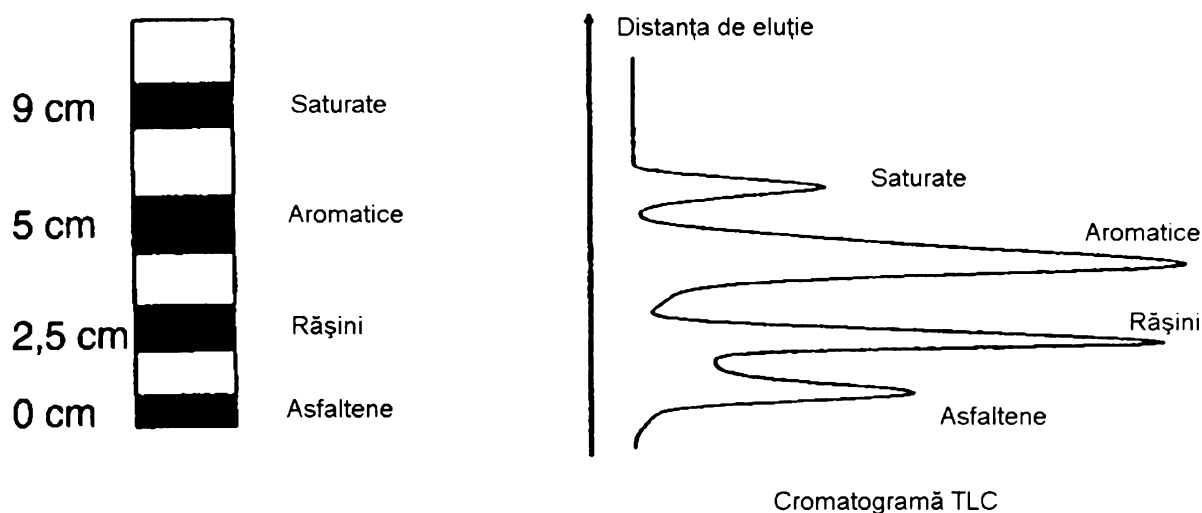
**Figura 1.11.** Aparatura utilizata de metoda Iatrosan

Probele de bitum sunt dizolvate în tetrahidrofuran astfel încât să se obțină soluții bituminoase cu o concentrație de 20 mg / ml soluție. Bitumul conținut în soluțiile astfel preparate este fracționat prin eluare cromatografică succesivă, parcurgând etapele următoare :

- a) scanarea martor (oarbă) a “cromarozilor” pentru îndepărtarea impurităților adsorbite într-o determinare anterioară și pentru optimizarea condițiilor de activare înainte de determinare;
- b) aplicarea probelor de soluție bituminoasă pe linia de start (“zero” cm) a “cromarozilor”, câte un microlitru, în mai multe puncte astfel încât mărimea spotului obținut să nu depășească 2...3 mm;
- c) încălzirea “cromarozilor” pentru un minut la o temperatură cuprinsă în intervalul 50...100 °C;
- d) separarea probelor, prin plasarea “cromarozilor”, împreună cu suportul lor, în camera de dezvoltare; este folosită următoarea succesiune de solvenți :
  1. n-heptan;
  2. toluen / n-heptan ( 80 / 20 );
  3. diclormetan / metanol ( 95 / 5 );

Fracțiunea de hidrocarburi saturate este dezvoltată în prima baie, la 9 cm, pentru a evita suprapunerea cu semnalul de 10 cm, de unde detectorul cu ionizare în flacără începe să scaneze. În a doua baie este dezvoltată fracțiunea de hidrocarburi aromatice, la 5 cm, iar rășinile sunt dezvoltate în ultima baie, la 2,5 cm. După fiecare etapă de dezvoltare, “cromarozii” sunt încălziți pentru îndepărtarea solvenților.

În figura 1.12 este ilustrată o cromatogramă a compoziției biturilor pe grupe generice.



**Figura 1.12** Cromatogramă obținută prin metoda Iatroscan

- e) cuantificarea picurilor cu ajutorul integratorului digital, și listarea datelor cromatografice cantitative.

Prin această metodă se pot analiza bitumuri cu penetrații (la 25 °C) cuprinse în intervalul 20... 200 mm<sup>-1</sup>, cele mai multe probe analizându-se pe câte cinci coloane, astfel încât la fiecare secvență de dezvoltare să fie analizate două bitumuri diferite.

## 1.2 Starea coloidală a biturilor

Bitumul, similar țiteiului, poate fi considerat un sistem coloidal.

### 1.2.1 Structura coloidală a biturilor

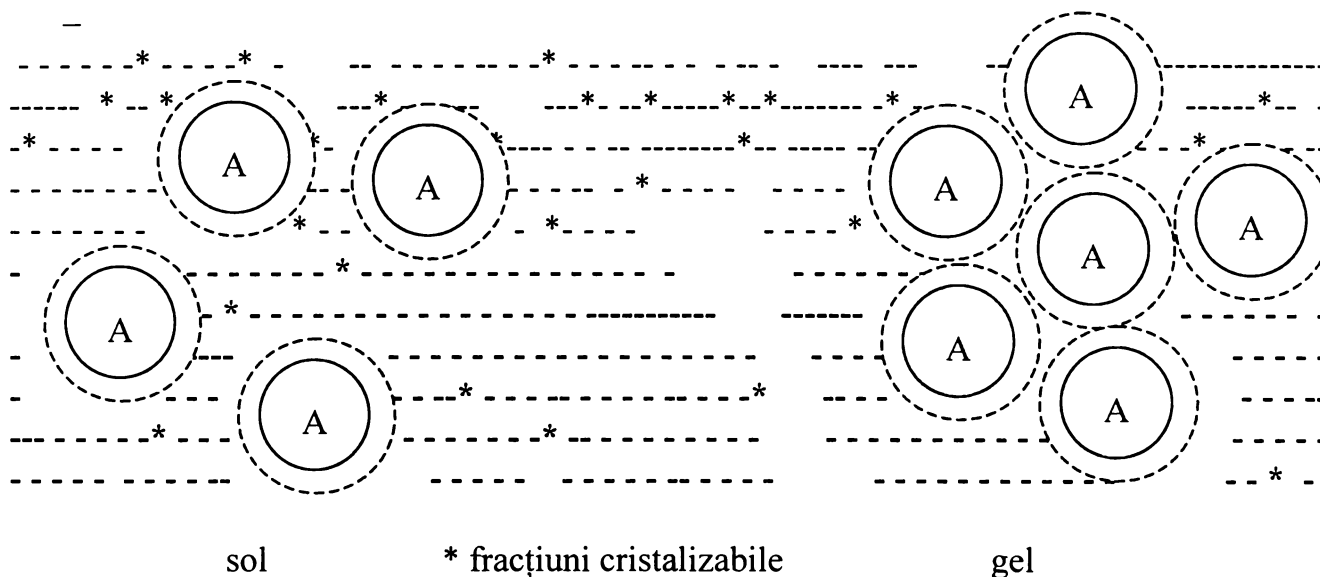
Acest concept a fost postulat de Nellensteyn în 1924 [11] și dezvoltat ulterior ca rezultat al celor mai multe studii de compoziție, care au dovedit că forțele de legătură intermoleculare (care determină starea de structură) sunt condiționate de natura componentelor care alcătuiesc cele trei grupe generice (asfaltene, rășini și uleiuri) și de proporția dintre acestea.

Biturile pentru drumuri pot fi considerate conform conceptului menționat, ca materiale constituite dintr-un mediu de dispersie maltenic, alcătuit din uleiuri (saturate și aromatice) și rășini, în care sunt dispersate asfaltene mai mult sau mai puțin protejate de către rășini [4;5;11].

Cu alte cuvinte, componenții constituenți ai bitumului sunt asociați din punct de vedere al stării coloidale în trei fracțiuni:

- fracțiunea solidă, situată în centrul micelilor, este alcătuită din asfaltene. Acestea, fiind friabile, sunt responsabile pentru creșterea rigidității și durificarea biturilor ca urmare a procesului de îmbătrânire;
- fracțiunea rășinică, care înconjoară particulele de asfaltene având rol de înveliș protector. Acestea, datorită propriilor proprietăți plastice, conferă coeziune și ductilitate bitumului. Mai mult, datorită faptului că au în compoziție compuși aromatici polari, capabili să realizeze chemosorbția, rășinile asigură o legătură stabilă a bitumului cu agregatele minerale. Gradul de aromaticitate al rășinilor determină preponderența caracterului sol sau gel al biturilor precum și compatibilitatea acestora cu polimerii în procesul de modificare;
- fracțiunea uleioasă, care constituie mediul de dispersie, este alcătuită din hidrocarburi saturate (uleiuri parafinice) și hidrocarburi aromatice (uleiuri aromatice). Uleiurile parafinice determină stabilitatea coloidală și susceptibilitatea la îmbătrânire (prin volatilizare) a biturilor. Un conținut prea ridicat al acestora în masa biturilor le reduce stabilitatea și puterea liantă, le scade vâscozitatea și le mărește susceptibilitatea termică. Uleiurile aromatice au un rol important în solvatarea asfaltenelor, contribuind alături de rășini la procesul de protecție a acestora, împiedicând astfel fenomenul de aglomerare. Un conținut prea mare de uleiuri aromatice în masa biturilor le mărește ductilitatea și susceptibilitatea termică.

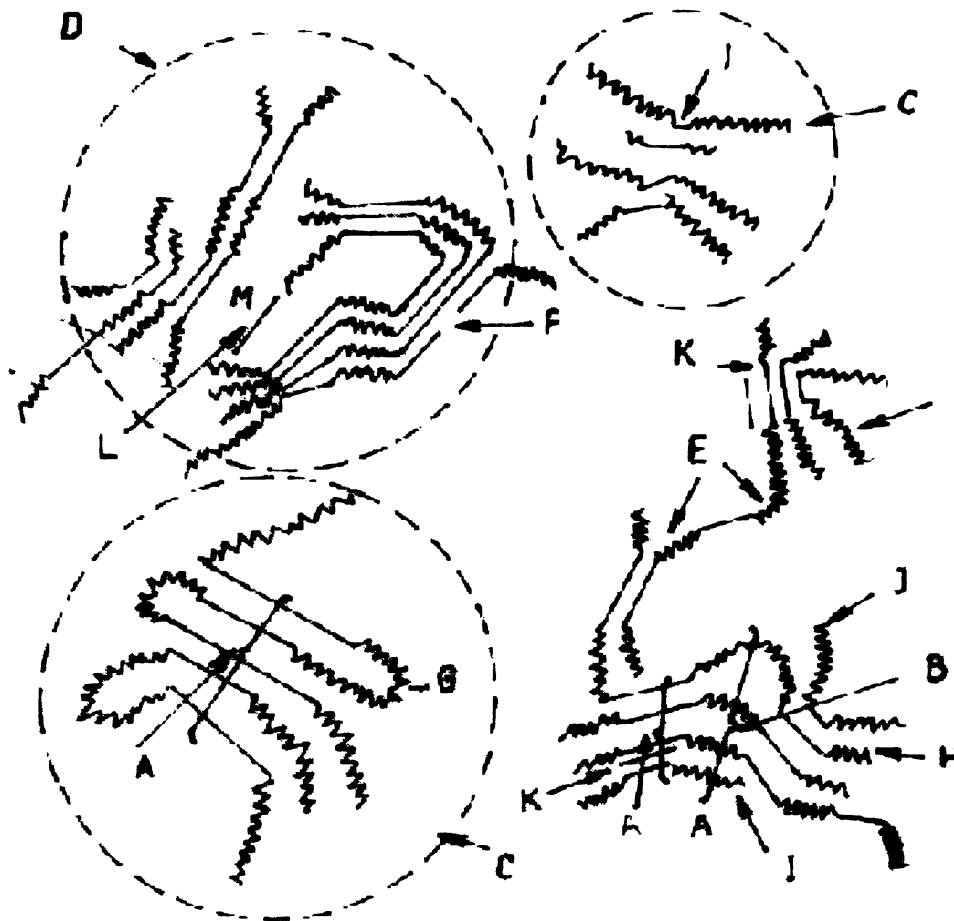
Sistemul coloidal al biturilor pentru drumuri este prezentat schematizat în figura 1.13 [6].



**Figura 1.13** Schematizarea structurii coloidale a biturilor rutiere

Asfaltenele pot exista fie ca molecule orientate întâmplător, fie sub formă de agregate ordonate de molecule, denumite micelle și /sau sub formă de supermicelle, care sunt alcătuite dintr-un ansamblu de molecule de asfaltene și micelle aglomerate.

În figura 1.14 este prezentată macrostructura asfaltanelor [33].



**Figura 1.14** Macrostructura asfaltanelor

A este cristalit; B – lanțuri împachetate; C – particulă;  
 D – micelă; E – legătură stabilă slabă; F – întreruperi și goluri;  
 G – intraîmpachetări; H – interîmpachetări; I – rășină;  
 J – strat singular; K – petroporfirină; L – metal; M – distanța dintre  
 două straturi.

Asfaltenele sunt insolubile în materialul maltenic rășinos, dar pot exista ca dispersii fine sau grosiere datorită acestuia. Pentru că rășinile sunt mai polare decât uleiurile, se vor adsorbi ușor la suprafața asfaltanelor, pe care le protejează, făcând posibilă dispersarea lor în faza continuă alcătuită din uleiuri. Uleiurile aromatice joacă rol de solvent iar uleiurile saturate de precipitant sau floclant.

Rășinile se adsorb de la suprafața asfaltanelor înspre mediul uleios, în ordinea descreșterii caracterului polar.

Echilibrul de adsorbție-desorbție a rășinilor depinde de temperatură, de proporția relativă asfaltene / rășini, de mărimea micelilor de asfaltene, de greutatea moleculară și structura asfaltanelor și rășinilor.

Stabilitatea coloidală a bitumului depinde de gradul de protecție oferit asfaltanelor de către materialul maltenic rășinic.

## 1.2.2 Aprecierea stării coloidale a biturilor

Aprecierea stării coloidale a biturilor se poate realiza din date experimentale care se referă fie la penetrație și punct de înmuiere, fie la compoziția pe grupe generice de componente.

### 1.2.2.1 Aprecierea stării coloidale a biturilor folosind indicii de penetrare

Indicele de penetrare este un criteriu pentru aprecierea stării coloidale a biturilor, care se determină dintr-o pereche de valori experimentale ale penetrației și punctului de înmuiere în bilă și înel, utilizând relația 1.2 [34]:

$$IP = \frac{\log 800 - \log(\text{penetrație})}{T_{(\text{inel și bilă})} - T} \quad (1.2)$$

în care : 800 este penetrația biturului determinată la temperatura de înmuiere înel și bilă a acestuia , în ( $10^{-1}$ )mm ;

$T_{(\text{inel și bilă})}$  - temperatura punctului de înmuiere a biturului , în ( $^{\circ}\text{C}$ );

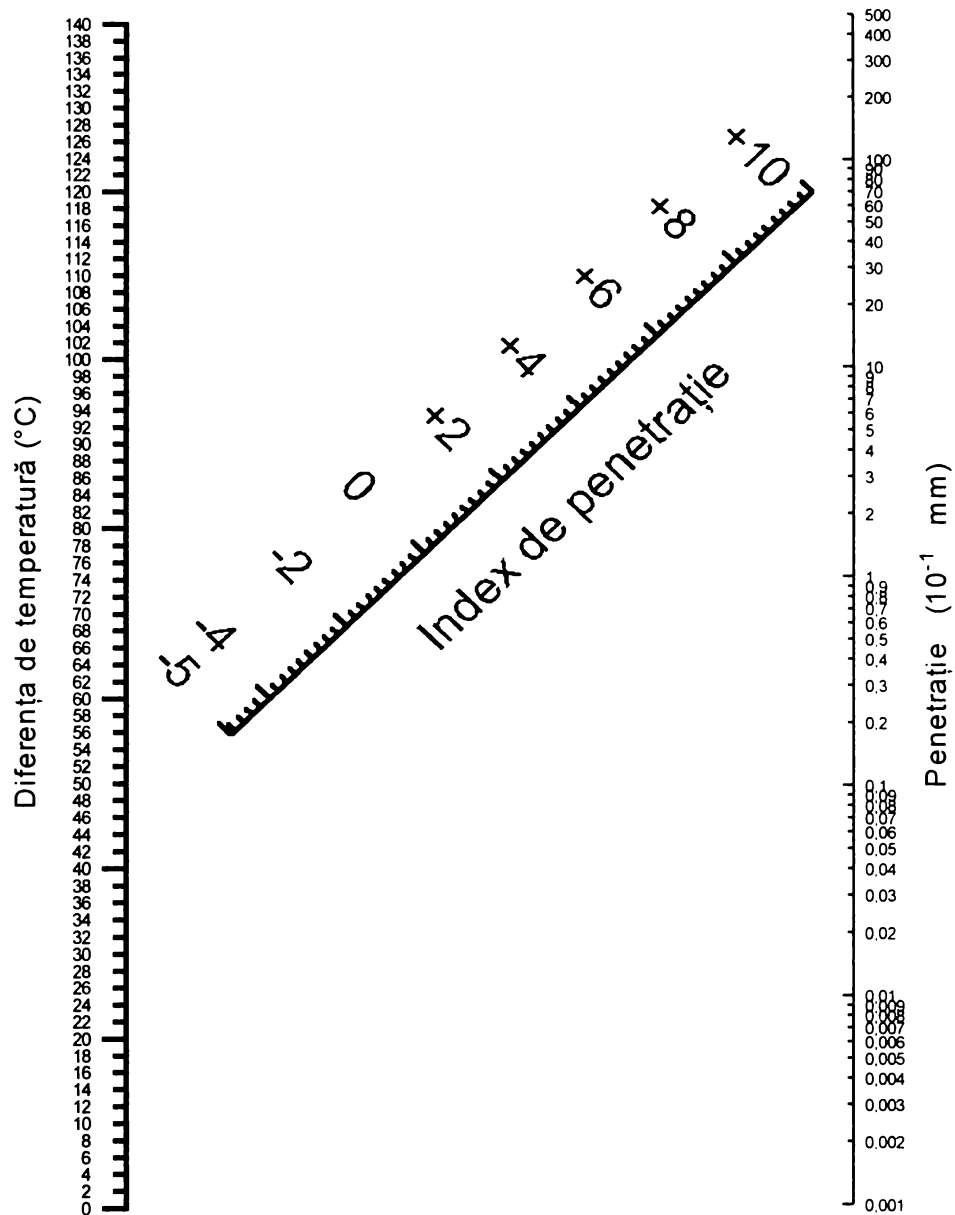
$T$  - temperatura la care se determină penetrația, în ( $^{\circ}\text{C}$ ).

Această ecuație este aplicabilă la majoritatea biturilor, până la penetrația de 800 sau până la temperatura punctului de înmuiere înel și bilă [11].

În funcție de natura biturului, indicele de penetrare poate lua valori cuprinse în intervalul (-5...+10). Valoarea indicelui de penetrare descrie starea coloidală a biturului în felul următor [5;35] :

- Dacă IP are valori mai mici decât (-2), biturile vor fi moi, cu o stare coloidală de tip sol și o curgere newtoniană, prezentând proprietăți independente de viteza de forfecare. Biturul va prezenta o susceptibilitate termică ridicată și o mare fragilitate la temperaturi joase. Din această categorie fac parte biturile obținute prin procese de cracare.
- Dacă IP are valori cuprinse în intervalul (-2...+2), biturile vor fi vâscoelastice și netixotropice, cu o stare coloidală de tip sol-gel, prezentând proprietăți elastice la prima acțiune de forfecare, care după un timp, depind ușor de viteza de forfecare. Din această categorie fac parte majoritatea biturilor rutiere obținute prin distilare în vid și /sau o suflare ușoară. Acestea din urmă sunt caracterizate, în general, de valori ale IP cuprinse în intervalul (-1...0).
- Dacă IP are valori mai mari decât (+2), biturile vor fi dure, puternic elastice și tixotropice, cu o stare coloidală de tip gel, prezentând o susceptibilitate termică scăzută și o tendință mică de a forma filme fragile la temperaturi scăzute. Din această categorie fac parte biturile rutiere, industriale și de hidroizolații care se obțin prin suflarea înaintată a maselor asfaltice.

În practică, pentru determinarea indicelui de penetrare, în afara relației 1.2 se mai pot utiliza nomograme similare celei prezentate în figura 1.15, care sunt publicate în literatura de specialitate [35].



**Figura 1.15** Nomogramă pentru determinarea indicelui de penetrare a biturilor

### 1.2.2.2 Aprecierea stării coloidale a biturilor utilizând date de compoziție pe grupe generice de componente

Cele mai vechi încercări de apreciere a stării coloidale a bitumului pe baza analizelor chimice pe grupe generice de componente, au folosit drept criteriu conținutul de asfaltene.



Deoarece între asfaltenele conținute în bitumurile distilate și cele conținute în bitumurile suflate (oxidate) sunt deosebiri importante, legate de structura și compoziția lor, acest criteriu nu este unul riguros.

Cel mai nou criteriu pentru aprecierea stării coloidale a bitumurilor, și unanim acceptat de literatura tehnică de specialitate, este “indicele de stabilitate coloidală”, care ține cont de conținuturile tuturor grupelor generice de componente prezente în bitum.

Acest criteriu, se definește ca fiind raportul dintre suma conținuturilor de flocluanți (asfaltene și hidrocarburi saturate) și suma conținuturilor de “peptizanți” (rășini) și solvenți (hidrocarburi aromate), și este exprimat prin relația 1.3 [4,32].

$$IC = \frac{A + HS}{R + HA} \quad (1.3)$$

în care: IC este indicele de stabilitate coloidală;

HS - conținutul de hidrocarburi saturate, în % ;

HA - conținutul în hidrocarburi aromate, în % ;

A - conținutul în asfaltene, în % ;

R - conținutul în rășini, în %.

Literatura de specialitate menționează pentru aprecierea stării coloidale și inversul indicelui de stabilitate coloidală, care este cunoscut sub numele de coeficient de dispersie, fiind exprimat prin relația 1.4 [26].

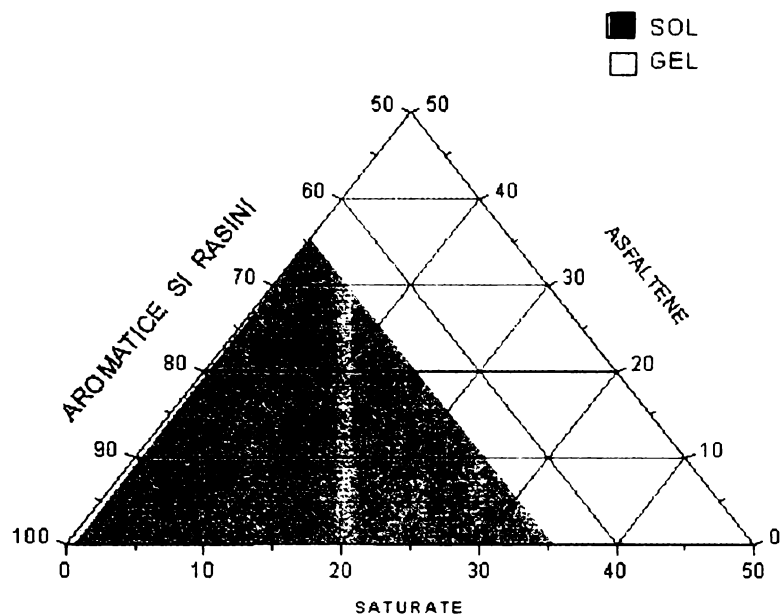
$$CD = \frac{R + HA}{A + HS} \quad (1.4)$$

Aprecierea stării coloidale a bitumurilor rutiere, din date de compoziție pe grupe generice de componente, se poate realiza și utilizând diagrama ternară de compoziție, publicată în literatura tehnică și prezentată în figura 1.16 .

Indicele de stabilitate coloidală are valori subunitare, în general cuprinse în intervalul (0,44...1).

Dacă indicele de stabilitate coloidală are valori mai mici decât (0,5), bitumul va avea o structură coloidală de tip sol, și se va situa în zona colorată a diagramei ternare.

Dacă indicele de stabilitate coloidală are valori mai mari decât (0,5), atunci bitumul va avea o structură coloidală de tip gel și se va situa în zona hașurată a diagramei ternare.



**Figura 1.16** Diagramă ternară pentru determinarea stării coloidale a materialelor bituminoase [32].

### 1.3 Clasificarea biturilor rutiere

Clasificarea biturilor rutiere se realizează ținând cont de anumite caracteristicile sale.

Așa cum arată Karl-Heinz Gusfeld [36], în ultimele decenii nu s-au produs schimbări esențiale din punct de vedere al caracteristicilor biturilor. Ca urmare, majoritatea țărilor clasifică biturile rutiere după penetrație și alte caracteristici cum sunt: solubilitatea, punctul de înmuiere, ductilitate, etc., așa cum rezultă și din tabelul 1.3 [37], care prezintă o sinteză a indicilor de calitate prevăzuți în diferite norme europene.

Diversitatea caracteristicilor și a metodelor de determinare a acestora a impus necesitatea elaborării unor norme pentru lianții bituminoși aplicabile în toată Europa. Aceste norme vor fi elaborate sub coordonarea Comitetului European de Normalizare (CEN), având la bază încercări pentru stabilirea performanțelor biturilor pentru drumuri care să respecte următoarele principii fundamentale [38]:

- încercările trebuie să măsoare proprietățile funcționale ale biturilor punând în evidență performanțele și nu compoziția acestora;
- încercările trebuie să aibă o bază științifică, performanțele stabilite fiind studiate în domeniul solicitărilor reale la care sunt supuși lianții bituminoși;
- încercările trebuie să fie practice și simple, să poată fi efectuate în condiții de lucru variate iar rezultatele acestora să fie obținute rapid și reproduse ușor;
- încercările trebuie să fie validate pe teren.

**Tabelul 1.3** Caracteristicile biturilor rutiere menționate în normele de calitate

| Caracteristici                                             | TARA |   |    |   |    |   |   |    |   |   |    |   |    |    |
|------------------------------------------------------------|------|---|----|---|----|---|---|----|---|---|----|---|----|----|
|                                                            | A    | B | CH | D | DK | E | F | GB | I | N | NL | S | SF | RO |
| Penetrație, 25 °C                                          | x    | x | x  | x | x  | x | x | x  | x | x | x  | x | x  | x  |
| Punct de înmuiere                                          | x    | x | x  | x | x  | x | x | x  | x |   |    |   |    | x  |
| Ductilitate                                                | x    |   | x  | x |    | x | x |    | x |   |    |   |    | x  |
| P. R. Fraas                                                | x    |   | x  | x |    | x |   |    | x |   |    |   |    | x  |
| Solubilitate                                               | x    | x | x  | x | x  | x | x | x  | x | x | x  | x | x  | x  |
| Cenușă                                                     |      |   | x  | x |    |   |   |    |   |   |    |   |    |    |
| Parafină                                                   |      |   |    | x |    |   | x |    | x |   |    |   |    | x  |
| Densitate                                                  | x    | x | x  | x | x  |   | x |    | x |   | x  |   |    | x  |
| Inflamabilitate                                            |      |   |    | x | x  | x | x |    |   | x | x  | x | x  | x  |
| Const. dielectrică                                         |      |   |    |   |    |   |   | x  |   |   |    |   |    |    |
| Indice penetrație                                          |      |   | x  |   |    | x |   |    |   |   | x  |   |    |    |
| Conținut de apă                                            |      |   |    |   |    | x |   |    |   |   |    |   |    |    |
| Viscoz. 60; 135 °C                                         | x    | x | x  |   | x  |   |   |    |   | x |    | x | x  |    |
| Stabilitate la încălzire 5h la 163 °C                      |      |   |    |   |    |   |   |    |   |   |    |   |    |    |
| Metoda TFOT                                                |      |   | x  |   | x  | x |   |    |   | x | x  | x | x  |    |
| Metoda ROT                                                 |      |   |    | x |    |   |   |    |   |   |    |   |    |    |
| Caracteristici determinate după încercarea de stabilitate: |      |   |    |   |    |   |   |    |   |   |    |   |    |    |
| Pierdere de masă                                           | x    |   | x  | x | x  | x | x | x  | x | x |    | x | x  | x  |
| Penetrația 25 °C                                           | x    |   | x  | x |    | x | x | x  | x |   | x  |   |    | x  |
| Punct de înmuiere                                          |      |   |    | x |    |   |   |    | x |   |    |   |    |    |
| Ductilitate                                                |      |   |    | x | x  | x |   |    |   | x |    | x | x  |    |
| Viscozitate 60 °C                                          |      |   |    |   | x  |   |   |    |   | x |    | x | x  |    |
| P. R. Fraas                                                |      |   |    | x | x  |   |   |    |   | x |    | x | x  |    |
| Indice de penetrație                                       |      |   |    |   |    |   |   |    |   |   | x  |   |    |    |

Legendă: A este Austria; B - Belgia; CH - Elveția; D - Germania; DK - Danemarca; E - Spania; F - Franța; I - Italia; N - Norvegia; NL - Olanda; S- Suedia; Ro - România; GB - Marea Britanie

Caracteristicile prevăzute de aceste norme vor avea caracter obligatoriu și / sau opțional în concordanță cu condițiile de exploatare a biturilor, proprii fiecărei țări, așa cum este prezentat în tabelul 1.4 [39].

Pentru clasificarea biturilor rutiere Comitetul European de Normalizare (CEN) va propune limite de variație admisibile pentru penetrație și punct de înmuiere, valori maxime admisibile pentru pierderea de masă și creșterea punctului de înmuiere după RTFOT sau valori minime admisibile pentru penetrația reziduală și punctul de înmuiere după RTFOT.

**Tabelul 1.4** Caracteristicile obligatorii și opționale ale biturilor rutiere

| Caracteristici obligatorii                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Caracteristici opționale                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. Penetrația la 25 °C, 1/10min.<br>2. Punctul ce înmuiere I.B., °C<br>3. Susceptibilitatea termică prin metoda RTFOT sau metoda cu balonul rotativ:<br>- pierderea de masă, %<br>- penetrația reziduală, %<br>- punctul de înmuiere, °C<br>4. Punctul de inflamabilitate Cleveland, °C<br>5. Solubilitatea, % | 1. Conținutul de cenușă, %<br>2. Vâscozitatea dinamică la 60 °C, Pas.<br>3. Vâscozitatea cinematică la 135 °C, mm <sup>2</sup> /s.<br>4. Punctul de rupere Fraass, °C.<br>5. Susceptibilitatea termică prin metoda RTFOT sau metoda cu balonul rotativ:<br>- creșterea punctului de înmuiere, în °C<br>- intervalul între punctul de înmuiere și punctul de rupere Fraas; |

În tabelul 1.5 sunt prezentate propunerile CEN pentru clasificarea biturilor rutiere în funcție de penetrație, punct de înmuiere și indicele de penetrație [39].

**Tabelul 1.5** Propunerea CEN pentru clasificarea biturilor rutiere

| Sortul  | Penetrație la 25 °C, (mm <sup>-1</sup> ) | Punct de înmuiere, (°C) | Indicele de penetrație |
|---------|------------------------------------------|-------------------------|------------------------|
| 20/30   | 20...30                                  | 55...63                 | -0,6                   |
| 30/45   | 30...40                                  | 52...60                 | -0,4                   |
| 35/50   | 35...50                                  | 50...58                 | -0,6                   |
| 40/60   | 40...60                                  | 47...55                 | -0,9                   |
| 50/70   | 50...70                                  | 46...54                 | -0,7                   |
| 70/100  | 70...100                                 | 43...51                 | -0,6                   |
| 100/150 | 100...150                                | 39...47                 | -0,7                   |
| 160/220 | 160...220                                | 35...43                 | -0,7                   |
| 250/330 | 250...330                                | 30...38                 | -1,3                   |

Pentru biturile rutiere modificate cu polimeri sunt prezentate în tabelul 1.6 caracteristicile obligatorii și cele opționale, iar în tabelul 1.7 propunerile de clasificare a acestora în funcție de penetrație [39].

**Tabelul 1.6** Caracteristicile obligatorii și opționale ale biturilor modificate

| Caracteristici obligatorii                                                                                                      | Caracteristici opționale                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. Penetrația la 25 °C, 1/10min.<br>2. Punctul ce înmuiere I.B., °C<br>3. Coeziunea la 5 °C<br>4. Punctul de inflamabilitate °C | 1. Revenirea elastică la 25 °C, % (numai pentru polimerii elastomeri)<br>2. Punctul de rupere Fraass, °C.<br>3. Stabilitatea la stocare, °C<br>4. Susceptibilitatea termică prin metoda RTFOT sau metoda cu balonul rotativ:<br>- penetrația reziduală, %<br>- creșterea punctului de înmuiere, °C<br>- descreșterea punctului de înmuiere, °C<br>- revenirea elastică, % |

**Tabelul 1.7** Propunerea CEN pentru clasificarea biturilor rutiere modificate

| Penetrație              | 10/30 | 30/50 | 50/70 | 70/100 | 100/150 | 150/200 | 200/300 |
|-------------------------|-------|-------|-------|--------|---------|---------|---------|
| Punct de înmuiere, (°C) | >63   | >58   | >53   | >48    | >43     | >40     | >38     |
| Punct de înmuiere, (°C) | >70   | >65   | >60   | >60    | >60     | >55     |         |

Standardul românesc clasifică biturile rutiere în funcție de penetrație și de punctul de înmuiere. Din acest punct de vedere se disting următoarele sorturi de bitum pentru lucrările de drumuri: D 25/40, D 40/50, D 50/80, D 80/100, D 100/120, D 120/180 și D 180/200 [40].

Caracteristicile biturilor rutiere folosite în normele de calitate europene vizează într-o măsură cvasiempirică performanțele în exploatare ale îmbrăcăminților rutiere realizate cu acești lianți.

Programul Strategic American de Cercetare Rutieră (Strategic Highway Research Program – SHRP), prin unul din obiectivele sale prioritare (lianți bituminoși și mixturi asfaltice) a schimbat total concepția de clasificare, renunțând complet la caracteristicile tradiționale, pe care le-a înlocuit cu parametri și prevederi care se bazează în primul rând pe criteriile de performanță în exploatare a îmbrăcăminților bituminoase.

Specificația SHRP are drept scop îndrumarea specialiștilor în selectarea tipului de bitum, astfel încât, să se evite producerea degradărilor îmbrăcăminților bituminoase.

În acest sens, metodele SHRP (devenite în prezent metode AASHTO) pentru încercarea biturilor rutiere se referă la șase factori de performanță a mixturilor asfaltice și anume [41]:

1. deformația permanentă;
2. fisurarea la oboseală;
3. fisurarea din susceptibilitate termică;
4. adezivitatea;
5. sensibilitatea la umezeală;
6. îmbătrânirea.

Pe baza acestor încercări s-a realizat o clasificare a biturilor în opt clase de performanță (Performance Grade; P.G.), în funcție de temperaturile maxime și minime specifice tuturor zonelor geografice, care sunt luate în considerare la proiectarea mixturilor asfaltice. Acest fapt, va permite o aplicabilitate extinsă a acestei clasificări în practica rutieră viitoare.

În tabelul 1.8 este prezentată această clasificare a biturilor [42].

**Tabelul 1.8** Clasificarea biturilor în clase de performanță

| Condiții de calitate                                                             | PG 46  |      |      | PG 52- |      |      |      |      |      |      | PG 58- |      |      |      |      | PG 64- |      |      |      |      |      |
|----------------------------------------------------------------------------------|--------|------|------|--------|------|------|------|------|------|------|--------|------|------|------|------|--------|------|------|------|------|------|
|                                                                                  | 34     | 40   | 46   | 10     | 16   | 22   | 28   | 34   | 40   | 46   | 16     | 22   | 28   | 34   | 40   | 10     | 16   | 22   | 28   | 34   | 40   |
| Media la 7 zile a temperaturii maxime pt. îmbrăcămintea proiectată, °C           | < 46   |      |      | < 52   |      |      |      |      |      |      | < 58   |      |      |      |      | < 64   |      |      |      |      |      |
| Temperatura minimă pt. îmbrăcămintea proiectată, °C                              | >.34   | >.40 | >.46 | >.10   | >.16 | >.22 | >.28 | >.34 | >.40 | >.46 | >.16   | >.22 | >.28 | >.34 | >.40 | >.10   | >.16 | >.22 | >.28 | >.34 | >.40 |
| BITUM ORIGINAL                                                                   |        |      |      |        |      |      |      |      |      |      |        |      |      |      |      |        |      |      |      |      |      |
| Punct de inflamabilitate T 48; min°C                                             | 230    |      |      |        |      |      |      |      |      |      |        |      |      |      |      |        |      |      |      |      |      |
| Vâscozitate, ASTM D4402 max. 3 Pa.s, la temp. °C                                 | 135    |      |      |        |      |      |      |      |      |      |        |      |      |      |      |        |      |      |      |      |      |
| Forfecare dinamică TPS G°/sin δ, min.1,00kPa TEMP.TEST○ 10 rad/s °C              | 46     |      |      | 52     |      |      |      |      |      |      | 58     |      |      |      |      | 64     |      |      |      |      |      |
| ROLLING THIN FILM OVEN (T240) SAU IN FILM SUBTIRE (T179)                         |        |      |      |        |      |      |      |      |      |      |        |      |      |      |      |        |      |      |      |      |      |
| Pierdere de masă, max. %                                                         | 1,00   |      |      |        |      |      |      |      |      |      |        |      |      |      |      |        |      |      |      |      |      |
| Forfecare dinamică, TPS G°/sinδ, min.100 kPa TEMP.TEST○ 10 rad/s °C              | 46     |      |      | 52     |      |      |      |      |      |      | 58     |      |      |      |      | 64     |      |      |      |      |      |
| REZIDUU DIN VASUL CU IMBATRINIRE SUB PRESIUNE (PP1)                              |        |      |      |        |      |      |      |      |      |      |        |      |      |      |      |        |      |      |      |      |      |
| PAV Temperatura de îmbătrânire, °C                                               | 90     |      |      | 90     |      |      |      |      |      |      | 100    |      |      |      |      | 100    |      |      |      |      |      |
| Forfecare dinamică TPS G°/sin δ,max. 5000kPa TEMP.TEST○10 rad/s °C               | 10     | 7    | 4    | 25     | 22   | 19   | 16   | 13   | 10   | 7    | 25     | 22   | 19   | 16   | 13   | 31     | 28   | 25   | 22   | 19   | 16   |
| Durificare fizică                                                                | REPORT |      |      |        |      |      |      |      |      |      |        |      |      |      |      |        |      |      |      |      |      |
| Fluaj TP1:<br>S max. 300 MPa; m- panta,min. 0,300 TEMP.TEST○ 60 s °C             | -24    | -30  | -36  | 0      | -6   | -12  | -18  | -24  | -30  | -36  | -6     | -12  | -18  | -24  | -30  | -36    | -6   | -12  | -18  | -24  | -30  |
| Tracțiune directă, TP3'<br>Rupere la deform. min.1,0 % TEMP.TEST○ 1,0 mm/min. °C | -24    | -30  | -36  | 0      | -6   | -12  | -18  | -24  | -30  | -36  | -6     | -12  | -18  | -24  | -30  | -36    | -6   | -12  | -18  | -24  | -30  |

- Media la 7 zile a temperaturii maxime, este apreciată din temperatura aerului cu ajutorul unui algoritm conf. programului superpave
- Încercarea la vâscozitate este necesară pentru a cunoaște temperatura de pompare și amestecare a bitumului.
- Pentru controlul calității producției de bitum nemodificat este necesar ca măsurarea viscozității să fie înlocuită cu măsurarea forfecării dinamice, temperatură la care bitumul se comportă ca un fluid newtonian.
- Temperatura de îmbătrânire cu aparatul PAV se bazează pe simularea condițiilor de climă, la temp. de 90 °C, 100 °C și 110 °C.
- Pentru durificarea fizică se folosește încercarea TP1. Fluajul, prin S și panta nu se specifică pentru anumite scopuri.
- Dacă valoarea fluajului este în jur de 300 MPa nu este necesară încercarea la tracțiune directă. Dacă fluajul este între 300 și 600 MPa trebuie determinată și ruperea prin tracțiune directă. Valoarea pantei “m” trebuie să fie satisfăcătoare în ambele cazuri.

**Tabelul 1.8** Clasificarea biturilor după calitate (continuare)

| Condiții de calitate                                                               | PG 70-    |      |      |      |      |      | PG 76-    |      |      |      |      | PG 82-    |      |      |      |          |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------|------|------|------|------|------|-----------|------|------|------|------|-----------|------|------|------|----------|
|                                                                                    | 10        | 16   | 22   | 28   | 34   | 40   | 10        | 16   | 22   | 28   | 34   | 10        | 16   | 22   | 28   | 34<br>40 |
| Media la 7 zile a temperaturii maxime pt. îmbrăcămintea proiectată, °C             | < 70      |      |      |      |      |      | < 76      |      |      |      |      | < 82      |      |      |      |          |
| Temperatura minimă pt. îmbrăcămintea proiectată, °C                                | >.10      | >.16 | >.22 | >.28 | >.34 | >.40 | >.10      | >.16 | >.22 | >.28 | >.34 | >.10      | >.16 | >.22 | >.28 | >.34     |
| <b>BITUM ORIGINAL</b>                                                              |           |      |      |      |      |      |           |      |      |      |      |           |      |      |      |          |
| Punct de inflamabilitate T48; min °C                                               | 230       |      |      |      |      |      |           |      |      |      |      |           |      |      |      |          |
| Vâscozitate, ASTM D4402 max. 3 Pa s, la temp. °C                                   | 135       |      |      |      |      |      |           |      |      |      |      |           |      |      |      |          |
| Forfecare dinamică TPS G°/sin δ, min. 1,00 kPa TEMP.TEST o 10 rad/s °C             | 70        |      |      |      |      |      | 76        |      |      |      |      | 82        |      |      |      |          |
| <b>ROLLING THIN FILM OVEN (T240) SAU IN FILM SUBTIRE (T 179)</b>                   |           |      |      |      |      |      |           |      |      |      |      |           |      |      |      |          |
| Pierdere de masă, max. %                                                           | 1,00      |      |      |      |      |      |           |      |      |      |      |           |      |      |      |          |
| Forfecare dinamică, TPS G°/sinδ, min. 100 kPa TEMP.TEST o 10 rad/s °C              | 70        |      |      |      |      |      | 76        |      |      |      |      | 82        |      |      |      |          |
| <b>REZIDUU DIN VASUL CU IMBATRINIRE SUB PRESIUNE (PP1)</b>                         |           |      |      |      |      |      |           |      |      |      |      |           |      |      |      |          |
| PAV Temperatura de îmbătrânire, °C                                                 | 100 (110) |      |      |      |      |      | 100 (110) |      |      |      |      | 100 (110) |      |      |      |          |
| Forfecare dinamică TPS G°/sin δ, max 5000kPa TEMP.TEST o 10 rad/s °C               | 34        | 31   | 28   | 25   | 22   | 19   | 37        | 34   | 31   | 28   | 25   | 40        | 37   | 34   | 31   | 28       |
| Durificare fizică                                                                  | REPORT    |      |      |      |      |      |           |      |      |      |      |           |      |      |      |          |
| Fluaj TPI:<br>S max. 300 Mpa; m- panta, min. 0,300 TEMP.TEST o 60 s °C             | 0         | -6   | -12  | -18  | -24  | -30  | 0         | -6   | -12  | -18  | -24  | 0         | -6   | -12  | -18  | -24      |
| Tracțiune directă, Tp3'<br>Rupere la deform. min. 1,0 % TEMP.TEST o 1,0 mm/min. °C | 0         | -6   | -12  | -18  | -24  | -30  | 0         | -6   | -12  | -18  | -24  | 0         | -6   | -12  | -18  | -24      |

Pentru evaluarea acestor factori de performanță au fost imaginate metode și echipamente noi validate în prezent prin standarde AASHTO.

Evaluarea rezistenței mixturilor asfaltice la deformații se realizează cu **reometrul de forfecare dinamică (DSR)**, care permite măsurarea proprietăților reologice ale bitumului cum sunt modulul de forfecare complex și unghiul de fază. Acești parametri definesc rezistența la forfecare a liantului bituminos, caracterizând direct:

- rezistența îmbrăcămintei bituminoase la formarea de fâgașe, pentru a cărei determinare se utilizează temperatura maximă estimată a fi atinsă în exploatare;
- rezistența la oboseală pentru a cărei determinare se utilizează ca temperatură de încercare temperatura medie estimată pentru durata de exploatare a îmbrăcămintei.

**Reometrul de încercare la încovoiere (BBR)** se utilizează pentru:

- măsurarea rigidității liantului bituminos la temperaturi scăzute;
- calculul pantei curbei logaritmului rigidității funcție de logaritmul temperaturii, care caracterizează atât rezistența îmbrăcămintei la fisurare datorată contracțiilor termice cât și rezistența la oboseală a mixturii asfaltice și tipul reologic al bitumului.

Temperatura de încercare este mai mică cu 10 °C decât cea minimă estimată a fi atinsă în exploatare.

**Încercarea directă la întindere (DT)** se folosește numai atunci când rigiditatea la încovoiere a liantului determinată cu BBR, este mai mare de 300 MPa, adică în cazul biturilor modificate, pentru a verifica eficacitatea modificării.

Evaluarea rezistenței la îmbătrânire prevede utilizarea echipamentelor **TFOT** sau **RTFOT** pentru simularea îmbătrânirii liantului pe termen scurt, adică pe perioada încălzirii, stocării liantului respectiv și a preparării mixturilor asfaltice. Simularea îmbătrânirii pe termen lung, pe o perioadă de exploatare a îmbrăcămintei de 10...15 ani, utilizează un dispozitiv de îmbătrânire accelerată a bitumului sub presiune (**PAV**: paving aging vessel) care lucrează la o temperatură cuprinsă între 90 °C...110 °C.

Pentru efectuarea acestor teste, pe bitumul original se realizează următoarele încercări:

- determinarea punctului de inflamabilitate,
- determinarea vâscozității;
- determinarea modulului de forfecare complex și a unghiului de fază (DSR).

Pe probele de bitum supuse apoi îmbătrânirii prin procedeele TFOT sau RTFOT se determină pierderea de masă și se repetă încercarea la forfecarea dinamică.

În continuare, liantul este supus îmbătrânirii accelerate în dispozitivul PAV, după care pe bitumul astfel îmbătrânit, se execută următoarele încercări:

- încercarea de forfecare dinamică (DSR);
- determinarea rigidității (BBR).

În cazul în care la încercarea BBR, rigiditatea depășește 300 MPa, se recomandă îmbunătățirea bitumului prin adaos de modificatori, iar pe bitumul modificat se execută atât încercarea BBR cât și încercarea DT pentru a pune în evidență eficacitatea modificării [41].



## 1.4 Bitumuri aditivate și modificate folosite în tehnica rutieră

Un liant “ideal” pentru lucrările de drumuri trebuie să îndeplinească anumite condiții [43]:

- susceptibilitate termică și coeziune corespunzătoare în domeniul temperaturilor de exploatare uzuale;
- vâscozitate redusă la temperatura de punere în operă;
- rezistență mare la deformații permanente, la rupere și oboseală;
- rezistență mare la îmbătrânire, atât în procesul preparării și punerii în operă a mixturii asfaltice cât și în exploatare;
- proprietăți bune de adezivitate.

Bitumurile aditivate și / sau modificate au apărut și s-au dezvoltat în ideea satisfacerii acestor cerințe.

Bitumurile aditivate conțin adaosuri de substanțe tensioactive pentru îmbunătățirea adezivității [7].

Varul nestins este cel mai vechi agent care diminuează fenomenul de dezanrobare prezent în mixturile asfaltice preparate la cald. El este incorporat în mixtură ca o parte componentă a fillerului mineral într-o proporție de 1...3 % din masa acestuia [3].

Totuși, rezultatele aferente sunt modeste în comparație cu măririle de adezivitate care se obțin prin utilizarea de agenți organici de adezivitate.

Aceștia, sunt compuși tensioactivi a căror structură chimică este caracterizată pe de o parte de prezența unei grupări nepolare (catenă hidrocarbonată lungă, compatibilă cu bitumul), iar pe de altă parte de prezența unor grupări cationice cu caracter polar, care vor fi atrase de suprafața agregatului mineral.

Ca urmare, adăugarea acestor aditivi în masa de bitum înaintea preparării mixturilor asfaltice, va determina mărirea adezivității bitumului, prin modificarea condițiilor interfaciale între bitum și agregatele naturale. Practic, se poate vorbi de realizarea unor legături ionice încrucișate între bitumul aditivat și agregatele naturale.

Agenții (aditivii) de adezivitate sunt de regulă amine alifatic primare, secundare sau terțiare, alchilamidoamine, imidazoline, sau săruri cuaternare de amoniu ale acestor compuși. În general acești compuși au proprietăți de emulgare foarte bune și ca urmare pot fi folosiți și ca emulgatori.

Industria chimică oferă o gamă largă de asemenea produse, care este în continuă dezvoltare. În prezent, în țara noastră se utilizează mai mulți aditivi, în special la lucrările de reabilitare. Sunt totuși de menționat:

produsele CECA sau FINA, utilizate de către firma Sorocam [37];

- produsele “ITERLENE”, de tip alchilamidopoliamidic, realizate de societatea italiană Interchimica, [44];
- produsul “Adirol”, realizat de ICERP Ploiești [45];
- produsul ADETEN-01, realizat de POLLCHIMIC Giurgiu [46].

Bitumurile modificate se obțin prin incorporarea anumitor polimeri într-un bitum rutier pur. Se vor obține produse cu proprietăți mult îmbunătățite față de bitumul de bază.

Se pot folosi următoarele categorii de polimeri:

**Polimeri termoplastici:** polietilenă, polipropilenă, policlorură de vinil, polistiren și etilenvinilacetat (EVA). Aceștia se caracterizează prin înmuiere la încălzire, respectiv prin întărire la răcire.

Reprezentativ pentru această categorie este EVA care se obține prin copolimerizarea etilenei cu vinilacetatul. Este cunoscută o gamă largă de produse EVA ale căror proprietăți sunt controlate de masa moleculară și conținutul în monomer [3;47].

În copolimerul EVA fracțiunea acetat de vinil ameliorează elasticitatea și adezivitatea bitumului, în timp ce fracțiunea etilenică îmbunătățește susceptibilitatea termică a liantului. În funcție de tipul de EVA folosit la modificare, intervalul de plasticitate al bitumului poate fi lărgit considerabil, în special datorită unei mărimi importante a punctului de înmuiere; acest interval poate fi mărit cu cel puțin 25 °C față de cel al bitumului de bază [3].

**Elastomeri termoplastici:** poliuretani, copolimeri polieter –poliesterici, copolimeri olefinici și copolimeri bloc stirenici. Ultimii, sunt reprezentativi pentru această categorie de polimeri și prezintă cel mai mare potențial de aplicare practică. Se obțin prin polimerizarea succesivă a stirenului cu butadiena (SB, SBS) sau cu isoprenul (SIS) [3].

Pentru un bitum modificat cu 5 % SBS, penetrația la 25 °C și punctul de înmuiere inel și bilă sunt influențate în special de masa moleculară a fracțiunii stiren, iar vâscozitatea la 180 °C de masa moleculară a fracțiunii butadienă [43].

Prin utilizarea SBS-ului la modificarea bitumului se vor obține bitumuri modificate caracterizate prin [47]:

- elasticitatea mare la temperatură obișnuită, care se menține independent de timpul de încercare;
- adezivitatea mărită;
- stabilitate permanentă la stocare la temperaturi ridicate, independentă de timp;
- inerție fizico - chimică la îmbătrânire: polimerul se “opune” oxidării bitumului.

**Cauciuc.** Pentru modificarea bitumurilor se folosește cauciuc natural sau sintetic, sub formă de pudră, provenit din industria producătoare de pneuri. Ca urmare, toți aditivii adăugați în cauciuc în vederea obținerii de pneuri (stabilizatori, antioxidanți, negru de fum, sulf, etc.) se vor regăsi în bitumul modificat conferindu-i următoarele proprietăți particulare [47]:

- punct de înmuiere inel și bilă: < 60 °C;
- penetrație la 25 °C: 50...80 ; 1/10 mm;
- indice de penetrare: +1,5...+ 5;
- densitate la 25 °C: > 1 kg/dm<sup>3</sup>;
- revenire elastică ridicată chiar după efectuarea testului de îmbătrânire;
- adezivitate ridicată în special dacă se folosește un cauciuc natural nevulcanizat.

Dezavantajul bitumului modificat cu cauciuc este stabilitatea sa la stocare, care este așa de mică încât îl face practic “nestocabil”. După 1988, acest inconvenient a fost

ameliorat prin utilizarea unor copolimeri cu masă moleculară ridicată, denumiți sugestiv "catalizatori de digestie". Adăugarea acestora în bitumul – cauciuc a făcut ca [47]:

- vâscozitatea liantului modificat să fie mai puțin sensibilă la modificările de temperatură;
- punctul de înmuiere înel și bilă să capete valori mai mari de 65 °C putând atinge chiar 75 °C;
- adezivitatea să crească mai mult decât în cazul liantului nestocabil;
- la sfârșitul fabricației să fie posibilă o stocare de câteva zile, la 160 °C, fără a se observa modificări importante a liantului modificat;
- să poată fi transportat la 160 °C ca un bitum rutier normal;
- să fie posibilă utilizarea sa pe șantier după o încălzire la 180 °C.

Aceste îmbunătățiri deschid calea unei utilizări pe scară mai largă a biturilor modificate cu cauciuc, în tehnologiile rutiere.

**Latexuri.** Acestea sunt dispersii coloidale de particule polimerice în apă. După natura acestor suspensii, latexurile pot fi naturale (extrase din arborii de cauciuc denumiți *Havea Brasiliensis*) sau sintetice (obținute prin polimerizarea în emulsie apoasă a unui monomer) [48;49].

Latexul natural se obține prin creșterea scoarței arborilor de cauciuc și are diametrul particulelor de ordinul a 0,5 μm. Particulele sunt alcătuite din  $10^6 \dots 10^8$  macromolecule de cauciuc unite între ele prin forțe van der Waals. Particulele de cauciuc sunt acoperite de un strat de molecule de proteină, care are o sarcină electrică negativă neutralizată de ioni de potasiu.

Compoziție medie a latexului natural de cauciuc este următoarea: 35 % cauciuc, 1,65 % rășini, 2 % proteine, 0,7 % cenușă, 0,65 % hidrați de carbon și cca 60 % apă [49].

Latexurile sintetice se pot obține în urma polimerizării unui monomer în emulsie apoasă sau ca urmare a dispersării unui polimer în mediu apos, folosind aditivi corespunzători și tehnici adecvate de dispersare. Se disting latexuri pe bază de cauciuc butadien - stirenice, izoprenice, acrilice etc.

Latexurile sunt folosite în special pentru modificarea biturilor utilizate la obținerea de emulsii bituminoase.

În tabelul 1.9 sunt prezentate pe scurt principiul procesului tehnologic de obținere, proprietățile și utilizările biturilor rutiere modificate cu polimeri [50].

Pentru caracterizarea biturilor modificate cu polimer se utilizează metodele consacrate pentru biturile pure la care se adaugă metodele fizico-chimice moderne de investigare cum ar fi [51]:

- determinarea stabilității la stocare;
- determinarea tipului și cantității de polimer cu ajutorul spectrometriei de infraroșu;
- izolarea polimerului prin cromatografie de gel permeabil;
- determinarea omogenității liantului modificat prin microscopie electronică de fluorescență.

**Tabelul 1.9** Obținerea, proprietățile și utilizările biturilor modificate.

| Nr. crt. | Tip polimer | Procesul tehnologic de preparare a bitumului modificat                                                                                                                                                                                | Proprietățile specifice, comparativ cu bitumul de bază                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Domeniul de utilizare                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|----------|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1        | SBS         | <p>Preparare în instalații fixe, cu echipamente speciale care asigură o dispersie energetică a polimerului în bitum. Proces termic foarte bine controlat.</p> <p>Conținut în polimer: 3...7 % în funcție de domeniul de utilizare</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>*Susceptibilitate termică foarte scăzută în domeniul temperaturilor de serviciu.</li> <li>*Interval de plasticitate mare, datorită creșterii temperaturii de înmuiere la cald și scăderea temperaturii de rupere la temperaturi scăzute</li> <li>*Consistență la cald mărită</li> <li>*Coeziune mai mare într-o gamă mai largă de temperaturii.</li> <li>*Modul de rigiditate mai mare la temperaturi ridicate de serviciu.</li> <li>*Comportare elastică deosebită (creșterea capacității de alungire înainte de rupere, chiar la temperaturi scăzute, și revenire elastică importantă după deformare)</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>*Tratamente bituminoase, cu bitum sau cu emulsie.</li> <li>*Mixturi asfaltice pentru tratări subțiri, foarte subțiri sau ultrasubțiri.</li> <li>* Mixturi asfaltice pentru straturi de acroșare</li> <li>* Mixturi asfaltice pentru îmbrăcămînți bituminoase pe calea podurilor.</li> <li>* Mixturi asfaltice pentru straturi de rulare de grosimi variabile 2...8 cm, în special pentru drumurile cu trafic foarte intens.</li> <li>* Mixturi asfaltice pentru îmbrăcămînți drenante.</li> </ul> |
| 2        | EVA         | <p>Proces tehnologic similar cu cel pentru polimerul SBS.</p> <p>Conținut în acetat de vinil: 5...50 % în funcție de domeniul de utilizare</p>                                                                                        | <ul style="list-style-type: none"> <li>*Creșterea coeziunii într-o gamă largă de temperatură.</li> <li>*Creșterea consistenței și a modulului de rigiditate la temperaturi ridicate, și deci ameliorarea rezistenței la deformații.</li> <li>*Creștere rezistenței la oboseală.</li> <li>*Micșorarea susceptibilității termice.</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | <ul style="list-style-type: none"> <li>*Tratamente bituminoase cu bitum sau emulsie.</li> <li>*Mixturi asfaltice pentru tratări subțiri, foarte subțiri.</li> <li>* Mixturi asfaltice pentru straturi de acroșare sau membrane antifisuri.</li> <li>* Mixturi asfaltice pentru straturi de rulare.</li> <li>* Mixturi asfaltice pentru îmbrăcămînți de poduri.</li> <li>* Mixturi asfaltice pentru îmbrăcămînți drenante.</li> </ul>                                                                                                     |

**Tabelul 1.9** Obținerea, proprietățile și utilizările biturilor modificate.(continuare)

| Nr. crt. | Tip polimer      | Procesul tehnologic de preparare a bitumului modificat                                                                                                                                                                                                                                         | Proprietățile specifice, comparativ cu bitumul de bază                                                                                                                                                                                   | Domeniul de utilizare                                                                                                                                                                                                            |
|----------|------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 3.       | Pudră de cauciuc | Amestecarea pudreței în dozaj 16...25 % cu un bitum tratat cu ulei compatibil.<br>Amestecarea se face la temperaturi ridicate, timpul de amestecare variază în funcție de mărimea pudreței, temperatură, natura bitumului și a uleiului.<br>Durată de stocare limitată.                        | *Susceptibilitate termică mai scăzută.<br>* Vâscozitate mărită la temperatura de anrobare și de așternere.<br>*Coeziune mare.<br>* Elasticitate mărită.<br>*Susceptibilitate mărită la îmbătrânire.                                      | *Tratamente bituminoase cu bitumuri fluxate.<br>* Mixturi asfaltice pentru membrane antifisuri.<br>*Mixturi asfaltice pentru straturi de rulare, subșiri și foarte subșiri.<br>* Mixturi asfaltice pentru îmbrăcăminti drenante. |
| 4        | Latex            | *Preparare în fază apoasă.<br>*Incorporare în emulsia de bitum.<br>Înainte sau după introducerea componentilor în moara coloidală;<br>Ulterior, prin amestecarea cu emulsia realizată.<br><br>Observație: Anumite latexuri trebuie să fie tratate în prealabil pentru a evita ruperea emulsiei | *După ruperea emulsiei bitumul rezidual prezintă proprietăți similare cu ale bitumului modificat.<br>- susceptibilitate termică scăzută;<br>- coeziune mai mare;<br>- alungire superioară la rupere, în domeniul temperaturilor scăzute. | *Tratamente bituminoase pe drumuri cu trafic mediu și intens.<br>*Mixturi asfaltice pentru straturi de acroșare<br>*Mixturi asfaltice turnate la rece pentru straturi subșiri.                                                   |
| 5        | Poliolefine      | Preparare în stații mobile, în apropierea instalațiilor de mixturi asfaltice, datorită timpului de stocare foarte limitat.<br>Stocare în rezervoare cu agitator pentru evitarea decantării polimerului.                                                                                        | Poliolefina joacă rol de agent de durificare a bitumului, ceea ce duce la micșorarea susceptibilității termice.<br>Rezistență la formarea fâgașelor.                                                                                     | *Mixturi asfaltice pentru straturi de bază, de legătură și de rulare, datorită rezistenței la formarea fâgașelor.<br>*Utilizare pe scară redusă comparativ cu alte tipuri de polimeri.                                           |

La noi în țară aceste metode moderne de investigare a biturilor modificate cu polimer se pot efectua în laboratorul AND-CESTRIN, care a elaborat și instrucțiunile tehnice pentru aplicarea lor [52...55].

## 1.5 Tehnologii de obținere a biturilor rutiere

Biturile rutiere obținute din petrol își derivă caracteristicile din natura țițeiului de bază, cu anumite variații posibile datorate tipului de proces folosit la fabricarea lor.

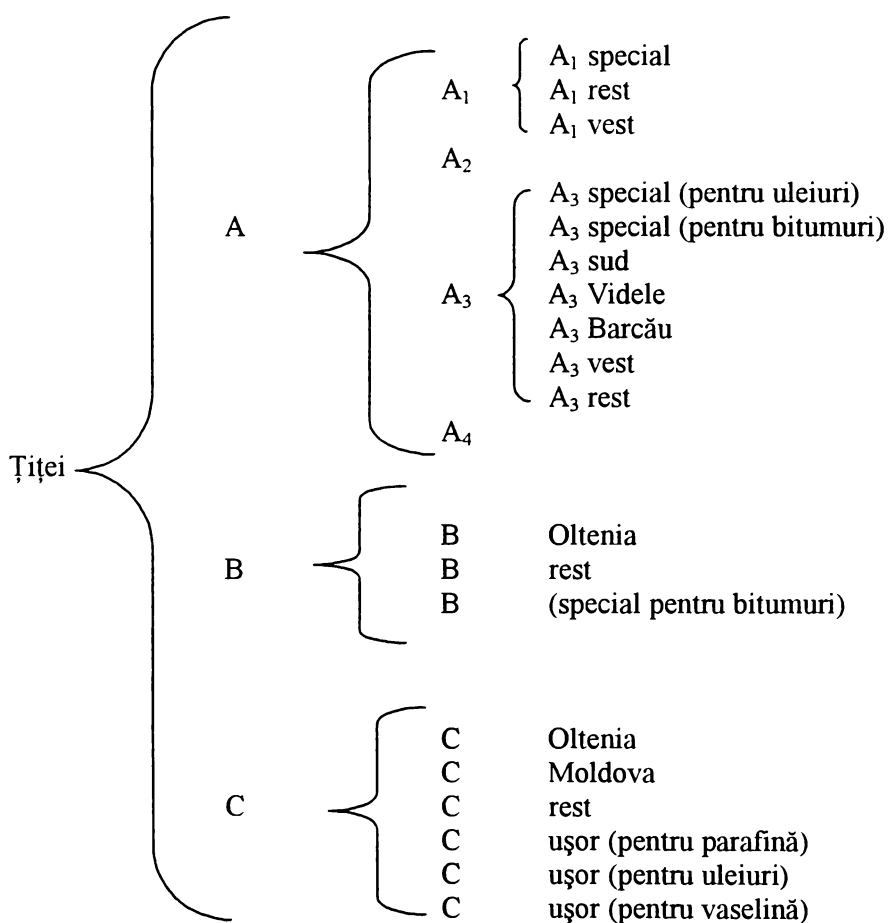
Pentru țițeiturile românești sunt practicate două clasificări, cea de tip “ABC”, respectiv “Carpatica”.

Clasificarea “ABC” împarte țițeiturile în trei clase, prezentate în tabelul 1.10 în funcție de gradul de parafmozitate. Acesta nu se exprimă în conținutul de parafină al țițeiului, ci prin punctul de congelare a păcurii obținute prin distilarea țițeiului [56].

**Tabelul 1.10** Clase de țițeiturile românești conform clasificării “ABC”

| Nr. crt. | Clasa | Punct de congelare (°C) | Parafmozitate   |
|----------|-------|-------------------------|-----------------|
| 1.       | A     | < -15                   | neparafinoase   |
| 2.       | B     | - 15...+ 19             | semiparafinoase |
| 3.       | C     | > + 19                  | parafinoase     |

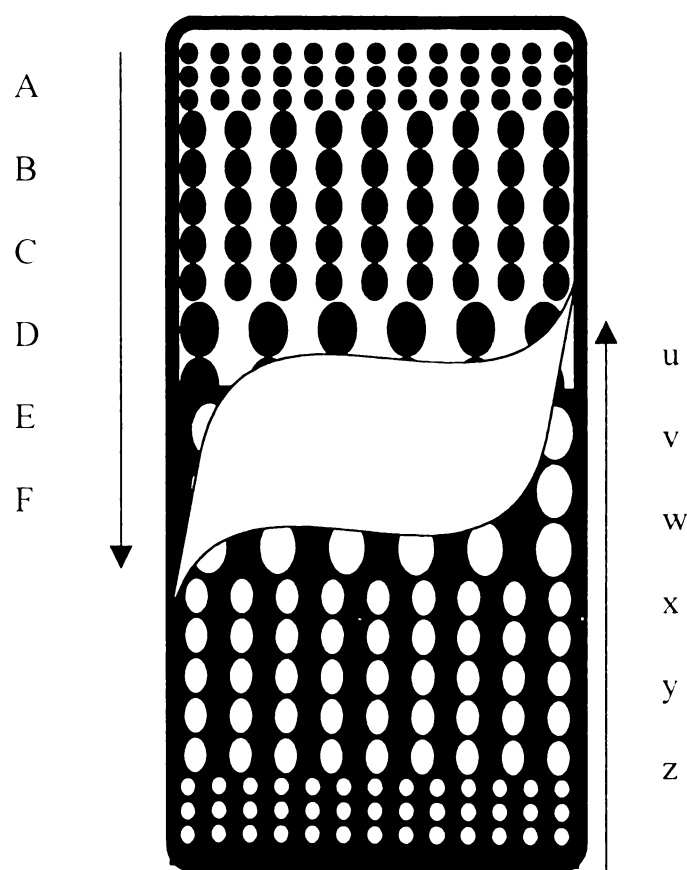
Clasificarea “ABC” a fost completată ulterior prin selecționarea unor subclase astfel încât, în prezent, aceasta se prezintă așa cum este prezentat în figura 1.17, în care indicii “vest” și “rest” diferențiază țițeiturile de același tip extrase din regiunea Argeș (vest) și Ploiești (rest).



**Figura 1.17** Clasificarea “ABC” a țițeiturilor românești

Clasificarea "Carpatica", caracterizează hidrocarburile dintr-un țitei prin "indici de structură" care reprezintă o repartiție a atomilor de carbon între următoarele trei structuri: catene parafinice, cicluri naftenice și cicluri aromatice. În funcție de valorile acestor indici, se disting șapte clase de țiteiuri: parafinice, parafino-naftenice, parafino-aromatice, parafino-nafteno-aromatice, parafino-aromato-naftenice, nafteno-aromatice și aromato-naftenice [56].

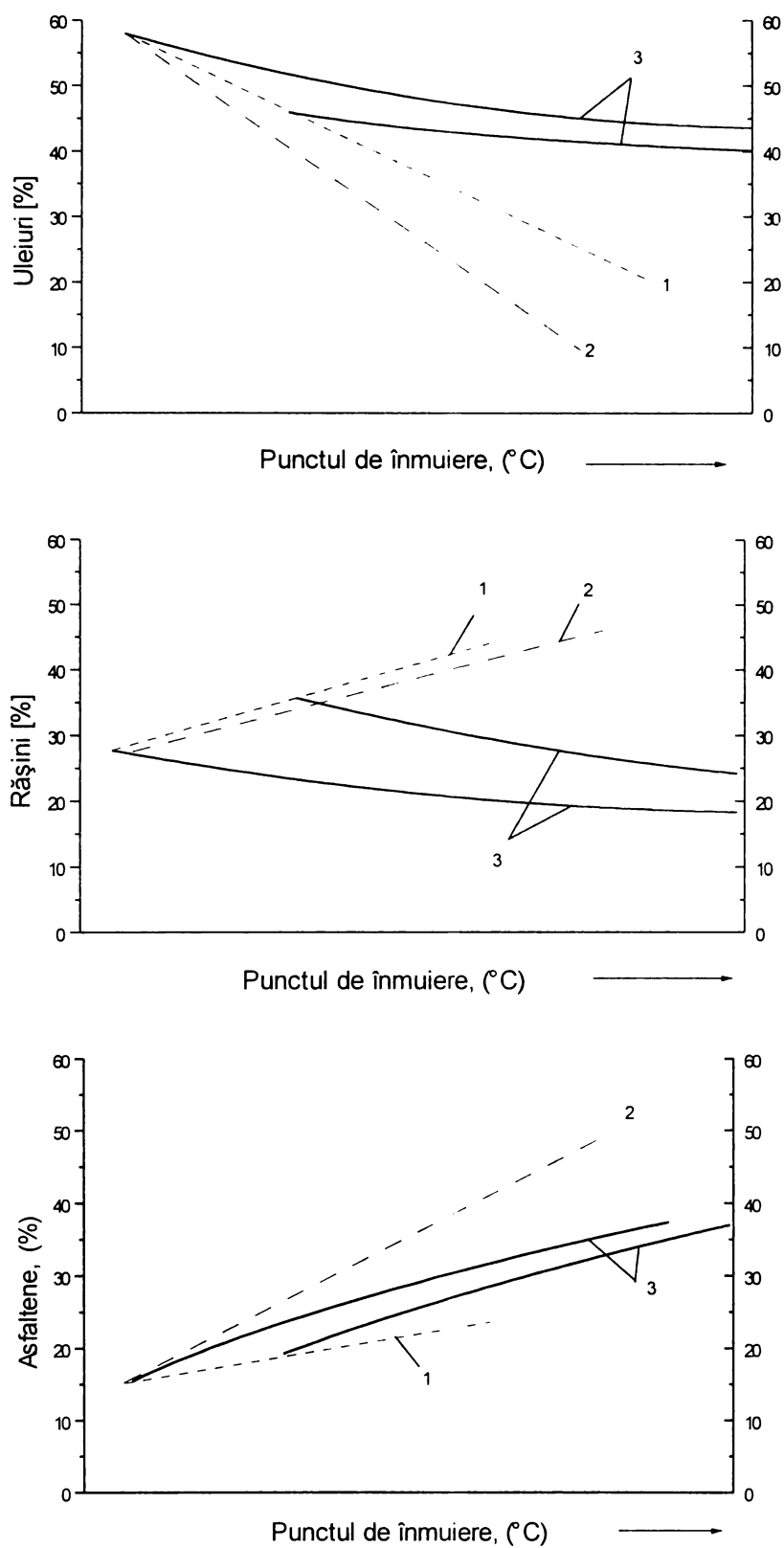
Criteriul care determină de fapt utilizarea unui țitei la fabricarea de bitumuri rutiere printr-un anumit proces, este conținutul său în bitum, exprimat prin conținutul în asfaltene [57]. Acestea se pot găsi în țiteiul de bază sub formă de dispersie grosieră sau sub formă de dispersie coloidală. În timpul oricărui proces de fabricare a bitumurilor se produce o concentrare a asfaltenelor, care poate fi ilustrată sugestiv în figura 1.18 [11].



**Figura 1.18** Concentrarea asfaltenelor în timpul unui proces de obținere a bitumurilor rutiere

În practică, fabricarea bitumurilor pure se realizează prin procese uzuale de distilare (bitumuri reziduale sau distilate), de extracție cu solvenți (bitumuri precipitate), de suflare cu aer (bitumuri suflate sau oxidate) sau prin combinații ale acestor procese, în funcție de profilul de fabricație al rafinăriei, de natura materiei prime disponibile și de sorturile de bitum solicitate [6].

Compoziția oricărui sort de bitum, obținut din aceeași materie primă dar prin trei procese diferite (menționate mai devreme), nu este identică. Ea prezintă anumite modificări, care sunt tipice procesului de fabricație folosit și care pot fi reprezentate grafic în funcție de punctul de înmuiere al bitumului așa cum este prezentat în figura 1.19 [6].



**Figura 1.19** Modificări tipice ale compoziției unui bitum obținut din aceeași materie primă prin procese de:  
 1-distilare; 2- extracție cu propan; 3-suflare cu aer.

Rafinările mici, care au profilul de fabricație axat pe producția de bitumuri, procesează de obicei prin distilare țițeiuri neparafinoase (grele). În rafinările complexe, proiectate în special pentru producția de combustibili și uleiuri lubrefiante, bitumurile se obțin prin suflarea cu aer a rezidiilor de distilare a țițeiurilor sau prin extracție cu solvenți din uleiuri lubrefiante.

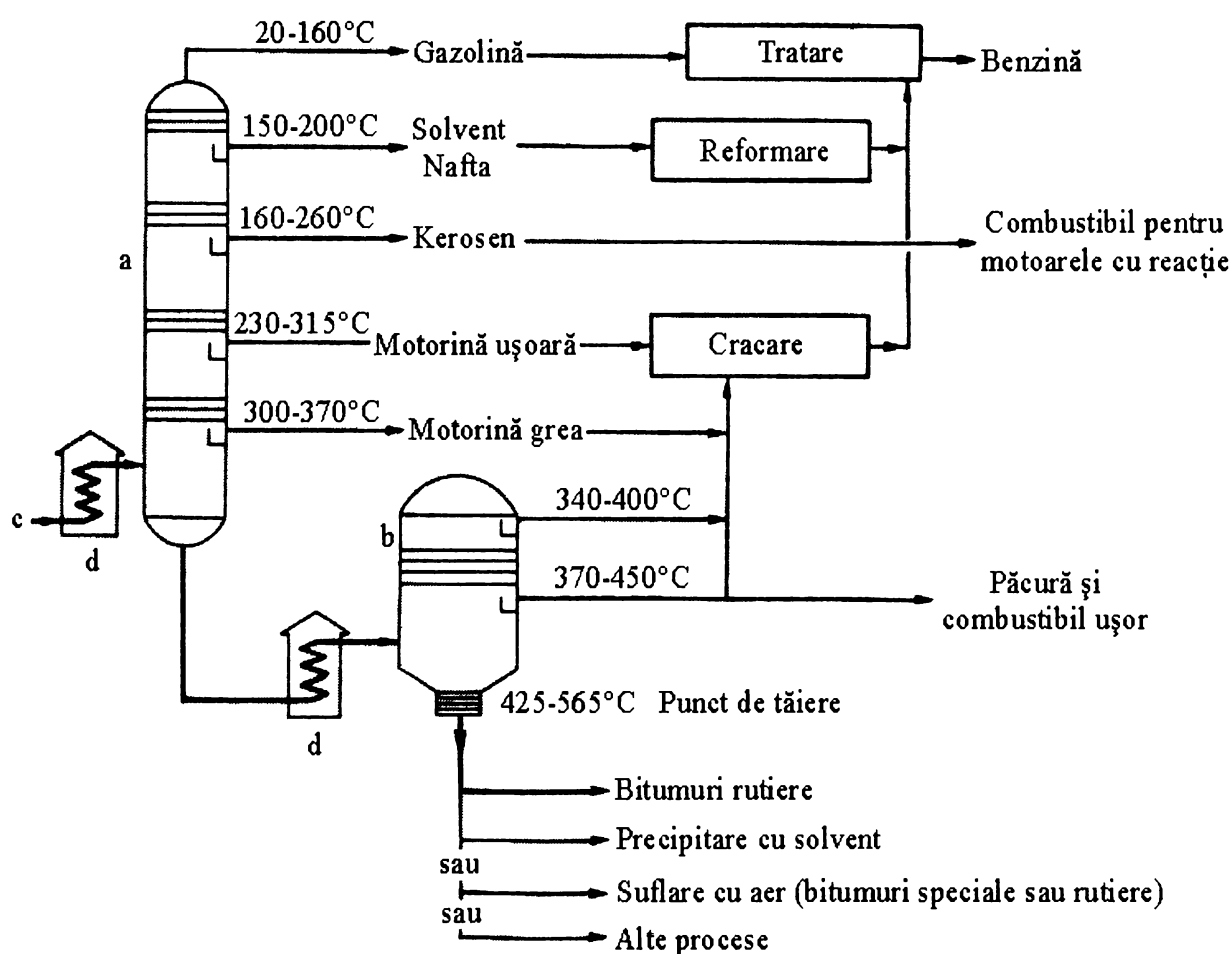


### 1.5.1 Obținerea biturilor rutiere prin procese de distilare

Prima etapă a rafinării țițeiului este obligatoriu una de distilare, în care se separă fracțiunile mai volatile (gazolină, benzină, motorină etc.) de un reziduu care, în funcție de natura materiei prime prelucrate poate fi un bitum, un component al combustibililor pentru focare sau poate constitui materia primă pentru alte procese de prelucrare (reducere de vâscozitate, suflare cu aer, cocsare etc.).

Procesele de distilare utilizate în prezent sunt în majoritatea cazurilor continue, iar din punct de vedere al condițiilor de lucru se disting distilarea la presiune atmosferică (DA), distilarea în vid (DV) și distilarea integrată (DAV). Procesele tehnologice implică operații de preîncălzire, vaporizare, fracționare, condensare și răcire, care se efectuează în utilaje specifice cum sunt schimbătoare de căldură, cuptoare tubulare, coloane de distilare și aparatură pentru producerea vidului, dacă este cazul [58].

În figura 1.20 este prezentată schema unei rafinării integrate pentru prelucrarea țițeiului [59].



**Figura 1.20** Schema unei instalații integrate de distilare (DAV) a țițeiului

Din țițeiurile grele, cu un conținut de bitum mai mare decât 30 %, se pot obține cu randamente mari, prin distilare la presiune atmosferică, bitumuri de o calitate potrivită utilizării în construcția de drumuri [4].

În cazul acestui tip de distilare, țițeiul brut este încălzit în cuptoare tubulare la o temperatură cuprinsă în intervalul 310...320 °C, astfel încât să fie evitate descompunerile

termice [60], după care este trecut în coloana de distilare atmosferică. Descompunerile termice pot fi evitate și prin introducerea la baza coloanei de abur pentru striparea rezidului. Coloanele de distilare atmosferică sunt echipate cu 40...44 talere de fracționare și 4...8 talere de stripare a rezidului, distanțate cu 500...800 mm. Talerele pot fi echipate cu clopoței, cu clapete iar în ultimul timp se tinde spre combinații de talere cu clapete și promotori statici de amestecare de diferite tipuri, cum ar fi “Koch flexigrid”, “Koch flexipac” sau “Sulzer SMV” [61].

Cu toate acestea, cele mai multe țițeiuri nu pot fi distilate atmosferic până la un bitum rutier corespunzător, datorită conținuturilor ridicate de fracțiuni grele parafinice prezente în rezidul de distilare atmosferică. Acestea dăunează calității bitumurilor, iar îndepărtarea lor presupune o etapă suplimentară de distilare în vid.

În procesele de distilare în vid se realizează concentrarea rezidurilor de distilare atmosferică simultan cu recuperarea unor distilate de o anumită calitate (motorine și/sau uleiuri).

Ca și alcătuire, instalațiile de distilare în vid sunt asemănătoare celor de distilare atmosferică, dar ținând cont de natura distilatelor recuperate se disting instalații pentru obținerea de distilat total și instalații pentru obținerea de ulei. Coloanele de distilare în vid se deosebesc însă ca formă și amenajări interioare de cele de distilare atmosferică. Ele sunt dotate cu talere cu sită sau cu clapetă și /sau promotori statici de amestecare. Coloanele pentru obținerea de uleiuri au 29...33 talere, necesare pentru a realiza o separare cât mai bună, și diametrul bazei mai mic decât cel al zonei de evaporare, pentru a asigura un timp de staționare mic. În acest fel, sunt evitate procesele de cocsare care ar determina obținerea unor bitumuri neomogene. Coloanele de distilare în vid pentru obținerea de distilat total au un număr mai redus de talere (11...14) [6].

Condițiile de lucru ale coloanelor de distilare în vid diferă în funcție de natura țițeiului prelucrat, fiind prezentate în tabelul 1.11 [62].

**Tabelul 1.11** Condiții de operare a unei coloane de distilare în vid

| Parametrul de lucru | Natura țițeiului prelucrat |               |           |
|---------------------|----------------------------|---------------|-----------|
|                     | parafinos                  | semiparafinos | asfaltos  |
| Temperatură [°C]    | 370...400                  | 350...400     | 310...400 |
| Presiune [mmHg]     | 1...30                     | 20...80       | 30...180  |

Temperatura maximă admisă în coloanele de distilare în vid este în jur de 400 °C, însă uzual se lucrează la valori mai mici pentru evitarea cracării produselor [63]. Acest deziderat poate fi îndeplinit și în condițiile unor presiuni parțiale foarte reduse ale vaporilor de ulei, care se pot obține la un vid înaintat, de 5...10 torr. Practic însă, cea mai scăzută presiune la vârful coloanei, care poate fi obținută în condiții economice avantajoase, este de 10 torr [60].

Dezavantajul operării coloanelor de distilare la un vid înaintat, neeconomic, este evitat de obicei prin injectarea de abur supraîncălzit, la baza și în zona de vaporizare a acestora, cu toate că varianta uscată oferă avantajul unor dimensiuni mai reduse ale aparatelor.

În cazul obținerii bitumurilor din țițeiuri parafinoase, când trebuie lucrat la un vid foarte înaintat, distilarea în vid se realizează în două trepte succesive. Astfel, căderea de presiune între zona de vaporizare și vârful fiecărei coloane de distilare este mai redusă. Și sarcina de vapori pe fiecare coloană este mai redusă, fapt care determină diminuarea dimensiunilor celor două aparate [62].

Coloanele de distilare în vid sunt dotate la interior cu separatoare de “ceață”, care se montează de obicei între primele două talere, și au rolul de a împiedica antrenarea bitumului de către fracțiunile distilate. În plus, folosirea acestor separatoare oferă posibilitatea obținerii unor bitumuri cu punct de înmuiere ridicat [6].

Vidul necesar procesului de distilare se realizează la vârful coloanei și se poate obține prin condensarea aburului și a gazelor calde în condensatoare și aspirația gazelor din sistem cu ajutorul ejectoarelor sau pompelor de vid, de cele mai multe ori dispuse în mai multe trepte [6].

Rezidiul de distilare în vid poate fi un bitum rutier sau o masă asfaltică, noțiune acceptată în practica rafinării. Întrucât aceasta este materia primă pentru fabricarea bitumului, care la rândul său se utilizează pentru prepararea asfaltului (mixturelor asfaltice), propun înlocuirea ei cu sintagma “masă bituminoasă”, pe care am folosit-o în continuare.

Pentru a obține un bitum pentru drumuri, această masă bituminoasă se poate prelucra ulterior prin amestecare cu bitumuri mai dure, prin procese extracție cu solvenți sau prin procese de suflare cu aer.

### **1.5.2 Obținerea biturilor rutiere prin procese de extracție**

Procesele de extracție cu solvenți prelucrează rezidii de distilare primară sau în vid în scopul obținerii simultane de fracțiuni ușoare (uleiuri dezafaltate) și bitumuri precipitate, pe baza diferenței de solubilitate a acestora într-un solvent (amestec de solvenți) potrivit. În literatura tehnică de specialitate, aceste procese sunt cunoscute sub denumirea de “dezafaltare” a reziduiilor ( de distilare primară sau în vid, de cracare termică etc.).

Solvenții potriviți pentru folosirea în astfel de procese sunt omologii metanului: etan...hexan, uzual propan. În tabelul 1.12 sunt prezentate caracteristicile uleiului dezafaltat și ale bitumului precipitat, obținute la tratarea unui reziduu de distilare, la 27 °C, cu 10 volume de hidrocarburi în stare lichidă [62].

Analiza datelor prezentate în tabelul 1.12, arată că odată cu creșterea masei moleculare a solvenților scade randamentul de separare și crește punctul de înmuiere a bitumului.

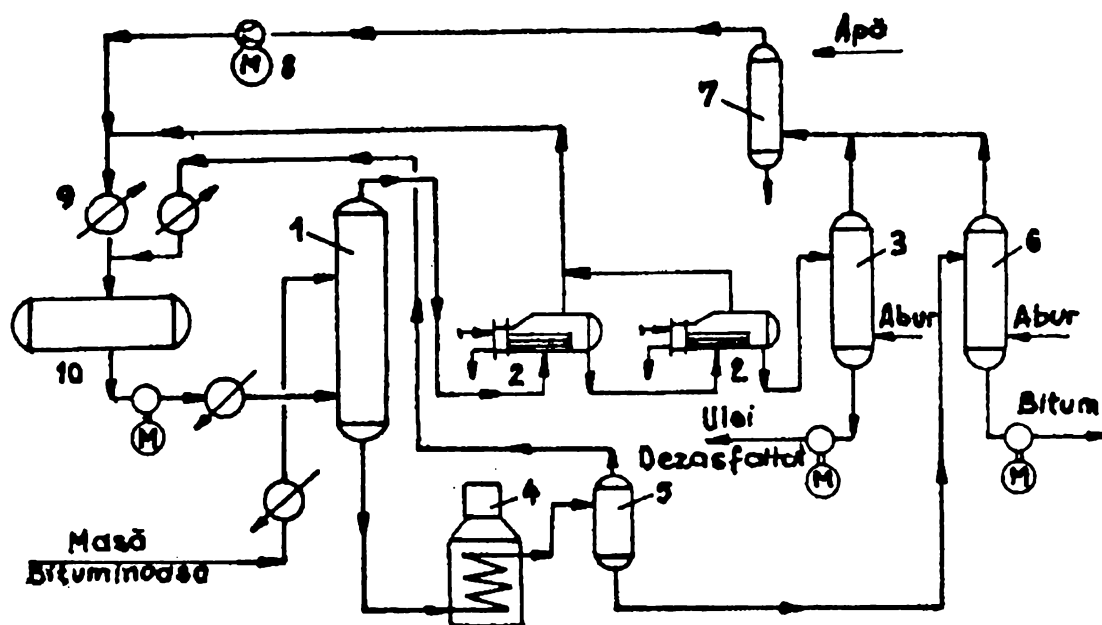
Acest fapt, explicabil pe baza compoziției micelilor componente ale dispersiei coloidale a reziduiului de dezafaltat, a contribuit la consacrarea propanului ca solvent uzual pentru astfel de procese, mai ales că propanul prezintă și avantajul proprietăților sale: fluiditate mare, tensiune superficială scăzută (sub 20 dyne/cm), capacitate de autorefrigerare și punct de fierbere scăzut (-42 °C) la presiune atmosferică.

În cazul unor rezidii petroliere cu conținut mic de bitum, procesele de dezafaltare folosesc un amestec de solvenți alcătuit din propan și alt solvent polar: furfurool, nitrobenzen, fenol, etc.[64;65].

Instalațiile de dezafaltare sunt alcătuite în principiu dintr-o parte de extracție propriu-zisă și o parte de recuperare a solventului. Extracția cu propan se realizează fie în sistem amestecător-decantor fie în coloane de extracție în contracurent [66]. Principiul unei astfel de instalații este redat în figura 1.21.

**Tabelul 1.12** Randamentele și proprietățile produselor obținute la dezasfaltarea unui reziduu bituminos

| Dizolvantul                                            | Bitum             |                         | Ulei dezasfaltat  |                              |                              |                    |
|--------------------------------------------------------|-------------------|-------------------------|-------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------|
|                                                        | Randament (% vol) | Punct de înmuiere, (°C) | Randament (% vol) | D <sub>4</sub> <sup>15</sup> | Vâscozitate la 98,9°C, (cSt) | Cifra de cocs, (%) |
| Etan                                                   | 89,0              | -                       | 11,0              | 0,9088                       | -                            | 0,08               |
| Propan p.f.(-40°C)                                     | 25,0              | 80                      | 75,0              | 0,9497                       | 18,0                         | 2,35               |
| Amestec 50% propan + 50% butan cu p.f.(-10...+2 °C)    | 12,7              | 135                     | 87,3              | 0,9606                       | 24,0                         | 4,20               |
| Amestec 50% izobutan + 50% butan cu p.f. (-40...+2 °C) | 10,8              | 146                     | 89,2              | 0,9613                       | 28,0                         | 5,30               |
| Butan p.f. (-1...+2 °C)                                | 11,2              | 153                     | 88,8              | 0,9646                       | 28,0                         | 5,12               |
| Pentan (p.f. 28...38°C)                                | 4,8               | 160                     | 95,2              | 0,9692                       | 40,0                         | 6,23               |
| Hexan (p.f. 60...69°C)                                 | 2,0               | 163                     | 98,0              | 0,9738                       | 43,0                         | 7,09               |



**Figura 1.21** Schema unei instalații de dezasfaltare cu propan  
 1 este coloană cu discuri rotative;  
 2-evaporator pentru propan; 3-coloană de stripare pentru propan;  
 4-cuptor pentru bitum; 5- coloană de evaporare pentru bitum;  
 6-coloană de stripare pentru bitum; 7-condensator cu jet de apă;  
 8-compresor; 9-condensator; 10-rezervor de propan lichid

În ultimii ani se tinde spre modernizarea proceselor de dezasfaltare prin utilizarea solvenților în stare supercritică.

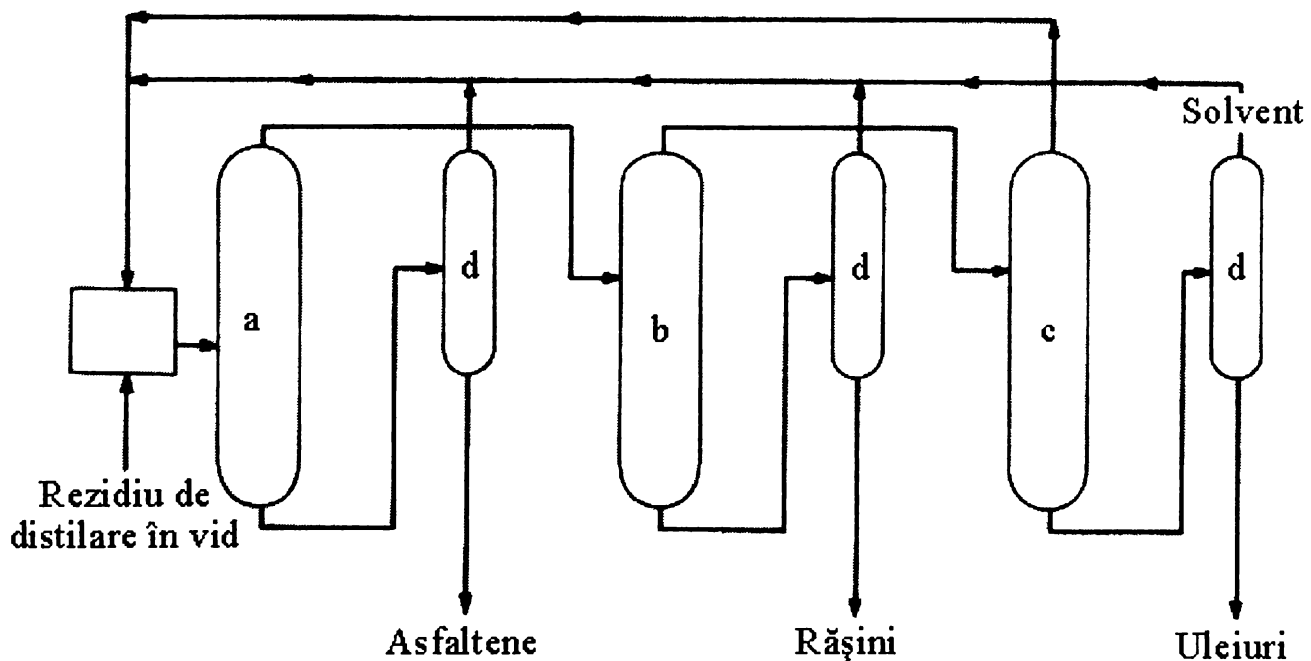
Fluidele supercritice sunt caracterizate de proprietăți situate între cele ale lichidelor și cele ale gazelor. Densitatea relativ mare, vâscozitatea și coeficientul de difuzie apropiate de cele ale gazelor, determină intensificarea transferului de masă în procesele de extracție fapt care recomandă fluidele supercritice drept solvenți remarcabili. Aspectul cel mai important este însă dependența acestor proprietăți, în domeniul supercritic, de temperatură și presiune [67].

Spre deosebire de lichide, a căror capacitate de dizolvare a solidelor și lichidelor este o mărime constantă la o temperatură dată, capacitatea de dizolvare a gazelor, la o temperatură constantă situată în domeniul supercritic, depinde de gradul lor de compresibilitate. Altfel spus, dacă unui gaz aflat la o temperatură supercritică i se mărește presiunea, în vecinătatea presiunii critice, atunci va crește și capacitatea sa de dizolvare. Ca urmare, în astfel de condiții, pentru recuperarea unui gaz dintr-o soluție este suficientă reducerea presiunii din sistem (în condiții izoterme) la o valoare la care gazul să nu mai posede capacitatea de a dizolva substanța dată. O astfel de operație durează puțin și este mai economică decât o recuperare de solvent a unui procedeu clasic de extracție [68].

Solvenții folosiți în astfel de procese pot fi fracțiuni  $C_4...C_{10}$  rezultate la distilarea țițeiului, benzen, toluen, etilen-glicoli și alții asemănători [69].

Folosirea fluidelor supercritice în procesele de dezasfaltare, mai prezintă și avantajul selectivității solvenților față de grupele generice de componenți ai bitumului, fapt care permite obținerea acestora la scară industrială, și recombinarea lor în proporțiile dorite.

În figura 1.22 este prezentată schema unui proces ROSE [59].



- a este coloană de extracție a asfaltenelor;
- b - coloană de extracție a rășinilor; c - coloană de extracție a uleiurilor;
- c – coloane de detentă, pentru recuperarea solventului.

**Figura 1.22** Schema unui proces ROSE

Dacă rezidiul prelucrat are un conținut redus de bitum, procedeul ROSE înlocuiește propanul tradițional cu un amestec alcătuit din propan și dioxid de carbon, în stare supercritică [70].

Bitumurile obținute prin aceste procedee de extracție cu solvenți sunt de obicei prea dure pentru a putea fi folosite în tehnologiile rutiere, drept care sunt utilizate pentru corectarea calității bitumurilor prea moi obținute prin distilare .

### 1.5.3 Obținerea bitumurilor rutiere prin procese de suflare cu aer a maselor bituminoase

Aceste procese constau în suflarea cu aer a reziduiilor de distilare în vid a țițeiurilor (sau a altor rezidii de natură petrolieră), în condiții controlate, la temperaturi cuprinse în intervalul 200 °C...280 °C și durate de timp determinate, pentru a obține un bitum rutier cu specificațiile de calitate dorite.

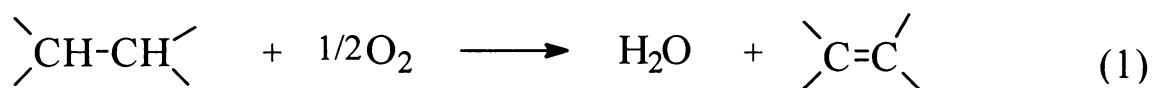
Literatura tehnică denumește uzual aceste procese ca fiind de oxidare. Termenul nu este chiar potrivit, deoarece procesele în sine se bazează pe un ansamblu complex de reacții cum ar fi: oxidări, dehidrogenări, condensări, etc. [71]. Pe de altă parte, similar oxigenului, dar la temperaturi mai înalte, pot reacționa cu masele bituminoase și alte elemente ale grupei a VI-a ca sulfurul și seleniul [72]. Ca urmare, este acceptat termenul de suflare cu aer pentru desemnarea unor astfel de procese, în timpul cărora, prin modificarea proporțiilor dintre uleiuri, rășini și asfaltene, existente în masele bituminoase, se obțin bitumuri cu diferite specificații de calitate.

Procesele de suflare cu aer a maselor bituminoase sunt folosite în Europa în mod ocazional în țările vestice și mult mai des în țările estice, în special pentru obținerea de bitumuri rutiere [59].

În România, datorită naturii țițeiurilor, suflarea cu aer este tehnologia de bază în fabricarea bitumurilor pentru drumuri [62].

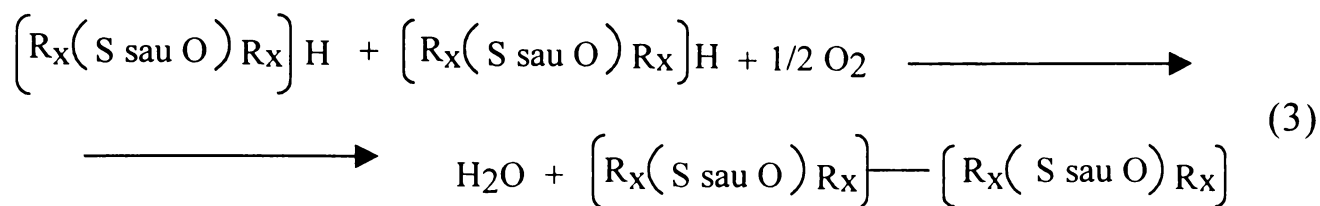
#### 1.5.3.1 Considerații chimice privind procesele de suflare cu aer a maselor bituminoase

Procesele de suflare cu aer a maselor bituminoase sunt complicate. Din punct de vedere teoretic, ele se bazează pe reacția oxigenului din aer cu hidrocarburile existente în sistem când se formează vapori de apă și hidrocarburi nesaturate, conform ecuației 1:



Hidrocarburile nesaturate formate vor condensa intermolecular formând punți de carbon. Se obțin astfel compuși cu număr crescut de atomi de carbon și apă [26], conform ecuațiilor 2 sau 3:





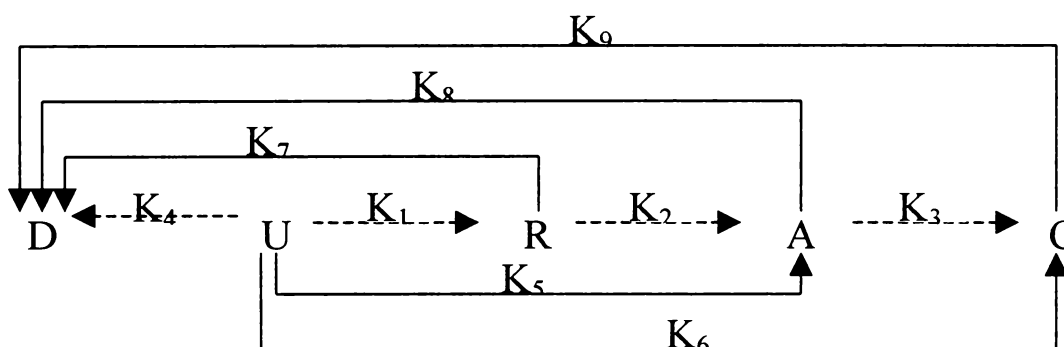
Acțiunea aerului asupra maselor bituminoase se desfășoară prin mecanism radicalic, în etape cum ar fi: difuzia de oxigen, formarea de radicali, dehidrogenarea, difuzia de hidrogen [73]. Aceste etape sunt urmate de polimerizări și condensări.

Repartizarea oxigenului în cele trei grupe de compuși care iau naștere în timpul procesului de suflare a maselor asfaltice, la temperatura de 250 °C, este de aproape 60 % în grupa esterilor, restul de 40 % fiind repartizat relativ uniform între alcooli, cetone respectiv în acizi carboxilici. Aceștia din urmă se descompun la temperaturi mai mari formând dioxid de carbon, care se regăsește în gazele reziduale. Continuarea suflării biturilor obținute inițial va conduce la descompunerea hidrocarburilor, cu formare de cocs.

Procesele de suflare cu aer a maselor bituminoase sunt exoterme. Căldura de reacție variază cu natura materiei prime și cu gradul de suflare impus pentru produs. Literatura tehnică menționează efecte termice cuprinse în intervalul 4...8,4 kJ / kg pentru fiecare mărire a punctului de înmuiere (inel și bilă) a materiei prime cu câte 1 °C [35;59].

În timpul proceselor de suflare cu aer a maselor bituminoase conținutul de uleiuri se diminuează de la 70...75 % la 40...50 %, cel de rășini se va mări de la 5...6 % la o valoare de 30... 40 % iar cel de asfaltene va crește de la 5...10 % la 15...30 %, obținându-se și 3...5 % distilat care are densitatea de 0,895 kg/m<sup>3</sup> și are temperatura inițială de fierbere de aproximativ 170 °C. Acesta este alcătuit din compuși volatili care distilă în prezența aerului de suflare.

Din punct de vedere cinetic, procesele de suflare cu aer a maselor bituminoase se desfășoară după schema prezentată în figura 1.23 [72].



**Figura 1.23** Schema cinetică de desfășurare a proceselor de suflare cu aer a maselor bituminoase

A reprezintă asfaltene; R – rășini; U – uleiuri;

D – distilat; C – cocs;  $K_{1...9}$  – constante ale vitezei de reacție.

Practic, această schemă nu se poate aplica datorită dificultății de determinare a constantelor de viteză.

Deoarece suflarea nu are ca scop obținerea de cocs, reacția de formare a acestuia se consideră ca fiind inexistentă, iar celelalte reacții au o viteză atât de mică încât pot fi neglijate. Ca urmare, s-a propus și în prezent este unanim acceptată o schemă cinetică simplificată, în care uleiurile se transformă în rășini, rășinile în asfaltene, asfaltenele în cocs iar distilatul se formează numai din uleiuri [72].

Procesele de suflare cu aer a maselor bituminoase sunt o sumă de reacții consecutive. Analiza unor date de laborator a arătat că viteza acestor procese este determinată atât de difuziunea în lichid cât și de cea în fază de vapori [62]. Per ansamblu, procesele de suflare cu aer a maselor asfaltice sunt de ordinul I, indiferent de natura materiei prime și a agentului de suflare (aer, oxigen, etc.) [74].

Constanta globală a vitezei de reacție se poate exprima pe baza variației proprietăților fizice sau a compoziției maselor asfaltice în timpul proceselor de suflare. Se cunosc mai multe exprimări ale constantei globale. Astfel, Lockwood (1959) a arătat că pentru o temperatură a procesului de 260 °C, viteza de reacție se poate exprima ca o ecuație de ordinul I în funcție de variația punctului de înmuiere. Forma integrată a acestei ecuații este redată de ecuația 1.5.

$$\ln \frac{R}{R_0} = k \cdot t \quad (1.5)$$

în care:  $R_0$  este punctul de înmuiere inițial;  
 $R$  – punctul de înmuiere final;  
 $k$  – constanta globală de viteză;  
 $T$  - temperatura.

În 1975, Corbett a raportat variația punctului de înmuiere în funcție de procente molare de oxigen din aer și de viteza spațială a aerului, așa cum este prezentat în ecuația 1.6 [75].

$$\ln \frac{R}{R_0} = k \cdot P^9 \cdot S^2 \cdot t \quad (1.6)$$

în care:  $R_0$  este punctul de înmuiere inițial;  
 $R$  – punctul de înmuiere final;  
 $k$  – constanta globală de viteză;  
 $P$  – procentul molar de oxigen din aer;  
 $S$  – viteza spațială a aerului;  
 $T$  - temperatura.

Dacă se folosește oxigenul ca gaz de suflare, atunci viteza procesului este de două ori și jumătate mai mare decât în cazul aerului și de nouă ori mai mare decât în cazul suflării cu azot [72].



Ținând cont de faptul că pentru sistemele de reacție gaz-lichid viteza globală a procesului poate fi determinată fie de transferul de masă prin filmul de lichid sau de gaz, fie de viteza intrinsecă de reacție (după cum reacția este rapidă sau lentă) și că pentru suflarea cu aer a maselor bituminoase au fost identificate, în funcție de temperatura de reacție, patru zone cinetice distincte, prezentate în tabelul 1.13, alți autori consideră că ipoteza conform căreia procesul de suflare cu aer a maselor bituminoase ar fi de ordinul I este discutabilă, ei determinând ordine de reacție în jurul valorii de 0,5 [76].

**Tabelul 1.13** Domeniile cinetice ale suflării cu aer a maselor bituminoase la diferite temperaturi

| Temperatura (°C) | Energia de activare (kcal / mol) | Fenomenul care controlează procesul |
|------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| 94 ... 150       | 25                               | Descompunere peroxizi               |
| 150 ...190       | 9                                | Difuzie oxigen                      |
| 190 ...230       | 32                               | Dehidrogenare                       |
| 230... 260*      | 9                                | Difuzie oxigen                      |

\* Temperatura maximă de suflare, experimentată de Hughes

Ca urmare, ecuațiile 1.4 și 1.5 sunt valabile numai dacă temperatura de reacție este cuprinsă în domeniul 150...190 °C respectiv 230...260 °C.

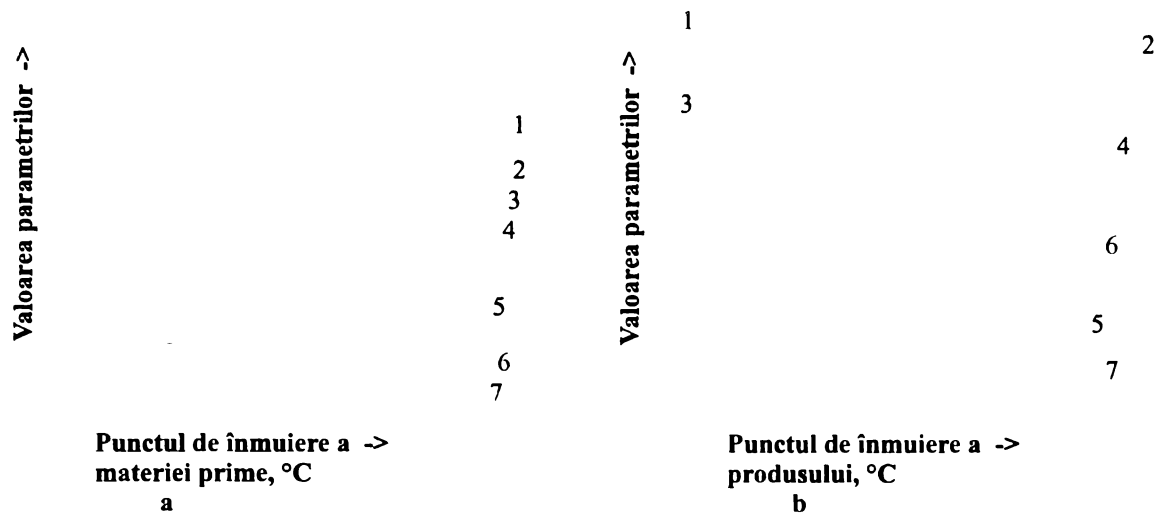
### 1.5.3.2 Considerații tehnologice privind procesele de suflare cu aer a maselor bituminoase

Pentru a înțelege mai bine procesele de suflare cu aer a maselor bituminoase, în tabelul 1.14 sunt prezentate variabilele care intervin în cadrul acestora [59].

**Tabelul 1.14** Variabilele proceselor de suflare cu aer a maselor asfaltice

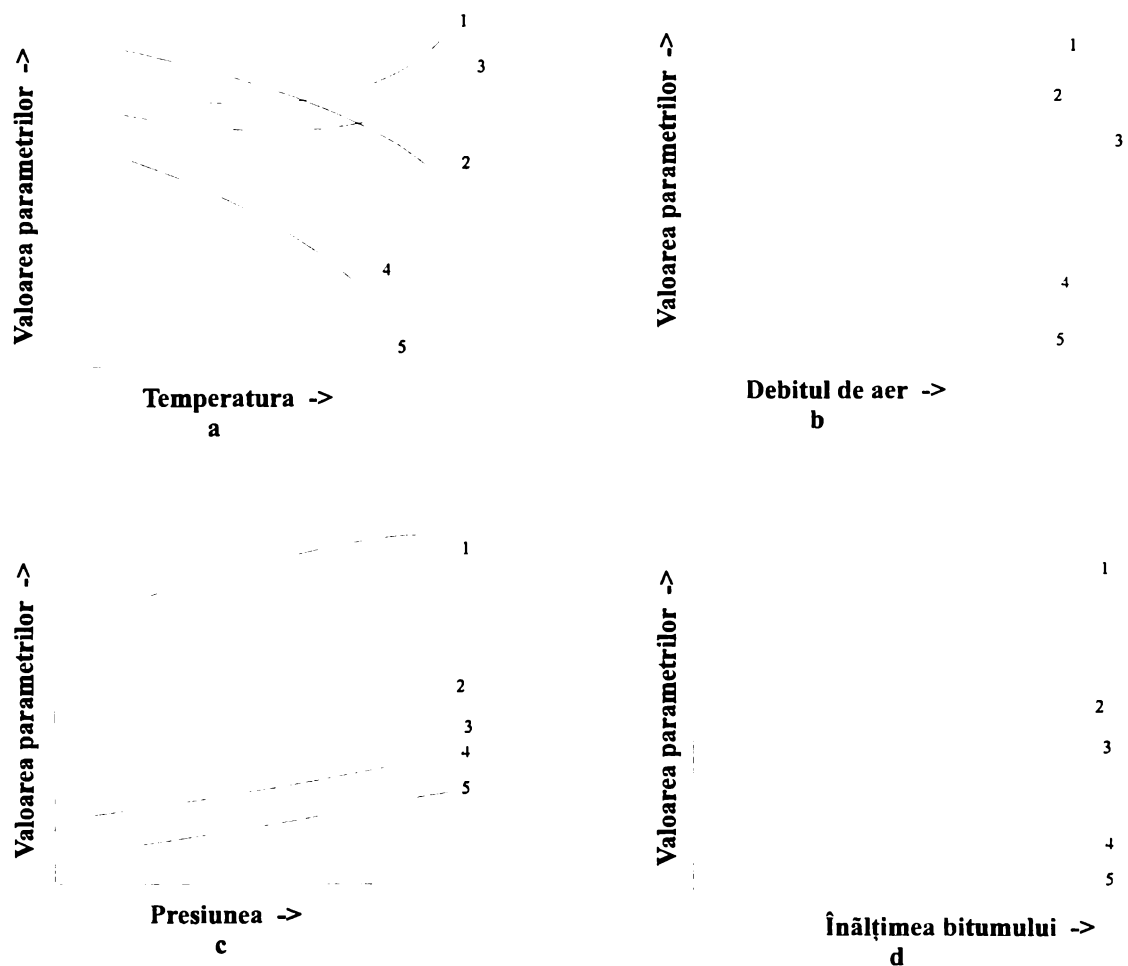
| Variabile independente         | Variabile dependente            |
|--------------------------------|---------------------------------|
| Compoziția materiei prime      | Compoziția bitumului            |
| Consistența materiei prime     | Proprietățile bitumului         |
| Temperatura de reacție         | Viteza de reacție               |
| Debitul de aer                 | Eficiența utilizării oxigenului |
| Presiunea                      | Efectul termic al reacției      |
| Înălțimea coloanei de lichid   | Pierderile în efluentul gazos   |
| Catalizator, dacă este folosit | -                               |

Variabilele independente sunt selectate sau controlate în timpul proceselor determinând variabilele dependente. Această influență este prezentată în figurile 1.24 și 1.25.



**Figura 1.24** Variația parametrilor proceselor și a proprietăților biturilor în funcție de: a- calitatea materiei prime; b- calitatea produsului.

1 reprezintă % de oxigen eficient; 2- timp de suflare; 3-% de pierderi; 4- punct de rupere Fraas; 5- ductilitate; 6- indice de penetrare; 7- penetrația.



**Figura 1.25** Variația parametrilor proceselor și a proprietăților biturilor obținute în funcție de: a- temperatură; b- debit de aer; c- presiune; d- înălțimea de lichid în aparatul de suflare cu aer a maselor asfaltice.

1 reprezintă % de oxigen eficient; 2- timp de oxidare; 3- % de pierderi; 4- indice de penetrare; 5- penetrație.

*Calitatea materiei prime*, exprimată prin compoziția și consistența sa, are un efect important, în special asupra compoziției și proprietăților biturilor. De exemplu, dintr-o materie primă moale se va obține un bitum cu penetrație mai mare, iar procesul de suflare va fi caracterizat de pierderi apreciabile în efluentul gazos.

*Temperatura reacției* de suflare este poate cea mai importantă variabilă independentă deoarece are o influență mare asupra viscozității maselor bituminoase, vitezei de reacție, eficienței consumării oxigenului și calității produselor.

Procesele de suflare cu aer a maselor asfaltice pentru obținerea de bituri rutiere, pot fi operate în general la temperaturi cuprinse în intervalul 200...280 °C.

Calitatea bitumului suflat cu aer este cu atât mai bună cu cât temperatura procesului este mai joasă, dacă se poate sub 250 °C, când procesele de dehidrogenare, polimerizare și condensare au o pondere importantă, dar în aceste condiții eficiența consumării oxigenului este redusă. Aceasta poate fi îmbunătățită dacă se lucrează la temperaturi mari, caz în care devin semnificative procesele nedorite de distilare și degradare termică. Ca urmare, biturile suflate la temperaturi mai mari decât 280 °C, vor fi dure, neomogene, caracterizate de indici de penetrare scăzuți și mai puțin durabile.

De asemenea, controlul acestui proces este mai dificil la temperaturi ce depășesc 285 °C [62], iar temperatura sa trebuie menținută cu cel puțin 25 °C sub temperatura de aprindere a materiei prime, ca o măsură preventivă pentru aprinderea din aparat [62;77].

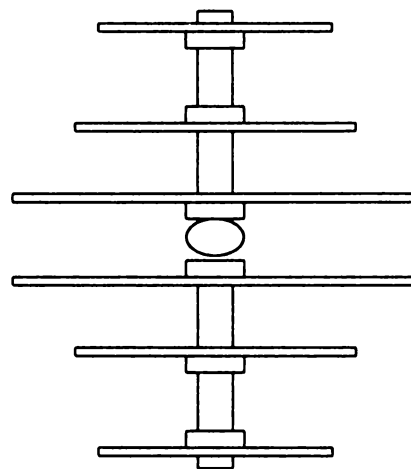
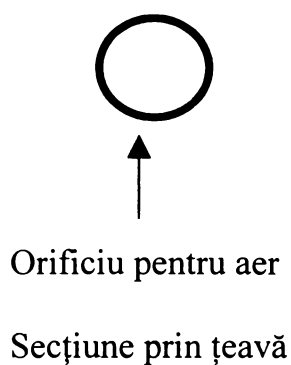
Aceste considerente, determină ca temperaturile de suflare folosite în mod uzual să aparțină domeniului 250 ... 280 °C.

Pentru a respecta acest regim termic, masa bituminoasă necesară procesului de suflare (furnizată de instalațiile de distilare în vid la temperaturi mai mari decât 300 °C) este răcită în prealabil la temperaturi mai mici decât cele din interiorul reactorului, astfel încât ansamblul materie primă - aer de suflare să fie capabil să absoarbă cea mai mare parte a căldurii de reacție. Aparatele de suflare pot fi prevăzute în mod opțional cu sisteme de preluare a căldurii de reacție, cum sunt: pulverizarea apei în spațiul de vapori la suprafața coloanei de bitum, injectarea apei în linia de suflare a aerului, injectarea aburului la baza aparatului, răcitoare interne cu apă sau cu ulei [6].

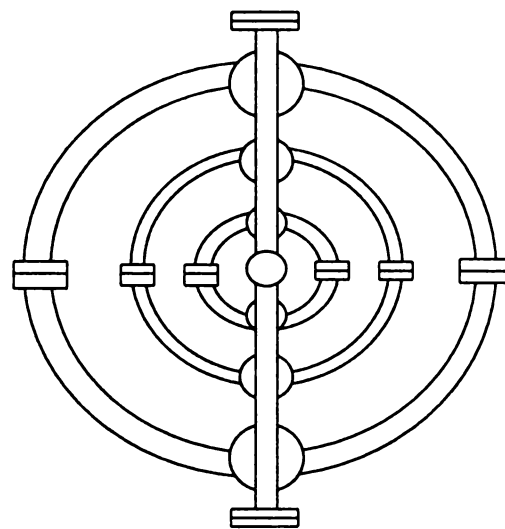
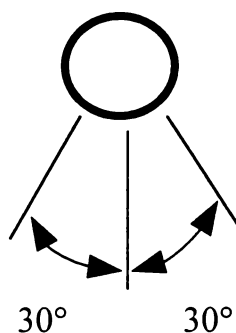
*Debitul de aer* este o variabilă independentă a proceselor de suflare, a cărei importanță rezidă din influența pe care o are asupra vitezei de reacție, prin realizarea unei dispersii mai fine a gazului de suflare și creșterea coeficienților de difuziune. Totuși, excesul de aer este limitat de către eficiența consumării oxigenului, dispersia fină a aerului realizându-se cu ajutorul unor distribuitoare special proiectate, care sunt prezentate în figura 1.26.

Aceste distribuitoare, au orificii mici, cu diametre de 3...20 mm, și sunt distribuite omogen pe secțiunea transversală a aparatului, la baza eventual și la alte înălțimi ale acestuia. Mărimea și numărul orificiilor este un compromis între creșterea eficienței consumului de oxigen și cocsarea redusă a distribuitorului.

Viteza de cocsare a distribuitorului crește dacă dimensiunile orificiilor sunt mici sau dacă se lucrează pentru obținerea de bituri mai dure (cu puncte de înmuiere mai ridicate). La unele instalații sau făcut încercări de menținere a bitumului în afara distribuitoarelor în timpul opririlor programate ale aerului, prin purjare de gaz inert.



Plan



Plan

**Figura 1.26** Tipuri uzuale de distribuitoare folosite în procesele de suflare cu aer a maselor asfaltice

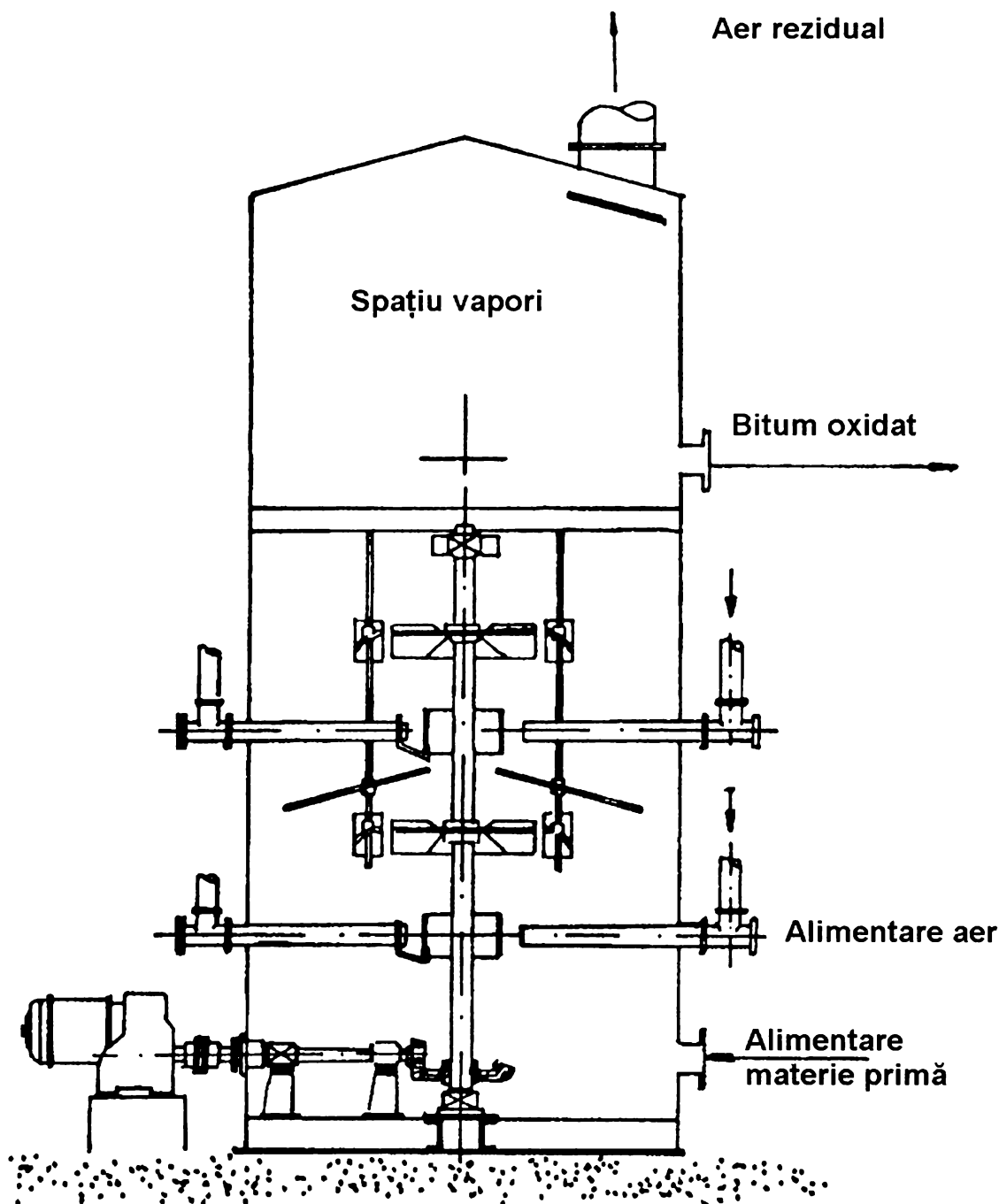
Efectele construcției distribuitorului de aer asupra eficienței consumului de oxigen scad dacă se lucrează cu înălțimi mari ale coloanei de lichid din vasul de suflare, datorită fenomenului de coalescență a bulelor de aer. În practica industrială eficiența consumului de oxigen este de 50...80 % , și depinde de temperatura de suflare, nivelul lichidului, debitul și distribuția inițială de aer, dar și de adâncimea suflării.

Practica industrială arată că debitele de aer de suflare folosite variază în general în limite largi, fiind de 10...100 m<sup>3</sup> / h•tonă [62]. Practic debitul de aer este ales astfel încât raportul volumic aer/masă bituminoasă să fie cuprins în intervalul 85...350, limita superioară a acestuia fiind reprezentativă pentru suflarea unor materii prime moi până la puncte de înmuiere mai mari decât 90 °C, cu o eficiență a consumului de oxigen situată în jurul valorii de 50 % [78].

În funcție de *presiunea de lucru* se disting procedee de suflare cu aer a maselor bituminoase care lucrează la presiune apropiată de cea atmosferică, respectiv sub presiune.

Prima categorie de procedee folosesc aer comprimat astfel încât presiunea aerului rezidual din spațiul de vapori al aparatului de suflare să fie de maximum 1.4 bar. La scară industrială, aceste procedee de obținere a biturilor rutiere sunt cele mai răspândite, datorită simplității instalațiilor și capacităților mari de producție care pot să ajungă până la 1000 tone/zi, în ciuda faptului că duratele necesare sunt foarte mari, de 12...25 ore [6].

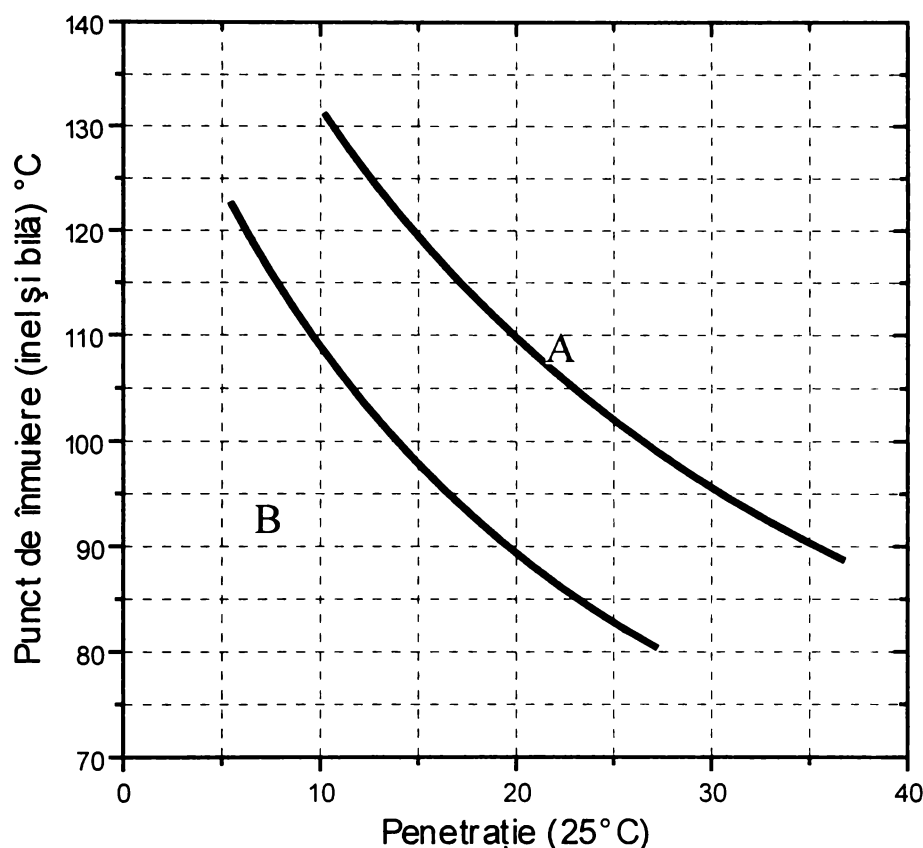
Pentru reducerea duratelor de reacție sunt utilizate uneori vase de suflare dotate cu sisteme de agitare mecanică, de obicei agitatoare etajate de tip impeller. Un asemenea aparat este prezentat în figura 1.27 [35].



**Figura 1.27** Turn cu agitator mecanic pentru suflarea maselor bituminoase cu aer

Avantajul amestecării masei de reacție constă în mărirea suprafeței de contact lichid-gaz, care are ca efect obținerea unor bitumuri omogene, cu un consum redus de aer și micșorarea duratelor până la 5...8 ore [35].

Un procedeu cu perspective de folosire la scară industrială, este suflarea sub presiune, (3...4 bar), la care aerul de suflare este utilizat mai eficient iar volatilele sunt menținute în interiorul vasului, unde sunt oxidate. Ca urmare, biturile obținute sub presiune, în comparație cu cele suflate la presiune atmosferică, au la un punct de înmuiere (inel și bilă) dat o penetrație mai mare cu aproximativ 15 unități [62], așa cum este prezentat în figura 1.28 [35]



**Figura 1.28** Curbele de suflare pentru bitum suflat sub presiune (A) și la presiune atmosferică (B).

*Înălțimea coloanei de lichid* este o constantă care se adoptă la proiectarea aparatelor de suflare cu aer a maselor bituminoase, astfel încât eficiența consumului de oxigen să fie corespunzătoare.

Procesele moderne de suflare continuă se desfășoară în aparate care lucrează cu nivele de lichid de 6...12 m. Acestea au spații de vapori cu lungimi de aproximativ 30 % din înălțimea coloanei de bitum, fiind caracterizate de un raport între înălțimea și diametrul coloanei de lichid de 2,4...3,4.

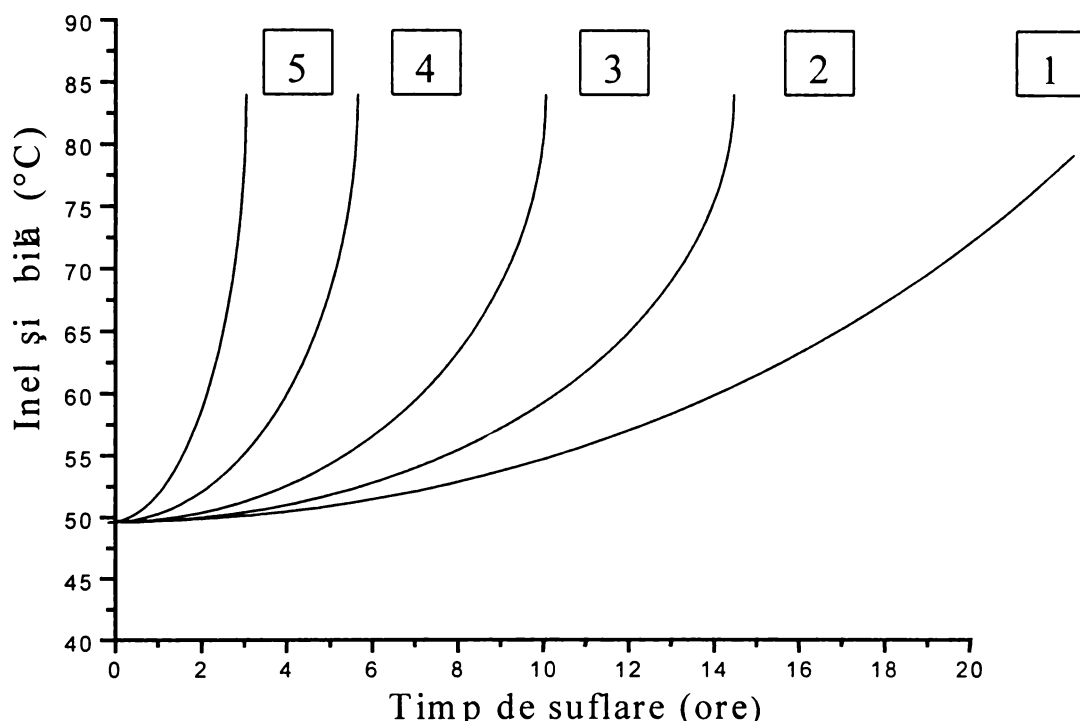
Gazele reziduale conțin aer, vapori de apă, fracțiuni volatile și bioxid de carbon. Analiza compoziției acestui amestec se face cel puțin periodic și se monitorizează, deoarece conținutul de oxigen rezidual caracterizează gradul de eficiență al consumului de oxigen și siguranța contra incendiilor în exploatarea instalațiilor. Este acceptat faptul că un conținut de oxigen în gazele reziduale mai mare decât 5 % devine nesigur și periculos [79...81], și ca urmare se lucrează sub această limită.

*Catalizatorul*, este o variabilă independentă a proceselor de suflare cu aer a maselor bituminoase, în măsura în care acestea îl folosesc. Denumirea de suflare catalitică atribuită acestor procese nu este tocmai corectă întrucât substanțele adăugate în materia primă, anterior sau în timpul procesului de suflare, nu au o acțiune bine înțeleasă și /sau definită, iar la sfârșitul procesului rămân înglobate în bitum.

Rolul catalizatorilor, mai potrivit acceleratorilor proceselor de suflare, este de a reduce duratele de reacție prin diminuarea tensiunii interfaciale între bitumul lichid și bulele mici de aer simultan cu o acțiune de fluidizare a compuşilor chimici care alcătuiesc bitumul [35]. Rezultatul utilizării acceleratorilor se manifestă adesea și prin îmbunătățirea proprietăților biturilor obținute. Astfel, sunt eliminate dificultățile biturilor suflate de a avea penetrații mari la puncte de înmuiere inel și bilă date, ductilitatea fiind îmbunătățită.

Literatura de specialitate prezintă o gamă largă de substanțe care au rol de accelerator al proceselor de suflare cu aer a maselor bituminoase. Sunt menționați: sodiul metalic [81], carbonat de sodiu [82], hidracizii halogenurilor [83], acizi sulfonici [84], peroxid de terț-butil-cumil și azo-dicarbamide [85], acizi Lewis cum sunt clorurile de aluminiu respectiv ferică [86...88], anhidridă fosforică și acid fosforic [87;88], fluoborati metalici cum sunt cei de staniu și fer [86], clorura cuprică respectiv sulfatul feros [87].

Acești acceleratori sunt folosiți în cantități mici, care în general nu depășesc 1 % față de cantitatea de materie primă. Figura 1.29 și tabelul 1.15 prezintă influența cantității de accelerator asupra proprietăților biturilor suflate, în cazul clorurii ferice [85].



**Figura 1.29** Influența cantității de clorură ferică asupra punctului de înmuiere inel și bilă al biturilor suflate:

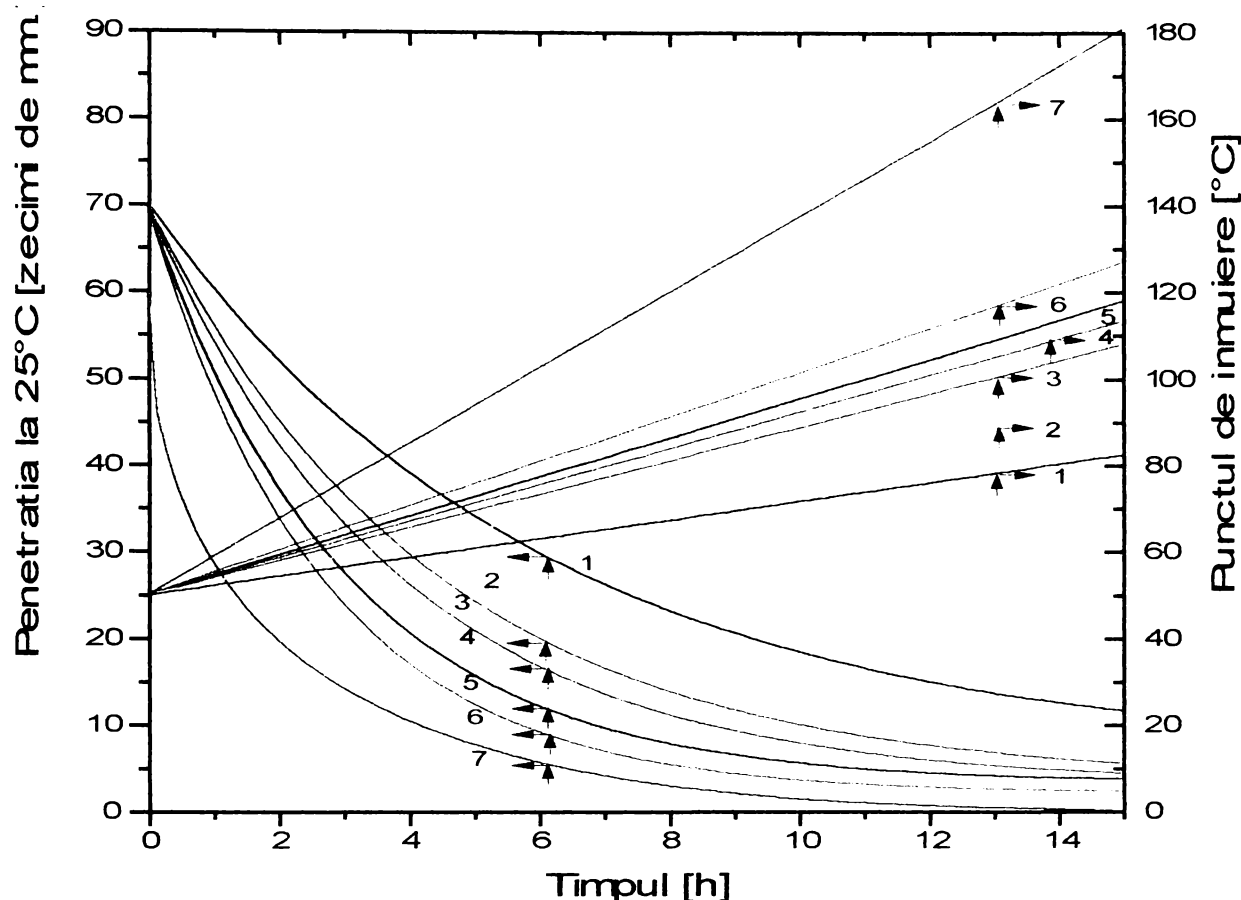
1 este bitum martor; 2 – bitum suflat cu 0,06 %  $\text{FeCl}_3$ ; 3 – bitum suflat cu 0,12 %  $\text{FeCl}_3$ ; 4 – bitum suflat cu 0,30 %  $\text{FeCl}_3$ ; 5 – bitum suflat cu 0,75 %  $\text{FeCl}_3$

**Tabelul 1.15** Influența cantității de clorură ferică asupra proprietăților biturilor suflate

| Bitum oxidat cu:<br>(%)<br>catalizator | Punct de<br>înmuiere<br>inel și bilă,<br>(°C) | Penetrație la<br>25 °C,<br>( $\text{mm}^{-1}$ ) | Ductilitate la<br>25 °C,<br>(cm) | Durata de<br>suflare,<br>(ore) |
|----------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| 0                                      | 86                                            | 10                                              | 1                                | 18                             |
| 0,06                                   | 86,5                                          | 9                                               | 1,5                              | 10,5                           |
| 0,12                                   | 86                                            | 10                                              | 2,5                              | 8,5                            |
| 0,30                                   | 88                                            | 13                                              | 3                                | 5                              |
| 0,75                                   | 85                                            | 13                                              | 3                                | 3                              |

Datele prezentate în tabelul 1.15 arată că în paralel cu reducerea duratei de suflare are loc și o îmbunătățire a proprietăților bitumului, în special a ductilității.

În figura 1.30 este prezentat efectul câtorva cloruri asupra proprietăților biturilor suflate, în funcție de durata proceselor.



**Figura 1.30** Efectul unei cantități de 0,06 % clorură asupra proprietăților biturilor suflate: 1 este bitum martor ; 2 – clorură de cobalt ; 3 – clorură de zinc ; 4 – clorură de crom ; 5 – clorură de cupru ; 6 – clorură de staniu ; 7 – clorură ferică.

Se remarcă faptul că în cazul bitumului martor toate schimbările obținute s-au desfășurat în primele 10 ore de suflare, în timp ce pentru clorurile de fier sau cupru aceleași schimbări au loc în primele 4 sau 5 ore de reacție.

Punctul de înmuiere inel și bilă crește liniar cu durata de suflare iar efectul cel mai pronunțat se constată în cazul clorurii de fier care determină a vitezei de reacție de mai mult de două ori față de proba martor.

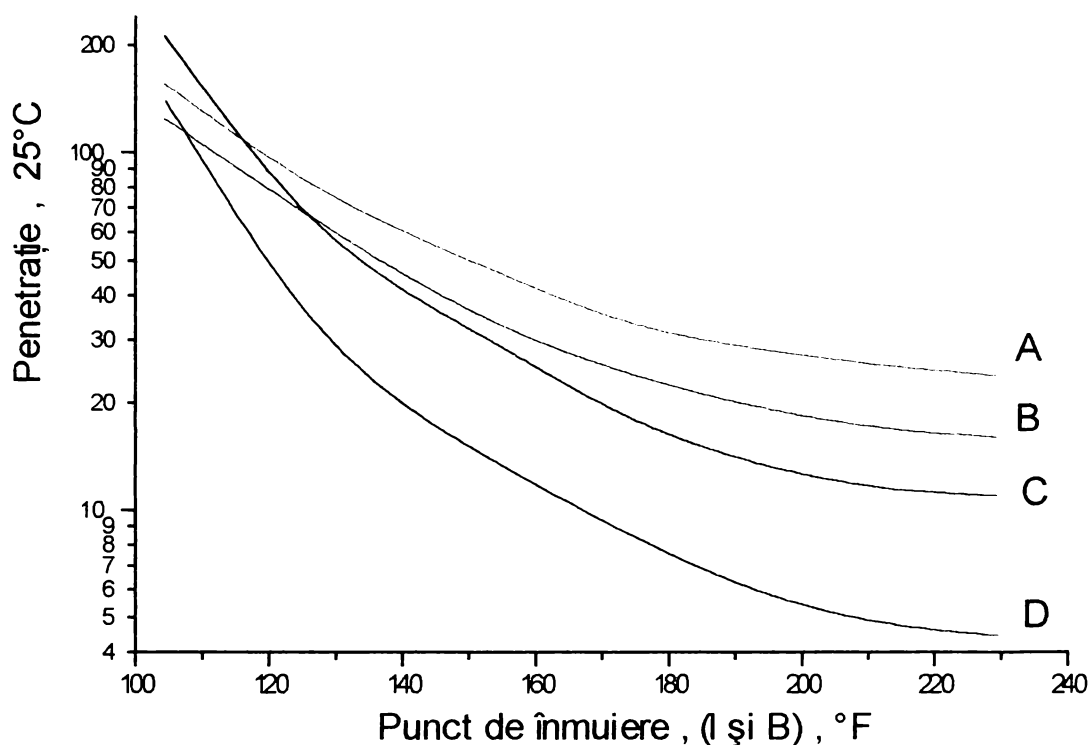
Alături de clorura ferică pentaoxidul de fosfor este cel mai cunoscut accelerator al proceselor de suflare cu aer a maselor bituminoase, fiind folosit cu predilecție în cazurile în care se urmărește îmbunătățirea calității biturilor suflate [86].

Primele teste efectuate în laboratoarele producătorilor asupra biturilor suflate sunt punctul de înmuiere inel și bilă respectiv penetrația. Spre sfârșitul procesului de suflare punctul de înmuiere crește mult mai rapid decât penetrația, motiv pentru care acest test se va efectua cu o frecvență mărită.

Dacă biturile suflate corespund calitativ normelor de penetrație și punct de înmuiere, vor fi stocate și supuse ulterior unor teste suplimentare mai elaborate, cum sunt cele de solubilitate, fragilitate, vâscozitate respectiv de determinare a compoziției pe grupe generice de componenți.



Din punct de vedere tehnologic, pentru urmărirea eficientă a proceselor de suflare, o importanță practică deosebită are relația dintre penetrația determinată la 25 °C și punctul de înmuiere înel și bilă a unui bitum obținut din aceeași materie primă. Exprimarea grafică a acestei relații poartă denumirea de “curbă de suflare” și este folosită de către producătorii de bitum pentru urmărirea și conducerea proceselor de suflare cu aer a maselor bituminoase. În figura 1.31 sunt prezentate curbele de suflare pentru patru rezidii petroliere de compoziție diferită [87].



**Figura 1.31** Curbe de suflare pentru patru rezidii petroliere diferite  
A este bitum mexican; B – bitum din Texas; C – bitum arab; D – bitum din Canada.

Din punct de vedere al regimului de funcționare, se disting instalații de suflare a maselor bituminoase cu aer care lucrează discontinuu respectiv continuu.

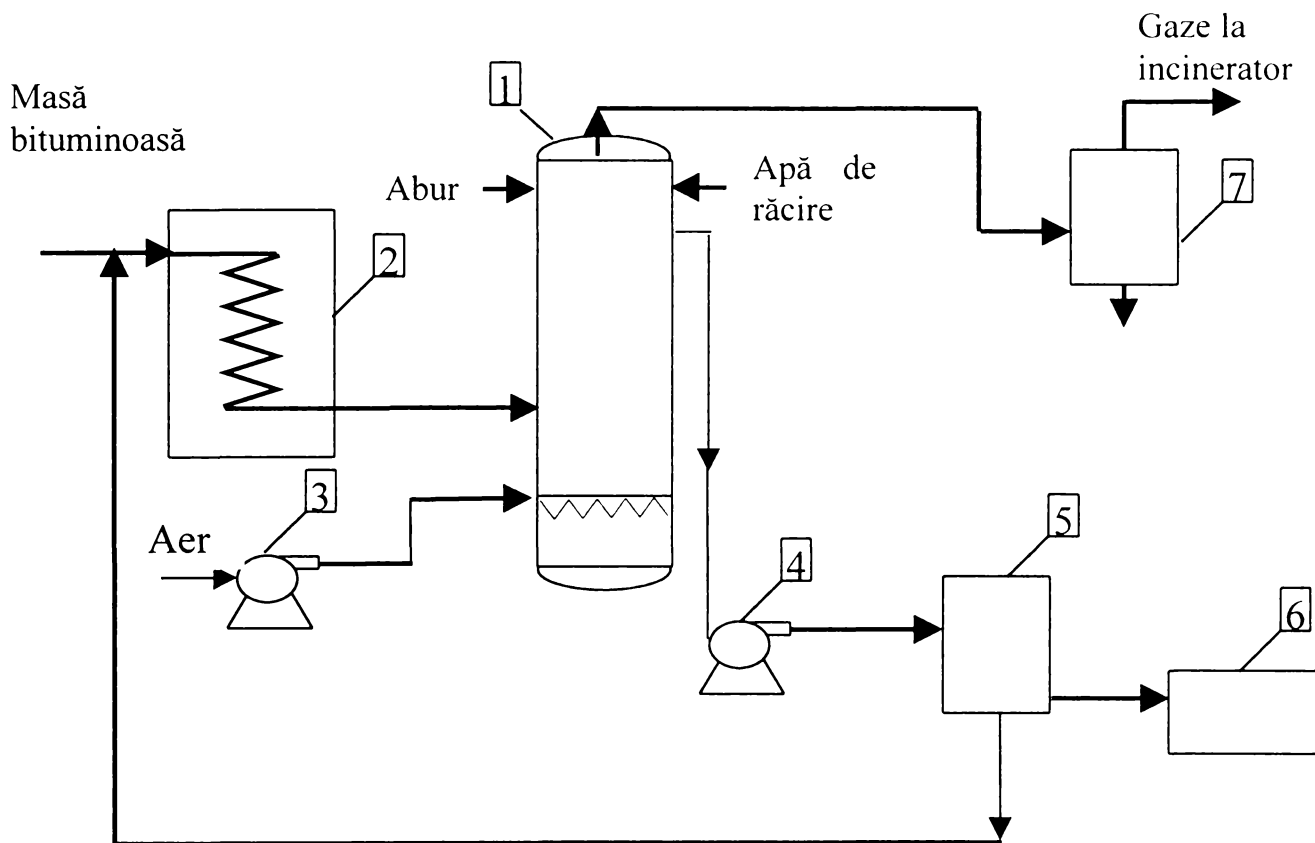
Instalațiile de suflarea discontinuă au ca utilaj principal blaze verticale cu capacități cuprinse între 20...200 m<sup>3</sup> și sunt folosite mai ales pentru obținerea de bitumuri speciale. Condițiile de funcționare ale unei astfel de blaze sunt prezentate în tabelul 1.16 [6].

**Tabelul 1.16** Condițiile de lucru pentru o blază de suflare

| Condiții                                        | Valoare    |
|-------------------------------------------------|------------|
| Temperatura de preîncălzire materie primă, (°C) | 190...230  |
| Temperatura de oxidare, (°C)                    | 230...280  |
| Debit de aer, (m <sup>3</sup> /h)               | 600...1800 |
| Presiune aer, (ata)                             | 1,4        |
| O <sub>2</sub> în gaze pentru, (% vol )         |            |
| - bitum rutier                                  | 7...9      |
| - bitum de construcții                          | 13...17    |
| Productivitatea convențională, (t/h)            |            |
| - bitum rutier                                  | 3...5      |
| - bitum de construcții                          | 1...3      |
| Ciclul de fabricație, (ore)                     | 20...100   |

Dezavantajul acestor blaze constă într-o productivitate mică și o eficiență scăzută a consumului de oxigen [78].

Suflarea continuă se realizează în instalații care conțin utilaje de tip coloană pentru suflare. Acestea au avantajul de a fi ușor de automatizat, de a avea o productivitate ridicată în condițiile unui necesar scăzut de forță de muncă și unor costuri de operare reduse. În figura 1.32 este prezentată schema de principiu a unei astfel de instalații pentru suflare, iar în tabelul 1.17 sunt prezentate condițiile de lucru ale coloanei de suflare [6].



**Figura 1.32** Schema de principiu a unei instalații continue pentru suflarea cu aer a maselor bituminoase

- Legendă:
- |                    |                   |
|--------------------|-------------------|
| 1- coloană suflare | 5- vas tampon     |
| 2- răcitor         | 6- rezervor bitum |
| 3- compresor       | 7- scruber        |
| 4.pompă            |                   |

Regimul de lucru al acestor instalații se reglează prin modificarea raportului debitelor de materii prime, nivelul de lichid din coloană menținându-se constant. Deoarece nu există o fundamentare riguroasă între condițiile de lucru și capacitatea coloanelor, dimensiunile acestora diferă mult în funcție de parametri operativi: temperatura de suflare, presiunea de lucru, viteza aerului și conținutul de oxigen rezidual.

**Tabelul 1.17** Condițiile de lucru ale unei coloane de suflare cu aer

| Condiții de lucru                                  | Valoare   |
|----------------------------------------------------|-----------|
| Temperatura în coloană, (°C)                       |           |
| materia primă (la intrare)                         | 140...200 |
| în faza lichidă (partea inferioară)                | 240...270 |
| în faza lichidă (partea medie)                     | 240...270 |
| în spațiul gazos                                   | 180...210 |
| Temperatura bitumului la ieșirea din răcitor, (°C) | 180...210 |
| Presiunea în coloană, (ata)                        | 0,2...0,3 |
| Debit de aer, (m <sup>3</sup> /t materie primă)    |           |
| pentru bitum rutier                                | 60...80   |
| pentru bitum de construcții                        | 80...120  |
| Debit materie primă, (t/h)                         | 20...60   |
| Durata suflării, (ore)                             |           |
| bitum rutier                                       | 1,5...2,5 |
| bitum de construcții                               | 2,5...3,0 |
| Viteza vaporilor în spațiul liber, (m/s)           | max. 0,2  |
| Conținutul de O <sub>2</sub> în gaze, (% masă)     | 0,2...4,0 |

În practica industrială sunt folosite foarte des instalații mixte pentru suflarea cu aer a maselor bituminoase. Acestea au ca utilaj principal o coloană în care se abțin bitumuri cu un anumit grad de suflare după care reacția se desfășoară în mai multe blaze cu funcționare discontinuă pentru obținerea biturilor cu specificațiile de calitate dorite.

## Capitolul 2 Emulsii bituminoase folosite în tehnica rutieră

Utilizarea emulsiilor bituminoase în tehnica rutieră, în comparație cu folosirea biturilor, prezintă o serie de avantaje cum sunt: maniabilitate mai ușoară, posibilitatea punerii în operă la temperaturi mai scăzute, eliminarea riscului de foc și a toxicității.

Practic se poate aprecia că emulsiile bituminoase reprezintă o modalitate modernă de lichefiere a biturilor.

### 2.1 Istoric

Data de 9 mai 1922, la care un chimist englez pe nume Hugh Alan Mackay a obținut primul brevet pentru o emulsie anionică de bitum, poate fi considerată drept punct de plecare pentru dezvoltarea acestei generații moderne de lianți hidrocarbonați folosiți în construcția de drumuri [89].

Producția industrială de emulsii bituminoase a debutat în Franța, unde în 1923 se produceau 100 de tone și a cunoscut o dinamică spectaculoasă care a determinat o creștere rapidă la 6000 tone în 1925. În anul următor, producția însumată a altor cinci țări (Anglia, Germania, Danemarca, Australia și India) producătoare de emulsii bituminoase s-a ridicat la mai mult de 150 000 tone [89].

Producția anuală de emulsii bituminoase se cifrează în prezent la 1 100 000 tone în Franța, 500 000 tone în Brazilia, 50 000 tone în Canada, 40 000 tone în Anglia iar în România la 100 000 tone [90].

Apariția emulsiilor bituminoase cationice în 1951, a constituit un eveniment din punct de vedere tehnic dar mai ales o cotitură în tehnologiile rutiere, pentru că au oferit practic posibilitatea de a lucra cu o gamă mult mai largă de agregate minerale. Ca urmare, în tehnologiile rutiere, emulsiile bituminoase anionice au fost înlocuite treptat cu cele cationice, astfel că în prezent mai mult de 92 % din producția anuală de emulsii bituminoase folosite este de tip cationic.

În România, prima instalație de emulsii bituminoase s-a pus în funcțiune în 1969 la rafinăria Vega Ploiești, fiind dotată cu o moară coloidală de tip Atomix, care putea produce maximum 10 tone / oră. În prezent, numărul instalațiilor ce produc emulsii bituminoase este mai mare de 50 [91].

### 2.2 Noțiuni generale

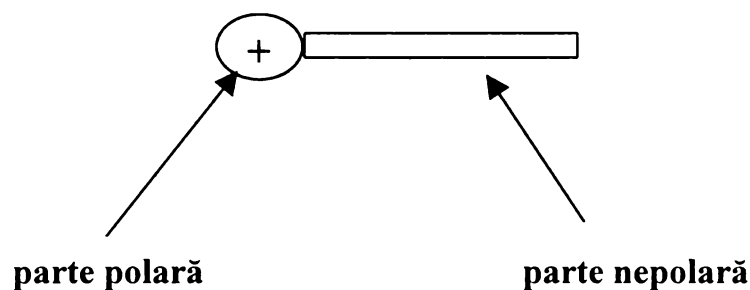
Emulsiile bituminoase sunt sisteme disperse care constau din două lichide total nemiscibile, bitumul și apa, din care unul (faza dispersată, internă sau discontinuă) este dispersat în celălalt (faza dispersantă, externă sau continuă), sub formă de picături cu diametrul de 0,1...10  $\mu\text{m}$ , [92; 93; 94].

În funcție de polaritatea fazei dispersate se disting emulsii bituminoase directe (ale bitumului în faza apoasă sau de tip ulei în apă, notate U/A) respectiv indirecte (ale fazei apoase în bitum sau de tip apă în ulei notate A/U) [35]. Tehnologiile rutiere folosesc emulsii bituminoase directe.

Realizarea unei emulsii bituminoase se face prin dispersarea bitumului lichid în apă. Lucrul mecanic cheltuit în acest scop se acumulează la interfață determinând creșterea energiei interfaciale a sistemului, care va deveni instabil din punct de vedere termodinamic. Pentru obținerea unei stabilități corespunzătoare, care condiționează utilizarea emulsiilor bituminoase în tehnologiile rutiere, este indispensabilă folosirea în timpul procesului de fabricare, a unuia sau a mai multor emulgatori [3;89;95].

Emulgatorul (agent de emulsionare sau agent tensioactiv), este un compus cu acțiune superficial activă. Moleculele de emulgator sunt amfifile, fiind alcătuite dintr-o parte polară care le conferă afinitate față de apă, și o parte nepolară, constituită dintr-un lanț hidrocarbonat lung, care le conferă afinitate față de bitum.

Schematic, molecula unui emulgator poate fi reprezentată ca în figura 2.1.



**Figura 2.1.** Reprezentarea schematică a unei molecule de emulgator

Exprimarea numerică a raportului dintre tendințele hidrofile și hidrofobe ale agenților tensioactivi este cunoscută ca “valoarea HLB”. Această noțiune, (Hydrophile - Lypophile Balance) și scara ei valorică a fost introdusă de către Griffin, în 1949, pe baza studiilor de solubilitate [93;94;96].

Valoarea HLB este cuprinsă, convențional și informativ, în intervalul 1...20. Emulgatorii de referință aleși au fost acidul oleic, cu caracter hidrofob căruia i s-a acordat valoarea 1, respectiv oleatul de potasiu, cu caracter hidrofil căruia i s-a acordat valoarea maximă, 20.

Valoarea HLB a unui emulgator se poate calcula pe baza numerelor de grup pentru grupele prezente în moleculă, sau se poate determina experimental printr-o serie de metode cum sunt: cifra de apă, coeficienții de etalare, constanta dielectrică și indicele de polaritate.

Domeniile de aplicare a emulgatorilor pot fi stabilite pe baza valorii HLB. Astfel, când aceasta este situată în intervalul 3...6 emulgatorul este solubil în bitum și va forma emulsii de tip A/U, iar când valoarea HLB este situată în intervalul 8...18, emulgatorul este solubil în faza apoasă și va forma emulsii de tip U/A [93;94], care sunt potrivite pentru aplicații în tehnologiile rutiere.

Din punct de vedere al structurii chimice emulgatorii se pot încadra în patru categorii: anionici, cationici, neionici și amfoterici. Pentru fabricarea de emulsii bituminoase aplicabile în tehnologiile rutiere, sunt folosiți în majoritatea cazurilor doar emulgatori anionici și cationici, ultimii ocupând segmentul majoritar de piață.

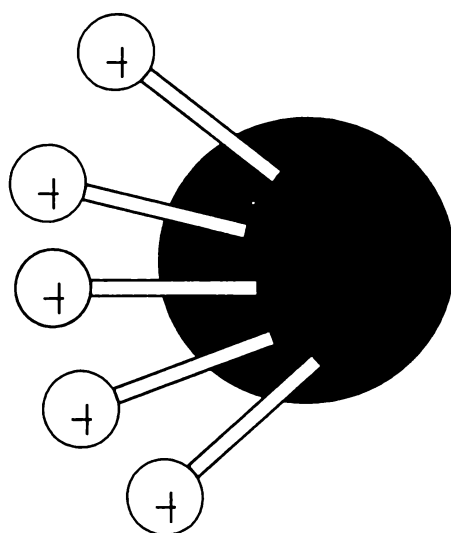
Ca emulgatori anionici pot fi menționați [89;95]:

- acizi grași, sub formă de săpunuri (de sodiu, de calciu, etc.) sau săruri organice (trietanolamină);
- derivați sulfonați ai compușilor proveniți din țitei, lignosulfonați și alchilarilsulfonați;
- derivați organo-fosforici alchilici.

Emulgatorii cationici folosiți la fabricarea de emulsii bituminoase sunt următorii [89;95]:

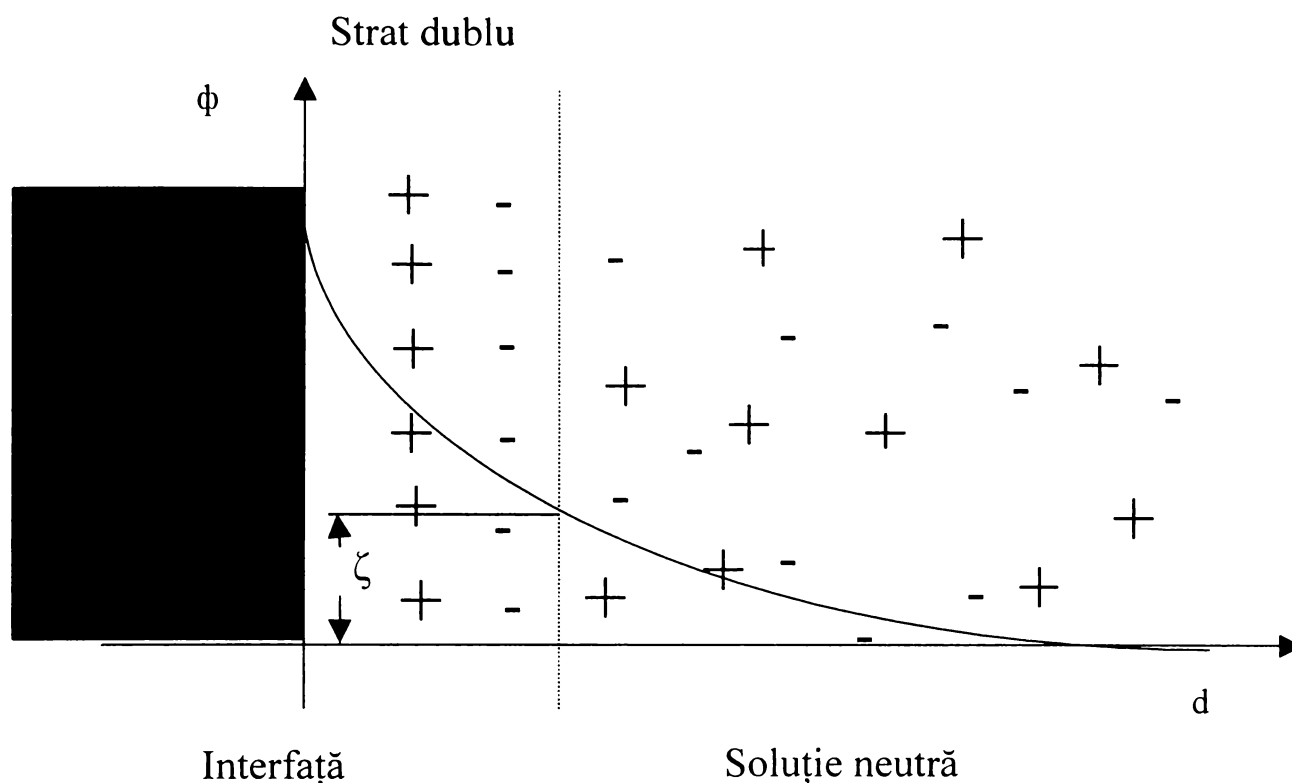
- săruri ale alchilaminelor (primare, secundare sau terțiare);
- săruri cuaternare de amoniu ale compușilor heterociclici cu azot;
- baze azotoase (guanidină și tiouree);
- baze neazotoase (compuși care conțin atomi de sulf sau de fosfor).

Natura ionică a emulgatorilor determină o stabilizare suplimentară a emulsiei, care se bazează pe încărcarea electrică a particulelor de bitum cu sarcini de același semn (figura 2.2). Între particulele astfel încărcate, se vor manifesta respingeri electrostatice care vor diminua coalescența particulelor de bitum, determinând în acest fel o stabilizare suplimentară a emulsiei.



**Figura 2.2.** Orientarea moleculelor unui emulgator cationic la suprafața particulelor de bitum [89].

Încărcarea electrică a suprafeței particulelor, trebuie compensată de ioni de semn contrar prezenți în faza apoasă. În acest fel, va lua naștere un dublu strat electric, care poate fi reprezentat sugestiv ca în figura 2.3 [97], a cărui densitate de sarcină este măsurabilă prin potențialul zeta.



**Figura 2.3.** Reprezentarea dublului strat electric de la interfața bitum/fază apoasă și variația potențialului cu distanța.  
 $\Phi$  este potențial;  $\zeta$  – potențial zeta ;  $d$  – distanța.

Formarea dublului strat electric este determinantă pentru stabilitatea emulsiilor. Dacă încărcarea electrică a suprafețelor particulelor de bitum este insuficientă, emulsiile bituminoase devin instabile, suferind procese de floculare sau coalescență. Grosimea dublului strat este determinată de natura și de concentrația emulgatorului precum și de temperatură [97].

În emulsiile bituminoase cationice cu rupere rapidă la interfața bitum/fază apoasă este disponibil timp de câteva ore aproximativ 30 % din emulgatorul adăugat, în cele cu rupere medie aproximativ 45 % iar în cele cu rupere lentă această proporție se cifrează la 60 % [97].

### 2.3 Clasificarea emulsiilor bituminoase

Literatura tehnică indică mai multe criterii în funcție de care se pot clasifica emulsiile bituminoase folosite în tehnica rutieră. În tabelul 2.1 sunt prezentate clasificările emulsiilor bituminoase [3;35;89;98].

La lucrările de drumuri, emulsiile bituminoase cele mai folosite sunt cele de tip cationic, cu diferite conținuturi de bitum și timpi de rupere.

Dezvoltarea domeniului emulsiilor bituminoase folosite în tehnologiile rutiere tinde înspre fabricarea și utilizarea emulsiilor cu bitum modificat, în scopul obținerii unui liant cu o susceptibilitate termică redusă și cu caracteristici îmbunătățite de coeziune, elasticitate, elasticitate, etc.

La fabricarea acestora se utilizează un bitum modificat în prealabil cu elastomeri (SBS), cu plastomeri (EVA), cu poliolefine, cu asfaltit [99] sau se procedează la o modificare simultană procesului de emulsionare, folosind diferite latexuri.

**Tabelul 2.1. Clasificările emulsiilor bituminoase**

| Nr. crt | Criteriul de clasificare                                           | Tipuri de emulsii bituminoase                                                                                                                                                    |
|---------|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1.      | Natura ionului format prin hidroliza grupei polare a emulgatorului | <ul style="list-style-type: none"> <li>● anionice</li> <li>● cationice</li> <li>● neionice</li> <li>● superstabilizate</li> </ul>                                                |
| 2.      | Timpul de rupere                                                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>● cu rupere rapidă (până la 30 min.)</li> <li>● cu rupere semilentă (30... 60 min.)</li> <li>● cu rupere lentă (peste 60 min.)</li> </ul> |
| 3.      | Natura liantului hidrocarbonat                                     | <ul style="list-style-type: none"> <li>● cu bitum pur</li> <li>● cu bitum modificat</li> <li>● cu bitum fluxat</li> </ul>                                                        |
| 4.      | Conținutul de bitum                                                | <ul style="list-style-type: none"> <li>● 60 % bitum</li> <li>● 65 % bitum</li> <li>● 69 % bitum</li> </ul>                                                                       |
| 5.      | Vâscozitate                                                        | <ul style="list-style-type: none"> <li>● emulsie fluidă (2...6 °E)</li> <li>● emulsie semifluidă (6...15 °E)</li> <li>● emulsie vâscoasă (15...30 °E)</li> </ul>                 |

O altă tendință de dezvoltare a acestui domeniu este obținerea de emulsii bituminoase modificate prin incorporarea unui sistem reactiv [100].

Aceste emulsii se obțin plecând de la un bitum mai dur, în care se incorporează sistemul reactiv. Într-o primă etapă, acest sistem joacă rolul de agent de fluxare, reducând viscozitatea bitumului, după care va reacționa treptat prin procese de oxidare și polimerizare. În acest fel se obține un liant care este fluid la momentul punerii în operă, favorizând compactarea și obținerea mai ușoară de densități corespunzătoare, după care își va mări coeziunea în mod progresiv, în covorul asfaltic turnat la rece.

Emulsiile bituminoase se pot fabrica și cu alte conținuturi de bitum decât cele menționate în tabelul 2.1, în funcție de cerințele utilizatorului.

## 2.4 Tehnica și tehnologia de fabricare a emulsiilor bituminoase

Formarea emulsiilor bituminoase cuprinde două procese paralele și simultane [95]:

- repartizarea bitumului ca o dispersie de picături în faza apoasă, sub o acțiune mecanică;
- omogenizarea și stabilizarea emulsiei, cu ajutorul emulgatorilor sub o acțiune mecanică.

Tehnica emulsionării presupune amestecarea energetică a celor două componente în fază lichidă în prezența unui emulgator, în așa fel încât să se asigure sistemului energia necesară dispersării și o stabilitate corespunzătoare după încetarea acțiunii mecanice. Aceasta este necesară pentru stocarea, transportul și utilizarea emulsiilor bituminoase în tehnologiile rutiere.



## 2.4.1 Componentii emulsiilor bituminoase

**Bitumul** utilizat în mod frecvent la fabricarea emulsiilor bituminoase este de tipul D 120/180 , D 80/120 și mai rar, pentru scopuri speciale, un bitum dur tip D 40/50. Caracteristicile acestor bitumuri sunt stabilite prin STAS 754-86.

Capacitatea de emulsionare a unui bitum, depinde în mare măsură de compoziția sa chimică. Astfel, bitumurile neparafinoase și semiparafinoase sunt emulsionate mai ușor decât cele parafinoase [101;102]. După unii autori, este necesar ca bitumul să conțină un anumit procent de compuși carboxilici (compuși bituminoși oxigenați), care să favorizeze emulsionarea, și un indice de aciditate de 0,8...1,0 mg KOH / g bitum, care să asigure o bună stabilitate emulsiei [103;104]. Ținând cont de acest fapt, se poate afirma că bitumurile suflate cu aer sunt mai emulsionabile decât cele obținute prin distilare.

**Apa** folosită la fabricarea emulsiilor bituminoase trebuie să aibă o duritate de 4...17 grade germane și lipsită de impurități organice și minerale, pentru îndeplini toate cerințele impuse de STAS 1342-84. În cazul în care aceste condiții nu sunt satisfăcute, apa trebuie filtrată și dedurizată pe rășini schimbătoare de ioni, pentru a îndepărta ionii de calciu și de magneziu, care împiedică obținerea unor emulsii bituminoase de calitate [95].

**Emulgatorii** utilizați la fabricarea emulsiilor bituminoase sunt de tip anionic și cationic. Aceștia din urmă predomină datorită faptului că simultan proprietăților de emulsionare manifestă și calități de agent de adezivitate, și ca urmare bitumul rezidual al emulsiilor cationice va avea o adezivitate îmbunătățită la majoritatea agregatelor minerale folosite în tehnologiile rutiere.

Emulgatorii se prezintă sub formă lichidă sau semisolidă (paste), și sunt comercializați sub diferite denumiri. De exemplu, cei proveniți din import se numesc Stabiram EM, Duomen T, Lilamus 7 [90], Iterlene IN/400-E (400 EC sau 400 EC/SF) [44]. În România se fabrică emulgatori la Romtensid -Timișoara, sub denumirea de RN<sub>(1,2,...)</sub> [90] și la POLL CHIMIC GIURGIU sub denumirea de ECR 60, 65 și 69 [46].

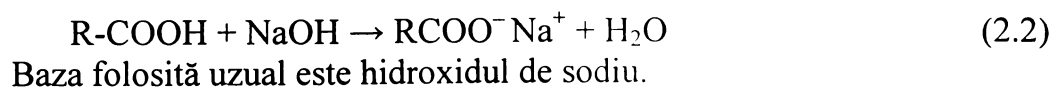
Agenții tensioactivi folosiți pentru fabricarea emulsiilor bituminoase se aleg în funcție de valoarea HLB proprie, care se încadrează în intervalul 8...18, așa cum s-a arătat în subcapitolul 2.2.

**Agentul de reglare a pH-ului** folosit la fabricarea emulsiilor bituminoase are rolul de a solubiliza emulgatorul în apă și de a regla nivelul pH-ului în faza apoasă, la valoarea impusă de timpul de rupere dorit pentru emulsia ce se va obține.

Soluțiile de emulgatori cationici se prepară prin dizolvarea lor în apă, în prezența unui acid anorganic (clorhidric sau fosforic) sau organic (acetic). Aceștia au rolul de produce cuaternizarea bazelor, conform reacției 2.1.

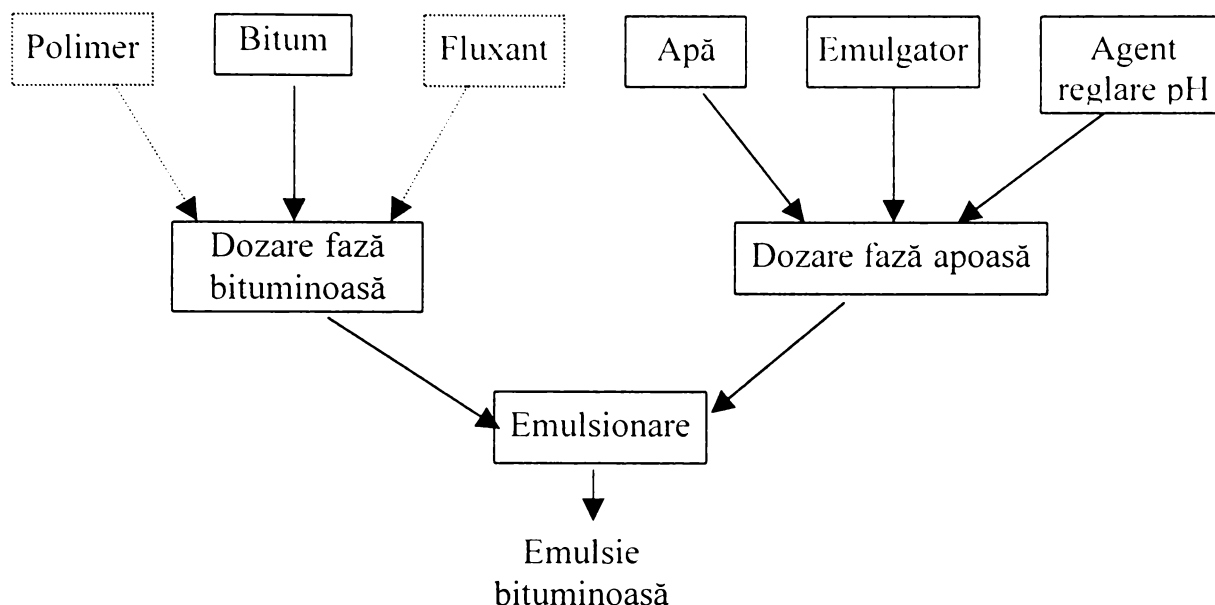


Soluțiile de emulgatori anionici se prepară prin dizolvarea lor în apă în prezența bazelor anorganice, care au rolul de a saponifica acizii grași, conform reacției 2.2.



## 2.4.2 Tehnologia de fabricare a emulsiilor bituminoase

Procesele de obținere a emulsiilor bituminoase, indiferent de tipul acestora, se desfășoară după aceeași schemă de principiu care este redată în figura 2.4.



**Figura 2.4.** Schema bloc a unui proces de obținere a emulsiilor bituminoase.

În figura 2.4, liniile punctate descriu operații și trasee opționale.

Dacă bitumul de bază este mai dur și are o vâscozitate prea mare, atunci se poate dilua cu o fracțiune petrolieră mai ușoară denumită fluxant.

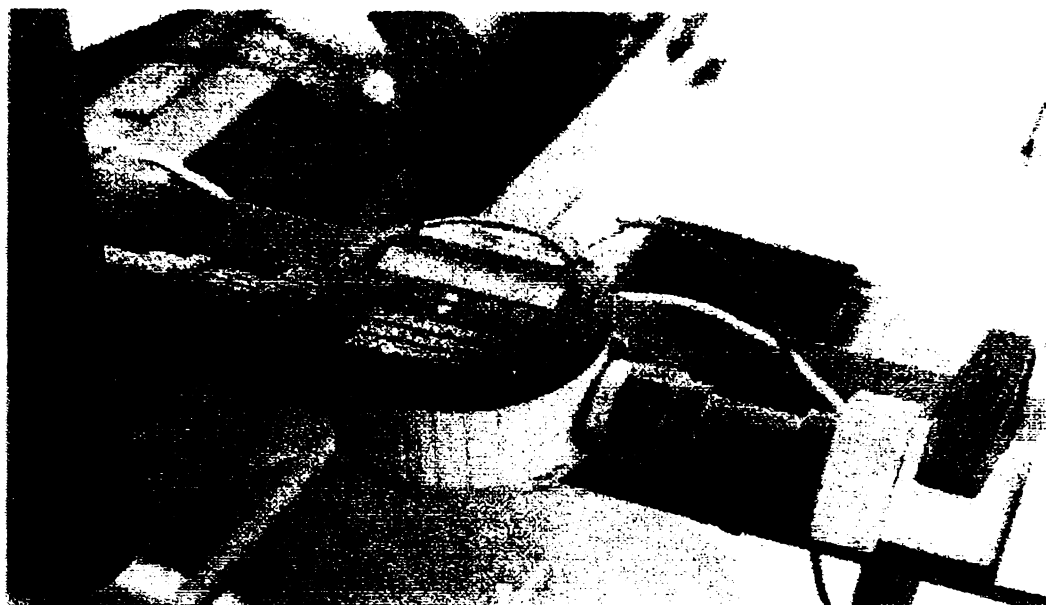
Polimerul se adaugă în stare solidă sau sub formă de emulsie (latex), dacă se dorește obținerea unor emulsii speciale, cu bitum modificat. În acest caz emulsionarea bitumului este concomitentă cu modificarea sa cu polimerul respectiv.

Instalațiile industriale se compun din următoarele utilaje și aparate:

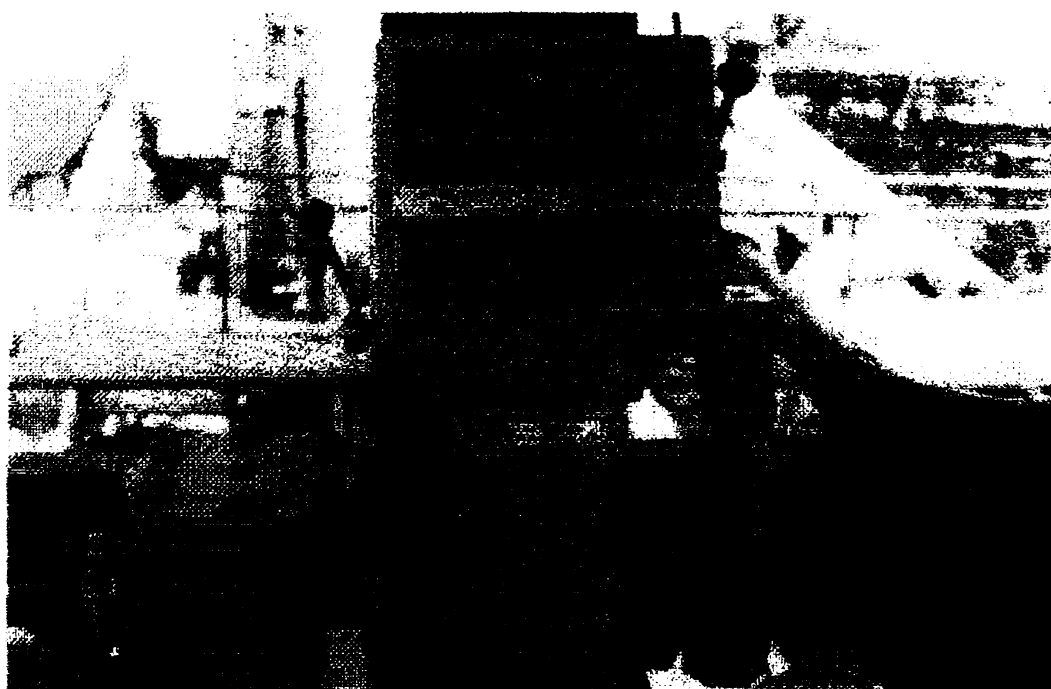
- rezervoare pentru stocarea materiilor prime: bitum, emulgatori, apă și agent de reglare a pH-lui;
- sisteme automatizate pentru dozarea componentelor;
- vase tampon pentru prepararea fazei apoase;
- aparatul de emulsionare (de obicei moară coloidală);
- rezervoare pentru stocarea și livrarea emulsiei.

Funcționarea fabricilor pentru prepararea emulsiilor bituminoase necesită dotarea lor cu sisteme automatizate de încălzire a componentelor și a traseelor la temperatura de proces și opțional a rezervoarelor de stocare a produselor. De asemenea, este absolut indispensabilă existența unui laborator capabil să efectueze controlul materiei prime și al fabricației [105;106].

În figurile 2.5...2.7 sunt prezentate dozatoare automate pentru acid clorhidric, emulgator respectiv apă [90].



**Figura 2.5.** Dozator pentru acid clorhidric



**Figura 2.6.** Dozator pentru emulgator



**Figura 2.7.** Dozator pentru apă

Aparatul pentru emulsionare este de fapt utilajul principal și conducător al întregii instalații. Acesta trebuie să fie capabil să furnizeze energia necesară obținerii emulsiei.

Următoarele utilaje îndeplinesc acest deziderat și sunt potrivite pentru prepararea emulsiei bituminoase [59]:

1. agitatoare de viteză înaltă;
2. agitatoare de impact;
3. centrifuge;
4. mori coloidale;
5. vibratoare;
6. generatoare ultrasonice;
7. omogenizatoare.

#### **2.4.2.1 Aparare de emulsionare**

Pentru obținerea unor emulsii bituminoase grosiere este suficient lucrul mecanic produs de amestecătoare simple, cu palete sau elice. O eficacitate mai mare se realizează cu agitatoare cu două elice paralele, cu posibilități de reglare.

Pentru a prepara emulsii bituminoase mai fine sunt potrivite toate utilajele menționate la punctele 1...4. Industrial, cel mai des sunt folosite morile coloidale, care asigură egalizarea gradului de dispersie a particulelor.

Morile coloidale sunt alcătuite dintr-un corp fix (stator) dotat cu cămașă de încălzire, două orificii pentru alimentare, două orificii pentru refulare și un corp mobil (rotor) prevăzut cu un sistem de caneluri care formează împreună cu suprafața statorului așa numita suprafață de laminare. Spațiul liber dintre stator și rotor prin care trece masa de emulsionat este de dimensiuni reduse, de 0,1... 0,2 mm [95]. Aici, datorită vitezei rotorului de 2000... 10 000 rotații /minut [3], forțele de forfecare care se dezvoltă produc dispersarea bitumului la dimensiunile necesare. Prin urmare, mărimea picăturilor de bitum dispersat depinde de viteza de trecere a componentilor prin moara coloidală.

În figura 2.8 este prezentată o moară coloidală [90].



**Figura 2.8.** Moară coloidală

Timpul de emulsionare necesar variază de la 1...2 s în cazul morilor coloidale cu o singură trecere, la câteva zeci de minute în cazul agitatoarelor mecanice simple [3;95].

În vibratoare, forțele de frecare necesare emulsionării sunt produse printr-o accelerare considerabilă a mișcării componentelor lichide, care este realizată prin oscilații ciclice, generate electric sau prin mișcări excentrice [107].

În generatoarele ultrasonice acțiunea de emulsionare este atribuită forțelor de cavitație generate în componentele lichide. Se folosesc unde sonore de înaltă frecvență, mai mare decât 16 kHz [108].

Omogenizatoarele au scopul de a reduce dimensiunile particulelor de bitum dispersate, care există în emulsiile bituminoase grosiere, și de a îmbunătăți distribuția acestora [109;110]. Omogenizarea repetată a emulsiilor bituminoase rutiere poate produce particule de bitum dispersat cu dimensiuni cuprinse între 1...2 micrometri [111].

În general, aparatele de emulsionare menționate la punctele 5...7, nu sunt folosite la scară industrială pentru prepararea emulsiilor bituminoase.

În 1995, societatea franceză ESSO a brevetat un procedeu de obținere a emulsiilor bituminoase în care aparatul de emulsionare este de tip amestecător static. Conform acestuia, emulsiile bituminoase se obțin în baterii de amestecătoare statice, parcurgând următoarele etape [112]:

- a) alimentarea primului amestecător static cu bitum fluid, la o temperatură mai mare decât 50 °C;
- b) introducerea în același amestecător a unei părți din necesarul de apă, la o presiune suficientă pentru a preveni vaporizarea apei;
- c) introducerea în primul amestecător static a emulgatorului și a agentului de reglare a pH - lui;
- d) amestecarea acestor componente pentru a se obține un amestec intermediar, ce se va introduce în al doilea amestecător static, în care temperatura este mai mică decât în primul și decât 100 °C (punctul de fierbere al apei);
- e) completarea dozajului prin adăugarea restului de apă în cel de-al doilea amestecător static;

- i) trecerea amestecului astfel format prin cel de-al doilea (sau alt) amestecător static și evacuarea emulsiei bituminoase obținute.

#### 2.4.2.2 Variabile de proces

**Temperatura** este un parametru important al procesului de obținere a emulsiilor bituminoase, deoarece ridicarea acesteia va micșora tensiunea superficială și viscozitatea bitumului, fapt care va favoriza adsorbția emulgatorului, deci emulsionarea.

Temperaturile celor două faze variază în funcție de tipul și conținutul de bitum al emulsiei și, respectiv, de tipul emulgatorului. Viscozitatea bitumului la intrarea în moara coloidală nu trebuie să depășească 0,2 Pa·s [3]. Pentru a atinge această vâscozitate bitumul este încălzit la temperaturi cuprinse în intervalul 100...160 °C. În tabelul 2.2 sunt prezentate temperaturile la care este încălzit bitumul, în funcție de tipul acestuia [89;90].

**Tabelul 2.2.** Temperatura de încălzire a bitumului

| Nr .crt. | Tip bitum | Temperatură (°C) |
|----------|-----------|------------------|
| 1.       | D 120/180 | 140              |
| 2.       | D 80/120  | 150              |
| 3.       | D 40/50   | 160              |

Dacă temperatura bitumului la intrarea în moara coloidală va depăși valorile indicate în tabelul 2.2, atunci va crește posibilitatea de oxidare a acestuia, fapt care trebuie evitat. Temperatura fazei apoase se ajustează în așa fel încât temperatura emulsiei obținute să nu depășească 90°C, iar diferența față de temperatura bitumului să fie cât mai mică posibil, pentru a evita fenomenul de spumare, care determină întreruperea procesului tehnologic până la restabilirea regimului termic. De obicei, temperatura fazei apoase este cuprinsă în intervalul 50...60 °C.

Pentru procesul de obținere a emulsiilor bituminoase, se poate stabili un regim termic corespunzător ținând cont de regula celor 200 °C, care precizează că suma temperaturilor celor două faze nu trebuie să depășească această valoare [89].

**Raportul fazelor bitum / apă**, diferă în funcție de tipul de emulsie ce se va obține.

Emulsiile bituminoase anionice se fabrică având conținuturi de bitum cuprinse între 40...70 %, iar cele cationice de 58...70 %. Concentrații mai mari se folosesc rar deoarece conduc la o creștere importantă a viscozității emulsiilor însoțită de o scădere semnificativă a stabilității lor. Cu toate că nu există o limită a concentrației, tendința de rupere a emulsiei crește cu concentrația în bitum.

În funcție de tipul emulsiei **pH-ul fazei apoase** va fi 11...13 pentru emulsii bituminoase anionice și 2...4 pentru emulsii bituminoase cationice.

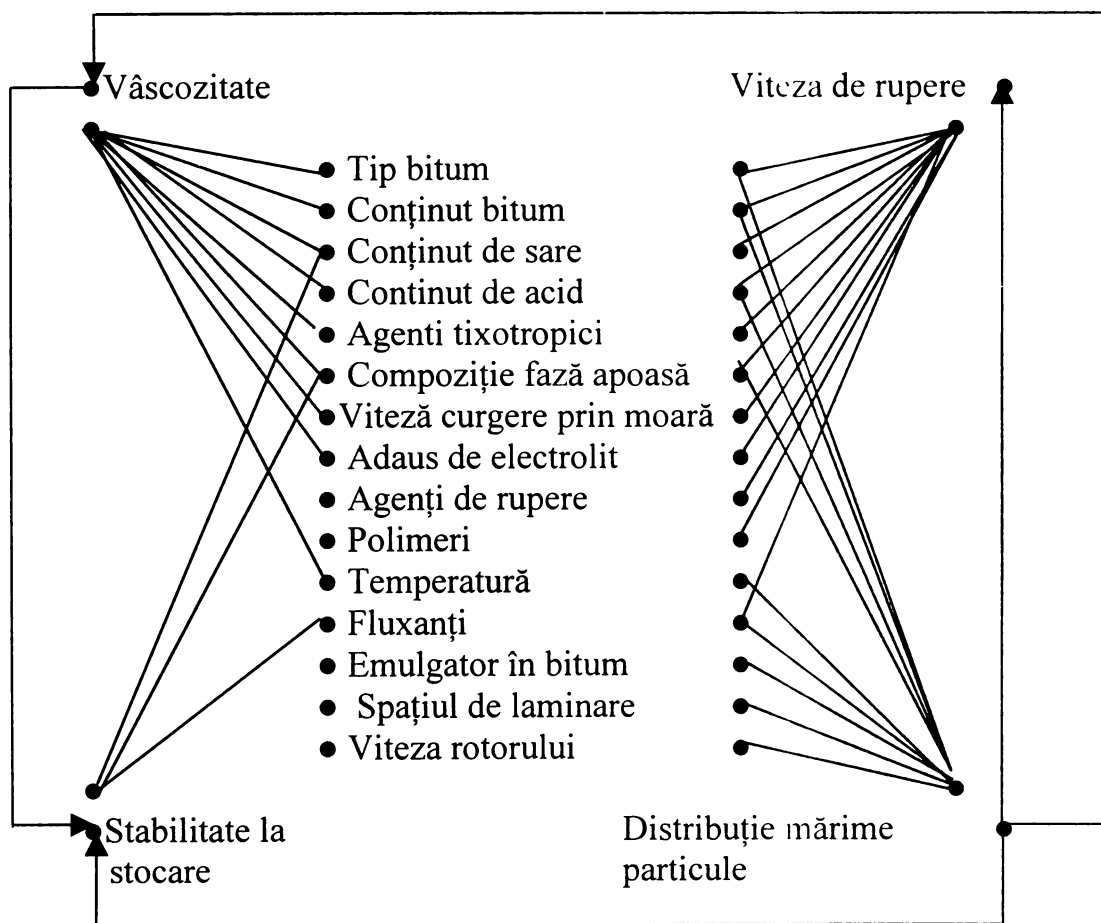
**Modul de amestecare a componentelor emulsiei**, are o mare importanță deoarece de el depinde gradul de dispersie al particulelor de bitum și stabilitatea emulsiei. În tabelul 2.3 sunt prezentate mărimile particulelor de bitum, în funcție de concentrația emulgatorului și tipul aparatului de emulsionare [113].

**Tabelul 2.3** Dimensiunile particulelor de bitum în funcție de aparatul de emulsionare și concentrația de emulgator

| Aparat de emulsionare | Mărimea particulelor ( $\mu\text{m}$ ) în funcție de concentrația emulgatorului |       |       |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|
|                       | 1%                                                                              | 5%    | 10%   |
| elice                 | -                                                                               | 3...8 | 2...5 |
| turbină               | 2...9                                                                           | 2...4 | 2...4 |
| moară coloidală       | 6...9                                                                           | 4...7 | 3...5 |
| omogenizator          | 1...3                                                                           | 1...3 | 1...3 |

Practic, modul de amestecare a componentilor emulsiei se alege o dată cu aparatul de emulsionare asupra căruia se poate interveni prin modificarea turației elementului dinamic (elice, turbină sau rotorul morii coloidale).

Proprietățile emulsiilor obținute se controlează prin alegerea tipului și cantității de emulgator, prin variația parametrilor procesului și prin adaosul unor aditivi (săruri anorganice, polimeri, fluxanți, etc.). Este de remarcat faptul că nu se poate modifica o proprietate a unei emulsii bituminoase fără a le afecta și pe celelalte. În figura 2.9 este redată sintetic această interdependență [3].



**Figura 2.9** Interdependența variabile de proces – proprietățile emulsiilor

După fabricare, emulsiile bituminoase se supun următoarelor încercări: determinarea conținutului de bitum, a viscozității, a omogenității, a stabilității la depozitare și a adezivității la agregatele naturale [98;114;115].

## 2.5 Proprietățile emulsiilor bituminoase

Proprietățile emulsiilor bituminoase se pot clasifica în următoarele două categorii:

- intrinseci, care nu depind de agregatele minerale împreună cu care sunt folosite emulsiile bituminoase, și care sunt conținutul de bitum, proprietățile electrice (electroforeza), vâscozitatea, omogenitatea și stabilitatea la stocare;
- extrinseci, care depind și de natura agregatelor minerale împreună cu care sunt folosite emulsiile bituminoase, și care sunt ruperea și adezivitatea.

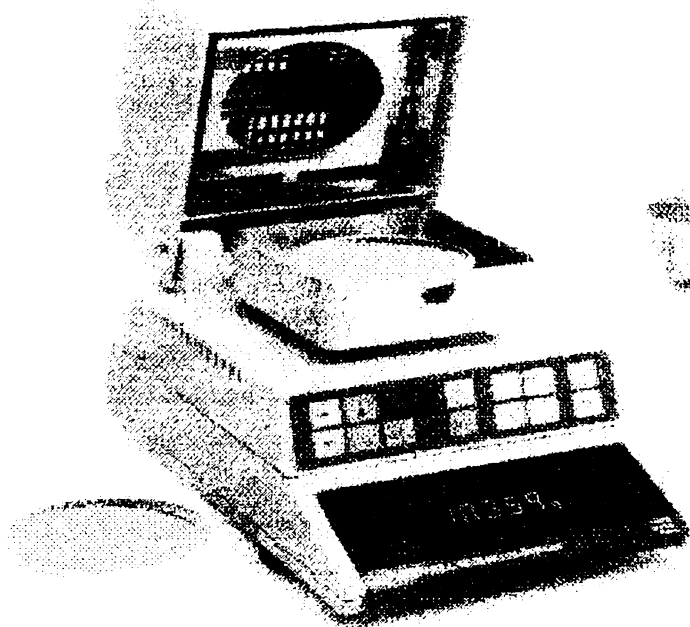
### 2.5.1 Conținutul de bitum

Dacă particulele de bitum dispersat ar fi ca niște sfere rigide, cu diametre egale, atunci concentrația maximă de bitum ar fi de 74,02 %. În realitate se pot obține emulsiile bituminoase și cu conținuturi mai mari de bitum, deoarece nu toate particulele dispersate sunt identice [113].

Practic, restricțiile impuse de aplicarea emulsiilor bituminoase în tehnologiile rutiere determină ca tipurile de emulsii produse industrial să nu aibă un conținut de bitum mai mare decât 70 %.

Deoarece conținutul de bitum al emulsiilor bituminoase obținute industrial nu corespunde cu cel teoretic prescris de dozajul de fabricație, este absolut necesară determinarea sa în laborator, sub formă de reziduu bituminos, care este format din bitum, emulgator și adaosul de substanțe minerale.

Principiul metodelor de determinare constă în stabilirea conținutului de apă al emulsiei și calculul cantității de reziduu bituminos. Practic, acesta se realizează prin extragerea apei cu xilen [98;114], cu alcool etilic [114] sau cu ajutorul unui umidometru similar celui prezentat în figura 2.10 [116].



**Figura 2.10.** Umidometru



Există o metodă rapidă, folosită pe șantier, care constă în evaporarea apei din emulsie și uscarea bitumului rezultat până la masă constantă [90].

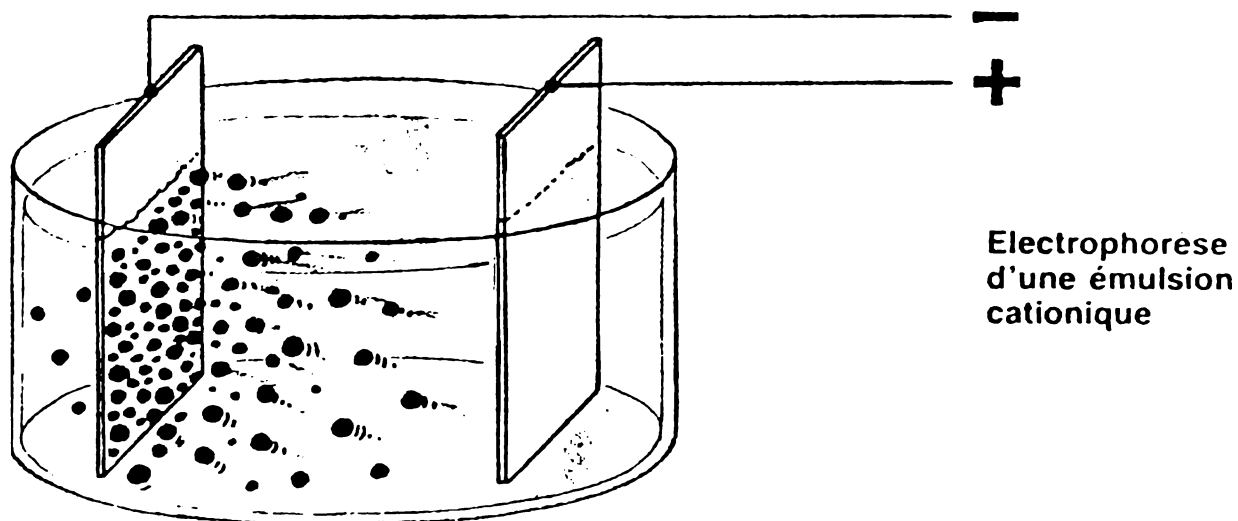
### 2.5.2 Proprietățile electrice (electroforeza)

Încărcarea electrică a particulelor de bitum dispersate conferă emulsiilor bituminoase aceleași proprietăți electrice ca și soluțiilor coloidale.

Dintre proprietățile electrice ale emulsiilor, electroforeza este aceea care a fost utilizată pentru clarificarea problemelor de adezivitate, rupere a emulsiei și ca metodă de determinare a emulsiilor bituminoase anionice sau cationice.

Dacă o emulsie bituminoasă este supusă unui curent electric, datorită electroforezei, particulele de bitum ale emulsiilor anionice vor migra către anod (electrodul pozitiv), iar cele ale emulsiilor cationice vor migra către catod (electrodul negativ). Astfel se poate stabili tipul emulsiei bituminoase, dacă acest lucru nu se poate stabili imediat printr-o măsurătoare de pH.

În figura 2.11 este prezentată schematic electroforeza emulsiilor bituminoase cationice [89].

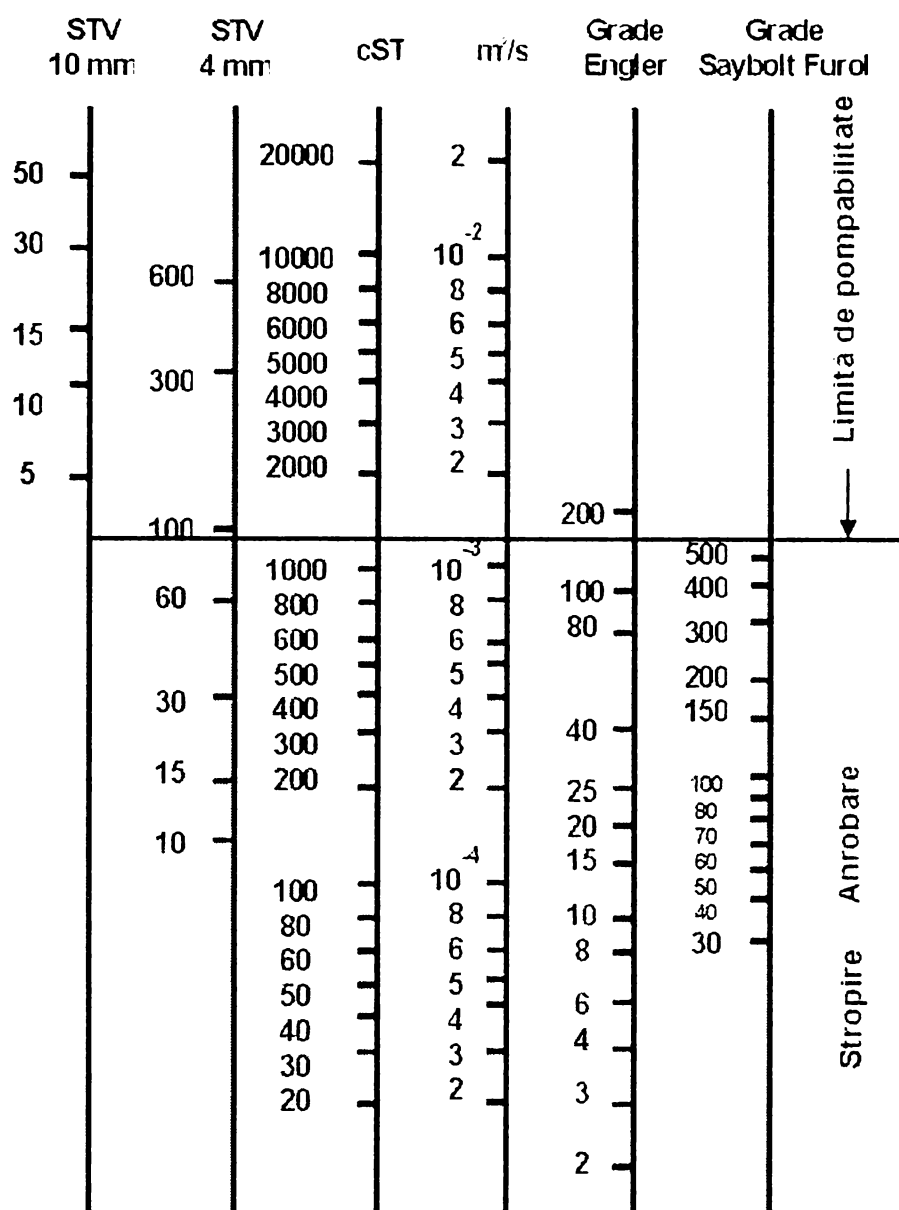


**Figura 2.11** Electroforeza unei emulsii bituminoase cationice

### 2.5.3. Viscositatea

Viscositatea este proprietatea emulsiei bituminoase de a opune rezistență la curgere, ca rezultat al interacțiunii dintre particulele constituente. Altfel spus, aceasta reprezintă gradul de fluiditate a emulsiei bituminoase.

În funcție de forma sa de exprimare, (dinamică, cinematică sau convențională), viscositatea se poate exprima în diferite unități de măsură. Figura 2.12 prezintă sub formă grafică relația dintre diferitele unități de măsură ale viscosității emulsiilor bituminoase.



**Figura 2.12.** Diagrama de conversie dintre diferitele unități de măsură ale viscozității emulsiilor bituminoase [89].

Această nomogramă evidențiază și limita de pompabilitate a emulsiilor bituminoase, parametru foarte important pentru utilizarea lor în construcția de drumuri.

Pentru tehnica rutieră prezintă interes viscozitatea convențională, sau pseudo-viscozitatea, care se determină prin măsurarea timpului de curgere a unui volum dat de emulsie bituminoasă dintr-un aparat, în condiții normale. Aparatele folosite în mod uzual se numesc Engler și STV, pentru care sunt elaborate norme și standarde de determinare a viscozității [98;114].

Viscozitatea emulsiilor bituminoase este influențată de conținutul de bitum, de viscozitatea fazei apoase, de conținutul de sare din bitum și de temperatură.

Astfel, pentru o variație a conținutului de bitum de la 50 % la 65 % mărirea viscozității emulsiilor bituminoase este puțin importantă și aproximativ liniară, așa cum este prezentat în tabelul 2.4 [89].

**Tabelul 2.4** Influența conținutului de bitum asupra viscozității emulsiilor bituminoase

| Conținutul de bitum, (%) | Viscozitatea la 20°C, (°E) |
|--------------------------|----------------------------|
| 50                       | 2,2...4,0                  |
| 55                       | 4,0...8,0                  |
| 60                       | 7,0...12,0                 |
| 65                       | 10,0...15,0                |

În schimb, pentru o creștere mică a conținutului de bitum peste valoarea de 65 %, se înregistrează creșteri exponențiale ale viscozității emulsiilor bituminoase, fapt care face ca fabricarea și folosirea lor să devină delicată.

Viscozitatea fazei apoase este mai mare decât cea a apei datorită adaosului de emulgator. Sunt anumiți emulgatori care în faza apoasă pot forma geluri, iar acestea determină o mărire considerabilă a viscozității emulsiei.

Dacă emulsia bituminoasă este preparată dintr-un bitum cu un conținut apreciabil de săruri solubile (în special clorură de sodiu), atunci viscozitatea sa va fi așa de mare încât emulsia va deveni nepompabilă. Acest dezavantaj, care este legat de diferența de presiune osmotică dintre faza apoasă, care nu conține sare, și particulele de bitum. El poate fi evitat prin adaosul de săruri solubile în faza apoasă.

Viscozitatea emulsiilor bituminoase se modifică foarte mult cu temperatura, comportament cunoscut sub denumirea de susceptibilitate termică. Acesta se determină cu relația 2.3 pentru care se folosesc două măsurători ale viscozității Engler efectuate la temperaturi diferite (10 °C respectiv 20 °C. sau 20 °C și 40 °C).

$$S = \frac{({}^{\circ}E_{10} - {}^{\circ}E_{20})}{{}^{\circ}E_{20}} \quad (2.3.)$$

în care:

S este susceptibilitatea termică;

${}^{\circ}E_{10}$  – viscozitatea la 10°C;

${}^{\circ}E_{20}$  – viscozitatea la 20°C (determinată în condițiile standardizate).

În practică, pentru a aprecia susceptibilitatea termică a unei emulsii, se măsoară viscozitatea Engler la cele două temperaturi și se determină variația ei în procente. Se recomandă ca pentru o scădere a temperaturii de la 20 °C la 10 °C respectiv o creștere de la 20 °C la 40 °C, viscozitatea emulsiei să nu se modifice cu mai mult decât 30 % [90].

#### 2.5.4 Omogenitatea emulsiei bituminoase

Emulsia bituminoasă nu trebuie să conțină particule de bitum cu diametrul mai mare decât 10 μm, deoarece acestea prezintă o tendință clară de sedimentare și din această cauză pot provoca obturarea rampelor și duzelor de stropire ale utilajelor.

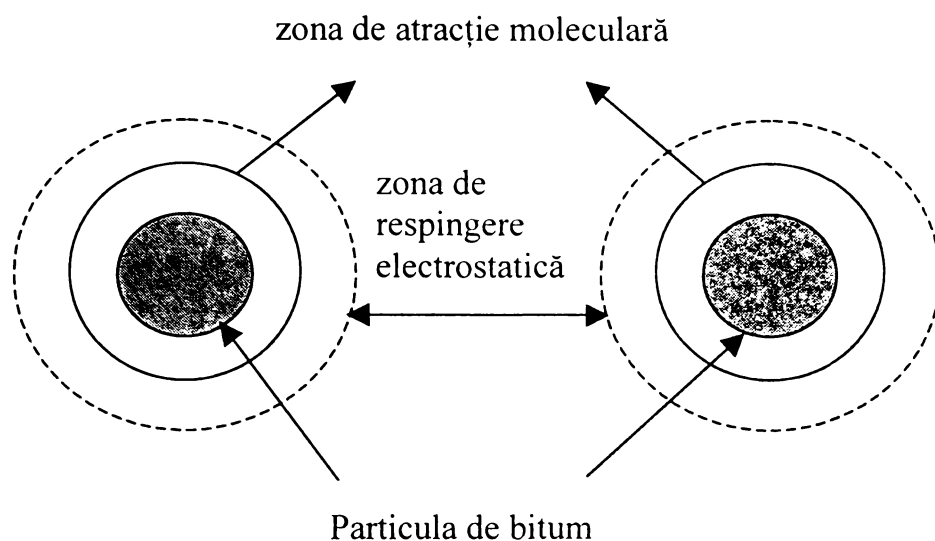
Omogenitatea emulsiilor se determină prin trecerea unei cantități date printr-o sită cu ochiuri standardizate [98;114].

#### 2.5.5 Stabilitatea la stocare

Instabilitatea termodinamică a emulsiilor bituminoase rezultă din tendința sistemului de a-și minimiza în timp energia liberă de suprafață prin diminuarea progresivă a suprafeței interfaciale bitum-emulgator.

În jurul fiecărei particule de bitum există “o zonă de respingere electrostatică” generată de identitatea sarcinilor emulgatorului. Aceasta, cu toată mișcarea browniană și agitația termică, va împiedica apropierea particulelor de bitum una față de alta la mai puțin de o distanță “d” a cărei valoare depinde de sarcina particulei.

Pe de altă parte, aceleași particule de bitum sunt atrase de o forță de atracție moleculară, care tinde să le unească (fenomenul de coalescență). Deci cele două particule de bitum se pot reprezenta ca în figura 2.13 [95].



**Figura 2.13** Particulele de bitum în emulsia bituminoasă

Prin urmare, stabilitatea emulsiilor bituminoase depinde de echilibrul de forțe care condiționează existența și dimensiunile zonelor de atracție și de repulsie.

Dacă zona de repulsie este mai mare decât cea de respingere emulsia va fi stabilă, iar dacă zona de atracție este mai mare, emulsia va fi instabilă.

În timp acest echilibru se va deplasa în favoarea forțelor de atracție moleculară, iar emulsiile bituminoase vor flocula, vor sedimenta, și în final, datorită fenomenului de coalescență se vor rupe, adică va avea loc separarea constituenților în două faze nemiscibile, bitum și apă. Figura 2.14 redă sugestiv această evoluție.

Primul semn vizibil al acestui fenomen este decantarea, care poate fi o sedimentare (depunerea bitumului la partea inferioară a vasului) sau o ecremare (separarea emulsiei în două emulsii de concentrații diferite, din care cea superioară este mai bogată în bitum). Elementul determinant al acestei etape este diferența de densitate dintre faze. Viteza de decantare se poate calcula cu relația lui Stokes, conform ecuației 2.4 [89].

$$v = \frac{2}{9} g \frac{r^2 (\rho_1 - \rho_2)}{\eta} = \frac{1}{18} g \frac{\phi^2 (\rho_1 - \rho_2)}{\eta} \quad (2.4)$$

în care: v este viteza de decantare;

g – accelerația gravitațională;

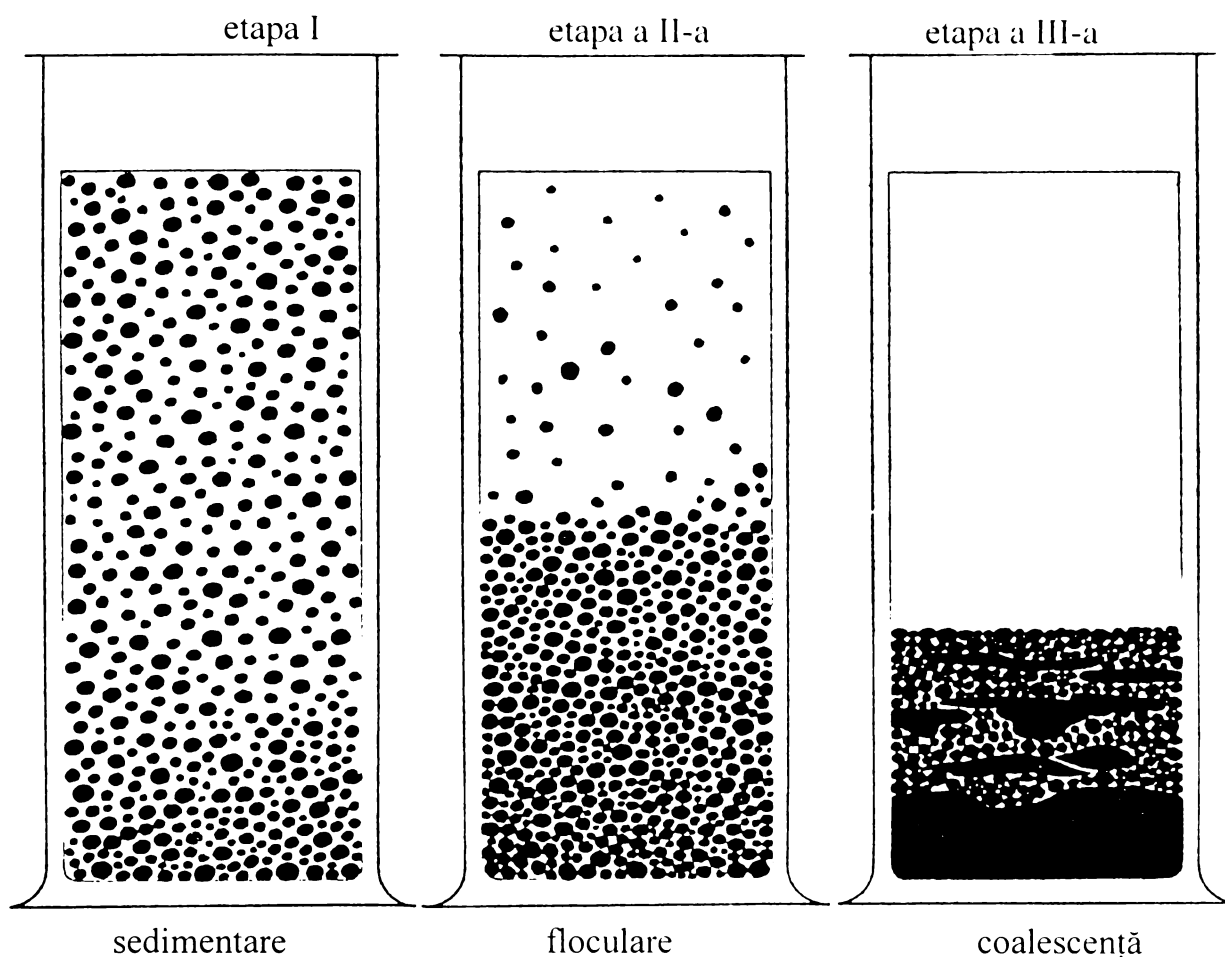
r – raza particulei de bitum;

$\Phi$  – diametrul particulei de bitum;

$\rho_1$  – densitatea bitumului;

$\rho_2$  – densitatea fazei apoase;

$\eta$  – viscozitatea fazei apoase.



**Figura 2.14** Evoluția emulsiilor bituminoase în timpul stocării

Pentru ca emulsia bituminoasă să fie stabilă este necesar ca viteza de decantare să tindă către zero. Acest lucru se poate realiza prin:

- obținerea unor particule mici de bitum cu diametrul de  $1\mu\text{m} \dots 10\mu\text{m}$ ;
- obținerea unor distribuții granulometrice înguste, situate în jurul unui diametru mediu de  $4\mu\text{m}$  (pentru morile coloidale) sau de  $8\mu\text{m}$  (în cazul altor utilaje);
- prin folosirea de componenți cu densități foarte apropiate, cea a fazei apoase fiind suficient de mare pentru a fi compatibilă cu condițiile de utilizare a emulsiilor bituminoase.

Etapa consecutivă sedimentării este floccularea. Aceasta este un proces reversibil, în care fiecare particulă de bitum mai este protejată de un film subțire de emulgator, emulsia regenerându-se printr-o amestecare simplă.

Coalescența emulsiilor bituminoase reprezintă unirea particulelor de bitum datorită discontinuității filmului protector de emulgator. Procesul este ireversibil și conduce la ruperea emulsiilor bituminoase.

Stabilitatea la stocare se determină în mod similar omogenității, conform normelor reglementate [98;114].

## 2.5.6 Ruperea emulsiilor bituminoase și adezivitatea bitumului rezidual la agregatele naturale

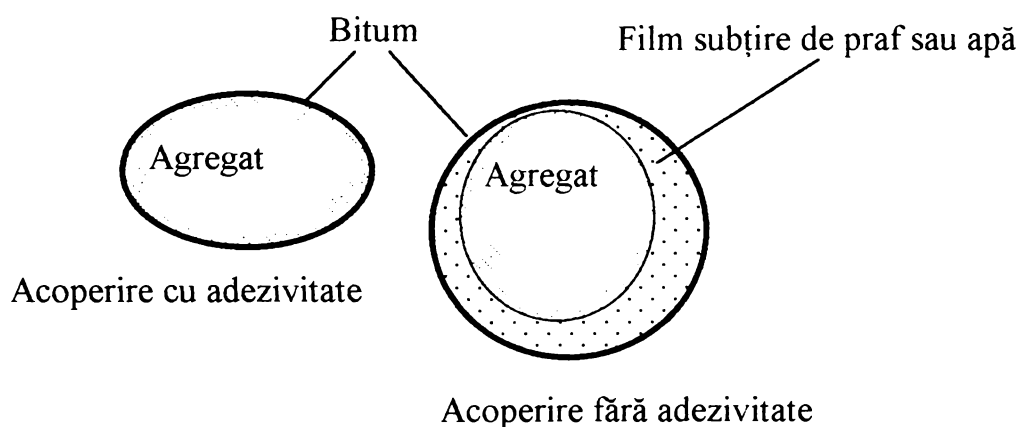
Ruperea emulsiilor bituminoase și adezivitatea bitumului rezidual sunt proprietăți extrinseci, care depind și de natura agregatului natural împreună cu care acestea sunt folosite.

Adezivitatea este proprietatea lianților de a adera la suprafața agregatelor și de a lipi granulele între ele [117]. Adezivitatea este eficientă dacă se realizează pe orice fel de rocă și se menține în prezența apei. Un liant aderă bine pe o granulă minerală dacă “udă” suprafața acesteia [44].

Adezivitatea dintre agregate și bitum este un fenomen de suprafață care depinde de contactul între cele două materiale, precum și de atracția dintre suprafețele acestora.

### 2.5.6.1 Mecanismul adezivității bitumului la agregatele naturale

Agregatele pot fi mai mult sau mai puțin hidrofile, ceea ce înseamnă că pot fi ușor udate de către apă. Bitumul este un material hidrofob și ca urmare nu are atracție pentru apă. Dacă suprafața agregatelor este acoperită cu un film subțire de apă, bitumul poate acoperi particula de agregat, dar nu va adera pe suprafața acesteia. Bitumul poate acoperi de asemenea și agregatele acoperite cu un strat subțire de praf, dar fără a se lipi de suprafața acestora. Stratul subțire de praf îngreunează contactul dintre bitum și suprafața agregatelor, așa cum este ilustrat în figura 2.15 [118].

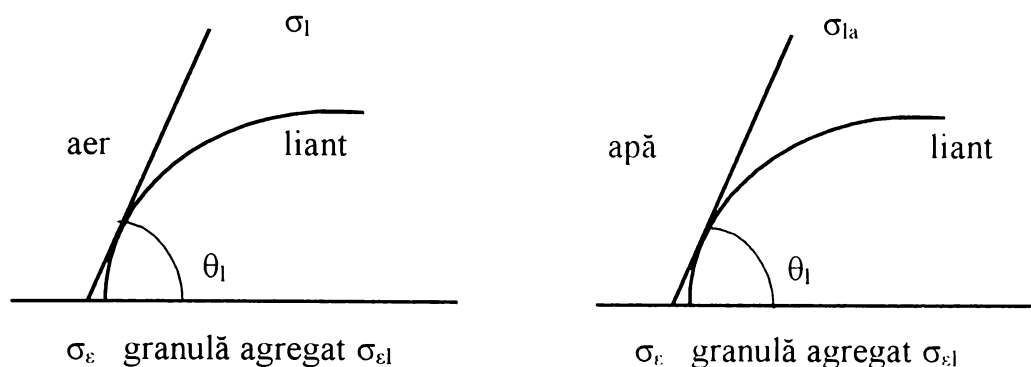


**Figura 2.15** Adezivitatea bitumului la agregate naturale

Pentru a se asigura un contact cât mai intim între bitum și suprafața agregatelor, bitumul trebuie să fie în stare lichidă, lucru care se poate realiza prin încălzire, fluxare cu solvenți sau prin emulsionare. Capacitatea bitumului lichid de a realiza contactul cu suprafața agregatului se numește capacitate de udare. Ea este foarte mult influențată de viscozitatea bitumului: cu cât viscozitatea bitumului este mai mică, cu atât este mai mare capacitatea de udare.

Bitumul este un produs hidrocarbonat și are o tensiune superficială mult mai mică decât apa și cele mai multe dintre agregate. Aceasta înseamnă că apa va uda agregatele mult mai ușor decât bitumul.

Udarea agregatului de către liant se realizează diferit, după cum fenomenul de anrobare are loc în prezența sau în absența apei. Condiția de udare se poate exprima prin echilibrul tensiunilor interfaciale, prezentat în figura 2.16 [44].



**Figura 2.16** Schema forțelor de legătură dintre bitum și agregat în aer și în apă

În absența apei, relația de echilibru se poate scrie (ecuația 2.5):

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \times \cos\theta_l \quad (2.5)$$

în care:  $\sigma_s$  este tensiunea superficială a agregatului;

$\sigma_l$  - tensiunea superficială a liantului;

$\sigma_{sl}$  - tensiunea superficială agregat - liant;

$\theta_l$  - unghiul de udare a agregatului.

Pentru realizarea adezivității se consumă un lucru mecanic dat de ecuația lui Dupre conform relației 2.6:

$$w_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - \sigma_{sl} \quad (2.6)$$

Dacă se înlocuiește  $\sigma_s$  din ecuația 2.5 rezultă:

$$w_{sl} = \sigma_l \times (1 + \cos\theta_l) \quad (2.7)$$

Se observă că energia de adeziune va fi cu atât mai mare (ceea ce este favorabil realizării unei bune adezivități) cu cât unghiul  $\theta_l$  va fi mai mic. În practică la temperatura de anrobare, agregatul fiind uscat,  $\theta_l$  este suficient de mic pentru ca udarea agregatului de către liant să fie bună.

În cazul în care liantul udă granula, pe suprafața de contact dintre rocă și liant se produce o adsorbție selectivă, adică unele micle rășinice sunt reținute pe suprafața agregatelor și servesc ca puncte de ancoraj pentru lanțurile de micle care se împletesc în masa liantului formând rețele reticulate.

În prezența apei, relația de echilibru se scrie:

$$\sigma_{sa} = \sigma_{sl} + \sigma_{la} \times \cos\theta_{la} \quad (2.8)$$

în care:  $\sigma_{sa}$  este tensiunea interfacială agregat-apă;

$\sigma_{la}$  - tensiunea interfacială bitum-apă.

Unghiul de contact  $\theta_{la}$  poate fi favorabil apei, în care se realizează o udare preferențială pentru apă, sau favorabil liantului, realizându-se o udare preferențială pentru bitum. Pentru ca bitumul să ude granula de agregat, trebuie să fie îndeplinită condiția:

$$\sigma_{sa} > \sigma_{sl} + \sigma_{la} \times \cos\theta_{la} \quad (2.9)$$

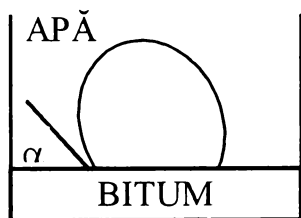
În acest caz, tensiunea agregat-apă fiind mai mare decât rezultanta tensiunilor agregat-bitum și bitum-apă, va determina întinderea bitumului pe suprafața granulei. Această condiție nu este, în general, verificată și udarea unui agregat de un bitum în prezența apei, este dificilă. Pentru a face posibilă udarea, trebuie micșorată tensiunea interfacială agregat-liant.

Dacă anrobarea este corectă, interfața continuă bitum-agregat este suficient de mare pentru a face neglijabilă posibilitatea rupturii interfaciale. Forțele de legătură existente între moleculele bitumului sunt în general, inferioare forțelor de adeziune, deci ruperea se va face prin materialul care are coeziunea cea mai mică, adică prin bitum.

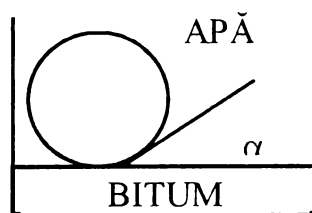
Rezistența opusă de filmul de bitum la dezanrobare se numește adezivitate pasivă. Aceasta este posibilă în momentul în care bitumul vine în contact cu agregatele uscate (cazul mixturilor asfaltice realizate la cald). Menținerea legăturii între granulele minerale impune, având în vedere solicitările în procesul de exploatare, ca pe de o parte să nu se producă nici o ruptură între filmul de bitum și granula minerală, iar pe de altă parte să nu se producă nici o ruptură în interiorul masei de bitum care face legătura între două sau mai multe granule minerale.

Totuși, sub influența apei, fenomenul de dezanrobare, adică ruperea legăturii dintre bitum și suprafața agregatelor, poate apărea mai târziu datorită faptului că agregatele au o afinitate mai mare pentru apă decât pentru bitum.

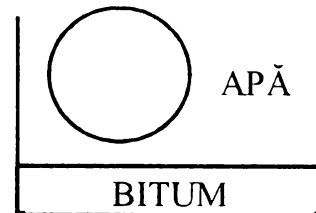
Dacă o picătură de bitum va fi pusă pe un agregat și imediat imersată în apă, va putea fi observat unghiul de contact dintre apă, agregat și bitum. Aceasta este o metodă simplă, care arată evoluția dezanrobării. În figura 2.17 este prezentat procesul dezanrobării; viteza procesului depinde de temperatură, tipul agregatului, viscozitatea și compoziția bitumului sau a emulsiei bituminoase [44,119].



a) momentul în care agregatul cu picătura de bitum sunt imersate în apă



b) apa începe să îndepărteze picătura de bitum de pe suprafața agregatului



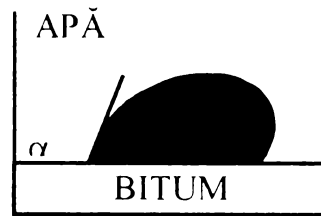
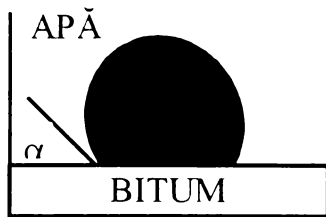
c) în final unghiul de contact este nul și bitumul a pierdut contactul cu suprafața agregatului

**Figura 2.17** Procesul de dezanrobare în prezența apei.

Adezivitatea pasivă poate fi protejată prin adăugarea unei mici cantități de aditiv. Aditivii sunt substanțe tensioactive, cu o compoziție și o structură în general identică emulgatorilor cationici.

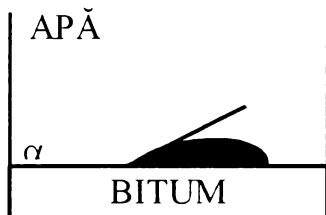


Dacă unui bitum pur i se adaugă un agent de adezivitate, acesta va acoperi chiar și agregatele umede. Acest proces este cunoscut sub numele de adezivitate activă, și este prezentat în figura 2.18 [105; 119].



a) în momentul imersării unghiul de contact este mai mic de  $90^\circ$

b) unghiul de contact crește și devine mai mare de  $90^\circ$



c) picătura de bitum se întinde pe suprafața agregatului, unghiul de contact crește, atingând în final  $180^\circ$

**Figura 2.18** Adezivitatea activă.

Adezivitatea activă este cea care se manifestă în cazul în care liantul hidrocarbonat utilizat în lucrările de drumuri este bitumul rezidual provenit de la emulsii bituminoase.

#### 2.5.6.2. Ruperea emulsiilor bituminoase în prezența agregatelor naturale

Ruperea emulsiilor bituminoase este fenomenul de separare în timp a componentelor nemiscibile, care se desfășoară în trei etape succesive (decantarea, flocularea și coalescența), așa cum s-a arătat la prezentarea problemelor legate de stabilitatea la stocare.

În prezența agregatelor minerale, ruperea emulsiilor bituminoase se poate produce prin două procese diferite, evaporarea apei și reacția chimică. Practic acestea se desfășoară simultan.

**Ruperea emulsiei bituminoase prin evaporarea apei** are loc la contactul acesteia cu agregatul mineral.

Prin evaporarea apei se produce o concentrare a particulelor de bitum și o creștere a forțelor de atracție moleculară care devin mai puternice decât cele de respingere electrostatică, și determină în acest fel ruperea emulsiei. Fenomenul este ilustrat sugestiv în figura 2.19 [120].

Acest proces, nu explică însă fenomenul de adezivitate a bitumului rezidual la agregatele minerale.

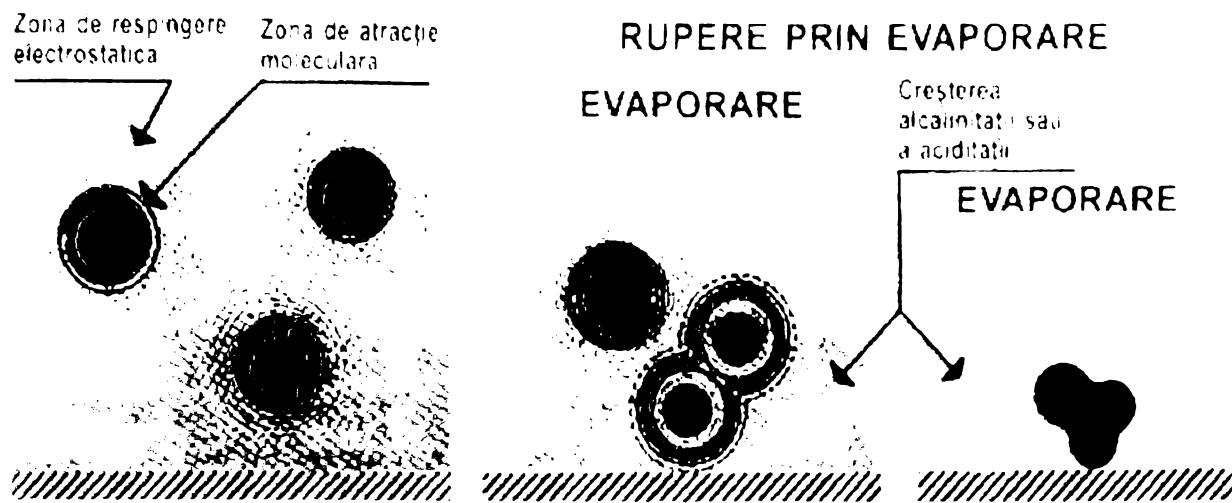


Figura 2.19 Ruperea emulsiei bituminoase prin evaporarea apei

Ruperea emulsiei bituminoase prin reacție chimică, are loc la contactul cu agregatele naturale, care vor ioniza superficial.

Dacă în urma schimbului de ioni, posibil a avea loc între agregatul natural și molecula de emulgator, se va forma un compus insolubil atunci se va produce ruperea emulsiei iar adezivitatea bitumului rezidual la agregatul mineral va fi asigurată [95].

Agregatele naturale folosite în construcția de drumuri se pot clasifica în funcție de compoziția lor, așa cum este prezentat schematic în figura 2.20 [89].

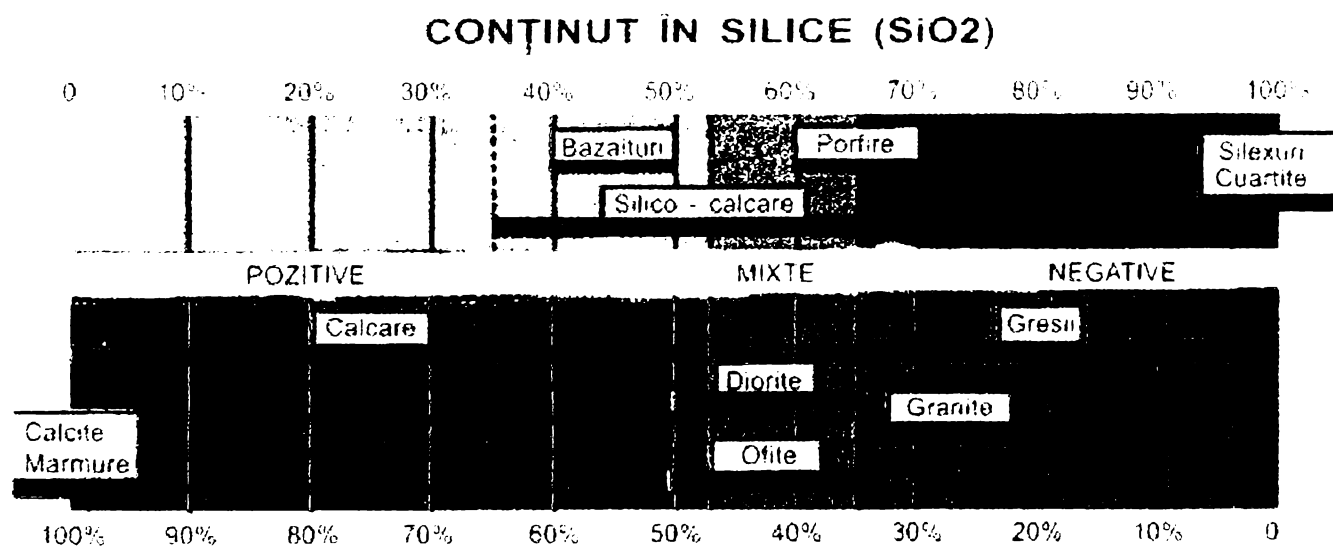


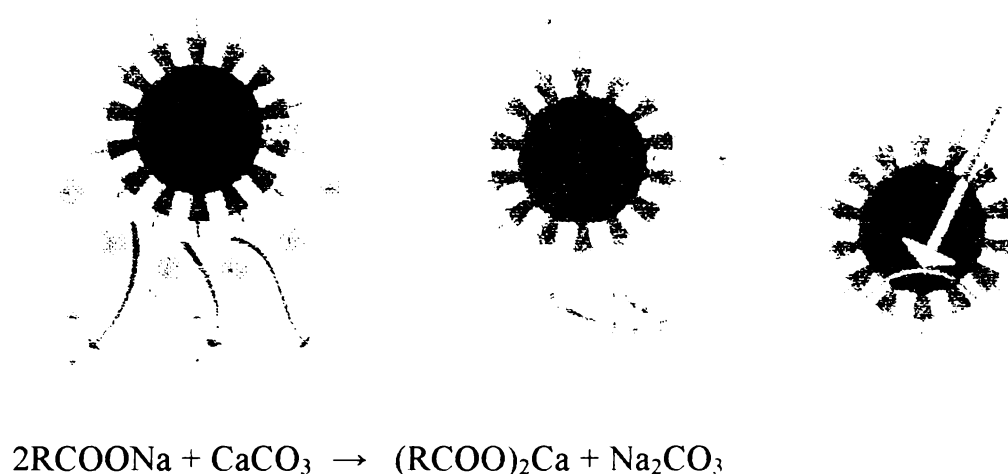
Figura 2.20 Clasificarea agregatelor naturale

O clasificare mai uzuală a acestor agregate ține cont doar de conținutul în dioxid de siliciu și este prezentată în tabelul 2.5.

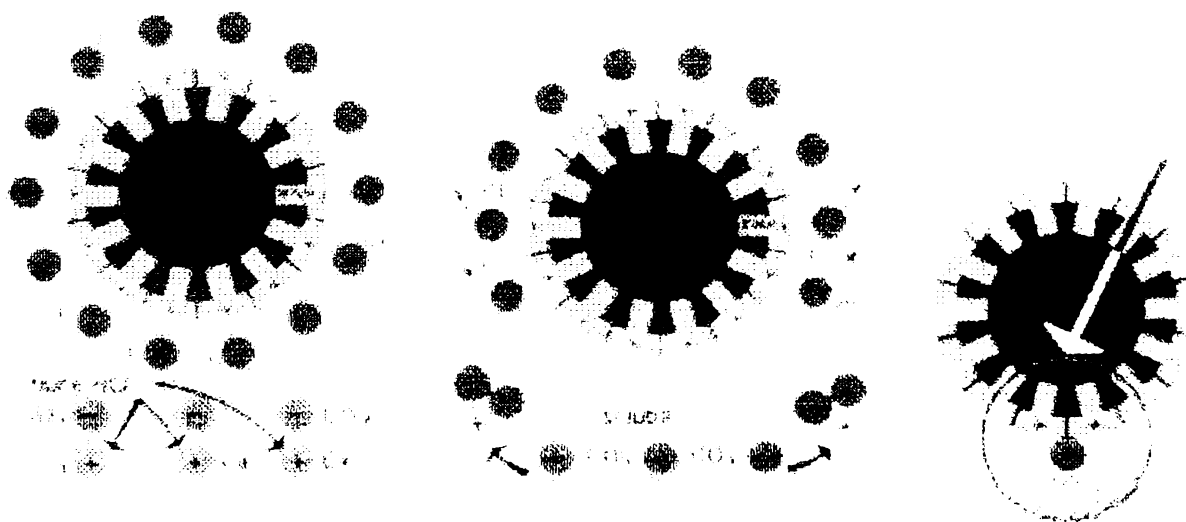
Tabelul 2.5 Clasificarea agregatelor naturale în funcție de conținutul în  $\text{SiO}_2$

| Denumire clasă agregate | Conținut $\text{SiO}_2$ (%) | Exemple de agregate            |
|-------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| acide                   | peste 70                    | silex; granit; gresie.         |
| neutre                  | 50 ... 70                   | silico-calcar; porfir; diorit. |
| bazice (bazice)         | sub 50                      | calcar; bazalt.                |

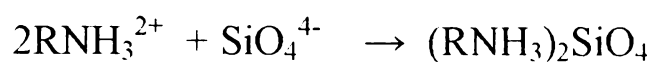
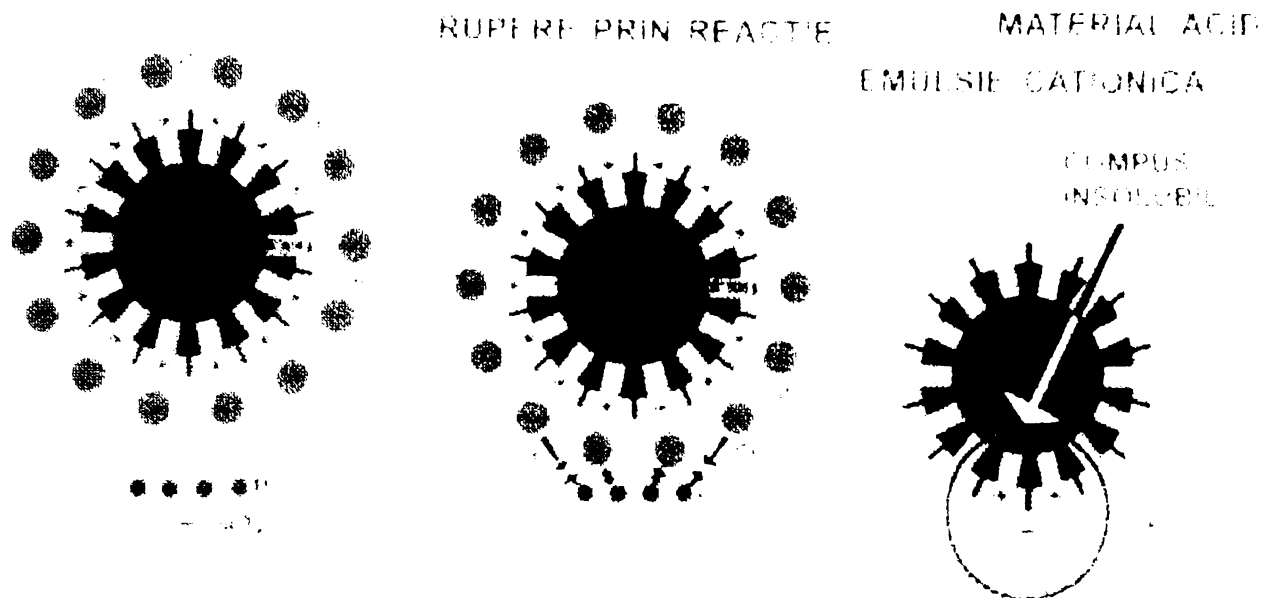
Ruperea emulsiilor bituminoase și adezivitatea bitumului rezidual la agregatele naturale este prezentată sintetic în tabelul 2.6 [89], în funcție de natura agregatului natural și de tipul de emulsie folosit, iar în figurile 2.21...2.24 sunt reprezentate schematic fiecare caz particular [120], împreună cu reacția chimică de formare a compusului insolubil.



**Figura 2.21** Ruperea emulsiei bituminoase anionice pe agregate alcaline și reacția de formare a compusului insolubil



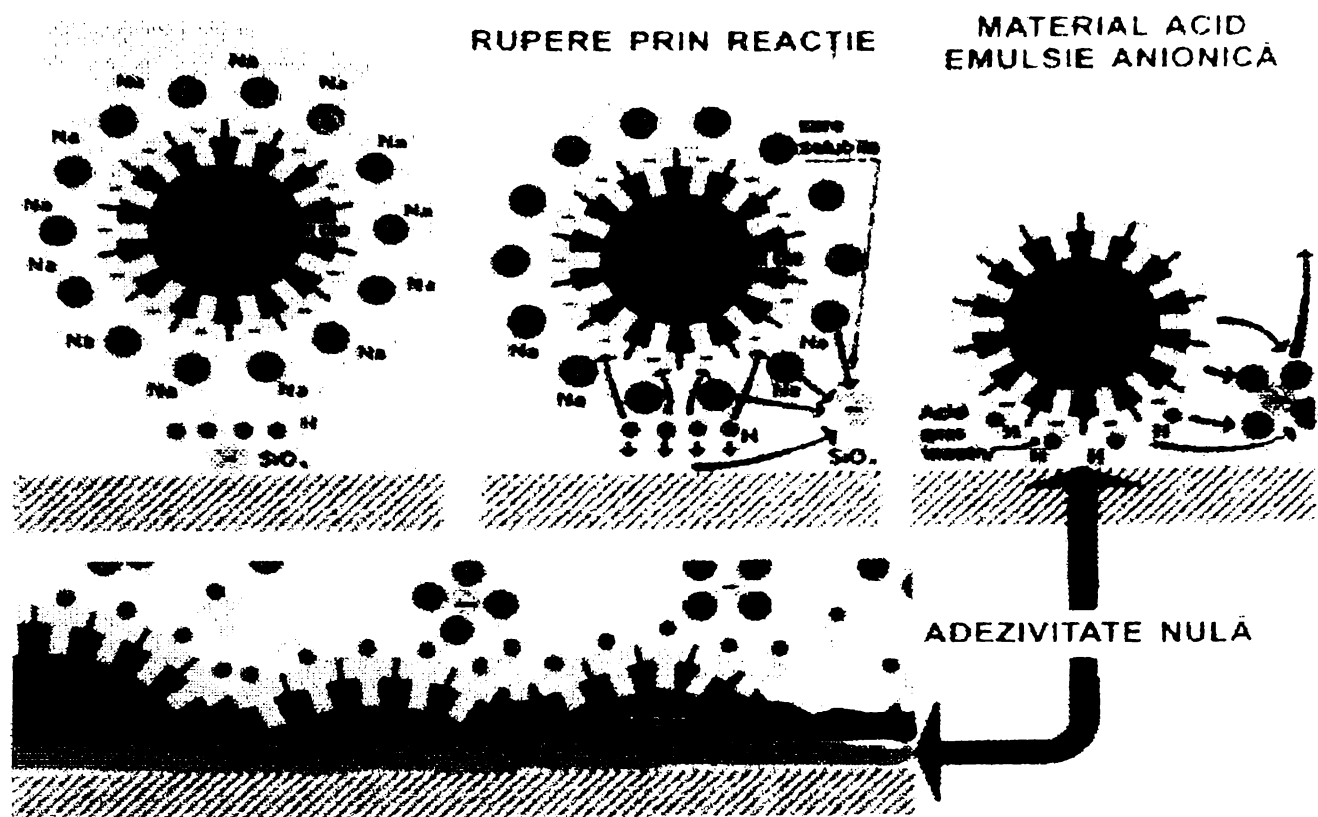
**Figura 2.22** Ruperea emulsiei bituminoase cationice pe agregate alcaline și reacția de formare a compusului insolubil



**Figura 2.23** Ruperea emulsiei bituminoase cationice pe agregate acide și reacția de formare a compusului insolubil

**Tabelul 2.6** Ruperea emulsiilor bituminoase și adezivitatea bitumului rezidual la agregatele naturale

| Material                                         | Emulsii cationice                                                                                     | Emulsii anionice                                                                              |
|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| electropozitiv<br>(calcar, bazalt)<br><br>       | reacție de neutralizare<br>▼<br>rinere<br>▼<br>formarea carbonatului<br>insolubil<br>▼<br>adezivitate | atracție<br>▼<br>rinere<br>▼<br>formarea săpunului de calciu<br>insolubil<br>▼<br>adezivitate |
| electronegativ (silex, cuarț,<br>granit)<br><br> | atracție<br>▼<br>rinere<br>▼<br>formarea silicatului<br>insolubil<br>▼<br>adezivitate                 | fără reacție de neutralizare<br><br>fără atracție                                             |



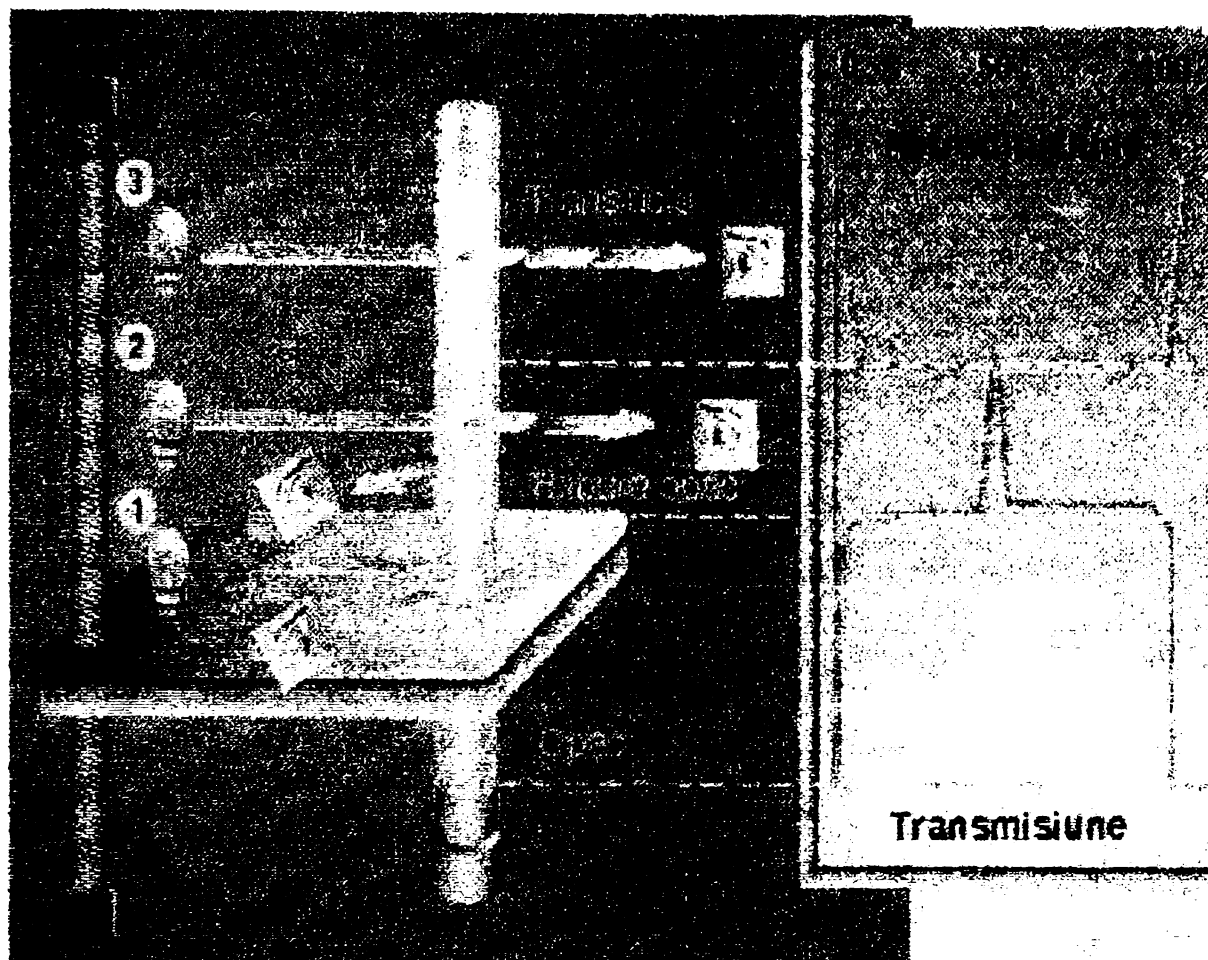
**Figura 2.24** Ruperea emulsiei bituminoase anionice pe agregate acide

Analiza celor prezentate în tabelul 2.6 și în figurile 2.21...2.24, arată faptul că emulsiile bituminoase cationice prezintă adezivitate atât pe roci alcaline cât și pe roci acide față de emulsiile anionice care au adezivitate numai pe rocile bazice. Aceasta este și justificarea folosirii în construcțiile de drumuri, pe scară mult mai largă a emulsiilor bituminoase cationice.

## 2.6 Metode și aparate moderne pentru investigarea emulsiilor bituminoase

Necesitatea cunoașterii și înțelegerii cât mai corecte a structurii emulsiilor bituminoase precum și a fenomenelor interfaciale, care guvernează ruperea acestora, a determinat dezvoltarea unor tehnici și aparaturi moderne de investigare care fac posibile studii referitoare la cinetica ruperii, micromorfologia, finețea, reologia respectiv reofizica emulsiilor bituminoase.

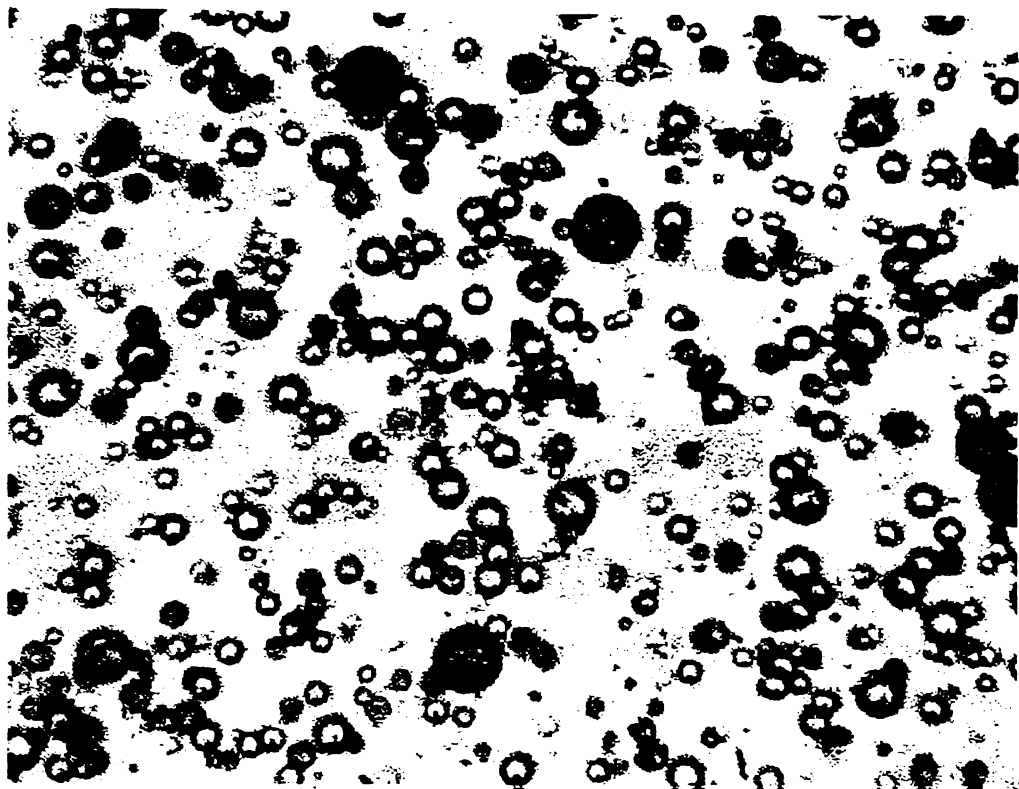
Studiul cineticii ruperii emulsiilor bituminoase se poate realiza cu aparatul numit Turbiscan, care este prezentat în figura 2.25 [121].



**Figura 2.25** Schema de principiu a aparatului Turbiscan

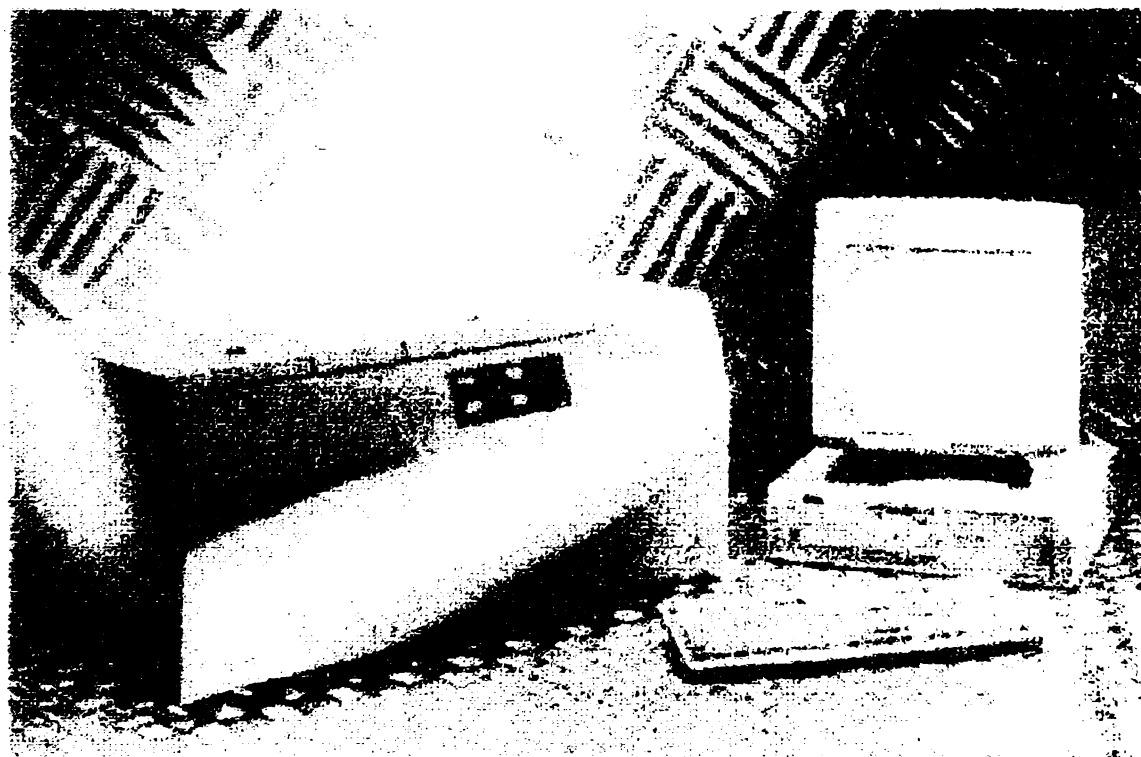
Acest aparat este de fapt un spectro - retrodifuziometru care permite lucrul în medii netransparente făcând posibil studiul fenomenelor de sedimentare, floclare și coalescență a emulsiilor bituminoase cu o viteză de 20 de ori mai mare decât cea caracteristică ochiului uman.

Globulele de bitum, apărute în urma fenomenelor enunțate mai sus, pot fi studiate în continuare prin microscopie (optică sau electronică) care poate vizualiza micromorfologia unei emulsii bituminoase, așa cum este arătat în figura 2.26 [121].



**Figura 2.26** Micromorfologia unei emulsii bituminoase.  
Scara 1 cm:5  $\mu$ m

**Finetea emulsiilor bituminoase** poate fi studiată cu ajutorul aparatului denumit **Ultrasizer**, care este prezentat în figura 2.27 [121].



**Figura 2.27** Spectroscop acustic Ultrasizer

Acest aparat este un spectroscop acustic, a cărui funcționare se bazează pe propagarea ultrasunetelor în medii concentrate, dimensiunea particulelor fiind dedusă din calculul atenuării ultrasunetelor în emulsia bituminoasă, fără să mai fie necesară diluarea ei ca în cazul metodelor microscopice. În acest fel, se pot studia emulsii cu concentrații de bitum de 0,1 %...70 %, care au dimensiunea particulelor cuprinsă de 0,01  $\mu\text{m}$ ...1  $\mu\text{m}$ .

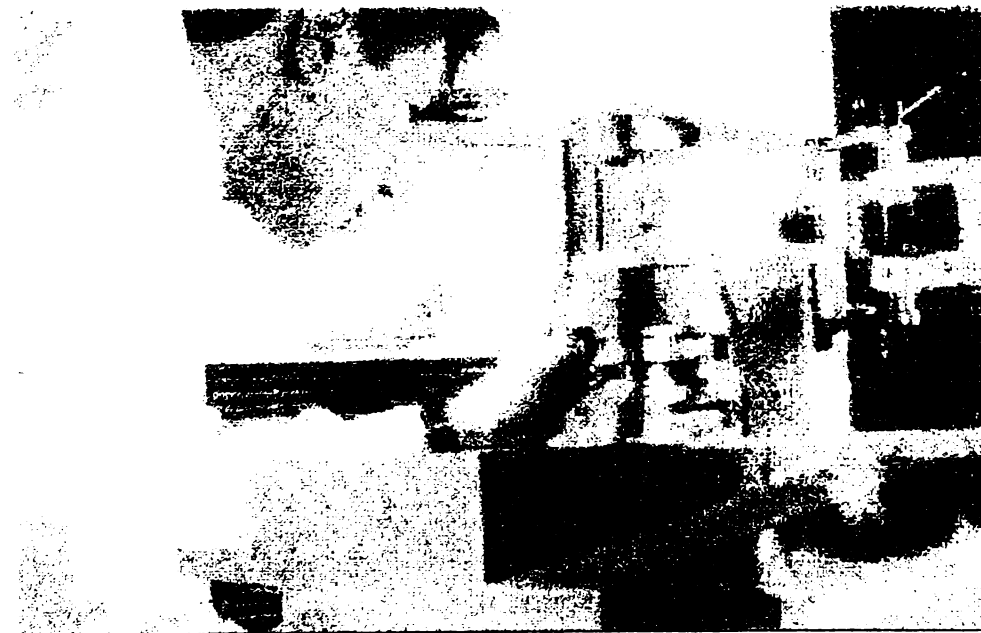
**Proprietățile interfaciale** sunt studiate cu ajutorul tensiometrelor. Cel mai nou aparat destinat acestor studii este tensiometrul dinamic ODT 200, care este prezentat în figura 2.28 [121].



**Figura 2.28** Tensiometrul dinamic ODT 200

Aparatul poate să lucreze la temperaturi ridicate, nu este influențat de viscozitatea emulsiei bituminoase și permite studierea fenomenelor de la interfața granulelor de bitum prin măsurarea tensiunii interfaciale, ținând cont de ecuația lui Laplace.

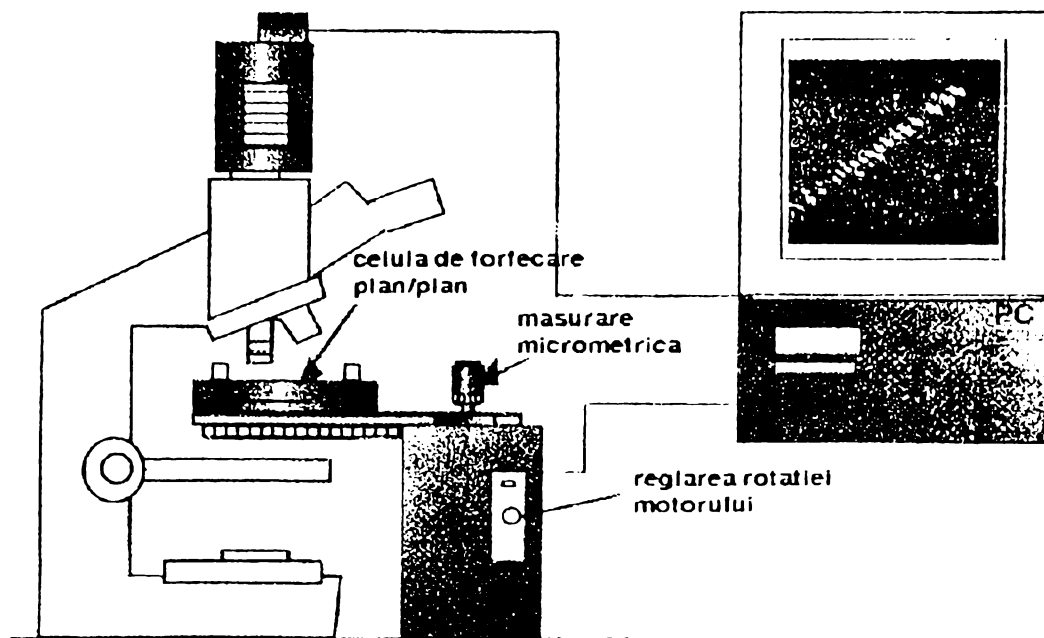
**Reologia emulsiilor** este studiată cu ajutorul reometrelor. Cel mai nou aparat destinat acestui scop este Reometru cu efort impus Carimed CSL 100, prezentat în figura 2.29 [121].



**Figura 2.29** Reometru cu efort impus



**Reofizica** permite studierea schimbării structurii emulsiei bituminoase în timpul forfecării, scurgerii sau coalescenței sale, folosind aparatul denumit RΦM 100 care este prezentat în figura 2.30 [121].



**Figura 2.30** Schema de principiu a aparatului RΦM 100

Aparatul permite observația microscopică a emulsiei bituminoase sub forfecare în geometrie plan / plan.

## 2.7 Stocarea și transportul emulsiilor bituminoase

Ideal ar fi ca emulsiile bituminoase proaspăt fabricate să fie livrate imediat pentru a fi folosite.

Emulsiile bituminoase sunt produse reci, neinflamabile și în consecință nu figurează în nomenclatorul materialelor periculoase, vehiculele care le transportă nefiind supuse regulilor de semnalizare particulară.

Transportul lor se realizează în aceleași mașini care sunt destinate produselor bituminoase calde (vagoane cisternă de cale ferată sau autocisterne), care sunt simplificate prin aceea că sistemul de încălzire și menținere a temperaturii devine inutil [89]. Rezervoarele folosite pot avea orice formă, singura restricție existând pentru transportul de volume mai mari decât  $10 \text{ m}^3$ , când rezervoarele sunt divizate cu pereți despărțitori, necesari pentru menținerea stabilității vehiculului.

Cum de obicei aprovizionarea cu bitum, dar mai ales consumul de emulsie are un caracter fluctuant, iar pe de altă parte producția orară a fabricilor depășește de cele mai multe ori cererea, stocarea devine o etapă necesară a lanțului tehnologic.

Emulsiile bituminoase formulate în prezent pot fi stocate până la câteva luni fără a-și altera proprietățile, fie pe platforma de producție, fie în depozite fixe sau mobile plasate în apropierea șantierelor utilizatoare.

Pe perioada stocării pot să apară următoarele incidente [89]:

- formarea la suprafața emulsiei, în contact cu aerul, a unei pelicule de bitum. Aceasta, protejează restul emulsiei de contactul cu aerul și poate fi eliminată printr-o simplă recirculare a produsului în același rezervor. Pentru a se micșora dimensiunile acestei pelicule, se recomandă stocarea emulsiilor bituminoase în rezervoare cilindrice verticale, a căror umplere se va face pe la partea superioară, prin conducte care merg până la baza lor. Golirea rezervoarelor se face tot pe la partea inferioară;
- creșterea vâscozității emulsiei datorită sedimentării, care se remediază printr-o încălzire ușoară;
- ruperea emulsiei bituminoase datorită amestecării diferitelor tipuri: anionică, cationică, cu rupere rapidă sau lentă. Prin urmare, la schimbarea tipului de emulsie ce urmează a fi stocată într-un rezervor, acesta se va spăla foarte bine;
- ruperea emulsiei bituminoase datorită înghețului, care poate fi evitată prin stocarea la temperaturi pozitive.

Pentru folosire pe timp friguros se prepară emulsii speciale, care să nu se rupă din cauza înghețului.

### Capitolul 3. Contribuții la realizarea unui nou procedeu de obținere a biturilor pentru drumuri prin suflarea cu aer a maselor bituminoase

Având în vedere obiectivele strategiei de dezvoltare a drumurilor publice din România [121;122], îmbunătățirea calității îmbrăcăminților rutiere capătă un caracter permanent. Rezolvarea acestei probleme este dependentă în mare măsură și de calitatea lianților hidrocarbonați (bitumuri de petrol și emulsii bituminoase) folosiți la construcția și întreținerea drumurilor.

Acest capitol (primul care se referă la partea experimentală) prezintă contribuțiile proprii la studiul procesului de fabricare a biturilor rutiere suflate și la realizarea unui procedeu nou pentru obținerea acestora.

Motivația acestui capitol constă în faptul că în România, categoria de bitumuri de petrol folosită cel mai des în tehnologiile rutiere, este cea a biturilor neparafinoase obținute prin procedeu de suflare cu aer. În cadrul acestei categorii, reprezentative sunt biturile pentru drumuri fabricate la rafinăria “Petrosub” din Suplacu de Barcău, care dețin de altfel și segmentul majoritar din piața internă, cu toate că nereproductibilitatea calității acestora a ridicat, nu de puține ori, probleme serioase constructorilor de drumuri.

Studiul literaturii de specialitate prezentat în capitolul 1.6 al tezei, care se referă la tehnologiile de fabricare a biturilor rutiere, arată că în ultimii 30 de ani nu s-au semnalat dezvoltări deosebite sau modernizări ale procedurii de suflare cu aer.

Biturile neparafinoase, pentru drumuri, folosite la noi în țară sunt fabricate din țițeiuri A<sub>3</sub>. Prelucrarea acestora se realizează în mai multe rafinării, inclusiv cea de la Suplacu de Barcău, care procesează exclusiv țițeiul provenit din zăcămintul omonim și fabrică bitumuri pentru drumuri printr-un procedeu mixt de suflare cu aer a rezidiilor de la distilarea în vid (mase bituminoase).

Tabelul 3.1 prezintă compoziția și caracteristicile maselor bituminoase neparafinoase prelucrate în rafinăriile din România [26].

**Tabelul 3.1** Compoziția și caracteristicile maselor bituminoase prelucrate în rafinăriile românești

| Nr. crt. | Caracteristici, compoziție                                                                                    | Rafinăria                   |                              |                              |                              |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|          |                                                                                                               | Vega                        | Nr.1 Ploiești                | Petrosub                     | Teleajăn                     |
| 1.       | Punct de înmuiere inel și bilă, (°C)                                                                          | 30...32                     | 35...68                      | 18...45                      | 42...45                      |
| 2.       | Conținut în parafine,(%)                                                                                      | 1,1...1,3                   | -                            | 1,0...1,3                    | 3...4                        |
| 3.       | Compoziție;<br>-hidrocarburi saturate, (%)<br>-hidrocarburi aromatice, (%)<br>-rășini, (%)<br>-asfaltene, (%) | 33,3<br>42,3<br>16,7<br>7,5 | 39,3<br>39,3<br>10,7<br>10,7 | 36,0<br>37,9<br>12,9<br>13,2 | 17,7<br>51,9<br>13,3<br>17,1 |
| 4.       | Raport rășini /asfaltene                                                                                      | 2,22                        | 1,00                         | 0,92                         | 0,77                         |
| 5.       | Coeficient de dispersie                                                                                       | 1,45                        | 1,00                         | 1,03                         | 1,87                         |

Analiza datelor prezentate în tabelul 3.1 arată următoarele:

- consistența maselor bituminoase exprimată prin punctele de înmuiere înel și bilă se modifică în limite largi;
- variația conținutului de parafină este limitată la intervalul 1,1...1,3 %;
- masele bituminoase cu cel mai mare conținut de asfaltene (13,2 %) sunt cele prelucrate la Suplacu de Barcău, ceea ce înseamnă că bitumurile suflate obținute aici ar trebui să fie din punct de vedere calitativ mai bune decât celelalte.

În încercarea de rezolvare a problemei deficiențelor de calitate a bitumurilor suflate, am efectuat studiile prezentate în acest capitol, care au fost orientate spre:

- analiza cauzelor care determină nereproductibilitatea calității bitumurilor;
- propunerea și studiul unei noi soluții tehnice pentru procesul de obținere a bitumurilor pentru drumuri prin suflarea cu aer a maselor bituminoase neparafinoase.

### **3.1 Analiza cauzelor care determină nereproductibilitatea calității bitumurilor neparafinoase pentru drumuri**

În opinia autorului, nereproductibilitatea calității bitumurilor fabricate prin suflarea cu aer a maselor bituminoase poate fi determinată pe de o parte de variabilitatea compoziției și caracteristicilor maselor bituminoase iar pe de altă parte de deficiențele manifestate de procesul tehnologic aplicat.

#### **3.1.1 Studiul variabilității compoziției și caracteristicilor maselor bituminoase neparafinoase folosite la fabricarea bitumurilor pentru drumuri**

La realizarea acestui studiu s-a urmat o metodologie de lucru care să permită aplicarea metodelor statistice pentru caracterizarea maselor bituminoase.

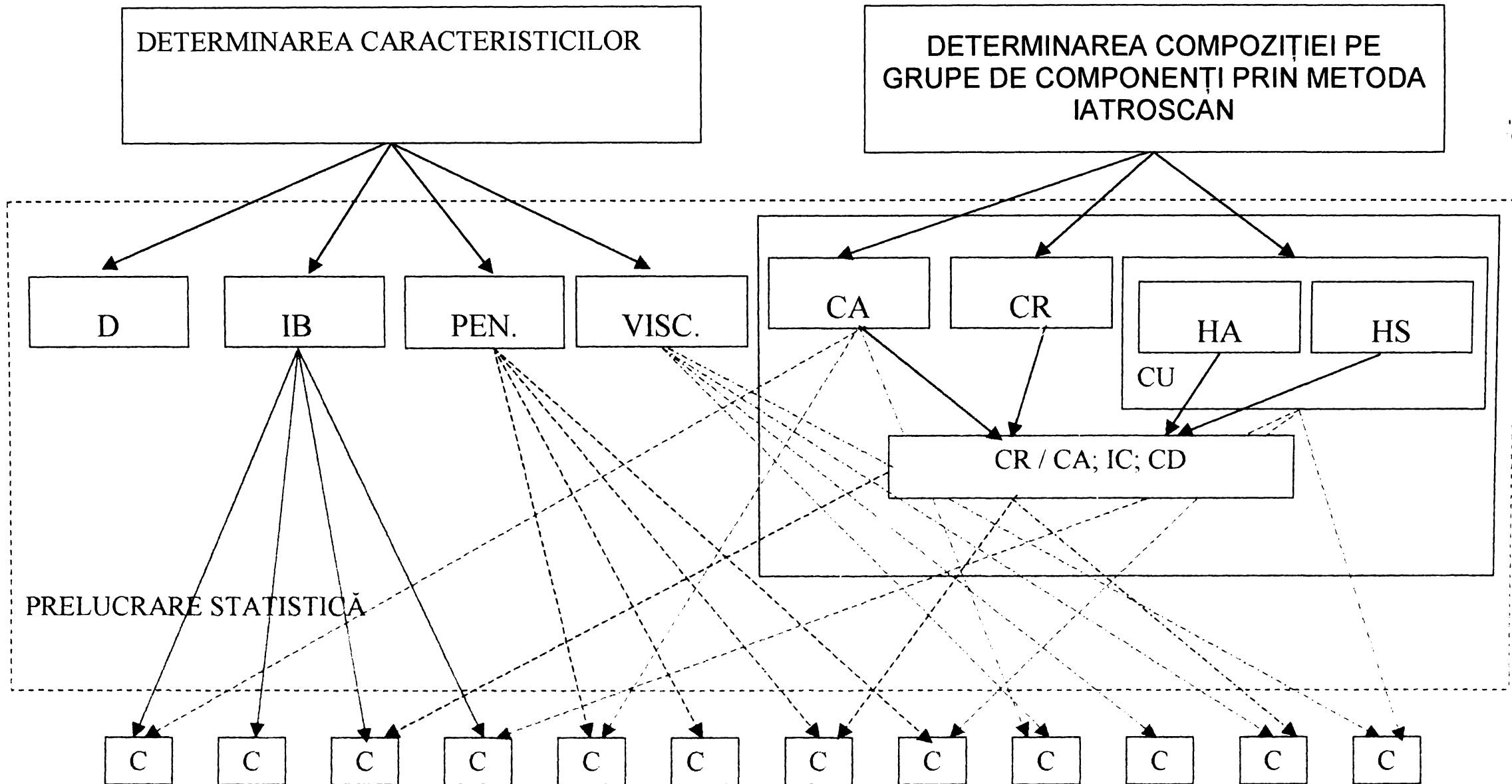
##### **3.1.1.1 Metodologia de lucru**

S-a prelevat un eșantion alcătuit din 60 de probe de masă bituminoasă neparafinoasă, în mod aleator într-o perioadă de 60 zile consecutive. Pentru aceste probe s-au determinat caracteristicile (greutate specifică, punct de înmuiere înel și bilă, penetrație și viscozitatea convențională Engler) conform metodelor standardizate și compozițiile pe grupe de componenți, prin metoda IATROSCAN.

Datele obținute au permis studiul statistic al variabilității compoziției și consistenței maselor bituminoase, determinarea stării coloidale a acestora și corelarea caracteristicilor maselor bituminoase cu compoziția lor pe grupe de componenți respectiv cu starea coloidală.

În figura 3.1 este prezentată schema de cercetare care s-a adoptat pentru efectuarea studiului.

# MASE BITUMINOASE



**Figura 3.1** Schema de cercetare în cazul maselor bituminoase [123].

unde: D – densitate; IB – inel și bilă; PEN – penetrație; VISC – vâscozitate; CA, CR, HS, HA, CU – conținut de asfaltene, rășini, hidrocarburi saturate, hidrocarburi aromatice, uleiuri; IC – indice de stabilitate coloidală; CD - coeficient dispersie; C - corelare

### 3.1.1.2 Variabilitatea compoziției și a caracteristicilor maselor bituminoase neparafinoase folosite la fabricarea biturilor pentru drumuri

Rezultatele experimentale obținute la studiul compoziției maselor bituminoase sunt prezentate în tabelul 3.2 [123]. Acesta cuprinde și valorile raportului conținut rășini/conținut asfaltene, ale indicelui de stabilitate coloidală respectiv ale coeficientului de dispersie care au fost calculate conform relațiilor 1.3 și 1.4.

Datele referitoare la fiecare caracteristică sau conținut pe grupe de componenți, au fost prelucrate statistic, folosind relațiile următoare [124;125]:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (3.1)$$

$$\mu = \frac{X_{\min.} + X_{\max.}}{2} \quad (3.2)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n}} \quad (3.3)$$

$$t_{\text{calc.}} = \frac{(\bar{X} - \mu) \cdot \sqrt{n}}{\sigma} \quad (3.4)$$

$$c_v = \frac{\sigma}{\bar{X}} \cdot 100[\%] \quad (3.5)$$

$$\bar{X}_P = \bar{X} \pm t_{(P, n-1)} \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (3.6)$$

$$l = \frac{X_{\max} - X_{\min}}{1 + 3,322 \cdot \log(n)} \quad (3.7)$$

În ecuațiile 3.1... 3.6

- $n$  - este numărul de probe;
- $X_{\min}$  - valoarea minimă a seriei;
- $X_{\max}$  - valoarea maximă a seriei;
- $\bar{X}$  - media aritmetică;
- $\mu$  - media seriei;
- $\sigma$  - abaterea standard;
- $c_v$  - coeficientul de variație;
- $t_{\text{calc}}$  - valoarea calculată a testului;
- $t_{(P, n-1)}$  - valoarea testului Student pentru o probabilitate  $P$  și  $n-1$  grade de libertate;
- $\bar{X}_P$  - valoarea medie probabilă pentru o probabilitate  $P$ ;
- $l$  - lungimea intervalului.

În figurile 3.2...3.13 sunt prezentate histogramele și parametrii statistici ai seriilor de valori studiate.

**Tabelul 3.2** Rezultate experimentale

| Nr. crt. | Densitate (g/cm <sup>3</sup> ) | Inel si bila (°C) | Pene-tratie (mm <sup>-1</sup> ) | Viscozi-tate 125°C (°E) | Asfaltene (A) | Rasini (R) | Uleiuri (U) | Aromate (HA) | Saturate (HS) | Rășini/Asfaltene | IC   | CD   |
|----------|--------------------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------------|---------------|------------|-------------|--------------|---------------|------------------|------|------|
| 1        | -                              | 30                | 295                             | -                       | 12,91         | 25,51      | 61,58       | 34,57        | 27,01         | 1,976            | 0,66 | 1,51 |
| 2        | -                              | 29                | 284                             | -                       | 12,78         | 26,72      | 60,5        | 31,74        | 28,76         | 2,091            | 0,71 | 1,41 |
| 3        | 0,96                           | 33                | 278                             | 19,59                   | 10,37         | 27,01      | 62,62       | 37,41        | 25,21         | 2,605            | 0,55 | 1,81 |
| 4        | 0,94                           | 35                | >300                            | 17,92                   | 10,1          | 24,35      | 65,55       | 38,29        | 27,26         | 2,411            | 0,60 | 1,68 |
| 5        | 0,95                           | 31                | 288                             | 22,18                   | 10,61         | 24,79      | 64,6        | 35,52        | 29,08         | 2,336            | 0,66 | 1,52 |
| 6        | 0,96                           | 35,5              | 244                             | 28,03                   | 11,79         | 26,13      | 62,08       | 36,04        | 26,04         | 2,216            | 0,61 | 1,64 |
| 7        | 0,96                           | 33                | 276                             | 27,31                   | 11,19         | 26,17      | 62,64       | 35,66        | 26,98         | 2,339            | 0,62 | 1,62 |
| 8        | 0,92                           | 33                | 295                             | 28,67                   | 10,98         | 25,91      | 63,11       | 40,58        | 22,53         | 2,36             | 0,50 | 1,98 |
| 9        | 0,97                           | 33,5              | 250                             | 22,59                   | 11,62         | 25,84      | 62,54       | 35,89        | 26,65         | 2,224            | 0,62 | 1,61 |
| 10       | -                              | 37                | 266                             | -                       | 12,28         | 28,28      | 59,44       | 38,04        | 21,4          | 2,303            | 0,51 | 1,97 |
| 11       | 0,95                           | 37                | 288                             | 27,54                   | 12,75         | 22,36      | 64,89       | 37,53        | 27,36         | 1,754            | 0,67 | 1,49 |
| 12       | -                              | 38                | 272                             | -                       | 13,82         | 25,48      | 60,7        | 39,76        | 20,94         | 1,844            | 0,53 | 1,88 |
| 13       | 0,92                           | 31                | >300                            | 23,59                   | 10,04         | 27,64      | 62,3        | 36,93        | 25,37         | 2,753            | 0,55 | 1,82 |
| 14       | 0,96                           | 29,5              | 276                             | 20,73                   | 9,72          | 23,67      | 66,61       | 39,47        | 27,14         | 2,435            | 0,58 | 1,71 |
| 15       | 0,96                           | 31,5              | 280                             | 22,47                   | 10,65         | 23,24      | 66,11       | 37,07        | 29,04         | 2,182            | 0,66 | 1,52 |
| 16       | 0,95                           | 28                | 281                             | 17,83                   | 9,28          | 24,26      | 66,46       | 37,88        | 28,58         | 2,614            | 0,61 | 1,64 |
| 17       | 0,93                           | 25,5              | >300                            | 15,97                   | 9,21          | 24,67      | 66,12       | 35,89        | 30,23         | 2,679            | 0,65 | 1,54 |
| 18       | 0,95                           | 30                | >300                            | 19,73                   | 9,53          | 23,8       | 66,67       | 39,1         | 27,57         | 2,497            | 0,59 | 1,70 |
| 19       | 0,89                           | -                 | -                               | 7,48                    | 7,9           | 20         | 72,1        | 33,98        | 38,12         | 2,532            | 0,85 | 1,17 |
| 20       | 0,90                           | 15                | -                               | 13,62                   | 9,89          | 21,53      | 68,58       | 34,18        | 34,4          | 2,177            | 0,80 | 1,26 |
| 21       | 0,95                           | 22,5              | -                               | 13,52                   | 9,9           | 34,37      | 55,73       | 32,72        | 23,01         | 3,472            | 0,49 | 2,04 |

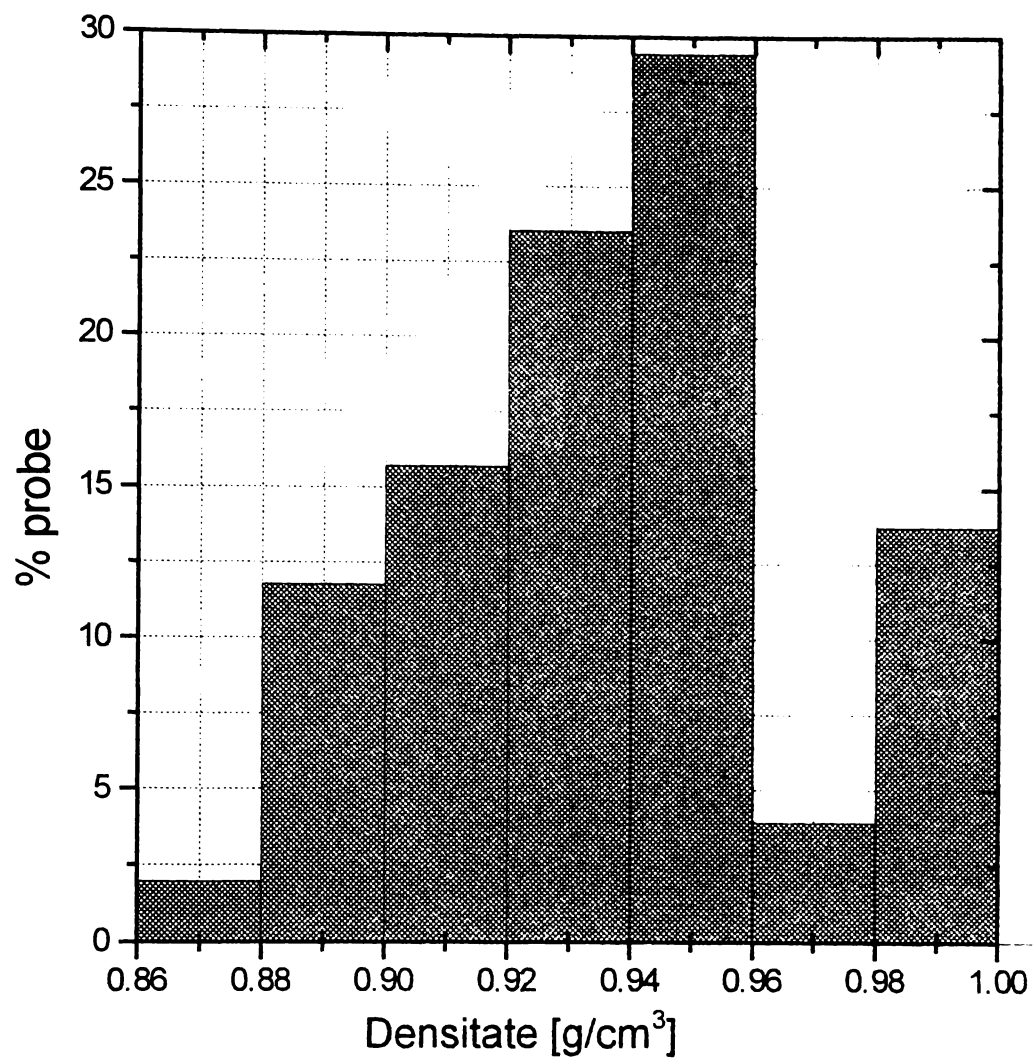


**Tabelul 3.2** Rezultate experimentale (continuare)

| Nr. crt. | Densitate (g/cm <sup>3</sup> ) | Inel si bila (°C) | Pene-tratie (mm <sup>-1</sup> ) | Viscozi-tate 125°C (°E) | Asfaltene (A) | Rasini (R) | Uleiuri (U) | Aromate (HA) | Saturate (HS) | Rășini/Asfaltene | IC   | CD   |
|----------|--------------------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------------|---------------|------------|-------------|--------------|---------------|------------------|------|------|
| 22       | 0,96                           | 26,5              | -                               | 12,69                   | 9,45          | 39,54      | 51,01       | 26,97        | 24,04         | 4,184            | 0,50 | 1,99 |
| 23       | -                              | 29,5              | 278                             | 27,32                   | 11,6          | 27,29      | 61,11       | 34,79        | 26,32         | 2,353            | 0,61 | 1,64 |
| 24       | 0,96                           | 27                | -                               | 22,45                   | 10,61         | 32,7       | 56,69       | 33,91        | 22,78         | 3,082            | 0,50 | 1,99 |
| 25       | 0,91                           | 22,5              | -                               | 20,32                   | 10,14         | 21,91      | 67,95       | 36,33        | 31,62         | 2,161            | 0,72 | 1,39 |
| 26       | 0,94                           | 27                | 297                             | 18,92                   | 9,13          | 22,72      | 68,15       | 38,11        | 30,04         | 2,488            | 0,64 | 1,55 |
| 27       | 0,89                           | 14,5              | -                               | 11,57                   | 9,83          | 19,73      | 70,44       | 36,31        | 34,13         | 2,007            | 0,78 | 1,27 |
| 28       | 0,87                           | 14                | -                               | 12,23                   | 9,67          | 17,84      | 72,49       | 36,65        | 35,84         | 1,845            | 0,84 | 1,20 |
| 29       | 0,93                           | 23                | -                               | 15,24                   | 8,88          | 25,8       | 65,32       | 33,37        | 31,95         | 2,905            | 0,69 | 1,45 |
| 30       | 0,91                           | 25,5              | -                               | 14,43                   | 9,07          | 22,19      | 68,74       | 38,44        | 30,3          | 2,447            | 0,65 | 1,54 |
| 31       | -                              | 22,5              | -                               | 12,11                   | 9,89          | 26,48      | 63,63       | 35,97        | 27,66         | 2,677            | 0,60 | 1,66 |
| 32       | 0,91                           | 24                | -                               | 15,65                   | 9,56          | 23,06      | 67,38       | 37,08        | 30,3          | 2,412            | 0,66 | 1,51 |
| 33       | 0,94                           | 27                | -                               | 20,46                   | 10,58         | 27,89      | 61,53       | 34,05        | 27,48         | 2,636            | 0,61 | 1,63 |
| 34       | 0,95                           | 25,5              | -                               | 18,15                   | 10,19         | 33,67      | 56,14       | 31,04        | 25,1          | 3,304            | 0,55 | 1,83 |
| 35       | 0,97                           | 30,5              | 279                             | 25,99                   | 10,83         | 23,84      | 65,83       | 38,51        | 27,32         | 2,201            | 0,61 | 1,63 |
| 36       | 0,95                           | 29                | 288                             | 15,5                    | 9,12          | 26,5       | 64,38       | 37,45        | 26,93         | 2,906            | 0,56 | 1,77 |
| 37       | 0,91                           | 29                | 251                             | 14,7                    | 9,37          | 21,63      | 69          | 39,3         | 29,7          | 2,308            | 0,64 | 1,56 |
| 38       | 0,93                           | 30                | 244                             | 15,77                   | 9,06          | 21,86      | 69,08       | 38,91        | 30,17         | 2,413            | 0,65 | 1,55 |
| 39       | 0,93                           | 30                | 246                             | 20,33                   | 9,09          | 23,89      | 67,02       | 38,68        | 28,34         | 2,628            | 0,60 | 1,67 |
| 40       | 0,94                           | 26,5              | 276                             | 10,11                   | 8,26          | 22,52      | 68,22       | 40,51        | 27,71         | 2,726            | 0,57 | 1,75 |
| 41       | 0,96                           | 29,5              | 283                             | -                       | 12,89         | 26,32      | 60,79       | 35,99        | 24,8          | 2,042            | 0,60 | 1,65 |
| 42       | 0,91                           | 27,5              | 265                             | 16,56                   | 10,46         | 23,95      | 65,59       | 38,74        | 26,85         | 2,29             | 0,60 | 1,68 |

**Tabelul 3.2** Rezultate experimentale (continuare).

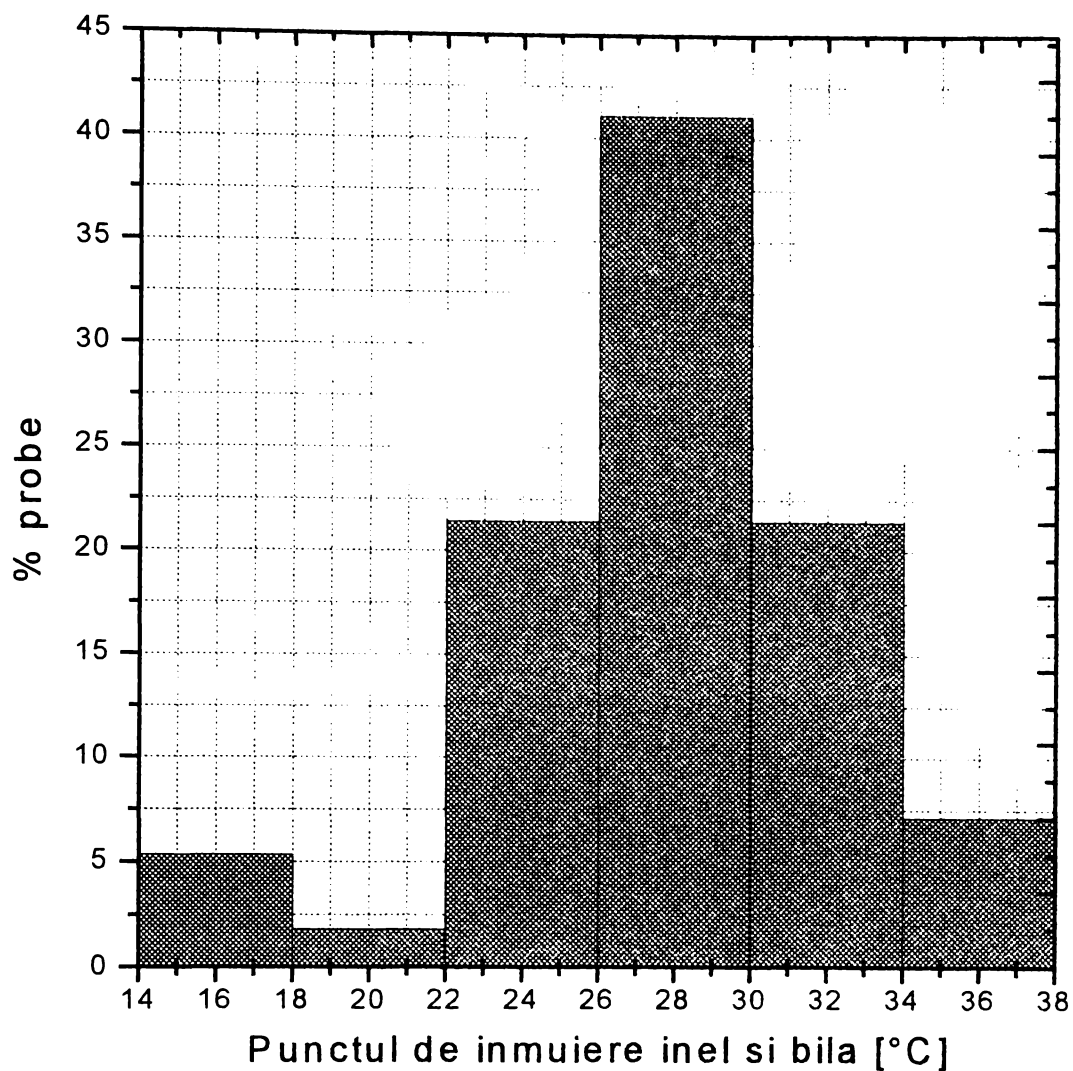
| Nr. crt. | Densitate (g/cm <sup>3</sup> ) | Inel si bila (°C) | Pene-tratie (mm <sup>-1</sup> ) | Viscozi-tate 125°C (°E) | Asfaltene (A) | Rasini (R) | Uleiuri (U) | Aromate (HA) | Saturate (HS) | Rășini/Asfaltene | IC   | CD   |
|----------|--------------------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------------|---------------|------------|-------------|--------------|---------------|------------------|------|------|
| 43       | 0,92                           | 27,5              | 281                             | 26,37                   | 11,04         | 27,58      | 61,38       | 34,77        | 26,61         | 2,498            | 0,60 | 1,66 |
| 44       | -                              | 29,5              | 269                             | -                       | 12,43         | 27,63      | 59,94       | 33,48        | 26,46         | 2,223            | 0,64 | 1,57 |
| 45       | 0,92                           | 26                | 300                             | 18,92                   | 9,52          | 26,52      | 63,96       | 35,62        | 28,34         | 2,786            | 0,61 | 1,64 |
| 46       | 0,9                            | -                 | >300                            | 6,3                     | 7,51          | 22,27      | 69,32       | 31,62        | 37,7          | 2,965            | 0,84 | 1,19 |
| 47       | -                              | 25                | 294                             | 16,83                   | 9,4           | 24,36      | 66,24       | 36,76        | 29,48         | 2,591            | 0,64 | 1,57 |
| 48       | 0,9                            | 24                | 285                             | 23,7                    | 10,9          | 23,53      | 65,57       | 31,06        | 34,51         | 2,159            | 0,83 | 1,20 |
| 49       | 0,89                           | 21                | 295                             | 19,52                   | 9,26          | 20,84      | 69,9        | 36,73        | 33,17         | 2,251            | 0,74 | 1,36 |
| 50       | 0,88                           | -                 | -                               | 12,12                   | 8,19          | 20,3       | 71,51       | 34,27        | 37,24         | 2,479            | 0,83 | 1,20 |
| 51       | -                              | 28,5              | 278                             | -                       | 12,27         | 27,39      | 60,34       | 30,26        | 30,08         | 2,232            | 0,73 | 1,36 |
| 52       | 0,99                           | 27,5              | 282                             | 18,05                   | 11,86         | 24,95      | 63,19       | 34,95        | 28,24         | 2,104            | 0,67 | 1,49 |
| 53       | 0,89                           | -                 | -                               | 6,67                    | 7,41          | 19,9       | 72,69       | 36,71        | 35,98         | 2,686            | 0,77 | 1,30 |
| 54       | 0,99                           | 25                | 289                             | 17,92                   | 9,46          | 24,83      | 65,71       | 39,85        | 25,86         | 2,625            | 0,55 | 1,83 |
| 55       | 0,99                           | 26                | 264                             | 16,15                   | 10            | 23,18      | 66,82       | 36,81        | 30,01         | 2,318            | 0,67 | 1,50 |
| 56       | 0,99                           | 27,5              | 275                             | 17,92                   | 9,4           | 22,59      | 68,01       | 39,34        | 28,67         | 2,403            | 0,61 | 1,63 |
| 57       | 0,99                           | 27                | 292                             | 17,46                   | 10            | 22,06      | 67,94       | 38,9         | 29,04         | 2,206            | 0,64 | 1,56 |
| 58       | 0,89                           | 26                | 284                             | 15,51                   | 9,96          | 23,6       | 66,44       | 38,22        | 28,22         | 2,369            | 0,62 | 1,62 |
| 59       | 0,99                           | 27                | 287                             | 16,47                   | 9,27          | 21,26      | 69,47       | 39,87        | 29,6          | 2,293            | 0,64 | 1,57 |
| 60       | 0,99                           | 25,5              | 275                             | 16,47                   | 9,32          | 24,39      | 66,29       | 36,86        | 29,43         | 2,617            | 0,63 | 1,58 |



#### DENSITATEA

|                                                                                                            |                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| Număr probe                                                                                                | 51              |
| Valoarea minimă a seriei de date, $X_{min}$                                                                | 0,87            |
| Valoarea maximă a seriei de date, $X_{max}$                                                                | 0,99            |
| Media aritmetică, $\bar{X}$                                                                                | 0,94            |
| Media seriei, $\mu$                                                                                        | 0,93            |
| Abaterea standard, $\sigma$                                                                                | 0,03            |
| Coeficientul de variație, $c_v$ [%]                                                                        | 3,51            |
| Intervalul de încredere pentru media aritmetică a seriei de date (la o probabilitate de 95 %), $\bar{X}_P$ | $0,94 \pm 0,01$ |

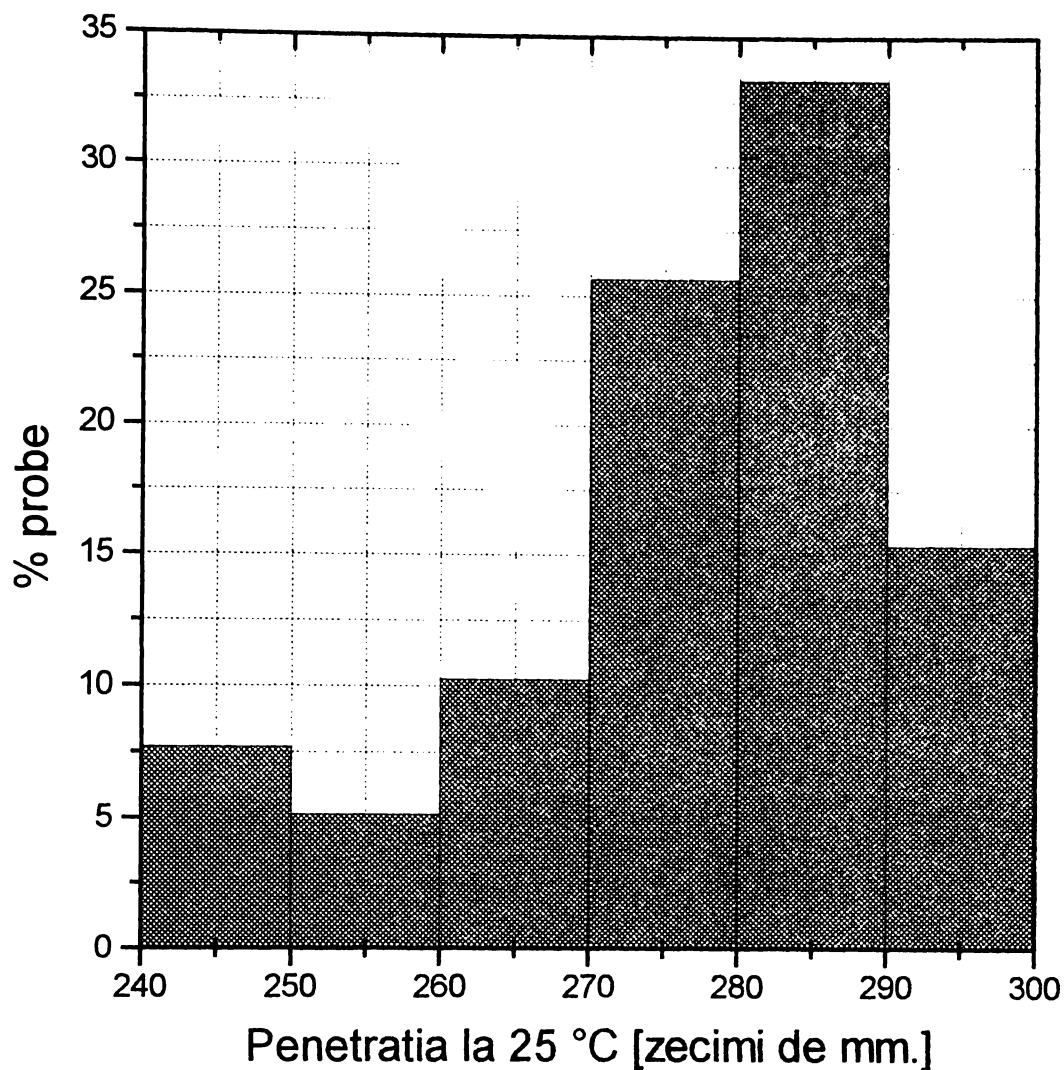
**Figura 3.2** Histograma și parametrii statistici pentru seria valorilor densității



#### PUNCTUL DE ÎNMUIERE INEL SI BILĂ

|                                                                                                            |                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Număr probe                                                                                                | 56               |
| Valoarea minimă a seriei de date, $X_{min}$                                                                | 14               |
| Valoarea maximă a seriei de date, $X_{max}$                                                                | 38               |
| Media aritmetică, $\bar{X}$                                                                                | 27,71            |
| Media seriei, $\mu$                                                                                        | 26               |
| Abaterea standard, $\sigma$                                                                                | 4,90             |
| Coeficientul de variație, $c_v$ [%]                                                                        | 17,67            |
| Intervalul de încredere pentru media aritmetică a seriei de date (la o probabilitate de 95 %), $\bar{X}_P$ | $27,71 \pm 1,09$ |

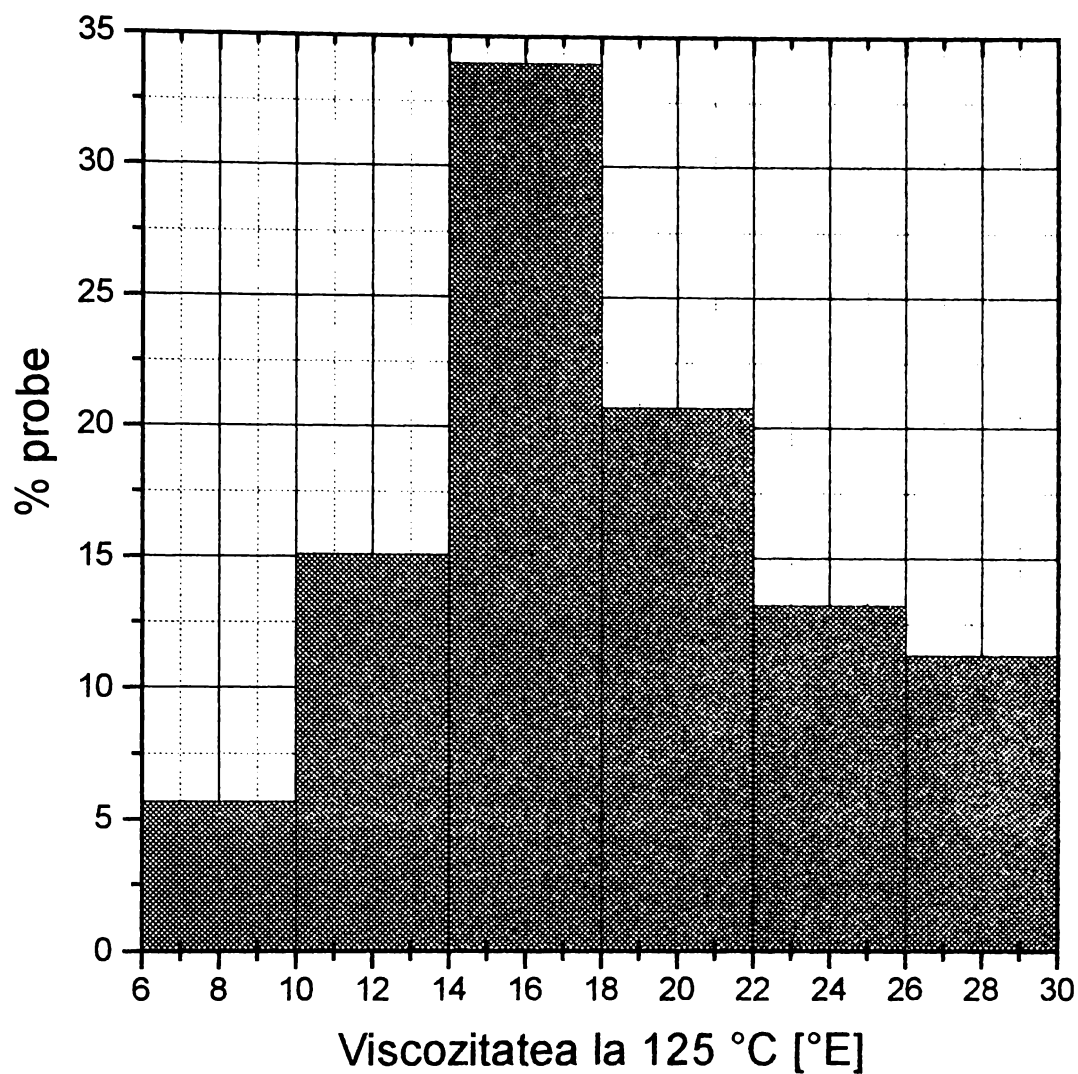
**Figura 3.3** Histograma și parametrii statistici pentru seria valorilor punctului de înmuiere inel și bilă



#### PENETRATIA

|                                                                                                            |             |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| Număr probe                                                                                                | 39          |
| Valoarea minimă a seriei de date, $X_{min}$                                                                | 244         |
| Valoarea maximă a seriei de date, $X_{max}$                                                                | 300         |
| Media aritmetică, $\bar{X}$                                                                                | 278         |
| Media seriei, $\mu$                                                                                        | 272         |
| Abaterea standard, $\sigma$                                                                                | 14,63       |
| Coeficientul de variație, $c_v$ [%]                                                                        | 5,27        |
| Intervalul de încredere pentru media aritmetică a seriei de date (la o probabilitate de 95 %), $\bar{X}_p$ | $278 \pm 4$ |

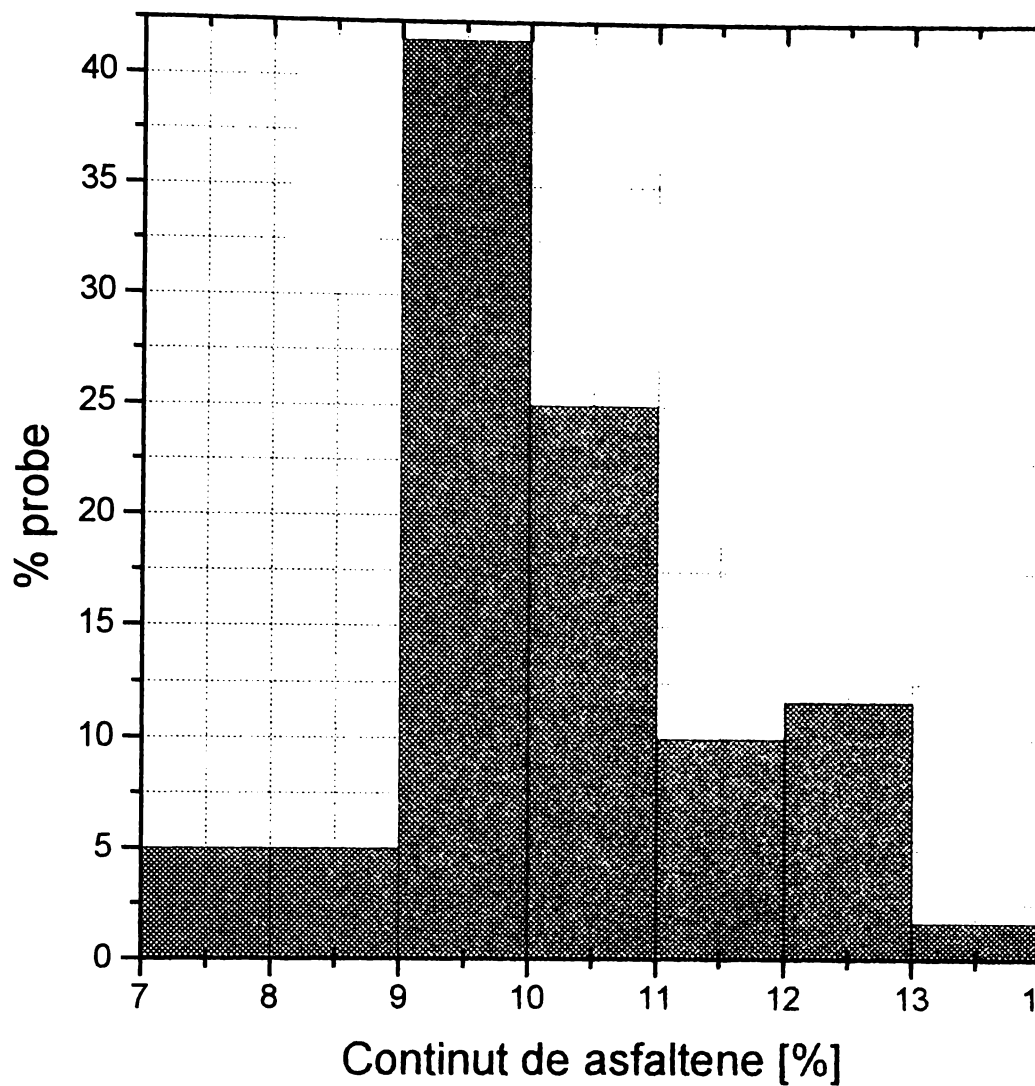
**Figura 3.4** Histograma și parametrii statistici pentru seria valorilor penetrației



#### VISCOZITATEA ENGLER LA 125°C

|                                                                                                            |              |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Număr probe                                                                                                | 53           |
| Valoarea minimă a seriei de date, $X_{min}$                                                                | 6,3          |
| Valoarea maximă a seriei de date, $X_{max}$                                                                | 28,67        |
| Media aritmetică, $\bar{X}$                                                                                | 18,03        |
| Media seriei, $\mu$                                                                                        | 17,49        |
| Abaterea standard, $\sigma$                                                                                | 5,34         |
| Coeficientul de variație, $c_v$ [%]                                                                        | 29,59        |
| Intervalul de încredere pentru media aritmetică a seriei de date (la o probabilitate de 95 %), $\bar{X}_P$ | 18,03 ± 1,23 |

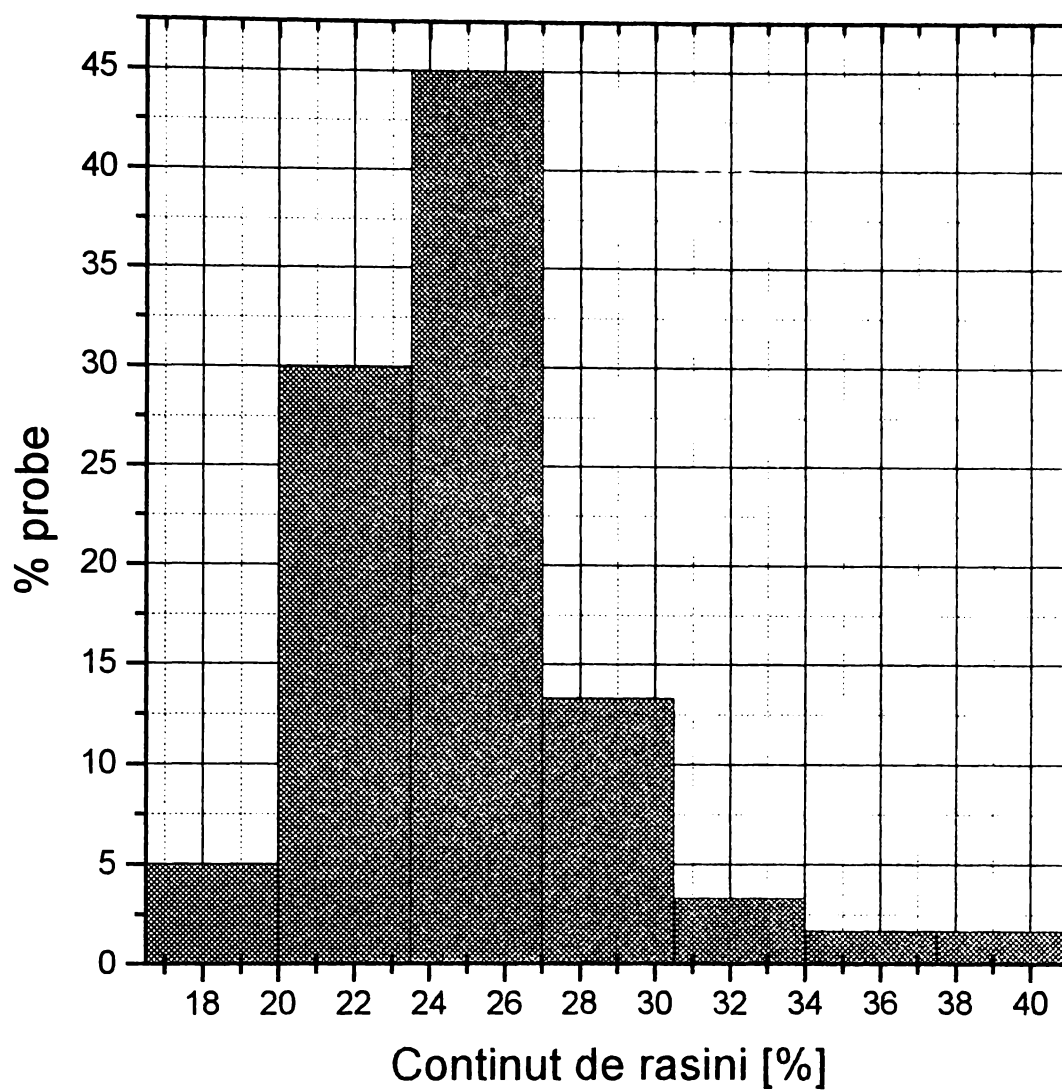
Figura 3.5 Histograma și parametrii statistici pentru seria valorilor viscozității



#### CONȚINUT ASFALTENE

|                                                                                                            |                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Număr probe                                                                                                | 60               |
| Valoarea minimă a seriei de date, $X_{min}$                                                                | 7,41             |
| Valoarea maximă a seriei de date, $X_{max}$                                                                | 13,82            |
| Media aritmetică, $\bar{X}$                                                                                | 10,20            |
| Media seriei, $\mu$                                                                                        | 10,62            |
| Abaterea standard, $\sigma$                                                                                | 1,38             |
| Coeficientul de variație, $c_v$ [%]                                                                        | 13,48            |
| Intervalul de încredere pentru media aritmetică a seriei de date (la o probabilitate de 95 %), $\bar{X}_P$ | $10,20 \pm 0,30$ |

**Figura 3.6** Histograma și parametrii statistici pentru seria valorilor conținutului de asfaltene

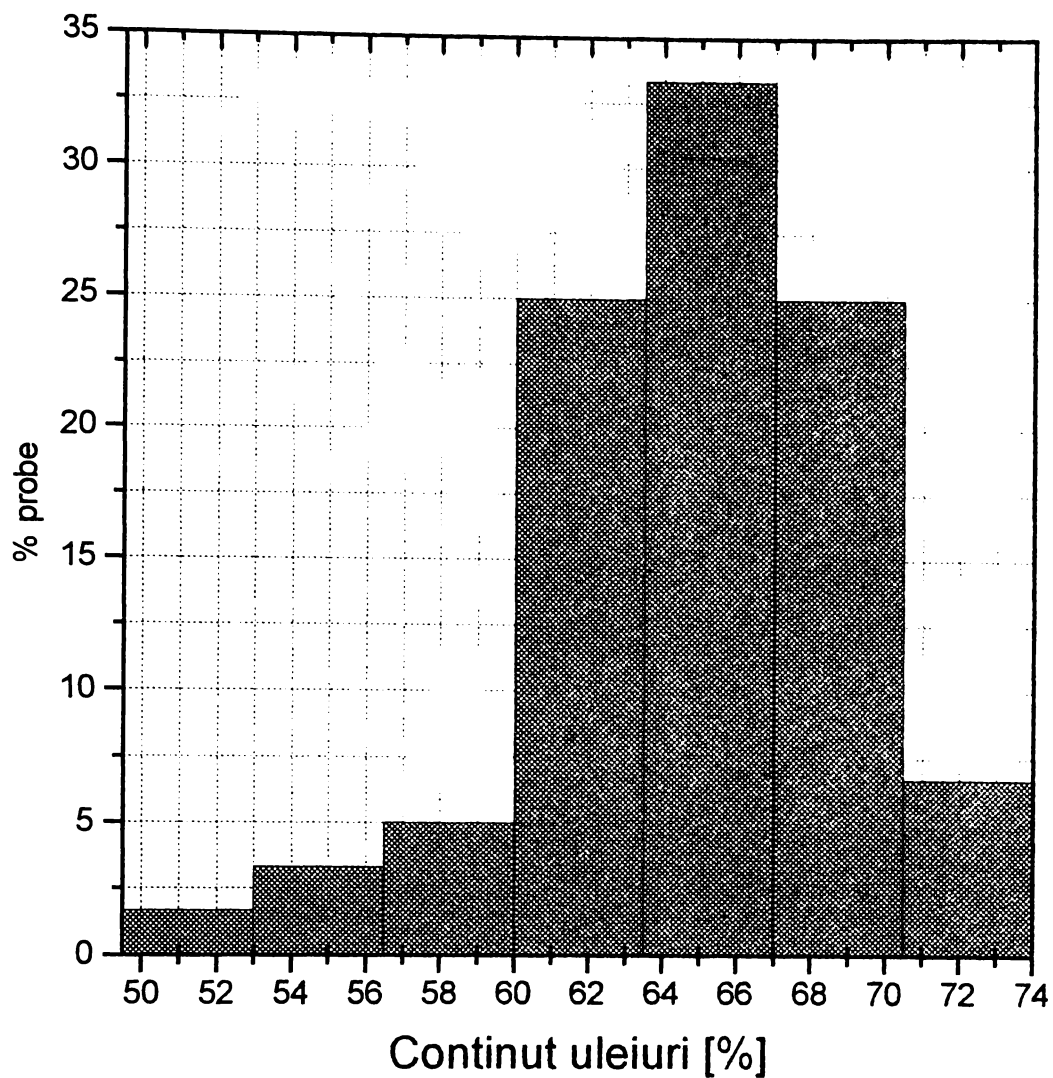


### CONȚINUT RĂȘINI

|                                                                                                            |                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Număr probe                                                                                                | 60               |
| Valoarea minimă a seriei de date, $X_{min}$                                                                | 17.84            |
| Valoarea maximă a seriei de date, $X_{max}$                                                                | 39.54            |
| Media aritmetică, $\bar{X}$                                                                                | 24.84            |
| Media seriei, $\mu$                                                                                        | 28.69            |
| Abaterea standard, $\sigma$                                                                                | 3.65             |
| Coeficientul de variație, $c_v$ [%]                                                                        | 14.71            |
| Intervalul de încredere pentru media aritmetică a seriei de date (la o probabilitate de 95 %), $\bar{X}_P$ | $24.84 \pm 0,79$ |

**Figura 3.7** Histograma și parametrii statistici pentru seria valorilor conținutului de rășini

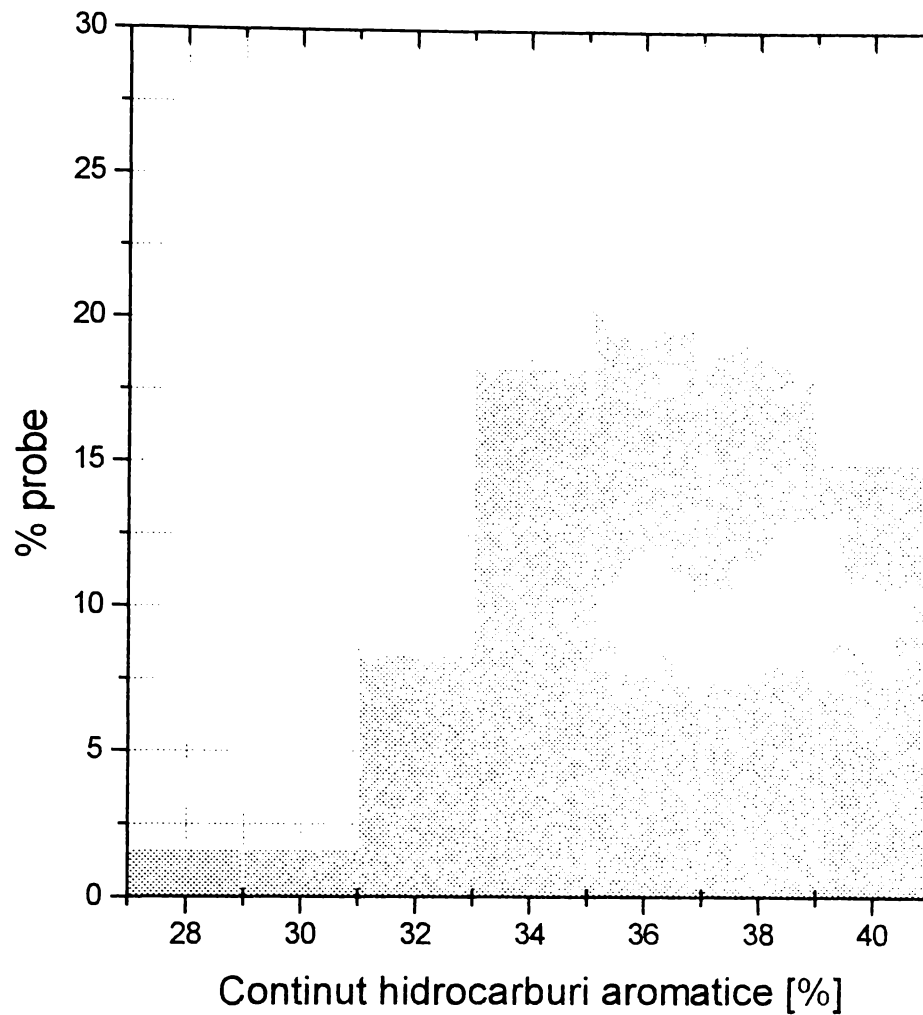




#### CONȚINUT ULEIURI

|                                                                                                            |                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Număr probe                                                                                                | 60               |
| Valoarea minimă a seriei de date, $X_{min}$                                                                | 51,01            |
| Valoarea maximă a seriei de date, $X_{max}$                                                                | 72,69            |
| Media aritmetică, $\bar{X}$                                                                                | 64,94            |
| Media seriei, $\mu$                                                                                        | 61,85            |
| Abaterea standard, $\sigma$                                                                                | 4,27             |
| Coeficientul de variație, $c_v$ [%]                                                                        | 6,58             |
| Intervalul de încredere pentru media aritmetică a seriei de date (la o probabilitate de 95 %), $\bar{X}_P$ | $64.94 \pm 0,92$ |

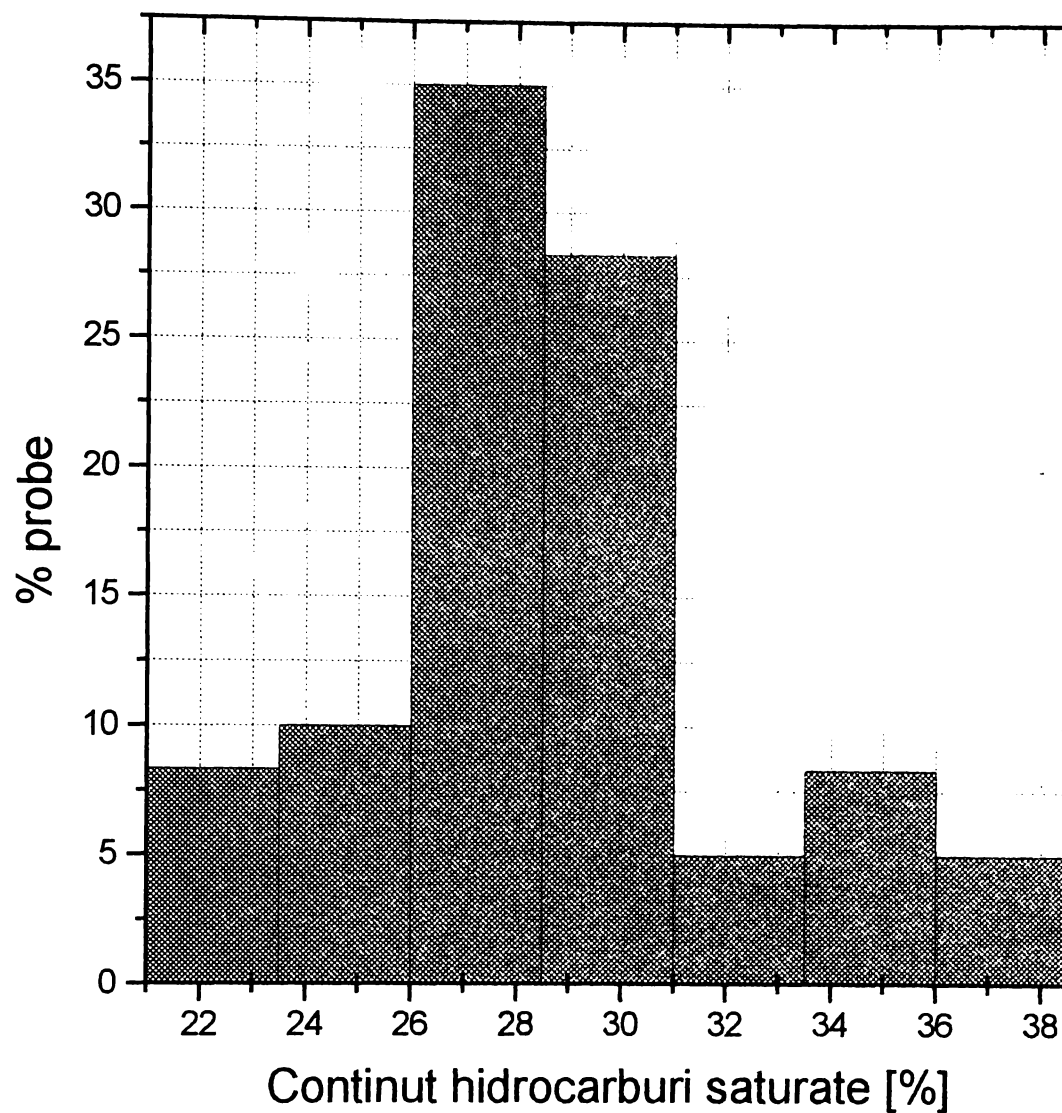
Figura 3.8 Histograma și parametrii statistici pentru seria valorilor conținutului de uleiuri



#### CONȚINUT HIDROCARBURI AROMATICE

|                                                                                                            |                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Număr probe                                                                                                | 60               |
| Valoarea minimă a seriei de date, $X_{min}$                                                                | 26,97            |
| Valoarea maximă a seriei de date, $X_{max}$                                                                | 40,58            |
| Media aritmetică, $\bar{X}$                                                                                | 36,26            |
| Media seriei, $\mu$                                                                                        | 33,78            |
| Abaterea standard, $\sigma$                                                                                | 2,75             |
| Coeficientul de variație, $c_v$ [%]                                                                        | 7,59             |
| Intervalul de încredere pentru media aritmetică a seriei de date (la o probabilitate de 95 %), $\bar{X}_P$ | $36,26 \pm 0,59$ |

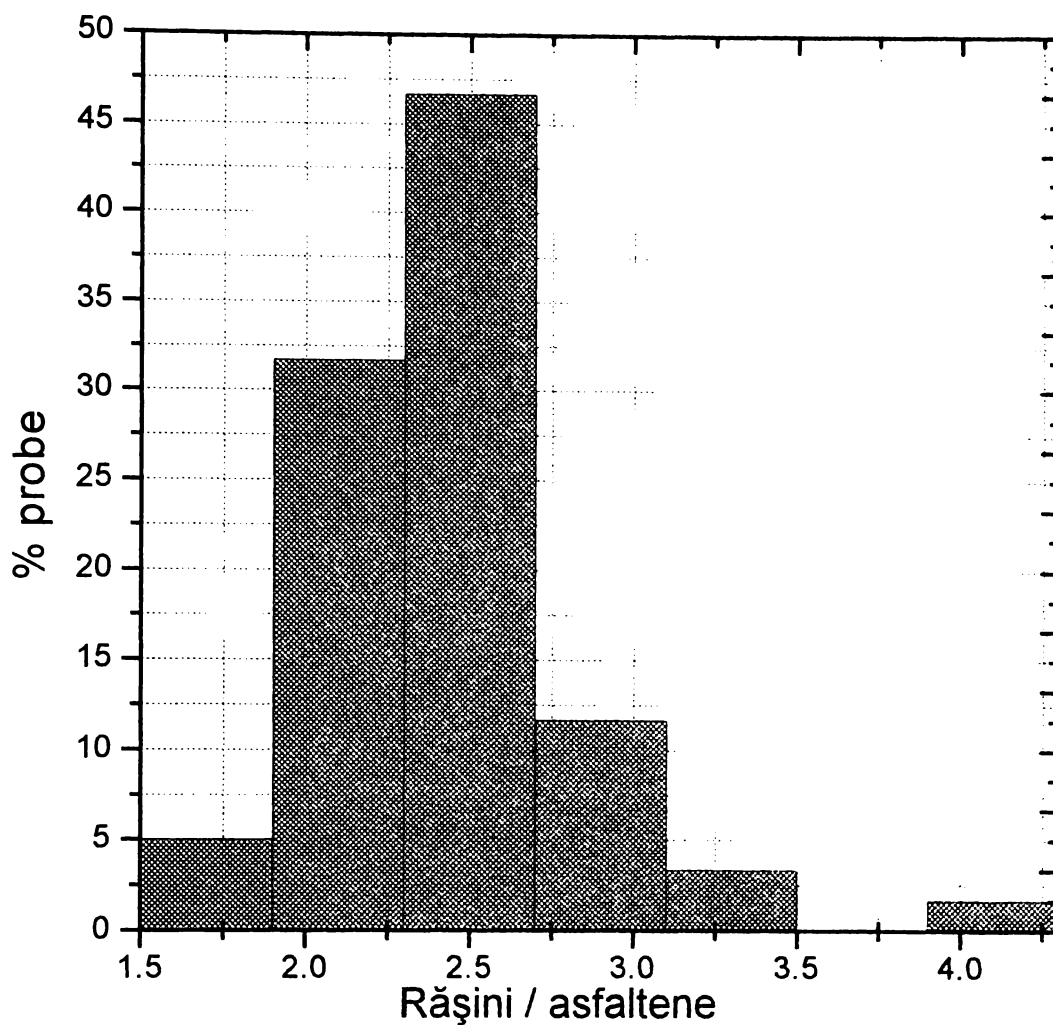
**Figura 3.9** Histograma și parametrii statistici pentru seria valorilor conținutului de hidrocarburi aromatice



#### CONȚINUT HIDROCARBURI SATURATE

|                                                                                                            |                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Număr probe                                                                                                | 60               |
| Valoarea minimă a seriei de date, $X_{min}$                                                                | 20,94            |
| Valoarea maximă a seriei de date, $X_{max}$                                                                | 38,12            |
| Media aritmetică, $\bar{X}$                                                                                | 28,68            |
| Media seriei, $\mu$                                                                                        | 29,53            |
| Abaterea standard, $\sigma$                                                                                | 3,77             |
| Coeficientul de variație, $c_v$ [%]                                                                        | 13,14            |
| Intervalul de încredere pentru media aritmetică a seriei de date (la o probabilitate de 95 %), $\bar{X}_P$ | $28,68 \pm 0,81$ |

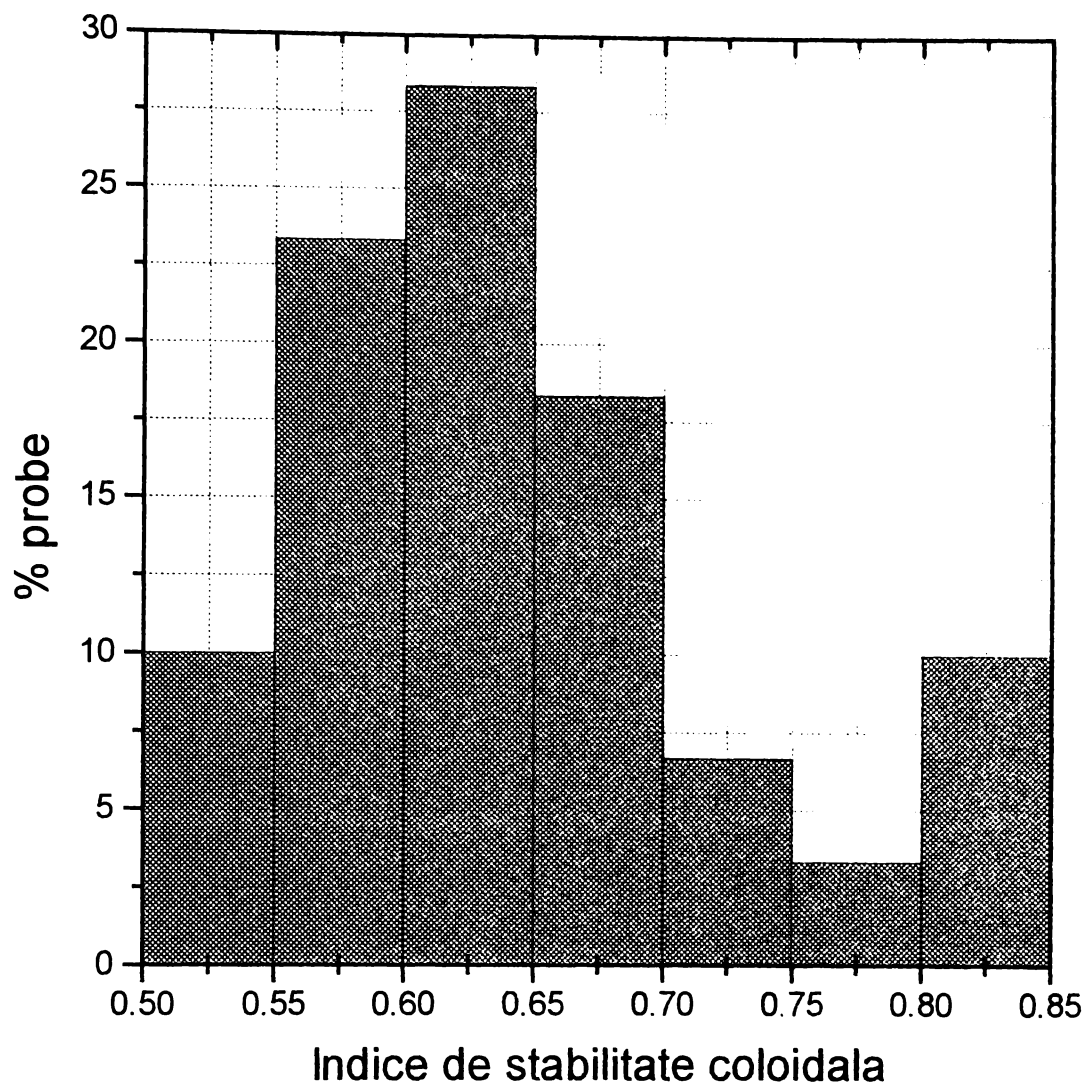
**Figura 3.10** Histograma și parametrii statistici pentru seria valorilor conținutului de hidrocarburi saturate



#### RĂȘINI / ASFALTENE

|                                                                                                            |             |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| Număr probe                                                                                                | 60          |
| Valoarea minimă a seriei de date, $X_{min}$                                                                | 1,75        |
| Valoarea maximă a seriei de date, $X_{max}$                                                                | 4,18        |
| Media aritmetică, $\bar{X}$                                                                                | 2,46        |
| Media seriei, $\mu$                                                                                        | 2,97        |
| Abaterea standard, $\sigma$                                                                                | 0,40        |
| Coefficientul de variație, $c_v$ [%]                                                                       | 16,09       |
| Intervalul de încredere pentru media aritmetică a seriei de date (la o probabilitate de 95 %), $\bar{X}_P$ | 2,46 ± 0,09 |

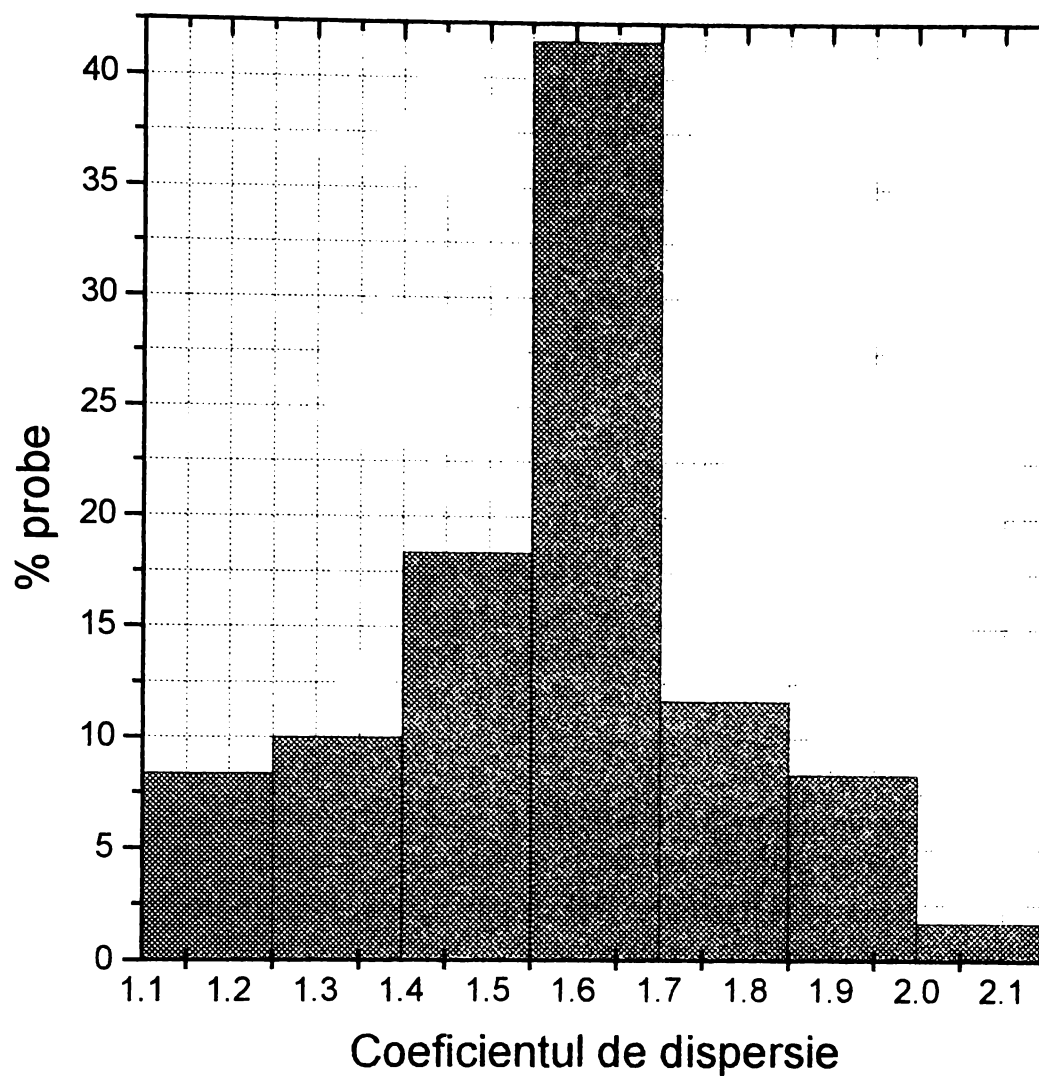
**Figura 3.11** Histograma și parametrii statistici pentru seria valorilor raportului conținut de rășini / conținut de asfaltene



#### INDICELE DE STABILITATE COLOIDALĂ

|                                                                                                            |                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| Număr probe                                                                                                | 60              |
| Valoarea minimă a seriei de date, $X_{min}$                                                                | 0,49            |
| Valoarea maximă a seriei de date, $X_{max}$                                                                | 0,85            |
| Media aritmetică, $\bar{X}$                                                                                | 0,64            |
| Media seriei, $\mu$                                                                                        | 0,67            |
| Abaterea standard, $\sigma$                                                                                | 0,09            |
| Coeficientul de variație, $c_v$ [%]                                                                        | 13,84           |
| Intervalul de încredere pentru media aritmetică a seriei de date (la o probabilitate de 95 %), $\bar{X}_P$ | $0,64 \pm 0,02$ |

**Figura 3.12** Histograma și parametrii statistici pentru seria valorilor indicelui de stabilitate coloidală



#### COEFICIENTUL DE DISPERSIE

|                                                                                                            |             |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| Număr probe                                                                                                | 60          |
| Valoarea minimă a seriei de date, $X_{min}$                                                                | 1,17        |
| Valoarea maximă a seriei de date, $X_{max}$                                                                | 2,04        |
| Media aritmetică, $\bar{X}$                                                                                | 1,59        |
| Media seriei, $\mu$                                                                                        | 1,61        |
| Abaterea standard, $\sigma$                                                                                | 0,21        |
| Coeficientul de variație, $c_v$ [%]                                                                        | 13,12       |
| Intervalul de încredere pentru media aritmetică a seriei de date (la o probabilitate de 95 %), $\bar{X}_P$ | 1,59 ± 0,04 |

**Figura 3.13** Histograma și parametrii statistici pentru seria valorilor coeficientului de dispersie

Analiza datelor experimentale, care se referă la variația în timp a caracteristicilor maselor bituminoase, prelucrate și prezentate în figurile 3.2...3.5 arată că:

- densitatea maselor bituminoase este subunitară, valoarea acesteia modificându-se ( $c_v = 3,51$ ) în intervalul  $0,87...0,99 \text{ g/cm}^3$ , care este caracterizat de o medie aritmetică de 0,94;
- punctul de înmuiere (inel și bilă) a maselor bituminoase se modifică semnificativ ( $c_v = 17,67$ ) în intervalul  $14...38 \text{ }^\circ\text{C}$ , interval care este caracterizat de o medie aritmetică de 27,71;
- penetrația se modifică ( $c_v = 5,27$ ) în intervalul  $244...300 \text{ mm}^{-1}$ , care este caracterizat de o medie aritmetică de 278;
- viscozitatea Engler se modifică ( $c_v = 29,59$ ) în intervalul  $6,3...28,67 \text{ }^\circ\text{E}$ , care este caracterizat de o medie aritmetică de 18,03;
- cele mai mari variații se înregistrează în cazul caracteristicilor folosite pentru controlul procesului de fabricare a biturilor rutiere prin suflarea cu aer: punctul de înmuiere (inel și bilă) a maselor bituminoase ( $c_v = 17,67$ ), respectiv viscozitatea Engler ( $c_v = 29,59$ ).

Datele experimentale referitoare la variația compoziției pe grupe de componente maselor bituminoase, prelucrate statistic și prezentate în figurile 3.6...3.10, arată că:

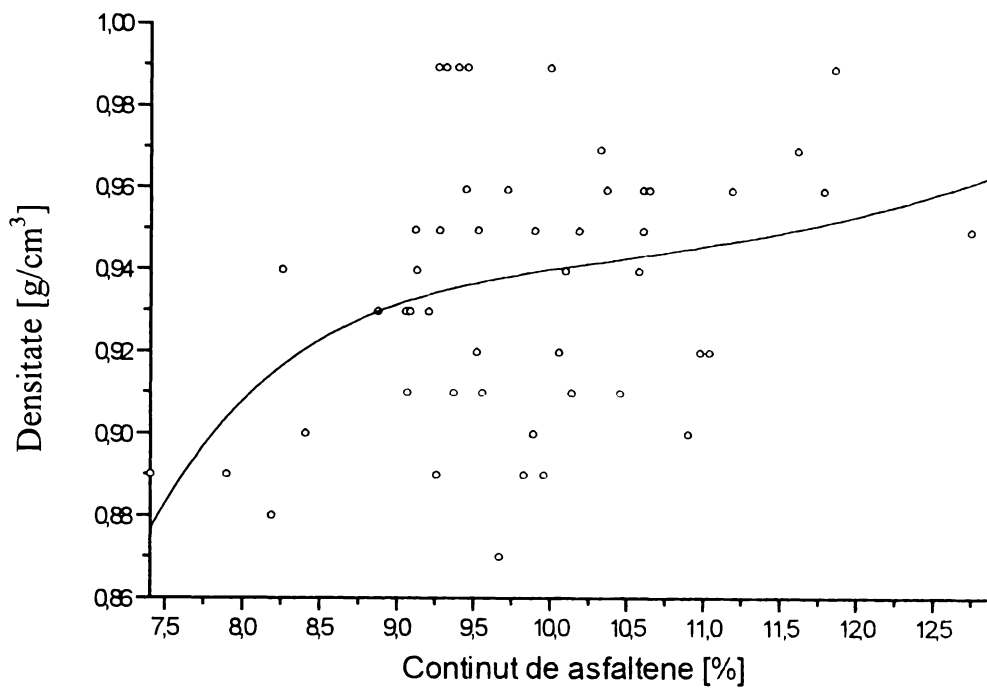
- s-a apreciat următoarea compoziție medie a maselor bituminoase studiate, care diferă de cea menționată în literatura de specialitate și prezentată de tabelul 3.1:
  - conținut de asfaltene: 10,20 %;
  - conținut de rășini: 24,84 %;
  - conținut de uleiuri: 64,94 %;
    - hidrocarburi saturate 28,68 %;
    - hidrocarburi aromate 36,26 %.
- raportul conținut rășini / conținut asfaltene, se modifică mult ( $c_v = 16,09$ ), în jurul unei medii aritmetice de 2,46;

Aprecierea stării coloidale a maselor bituminoase s-a realizat în funcție de indicele de stabilitate coloidală (IC) respectiv de coeficientul de dispersie (CD). Valorile acestora s-au prelucrat statistic, rezultatele obținute fiind prezentate în figurile 3.12 și 3.13 din care se observă că:

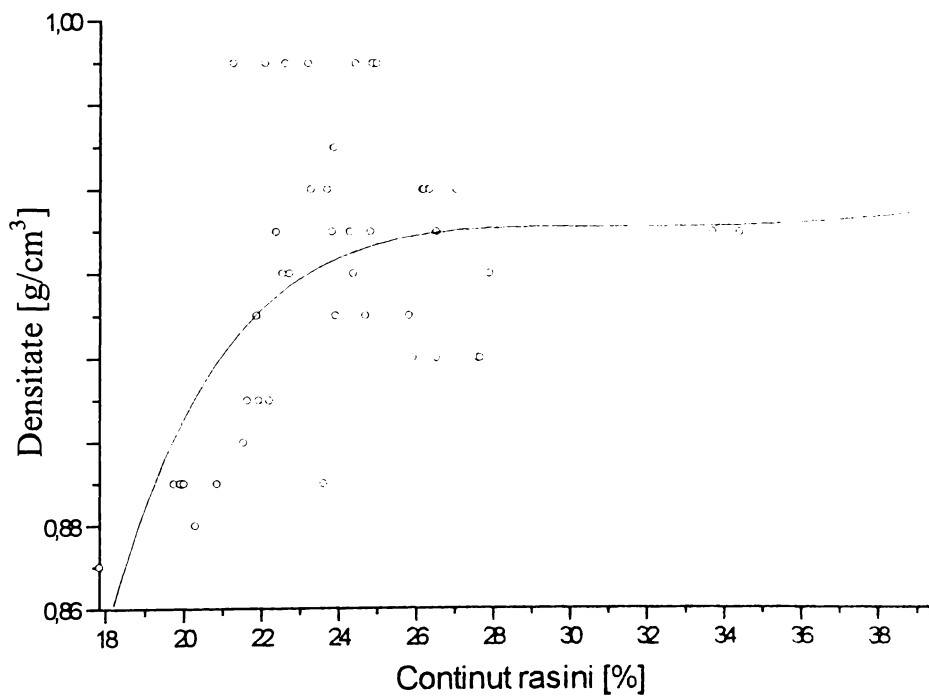
- practic masele bituminoase au deja o stare coloidală de tip gel, toate probele putând fi încadrate în zona hașurată a figurii 1.16;
- variația acestor criterii este largă, ambii coeficienți de variație având valori mai mari decât 13.

Pentru a studia influența compoziției pe grupe de componente, respectiv a stării coloidale a maselor bituminoase asupra caracteristicilor acestora s-au corelat seturi de perechi de date din tabelul 3.2.

Exprimările grafice ale acestor corelări sunt prezentate în figurile 3.14...3.45, iar în tabelul 3.3 sunt centralizate ecuațiile de corelare, parametrii acestora, domeniul de valabilitate și valorile modulului coeficienților de determinare corespunzători.

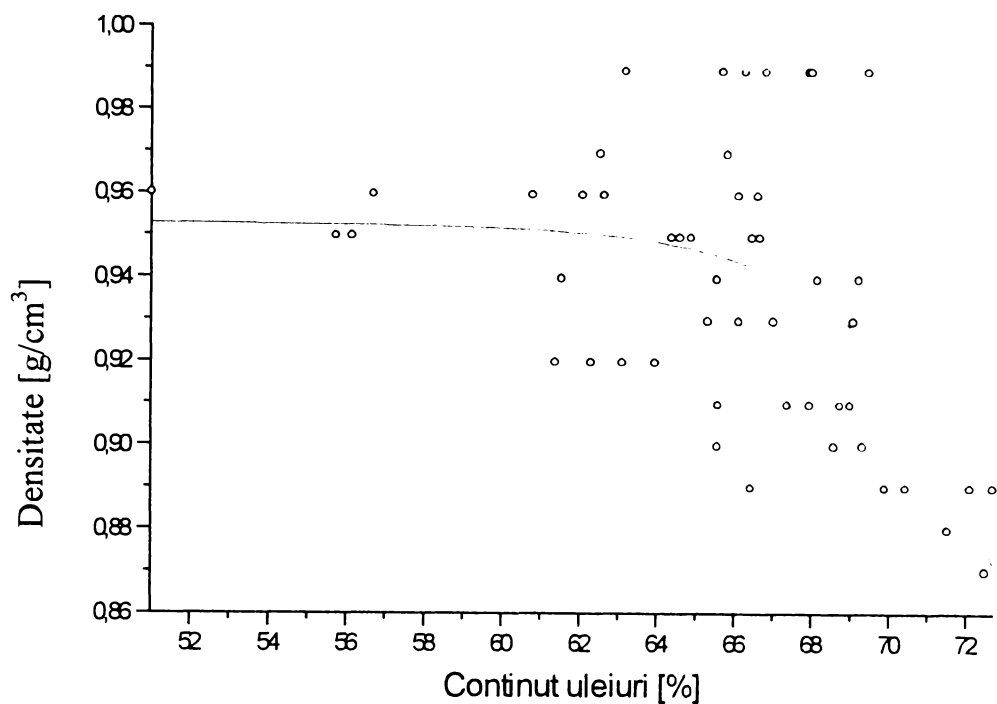


**Figura 3.14** Corelarea conținutului de asfaltene cu densitatea

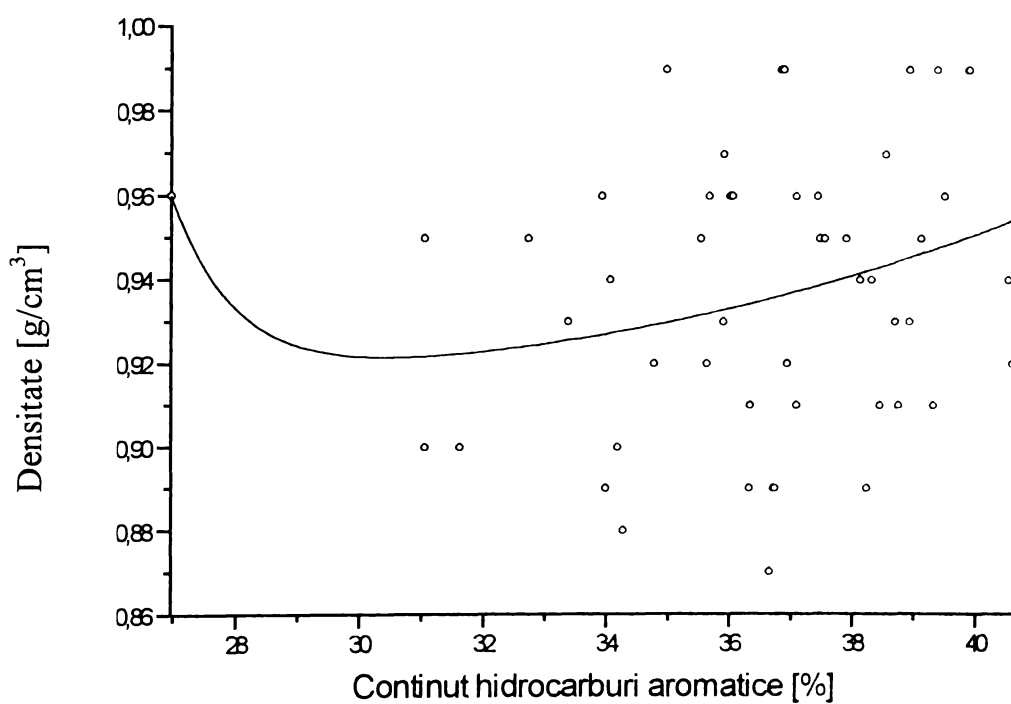


**Figura 3.15** Corelarea conținutului de rășini cu densitatea

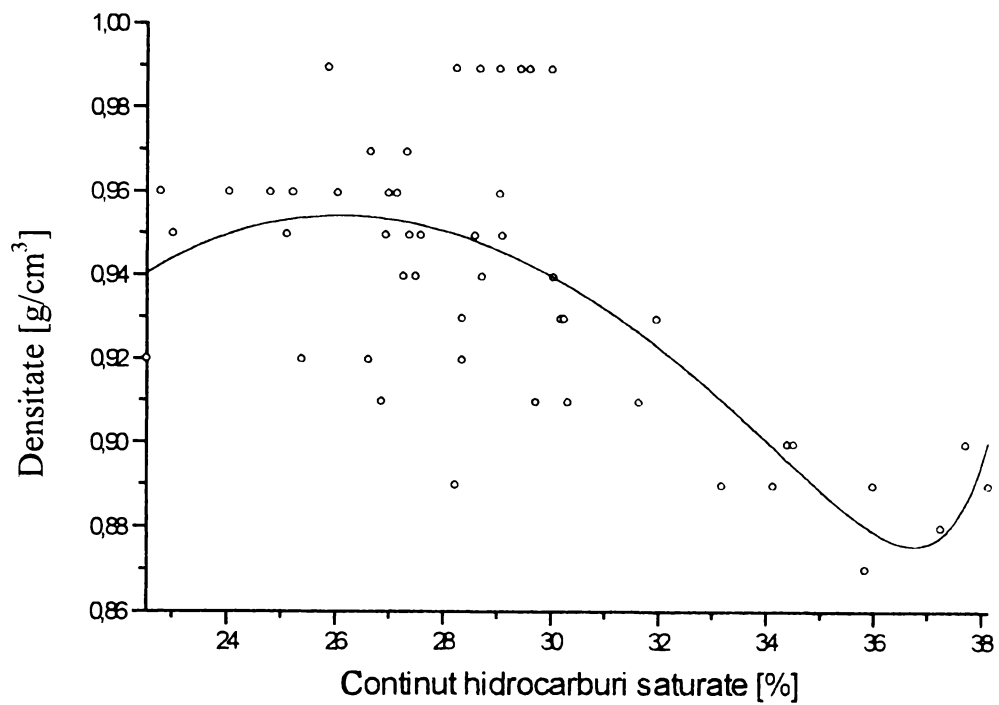




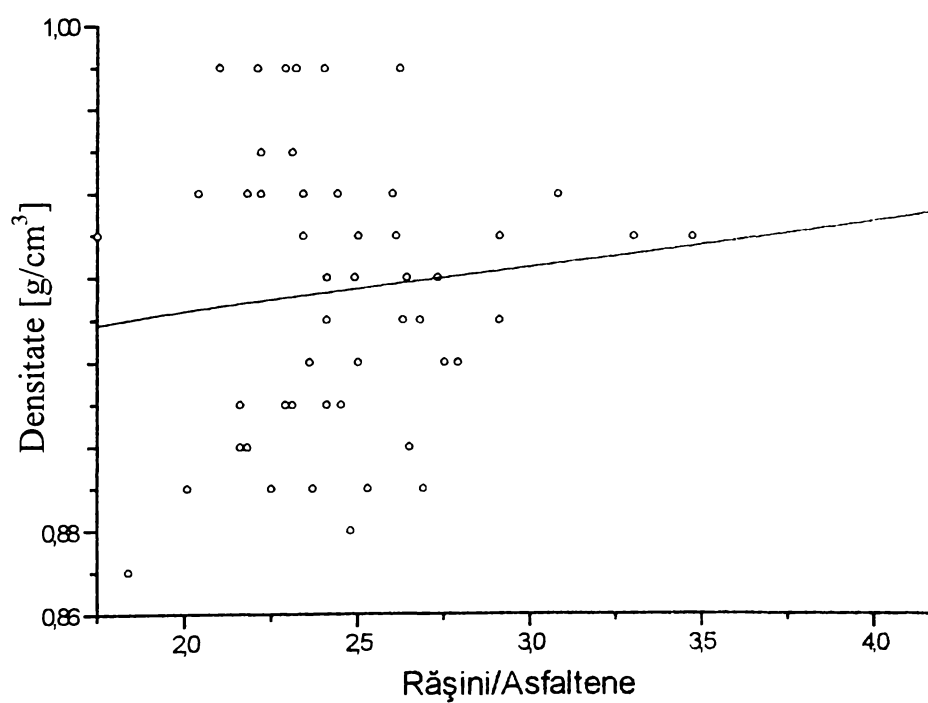
**Figura 3.16** Corelarea conținutului de uleiuri cu densitatea



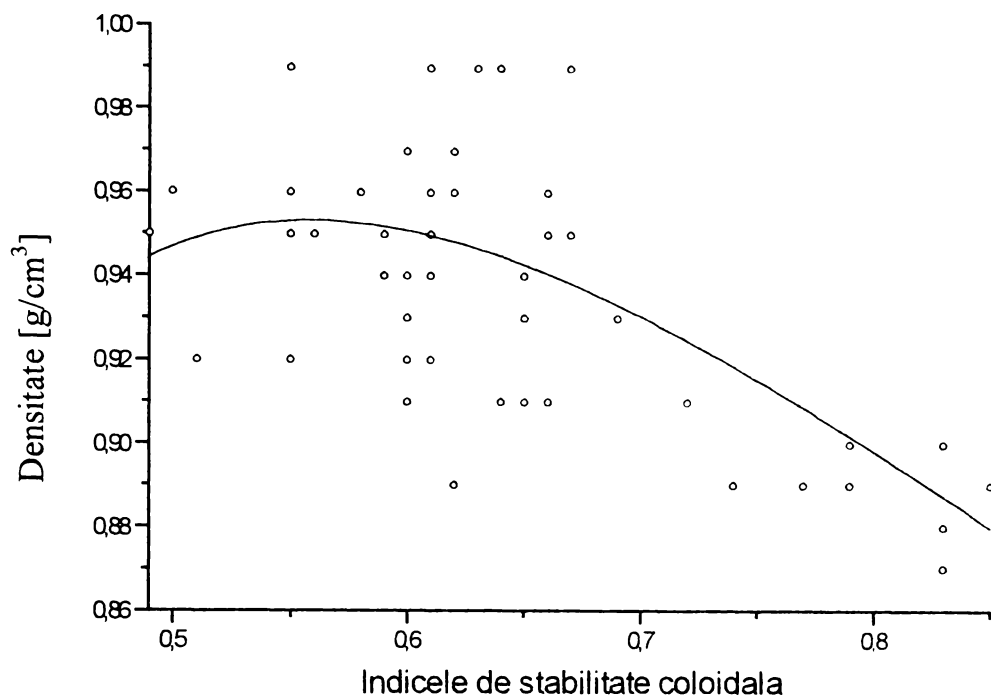
**Figura 3.17** Corelarea conținutului de hidrocarburi aromatice cu densitatea



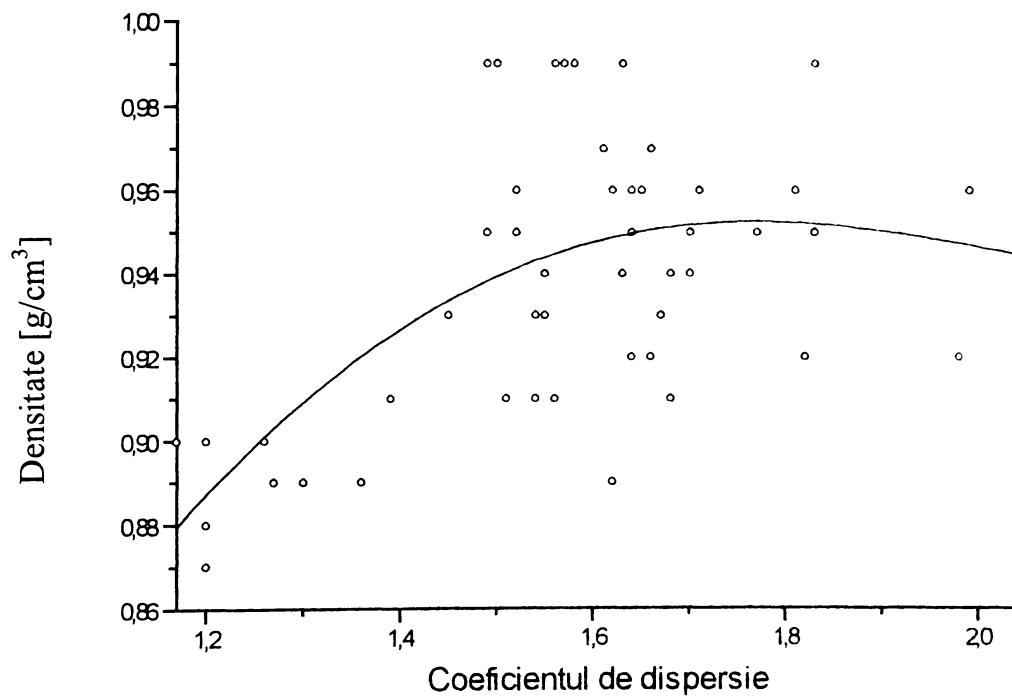
**Figura 3.18** Corelarea conținutului de hidrocarburi saturate cu densitatea



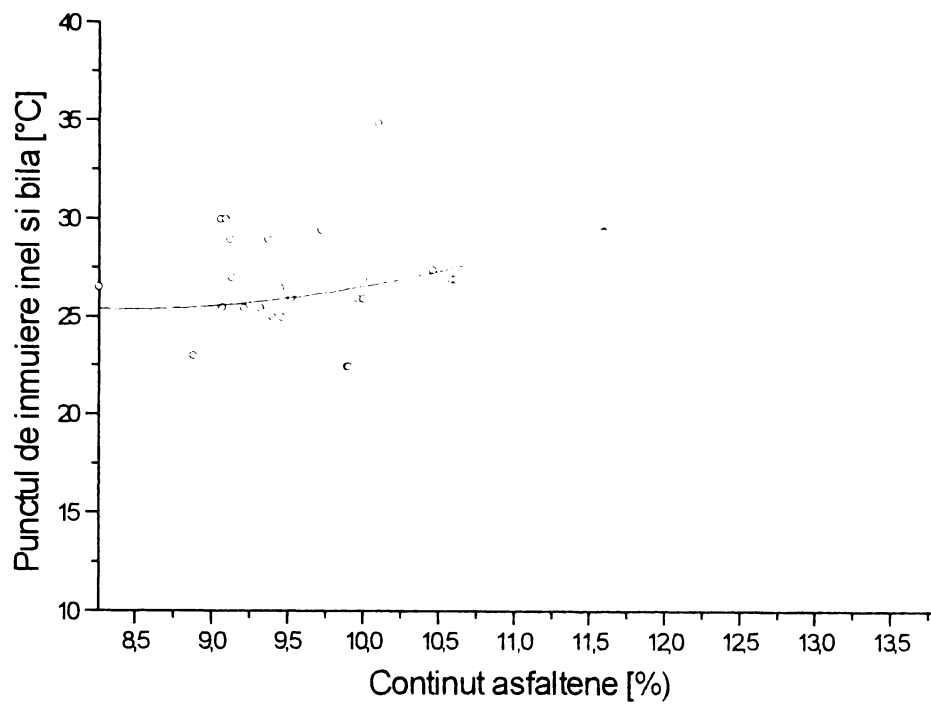
**Figura 3.19** Corelarea raportului rășini / asfaltene cu densitatea



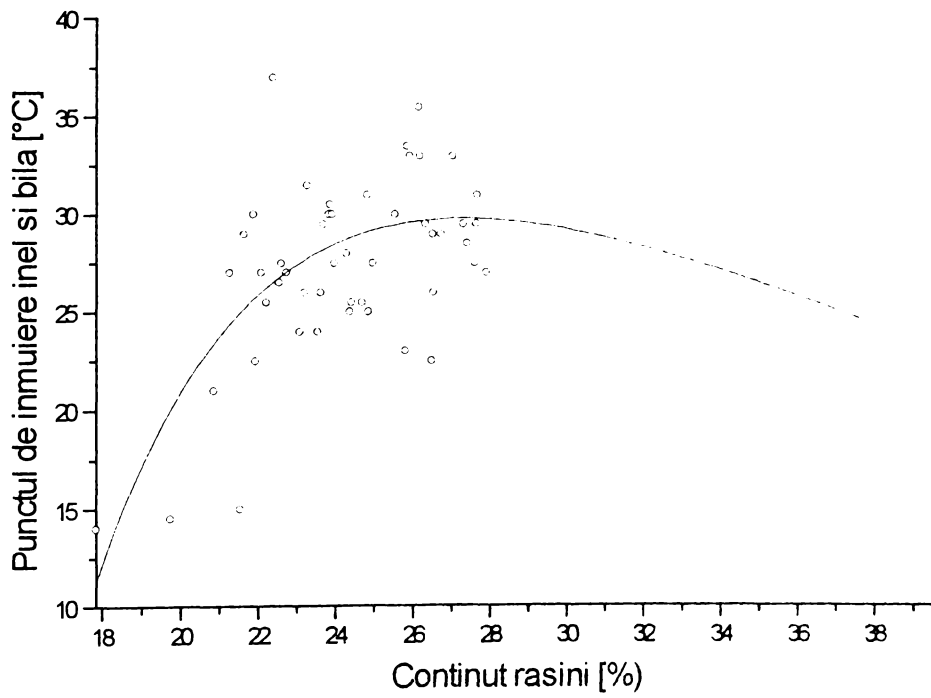
**Figura 3.20** Corelarea indicelui de stabilitate coloidală cu densitatea



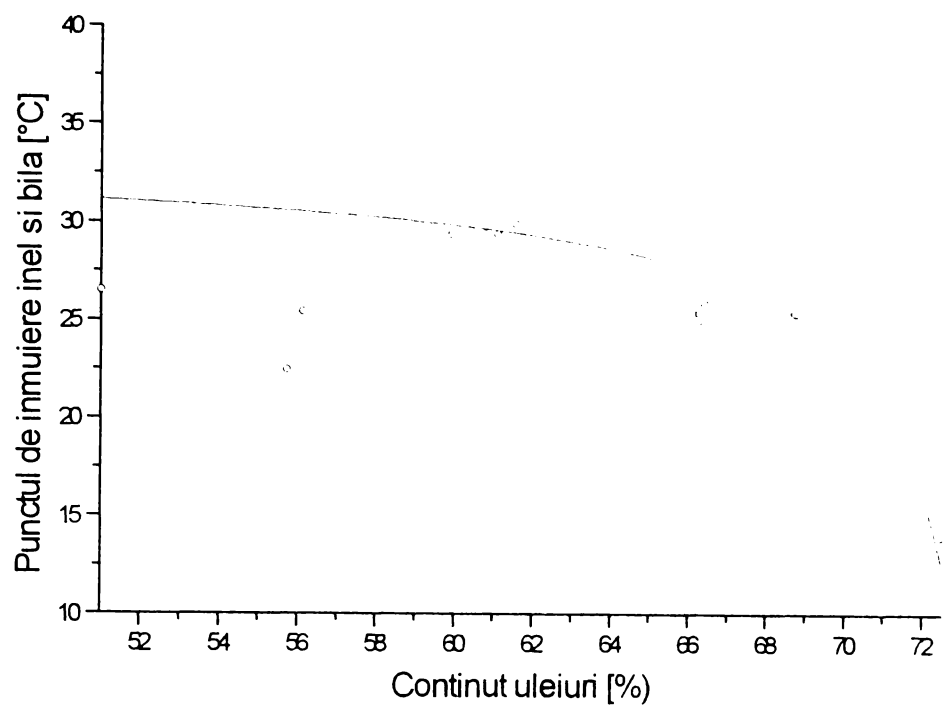
**Figura 3.21** Corelarea coeficientului de dispersie cu densitatea



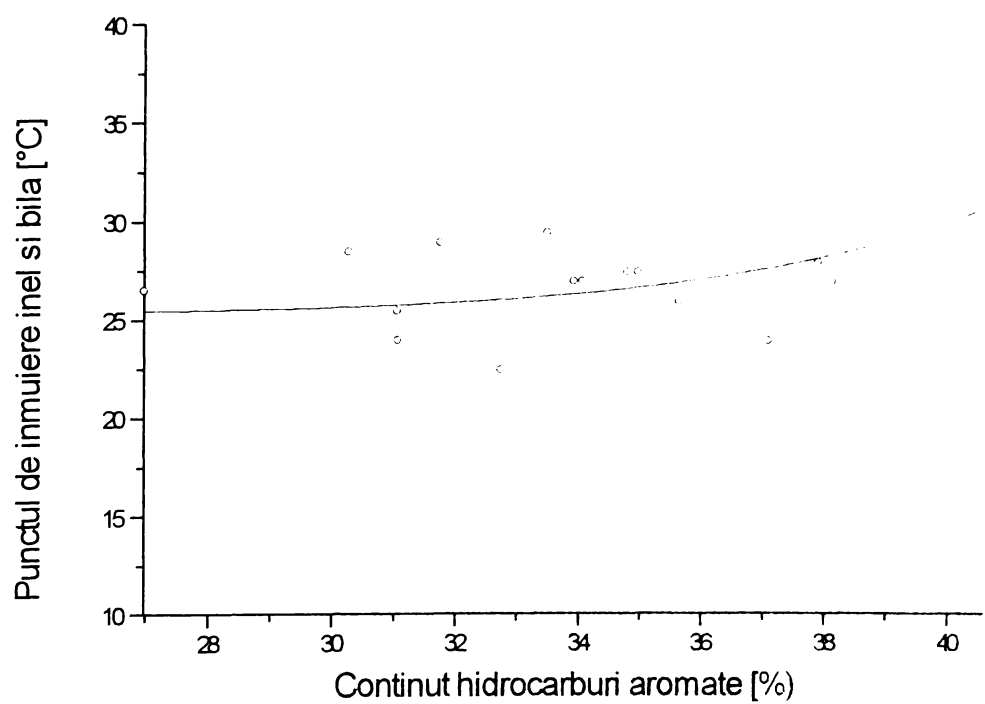
**Figura 3.22** Corelarea punctului de înmuiere inel și bilă cu conținutul de asfaltene



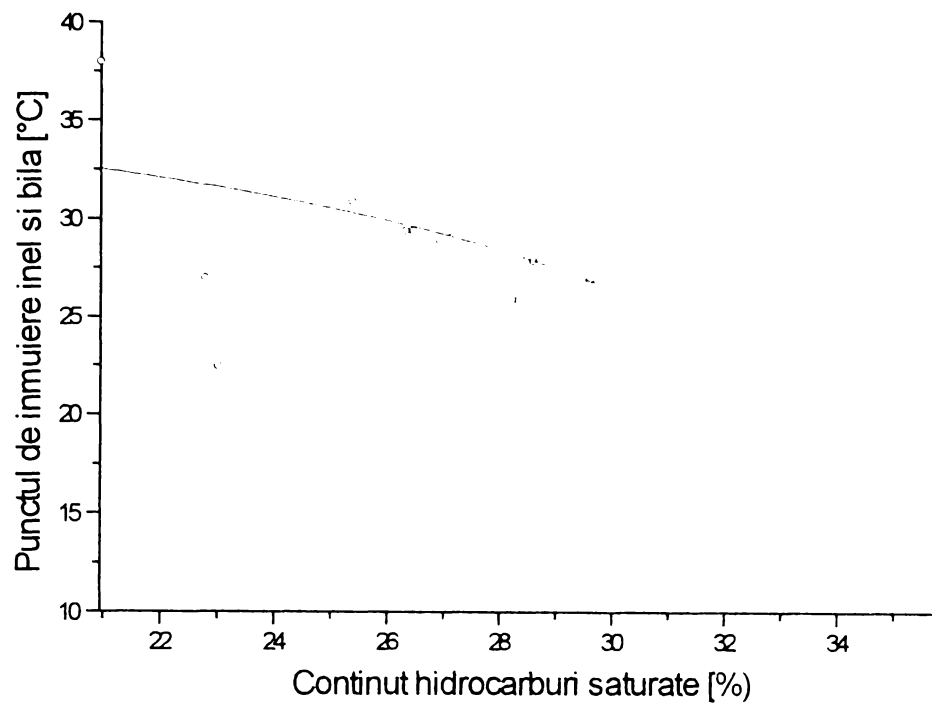
**Figura 3.23** Corelarea punctului de înmuiere inel și bilă cu conținutul de rășini



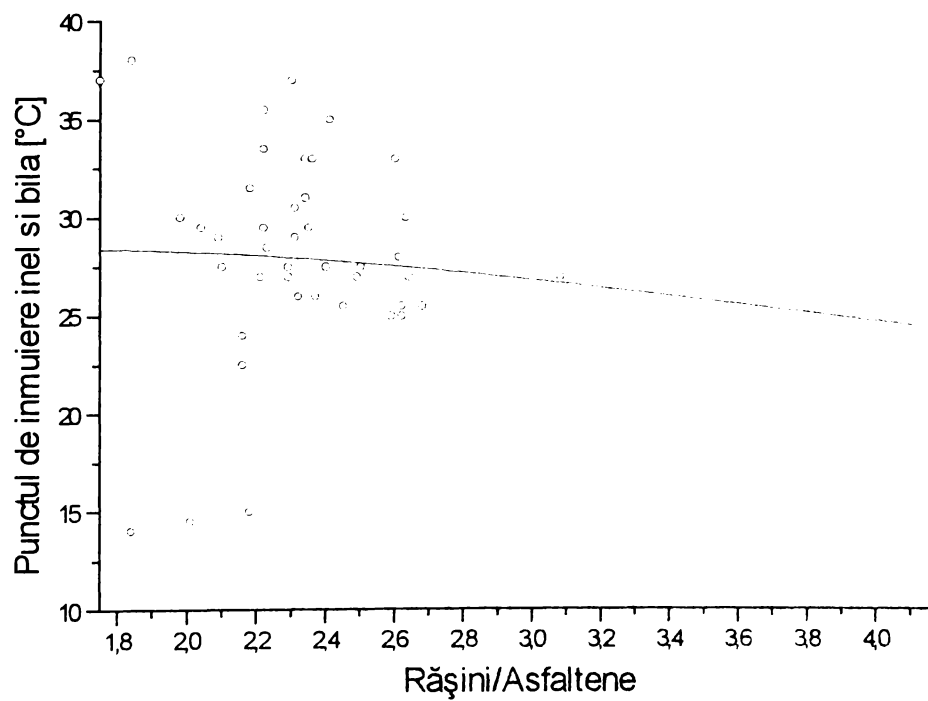
**Figura 3.24** Corelarea punctului de înmuiere inel și bilă cu conținutul de uleiuri



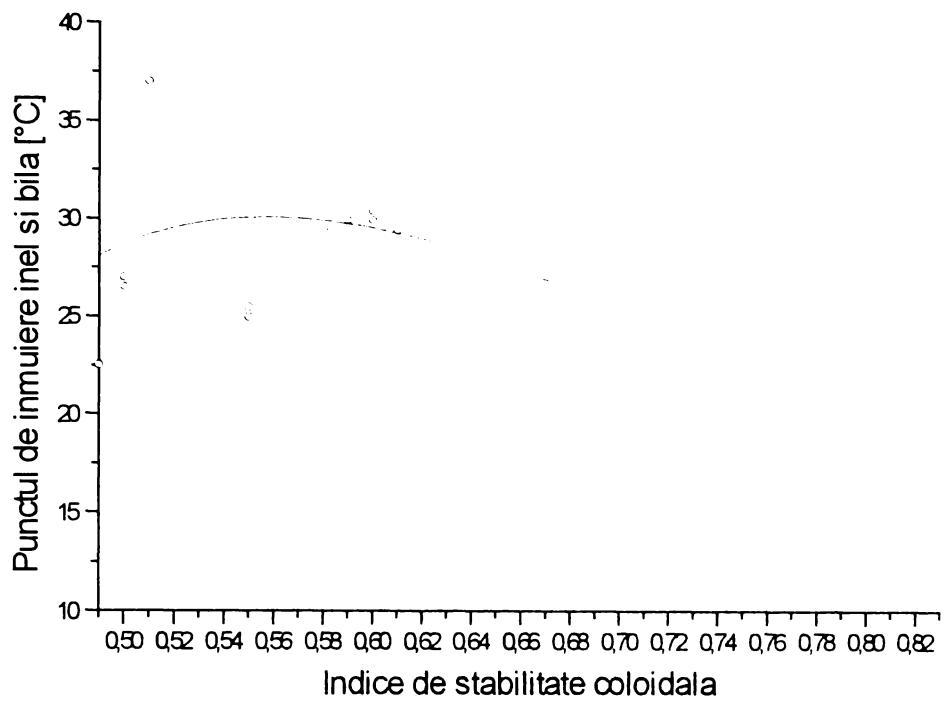
**Figura 3.25** Corelarea punctului de înmuiere inel și bilă cu conținutul de hidrocarburi aromatice



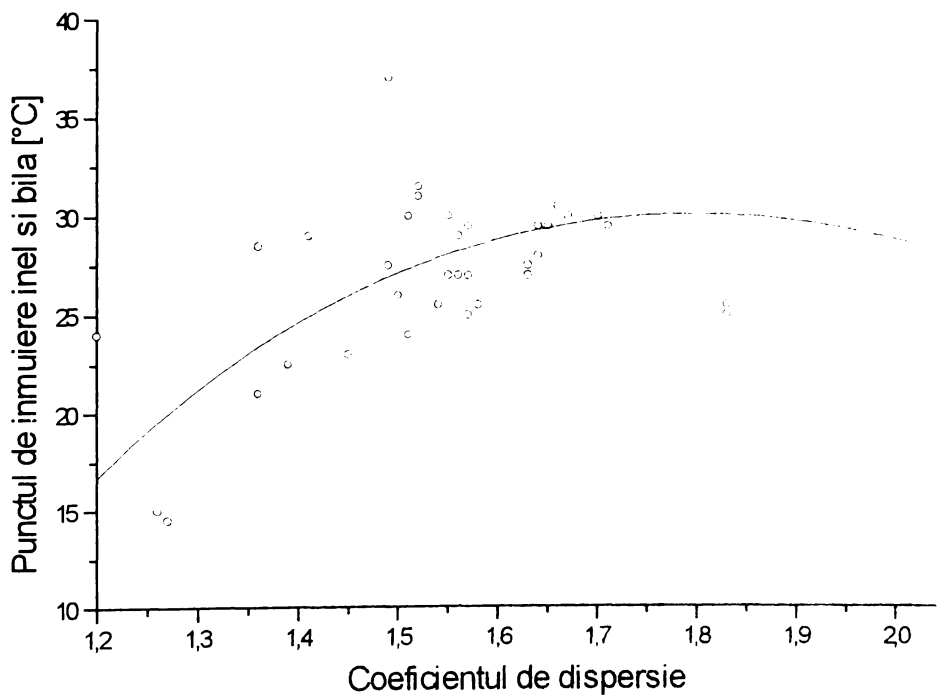
**Figura 3.26** Corelarea punctului de înmuiere inel și bilă cu conținutul de hidrocarburi saturate



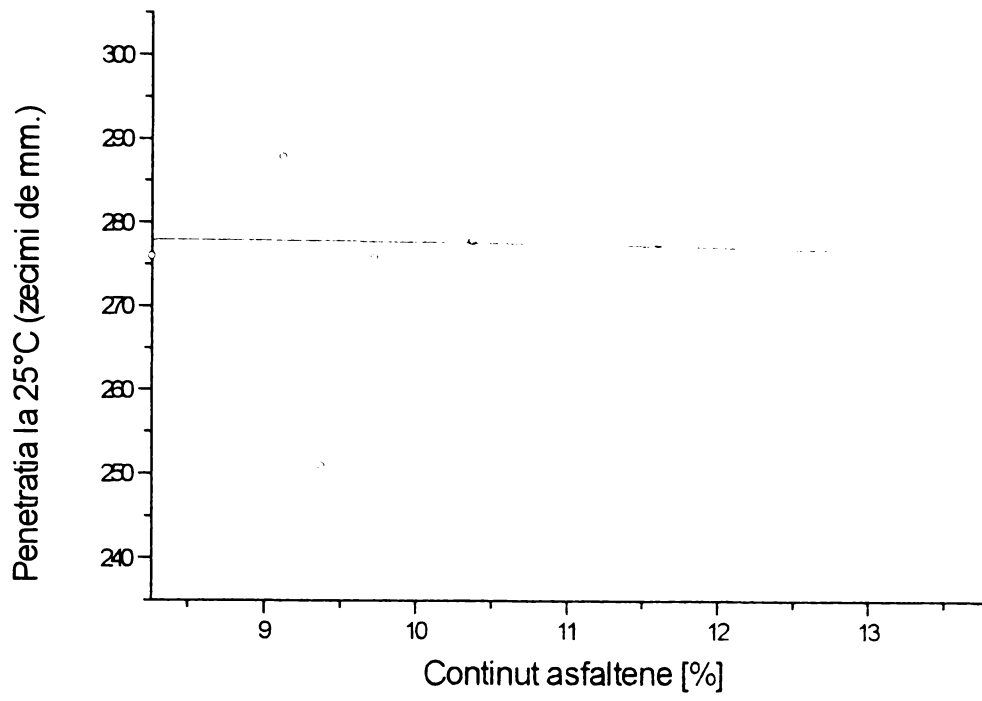
**Figura 3.27** Corelarea punctului de înmuiere inel și bilă cu raportul rășini/asfaltene



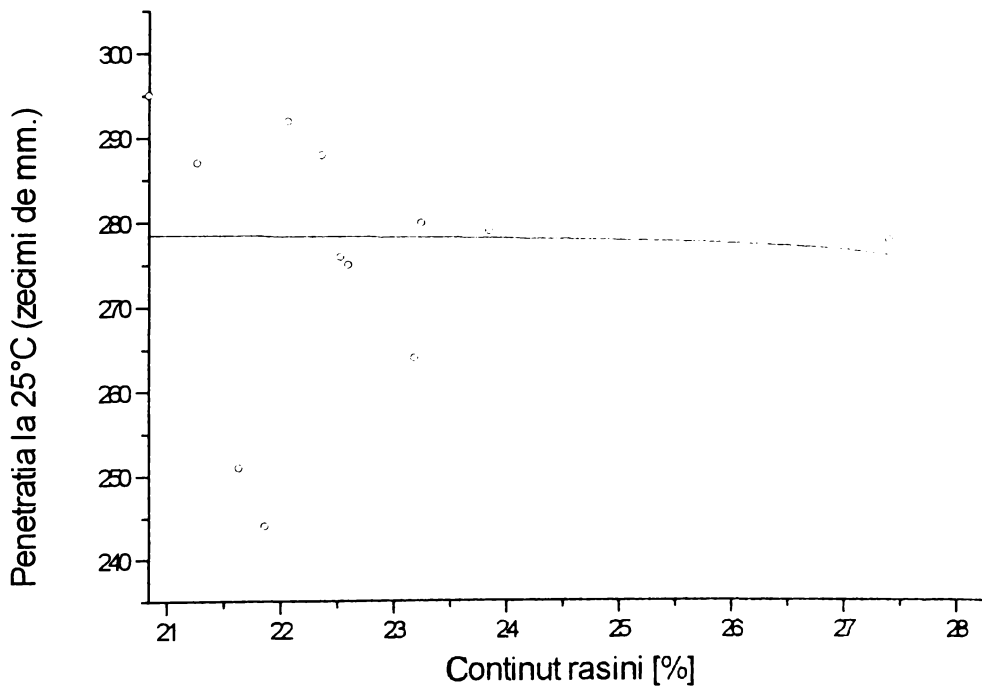
**Figura 3.28** Corelarea punctului de înmuiere inel și bilă cu indicele de stabilitate coloidală



**Figura 3.29** Corelarea punctului de înmuiere inel și bilă cu coeficientul de dispersie

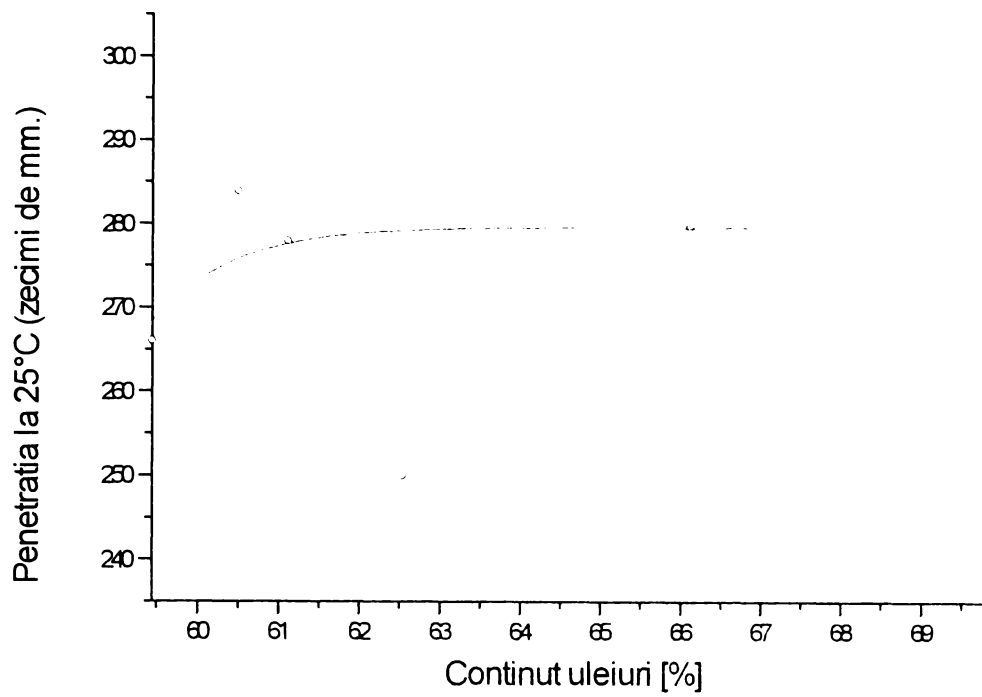


**Figura 3.30** Corelarea penetrației la 25°C cu conținutul de asfaltene

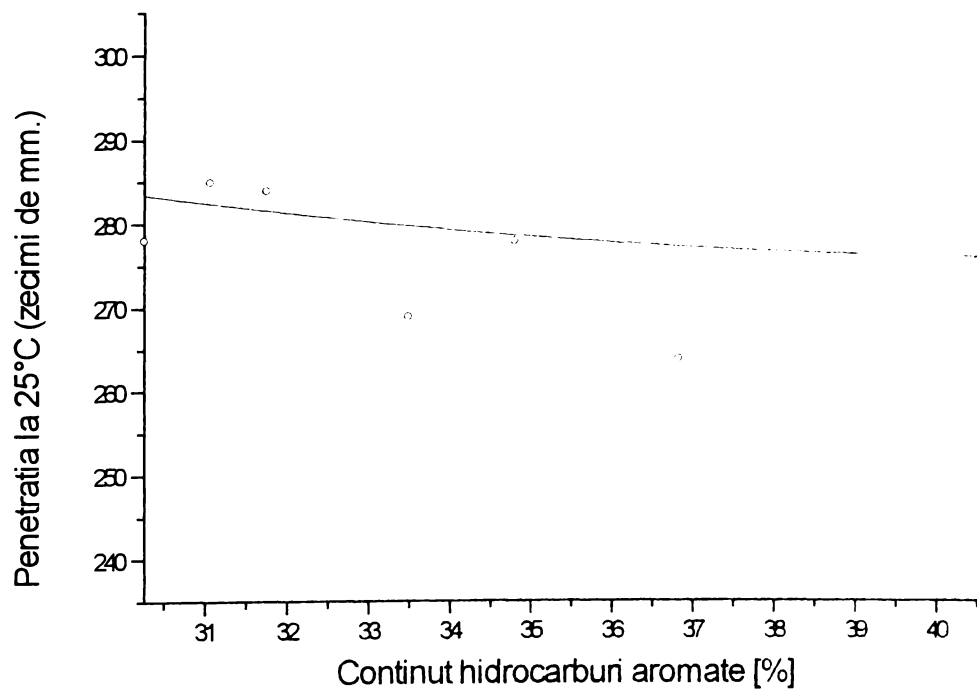


**Figura 3.31** Corelarea penetrației la 25°C cu conținutul de rășini

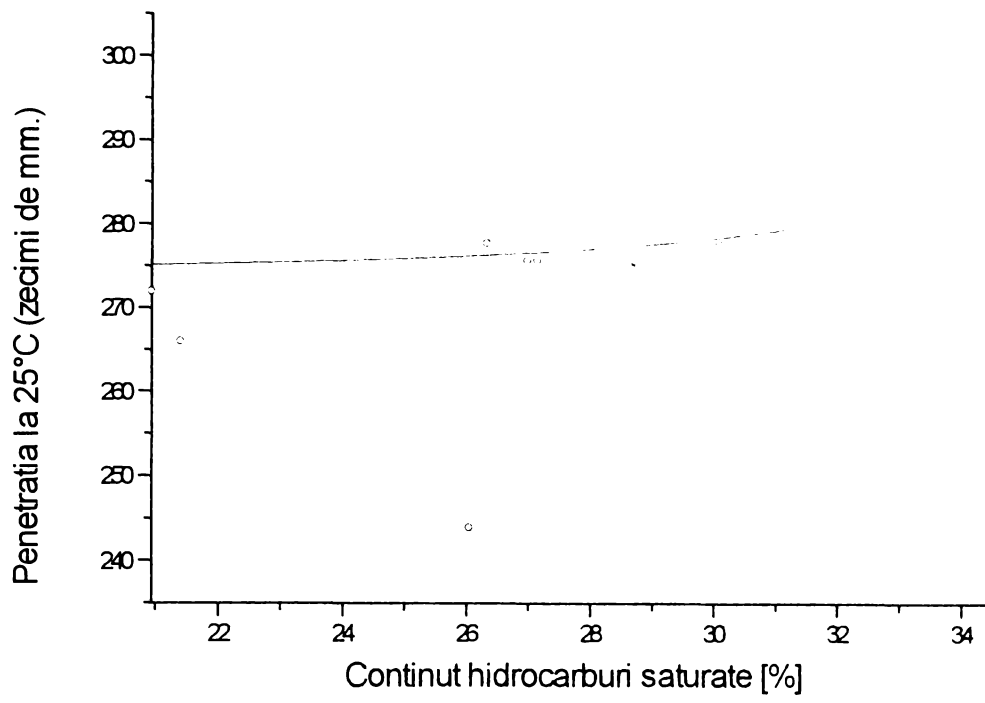




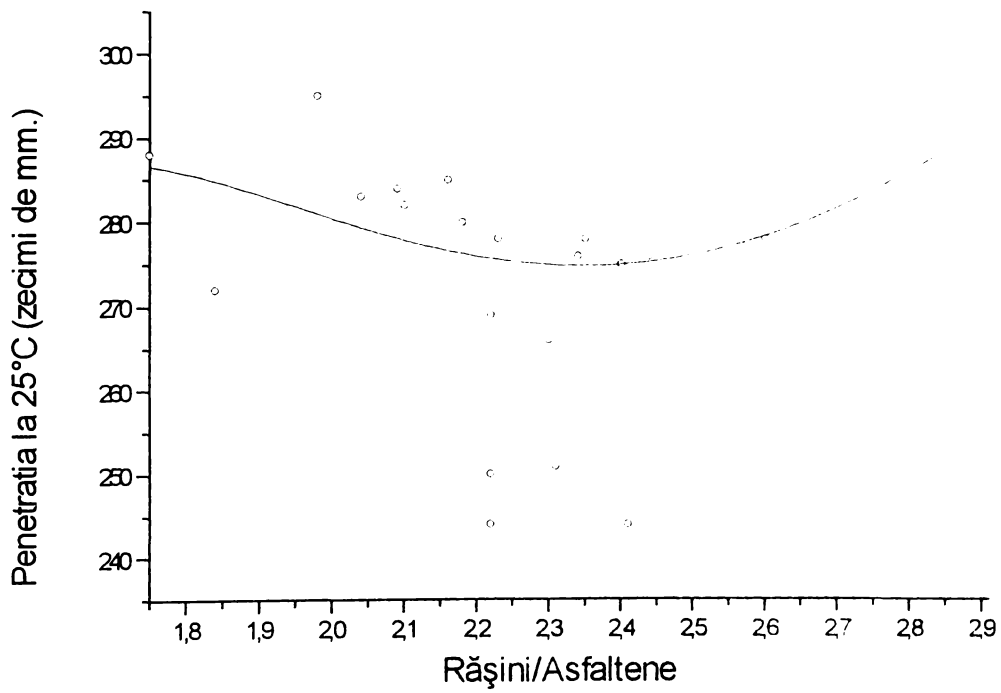
**Figura 3.32** Corelarea penetrației la 25°C cu conținutul de uleiuri



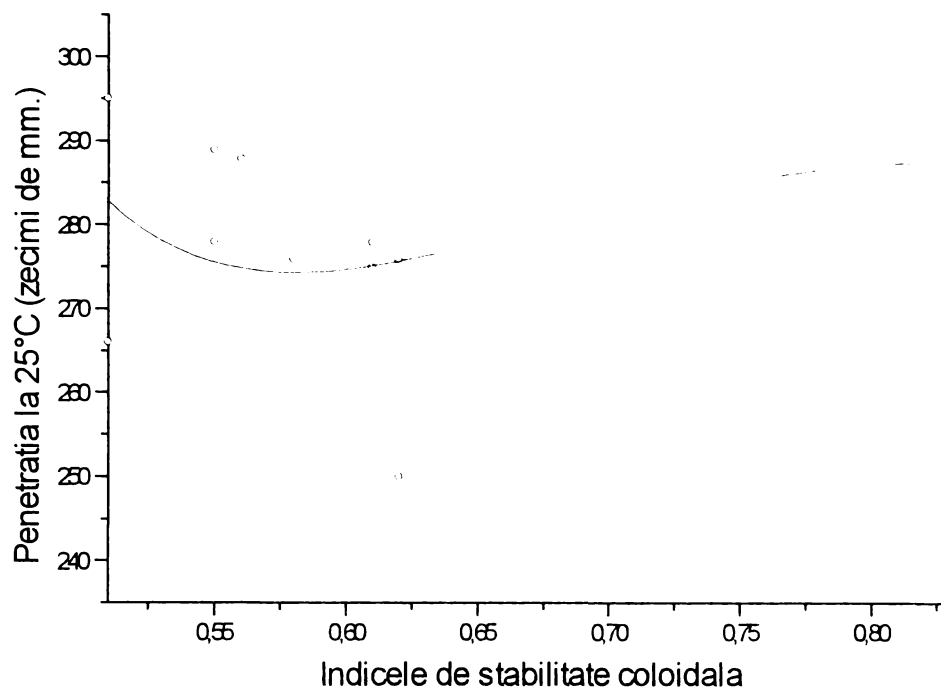
**Figura 3.33** Corelarea penetrației la 25°C cu conținutul de hidrocarburi aromatice



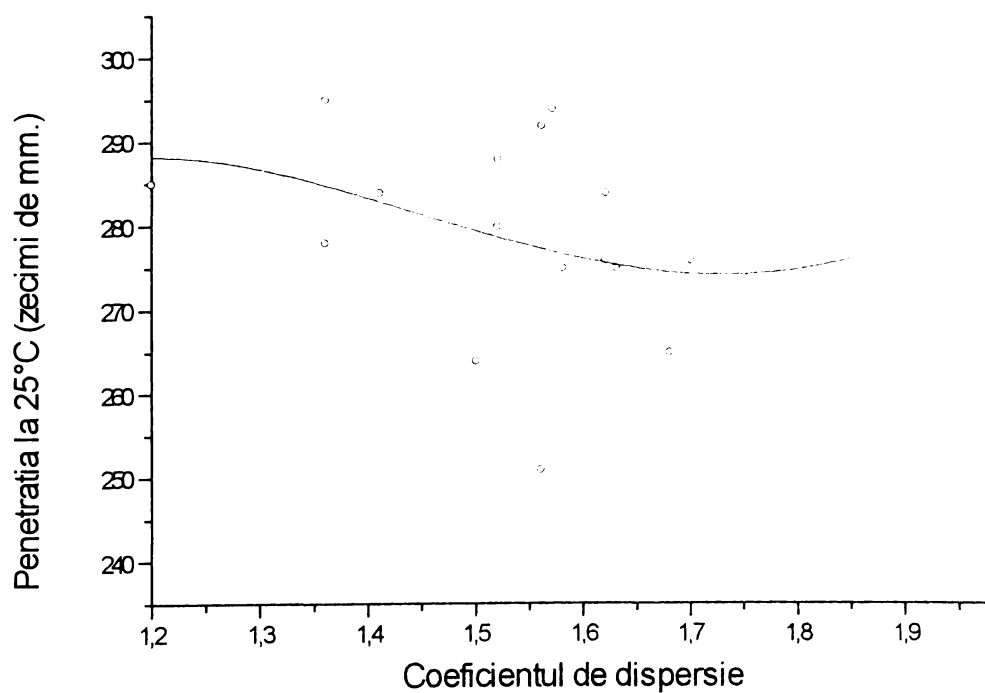
**Figura 3.34** Corelarea penetrației la 25°C cu conținutul de hidrocarburi saturate



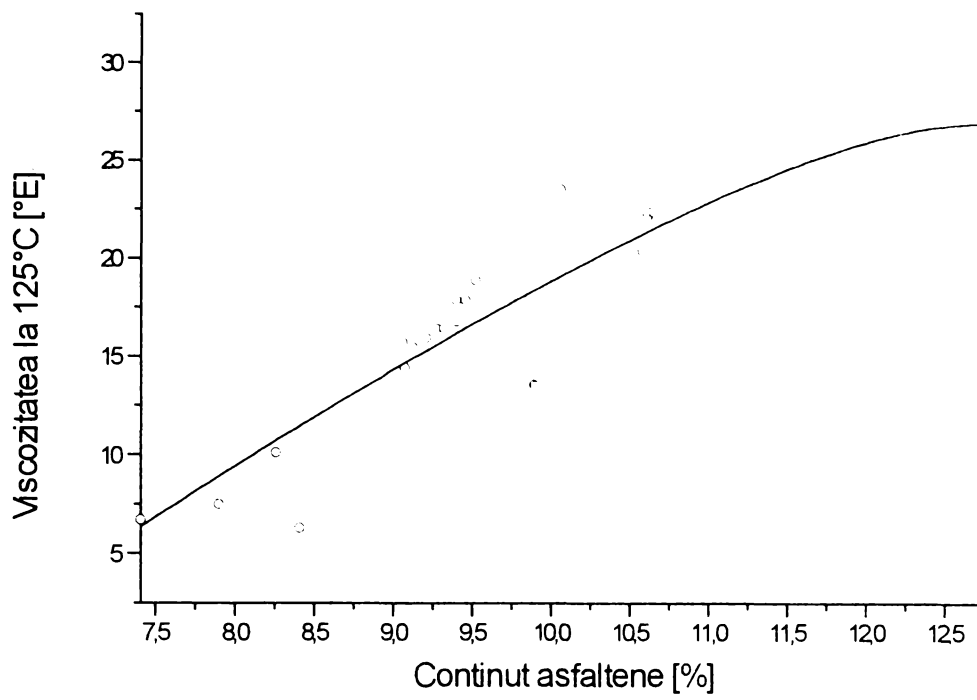
**Figura 3.35** Corelarea penetrației la 25°C cu raportul rășini / asfaltene



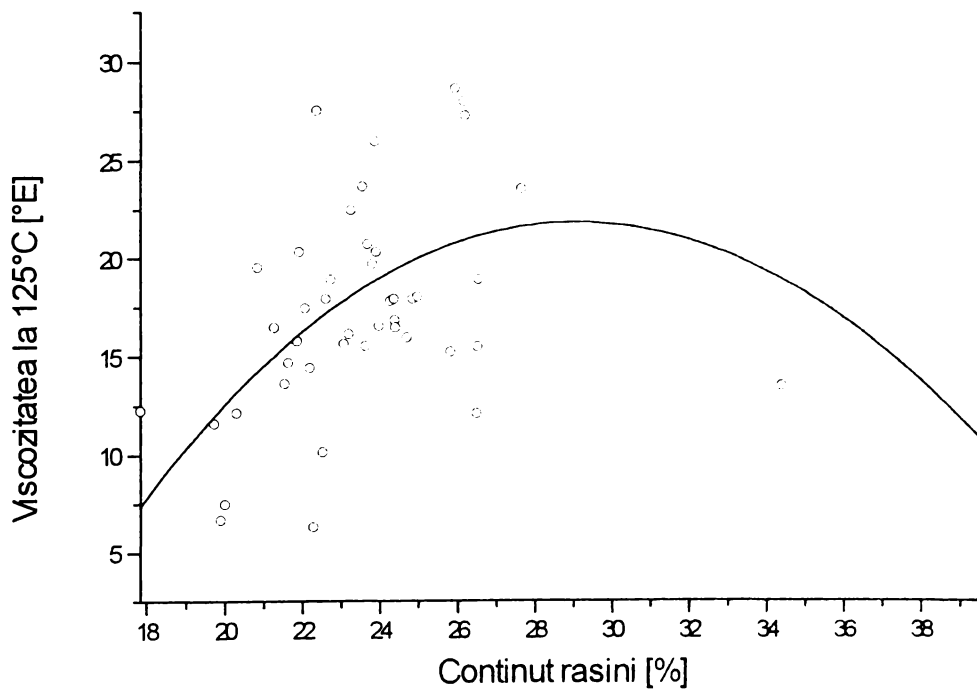
**Figura 3.36** Corelarea penetrației la 25°C cu indicele de stabilitate coloidală



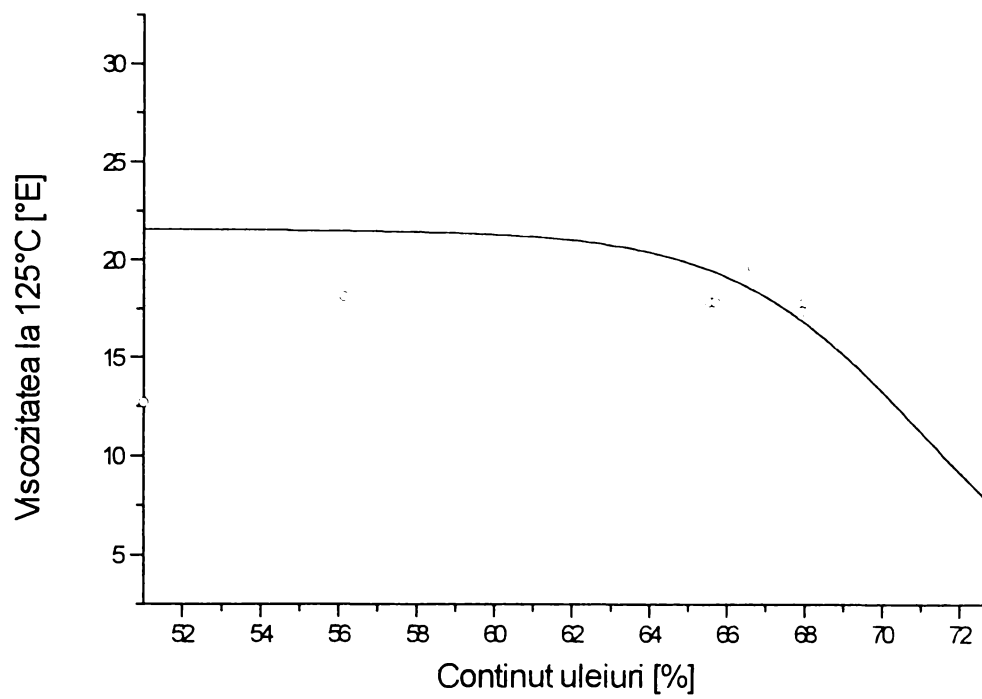
**Figura 3.37** Corelarea penetrației la 25°C cu coeficientul de dispersie



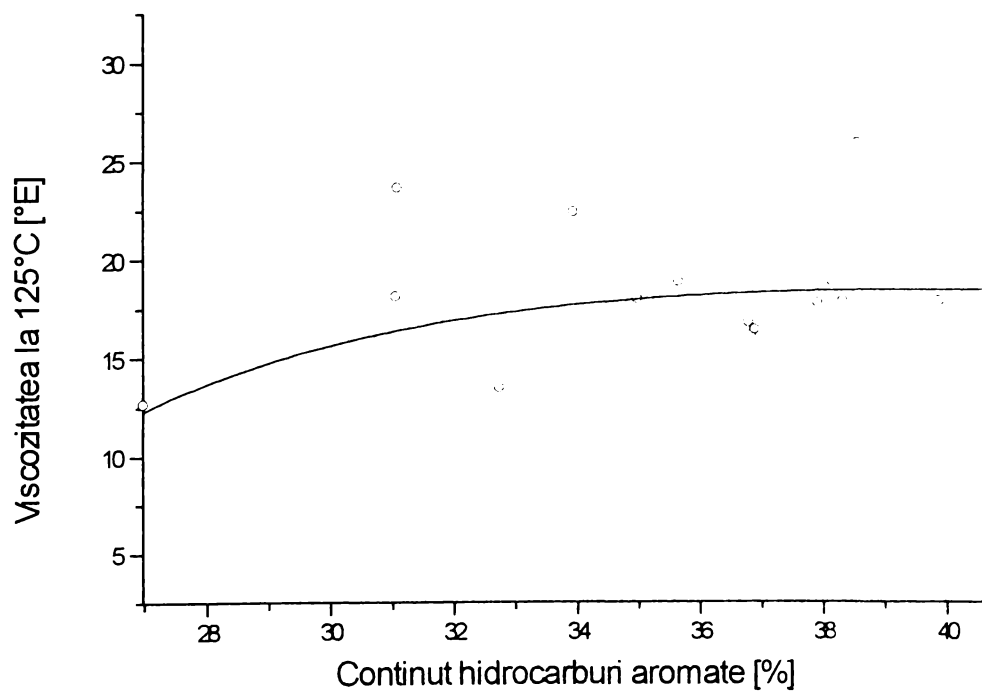
**Figura 3.38** Corelarea viscozității la 125°C cu conținutul de asfaltene



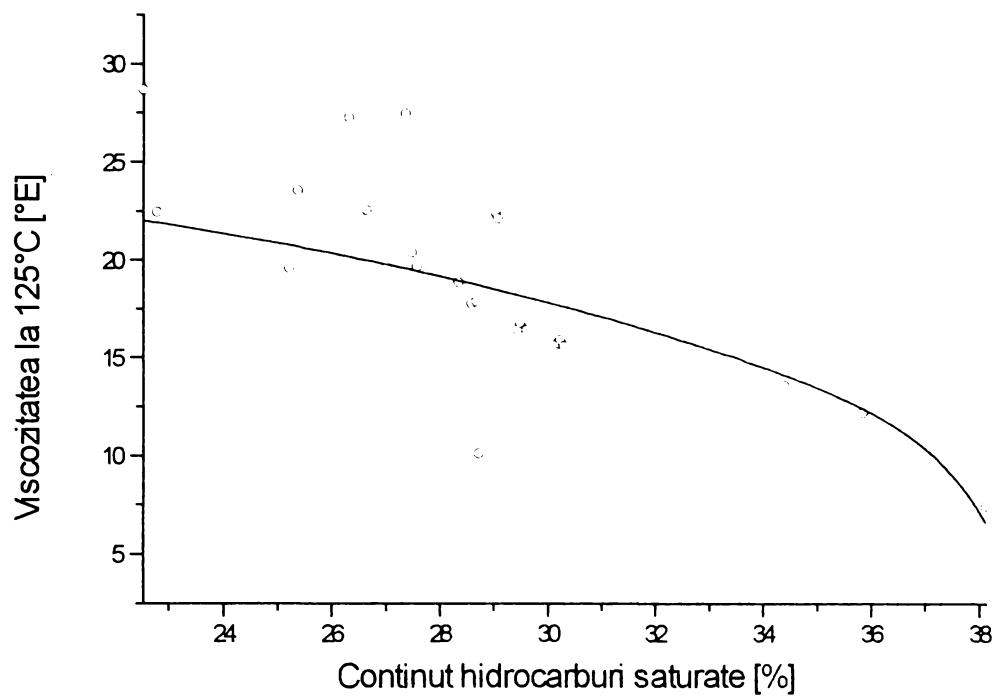
**Figura 3.39** Corelarea viscozității la 125°C cu conținutul de rășini



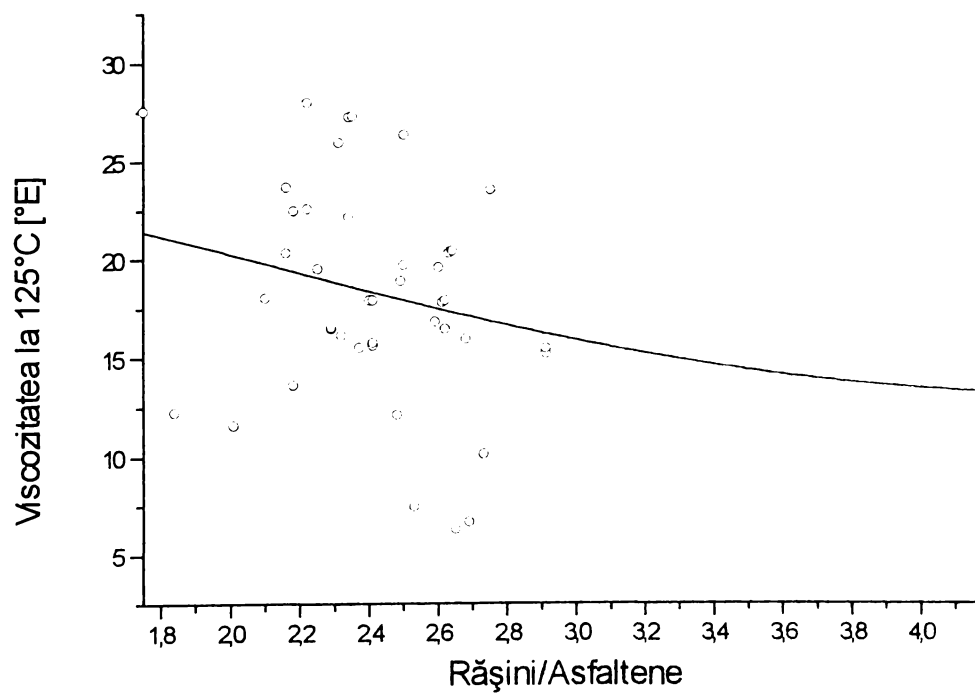
**Figura 3.40** Corelarea viscozității la 125°C cu conținutul de uleiuri



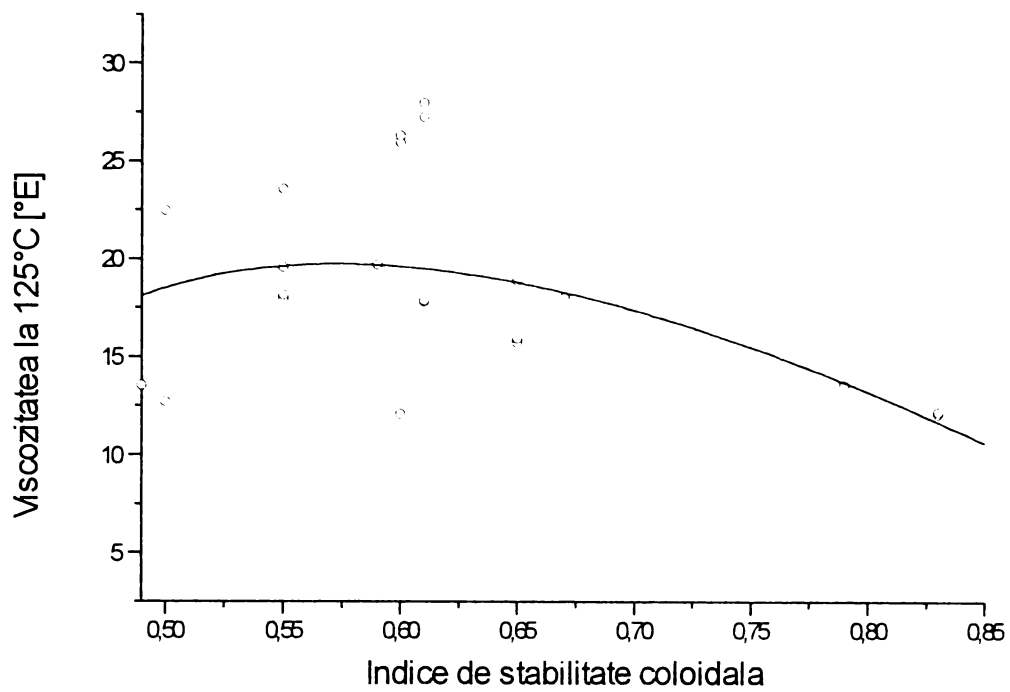
**Figura 3.41** Corelarea viscozității la 125°C cu conținutul de hidrocarburi aromatice



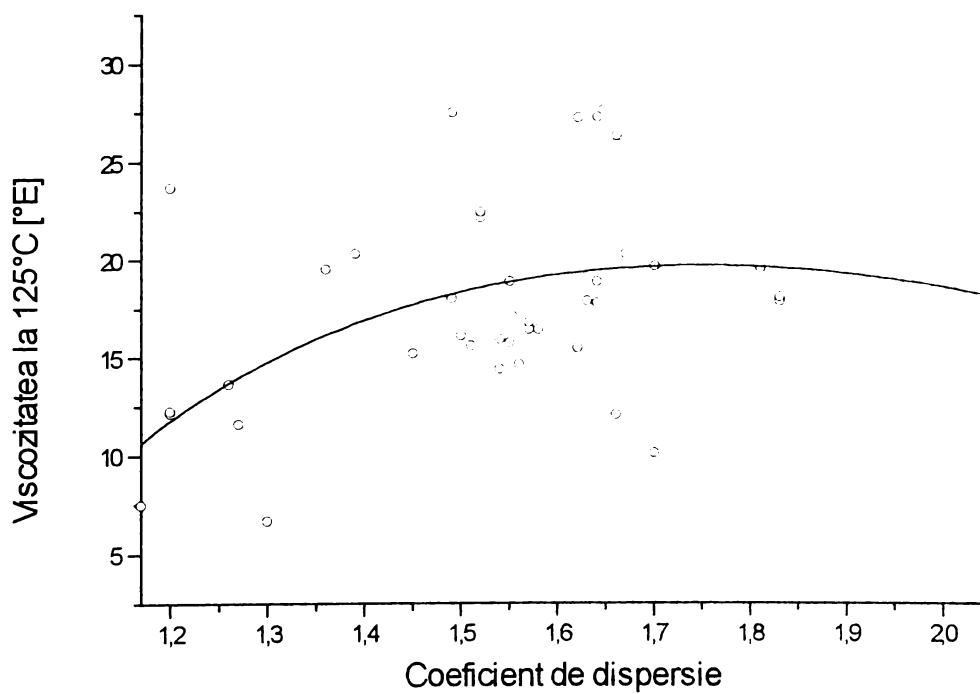
**Figura 3.42** Corelarea viscozității la 125°C cu conținutul de hidrocarburi saturate



**Figura 3.43** Corelarea viscozității la 125°C cu raportul rășini / asfaltene



**Figura 3.44** Corelarea viscozității la 125°C cu indicele de stabilitate coloidală



**Figura 3.45** Corelarea viscozității la 125°C cu coeficientul de dispersie

**Tabelul 3.3** Ecuțiile de dependență între caracteristicile și compoziția maselor bituminoase.

| Variabila independentă (x)          | Variabila dependentă (y)        | Ecuția de dependență [y=f(x)]                                        | Parametrii ecuației                                                                                                | Modulul coeficientului de corelare (r) | Domeniul de valabilitate al ecuației |
|-------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------|
| Conținut asfaltene [%]              | Densitatea [g/cm <sup>3</sup> ] | $y = a+b/x^{0,5}+c/x+d/x^2$<br>(fig. 4.14.)                          | a=6,8167941;<br>b=-49,586727;<br>c=118,2919;<br>d=-202,48168.                                                      | 0,3999                                 | 7,41-12,89                           |
| Conținut rășini [%]                 | Densitatea [g/cm <sup>3</sup> ] | $y = a+b/x^{0,5}+c/x^{1,5}+d/x^2$<br>(fig. 4.15.)                    | a=2,3622;<br>b=-15,6904;<br>c=485,03887;<br>d=-1348,4171.                                                          | 0,5485                                 | 17,84-39,54                          |
| Conținut uleiuri [%]                | Densitatea [g/cm <sup>3</sup> ] | $y = a/(1+(x/b)^c)$<br>(fig. 4.16.)                                  | a=0,9528;<br>b=80,05899;<br>c=24,5498.                                                                             | 0,5690                                 | 51,01-72,69                          |
| Conținut hidrocarburi aromatice [%] | Densitatea [g/cm <sup>3</sup> ] | $y = a+b \cdot x^{2,5}+c \cdot x^3+d \cdot \exp(-x)$<br>(fig. 4.17.) | a = 0,9356;<br>b = -3,417 · 10 <sup>-5</sup> ;<br>c = 5,6452 · 10 <sup>-6</sup> ;<br>d = 2,2045 · 10 <sup>10</sup> | 0,2706                                 | 26,97-40,58                          |
| Conținut hidrocarburi saturate [%]  | Densitatea [g/cm <sup>3</sup> ] | $y = a+b \cdot x+c \cdot \exp(x)+ d \cdot x^{0,5}$<br>(fig. 4.18.)   | a = -1,7976;<br>b = -0,1054;<br>c = 1,8127 · 10 <sup>-18</sup> ;<br>d = 1,07699.                                   | 0,6899                                 | 22,53-38,12                          |
| R/A                                 | Densitatea [g/cm <sup>3</sup> ] | $y=a+b \cdot x^2+c/x^2$<br>(fig. 4.19.)                              | a=0,93282895;<br>b=0,0014130815;<br>c=-0,025561146.                                                                | 0,1311                                 | 1,75-4,18                            |
| Indice de stabilitate coloidală     | Densitatea [g/cm <sup>3</sup> ] | $y=a+b/x+c \cdot \exp(-x)$<br>(fig. 4.20.)                           | a=0,4229548;<br>b=-0,3764726;<br>c=2,1053806.                                                                      | 0,6433                                 | 0,49-0,85                            |



**Tabelul 3.3** Ecuțiile de dependență între caracteristicile și compoziția maselor bituminoase (continuare);

| Variabila independentă (x)          | Variabila dependentă (y)              | Ecuția de dependență [y=f(x)]                     | Parametrii ecuației                                               | Modulul coeficientului de corelare (r) | Domeniul de valabilitate al ecuației |
|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------|
| Coeficient de dispersie             | Densitatea [g/cm <sup>3</sup> ]       | $y=a+b \cdot x^3+c \cdot \exp(x)$<br>(fig. 4.21.) | a=0,0042382758;<br>b=-0,24614916;<br>c=0,39402888.                | 0,6423                                 | 1,17-2,04                            |
| Conținut asfaltene [%]              | Punctul de înmuiere inel și bilă [°C] | $y=a+b \cdot x^2+c/x^{1,5}$<br>(fig. 4.22.)       | a=0,080218282;<br>b=0,15480084;<br>c=349,84022.                   | 0,5196                                 | 8,26-13,82                           |
| Conținut rășini [%]                 | Punctul de înmuiere inel și bilă [°C] | $y=a+b/\ln(x)+c/x^{0,5}$<br>(fig. 4.23)           | a=1731,5917;<br>b=-14239,592;<br>c=13607,006.                     | 0,6124                                 | 17,84-39,54                          |
| Conținut uleiuri [%]                | Punctul de înmuiere inel și bilă [°C] | $y=(a+c \cdot x)/(1+b \cdot x)$<br>(fig. 4.24.)   | a=32,494389;<br>b=-0,013373214;<br>c=-0,44292879.                 | 0,5679                                 | 51,01-72,49                          |
| Conținut hidrocarburi aromatice [%] | Punctul de înmuiere inel și bilă [°C] | $y=a+b \cdot x^c$<br>(fig. 4.25.)                 | a=25,321655;<br>b=7,7242911 · 10 <sup>-15</sup> ;<br>c=9,2319904; | 0,2659                                 | 26,97-40,58                          |
| Conținut hidrocarburi saturate [%]  | Punctul de înmuiere inel și bilă [°C] | $y=(a+c \cdot x)/(1+b \cdot x)$<br>(fig. 4.26.)   | a=36,470102;<br>b=-0,023855357;<br>c=-0,96419861.                 | 0,7392                                 | 20,94-35,84                          |
| R/A                                 | Punctul de înmuiere inel și bilă [°C] | $y=a+b/x^{0,5}+c \cdot \exp(-x)$<br>(fig. 4.27.)  | a=-0,48381243;<br>b=52,846907;<br>c=-63,675341.                   | 0,1339                                 | 1,75-4,18                            |
| Indice de stabilitate coloidală     | Punctul de înmuiere inel și bilă [°C] | $y=a+b \cdot \exp(1/x)+c \cdot x$<br>(fig. 4.28.) | a=116,95804;<br>b=-5,1930677;<br>c=-99,764978.                    | 0,6306                                 | 0,49-0,83                            |

**Tabulul 3.3** Ecuațiile de dependență între caracteristicile și compoziția maselor bituminoase (continuare);

| Variabila independentă (x)          | Variabila dependentă (y)              | Ecuația de dependență [y=f(x)]                            | Parametrii ecuației                               | Modulul coeficientului de corelare (r) | Domeniul de valabilitate al ecuației |
|-------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------|
| Coeficient de dispersie             | Punctul de înmuiere inel și bilă [°C] | $y=a+b \cdot \exp(x)+c/x$<br>(fig. 4.29.)                 | a=114,68917;<br>b=-5,015224;<br>c=-97,625097.     | 0,6301                                 | 1,20-2,04                            |
| Conținut asfaltene [%]              | Penetrația la 25°C [zecimi de mm.]    | $y=a+b \cdot x+c \cdot x^{1,5}$<br>(fig. 4.30.)           | a=271,54999;<br>b=2,1480246;<br>c=-0,47861281.    | 0,0224                                 | 8,26-13,82                           |
| Conținut rășini [%]                 | Penetrația la 25°C [zecimi de mm.]    | $y=(a+c \cdot x)/(1+b \cdot x)$<br>(fig. 4.31.)           | a=278,83239;<br>b=-0,034892075;<br>c=-9,7332744.  | 0,1062                                 | 20,84-28,28                          |
| Conținut uleiuri [%]                | Penetrația la 25°C [zecimi de mm.]    | $y=\exp(a+b \cdot \exp(-x))$<br>(fig. 4.32.)              | a=5,6344208;<br>b=-2,7366877 · 10 <sup>24</sup> . | 0,1050                                 | 59,44-69,9                           |
| Conținut hidrocarburi aromatice [%] | Penetrația la 25°C [zecimi de mm.]    | $y=a+b \cdot x+c \cdot x^2$<br>(fig. 4.33.)               | a=374,42227;<br>b=-4,7338408;<br>c=0,057018399.   | 0,1121                                 | 30,26-40,58                          |
| Conținut hidrocarburi saturate [%]  | Penetrația la 25°C [zecimi de mm.]    | $y=(a+c \cdot x)/(1+b \cdot x)$<br>(fig. 4.34.)           | a=273,47936;<br>b=-0,026556487;<br>c=-7,2273837.  | 0,1468                                 | 20,94-34,51                          |
| R/A                                 | Penetrația la 25°C [zecimi de mm.]    | $y=a+b/x+c \cdot \exp(-x)$<br>(fig. 4.35.)                | a=1261,3093;<br>b=-4033,6905;<br>c=7654,7561.     | 0,2655                                 | 1,75-2,91                            |
| Indice de stabilitate coloidală     | Penetrația la 25°C [zecimi de mm.]    | $y=a+b \cdot x^{-3}+c \cdot [\ln(1/x)]^2$<br>(fig. 4.36.) | a=235,45188;<br>b=41,587219;<br>c=-587,07449.     | 0,2238                                 | 0,51-0,83                            |

**Tabelul 3.3** Ecuatiile de dependență între caracteristicile și compoziția maselor bituminoase (continuare);

| Variabila independentă (x)          | Variabila dependentă (y)           | Ecuția de dependență [y=f(x)]                                  | Parametrii ecuației                                                   | Modulul coeficientului de corelare (r) | Domeniu de valabilitate al ecuației |
|-------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------|
| Coeficient de dispersie             | Penetrația la 25°C [zecimi de mm.] | $y=a+b \cdot x^3+c \cdot [\text{Ln}(x)]^2$<br>(fig. 4.37.)     | a=236,58903;<br>b=41,030339;<br>c=-581,6149.                          | 0,2308                                 | 1,20-1,98                           |
| Conținut asfaltene [%]              | Viscozitatea la 125°C [°E]         | $y=a+b \cdot \exp(x)+c \cdot x^{0,5}$<br>(fig. 4.38.)          | a=-72,831304;<br>b=-1,1682958·10 <sup>-5</sup> ;<br>c=29,086538.      | 0,8000                                 | 7,41- 12,75                         |
| Conținut rășini [%]                 | Viscozitatea la 125°C [°E]         | $y=a+b \cdot x+c \cdot x^{1,5}$<br>(fig. 4.39.)                | a=-98,655674;<br>b=12,43559;<br>c=-1,5374779.                         | 0,5809                                 | 17,84- 39,54                        |
| Conținut uleiuri [%]                | Viscozitatea la 125°C [°E]         | $y = a/(1+(x/b)^c)$<br>(fig. 4.40.)                            | a=21,534375;<br>b=71,239273;<br>c=27,696976.                          | 0,6414                                 | 51,01-72,69                         |
| Conținut hidrocarburi aromatice [%] | Viscozitatea la 125°C [°E]         | $y=a+b/x^{1,5}+c/x^2$<br>(fig. 4.41.)                          | a=0,80483692;<br>b=17604,635;<br>c=-83067,723.                        | 0,1745                                 | 26,97-40,58                         |
| Conținut hidrocarburi saturate [%]  | Viscozitatea la 125°C [°E]         | $y=a+b \cdot x^3+c \cdot \exp(x)$<br>(fig. 4.42.)              | a=25,049394;<br>b=-0,00026515654;<br>c=-1,0428562·10 <sup>-16</sup> ; | 0,6035                                 | 22,53-38,12                         |
| R/A                                 | Viscozitatea la 125°C [°E]         | $y=a+b \cdot x^{1,5}+c \cdot [\text{Ln}(x)]^2$<br>(fig. 4.43.) | a=18,207355;<br>b=3,896363;<br>c=-18,671863.                          | 0,2736                                 | 1,75-4,18                           |
| Indice de stabilitate coloidală     | Viscozitatea la 125°C [°E]         | $y=a+b \cdot \exp(1/x)+c \cdot x^2$<br>(fig. 4.44.)            | a=47,890954;<br>b=-2,631608;<br>c=-39,74851.                          | 0,4819                                 | 0,49- 0,85                          |
| Coeficient de dispersie             | Viscozitatea la 125°C [°E]         | $y=a+b \cdot \exp(x)+c/x^2$<br>(fig. 4.45.)                    | a=46,223894;<br>b=-2,4468628;<br>c=-37,953366.                        | 0,4784                                 | 1,17- 2,04                          |

Împrăștierea mare a datelor experimentale a făcut imposibilă găsirea unor funcții continue (pe domeniile studiate) și cât mai simple care să descrie dependențele studiate cu aproximație corespunzătoare (coeficienți de corelare mai mari decât 0,95).

Curbele prezentate în figurile 3.14...3.45, sunt cele pentru care s-au obținut cele mai mari valori ale coeficienților de corelare.

Analiza figurilor menționate, precum și a datelor prezentate în tabelul 3.3, arată că pentru masele bituminoase folosite ca materie primă la fabricarea biturilor rutiere prin suflare cu aer, nu se pot stabili relații matematice pentru descrierea modului în care compoziția pe grupe de componente respectiv starea coloidală influențează caracteristicile acestora.

Doar pentru dependența viscozității de conținutul de asfaltene, împrăștierea datelor a permis găsirea unei ecuații care să o descrie cu o aproximație ceva mai bună (coeficient de corelare de 0,800).

Acest fapt este demonstrat și de intensitatea legăturilor studiate. Aceasta, se apreciază după valorile modului coeficientului de corelare așa cum este prezentat în tabelul 3.4 [126].

**Tabelul 3.4** Clasificarea intensității corelărilor pentru seriile bidimensionale simple

| Modulul coeficientului de corelare | Intensitatea corelării                 |
|------------------------------------|----------------------------------------|
| 0...0,2                            | nu există nici o legătură              |
| 0,2...0,5                          | există o legătură slabă                |
| 0,5...0,75                         | există o legătură medie                |
| 0,75...0,95                        | există o legătură puternică            |
| 0,95...1,00                        | există o legătură relativ deterministă |

Prin compararea valorilor modulelor coeficienților de corelare obținuți, care sunt prezentate în tabelul 3.3 cu cele din tabelul 3.4, s-au determinat intensitățile dependențelor studiate. Acestea sunt prezentate în tabelul 3.5, a cărui analiză arată că în general legăturile studiate au o intensitate slabă și medie, doar viscozitatea fiind influențată puternic de către conținutul de asfaltene.

În concluzie, studiile prezentate în acest subcapitol arată că masele bituminoase folosite ca materie primă la fabricarea biturilor neparafinoase pentru drumuri :

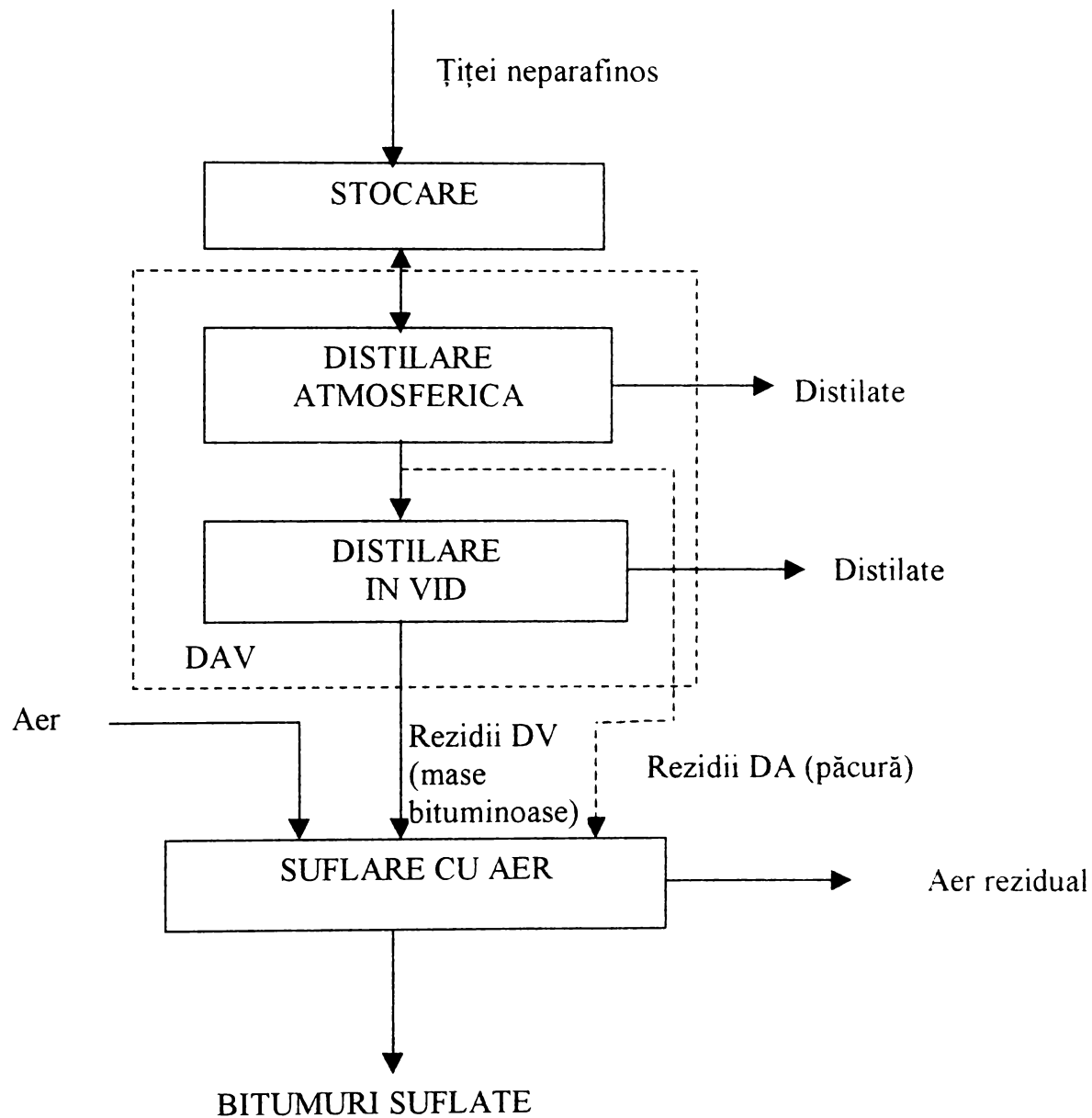
- sunt materiale cu o stare coloidală de tip gel;
- nu se pot stabili relații matematice pentru descrierea modului în care caracteristicile acestora sunt influențate de către compoziția pe grupe de componente respectiv starea coloidală ;
- legăturile dintre compoziția pe grupe de componente, respectiv starea coloidală și caracteristicile lor au o în general o intensitate slabă și medie, doar viscozitatea fiind legată puternic de conținutul de asfaltene;
- au caracteristici și compoziții pe grupe de componente care se modifică în dinamica procesului tehnologic atât de mult încât această variație poate constitui una din cauzele nereproductibilității calității biturilor.

**Tabelul 3.5** Intensitățile interdependențelor studiate

| Variabila independentă (x)          | Variabila dependentă (y)                | Intensitatea legăturii | Modulul coeficientului de corelare (r) |        |
|-------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------|----------------------------------------|--------|
| Conținut asfaltene [%]              | Penetrația la 25°C [mm. <sup>-1</sup> ] | -                      | 0,0224                                 |        |
| Conținut uleiuri [%]                | Penetrația la 25°C [mm. <sup>-1</sup> ] |                        | 0,1050                                 |        |
| Conținut rășini [%]                 | Penetrația la 25°C [mm. <sup>-1</sup> ] |                        | 0,1062                                 |        |
| Conținut hidrocarburi aromatice [%] | Penetrația la 25°C [mm. <sup>-1</sup> ] |                        | 0,1121                                 |        |
| R/A                                 | Greutate specifică [g/cm <sup>3</sup> ] |                        | 0,1311                                 |        |
| R/A                                 | Punctul de înmuiere inel și bilă [°C]   |                        | 0,1339                                 |        |
| Conținut hidrocarburi saturate [%]  | Penetrația la 25°C [mm. <sup>-1</sup> ] |                        | 0,1468                                 |        |
| Conținut hidrocarburi aromatice [%] | Viscozitatea la 125°C [°E]              |                        | 0,1745                                 |        |
| Indice de stabilitate coloidală     | Penetrația la 25°C [mm. <sup>-1</sup> ] |                        | 0,2238                                 |        |
| Coeficient de dispersie             | Penetrația la 25°C [mm. <sup>-1</sup> ] |                        | 0,2308                                 |        |
| R/A                                 | Penetrația la 25°C [mm. <sup>-1</sup> ] |                        | 0,2655                                 |        |
| Conținut hidrocarburi aromatice [%] | Punctul de înmuiere inel și bilă [°C]   |                        | 0,2659                                 |        |
| Conținut hidrocarburi aromatice [%] | Greutate specifică [g/cm <sup>3</sup> ] |                        | 0,2706                                 |        |
| R/A                                 | Viscozitatea la 125°C [°E]              |                        | 0,2736                                 |        |
| Conținut asfaltene [%]              | Greutate specifică [g/cm <sup>3</sup> ] | 0,3999                 |                                        |        |
| Coeficient de dispersie             | Viscozitatea la 125°C [°E]              | 0,4784                 |                                        |        |
| Indice de stabilitate coloidală     | Viscozitatea la 125°C [°E]              | 0,4819                 |                                        |        |
| Conținut asfaltene [%]              | Punctul de înmuiere inel și bilă [°C]   | slabă                  | 0,5196                                 |        |
| Conținut rășini [%]                 | Greutate specifică [g/cm <sup>3</sup> ] |                        | 0,5485                                 |        |
| Conținut uleiuri [%]                | Punctul de înmuiere inel și bilă [°C]   |                        | 0,5679                                 |        |
| Conținut uleiuri [%]                | Greutate specifică [g/cm <sup>3</sup> ] |                        | 0,5690                                 |        |
| Conținut rășini [%]                 | Viscozitatea la 125°C [°E]              |                        | 0,5809                                 |        |
| Conținut hidrocarburi saturate [%]  | Viscozitatea la 125°C [°E]              |                        | 0,6035                                 |        |
| Conținut rășini [%]                 | Punctul de înmuiere inel și bilă [°C]   |                        | 0,6124                                 |        |
| Coeficient de dispersie             | Punctul de înmuiere inel și bilă [°C]   |                        | 0,6301                                 |        |
| Indice de stabilitate coloidală     | Punctul de înmuiere inel și bilă [°C]   |                        | 0,6306                                 |        |
| Conținut uleiuri [%]                | Viscozitatea la 125°C [°E]              |                        | 0,6414                                 |        |
| Coeficient de dispersie             | Greutate specifică [g/cm <sup>3</sup> ] |                        | 0,6423                                 |        |
| Indice de stabilitate coloidală     | Greutate specifică [g/cm <sup>3</sup> ] |                        | 0,6433                                 |        |
| Conținut hidrocarburi saturate [%]  | Greutate specifică [g/cm <sup>3</sup> ] |                        | 0,6899                                 |        |
| Conținut hidrocarburi saturate [%]  | Punctul de înmuiere inel și bilă [°C]   |                        | 0,7392                                 |        |
| Conținut asfaltene [%]              | Viscozitatea la 125°C [°E]              |                        | puternică                              | 0,8000 |

### 3.1.2 Studiul procesului tehnologic de fabricare a bitumurilor pentru drumuri prin suflare cu aer a maselor asfaltice

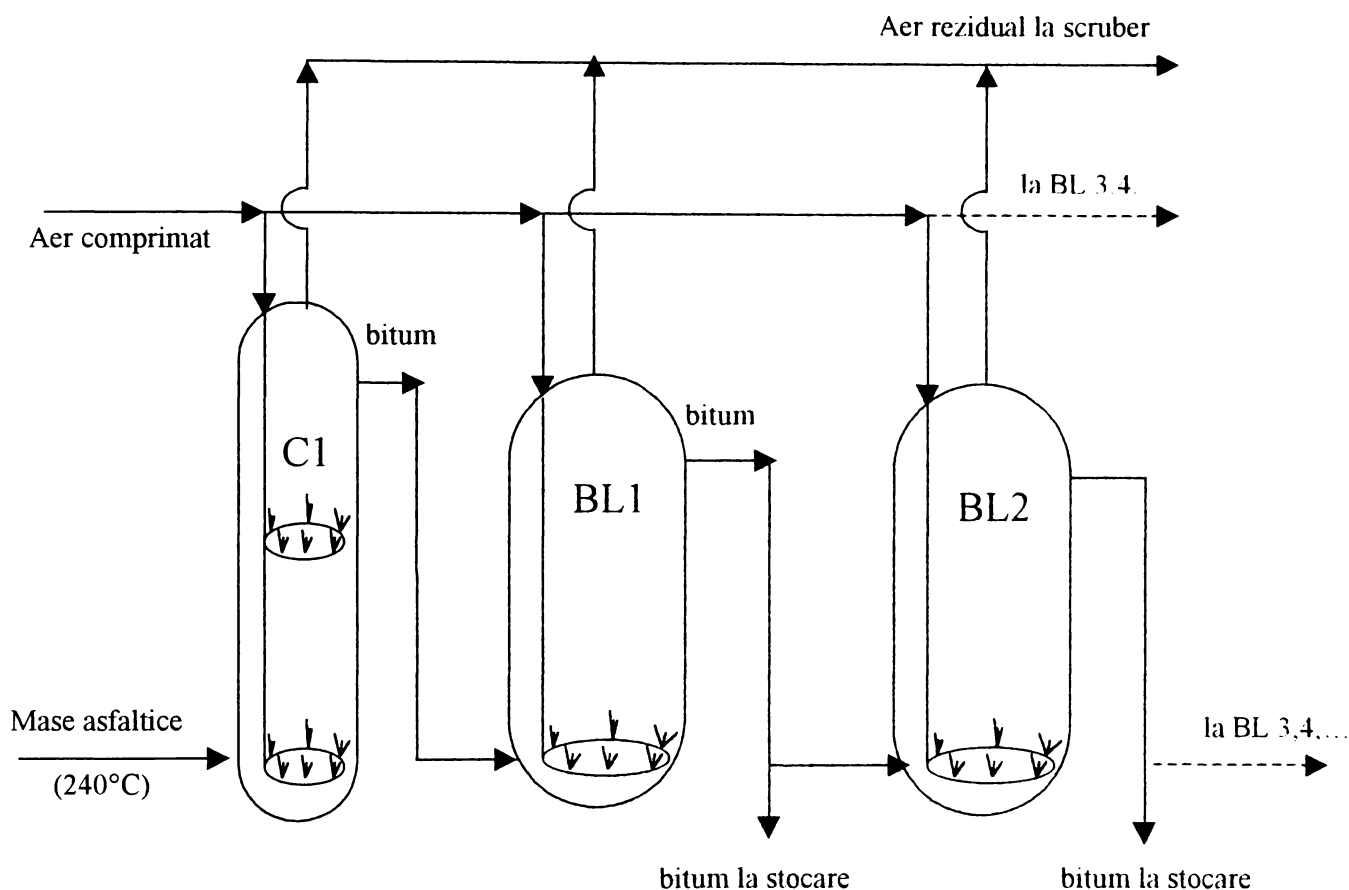
Lanțul tehnologic de fabricare a bitumurilor suflate este prezentat sub forma unei scheme bloc în figura 3.46.



**Figura 3.46** Schema bloc a lanțului tehnologic de fabricare a bitumurilor suflate

Țițeiul extras din zăcământul de la Suplacu de Barcău este stocat în rezervoare speciale, perioade de timp variabile dar suficient de mari pentru îndepărtarea urmelor de apă (umiditate sub limita de 1 %). De la stocare țiteiul este trimis la instalația de distilare în două trepte (atmosferică și în vid).

Instalația de fabricare a biturilor suflate este prezentată în figura 3.47 și folosește ca materie primă rezidii de la distilarea în vid (mase bituminoase). Dacă aceasta nu funcționează sunt folosite rezidii de la distilare atmosferică.



**Figura 3.47** Schema de principiu a instalației de fabricare a biturilor suflate.

- C1 este coloană de suflare;
- BL1 - blază de suflare 1;
- BL2 - blază de suflare 2.

Masele bituminoase, evacuate pe la baza coloanei de distilare în vid, având temperatura de 330 °C...340 °C sunt răcite în prealabil până la 240 °C ...250 °C, după care sunt introduse la baza coloanei C1, de suflare cu aer. Aceasta, este parcursă în mod ascendent împreună cu un curent de aer preîncălzit, care este barbotat la baza și la mijlocul înălțimii sale.

La evacuarea din coloana C1, masele bituminoase sunt parțial suflate și sunt introduse succesiv în blazele Bl 1...Bl 8, în care este continuat procesul de suflare cu aer barbotat numai la baza aparatelor.

Atât în coloana de suflare C1 cât și în blazele Bl 1...Bl 8, contactul dintre masa bituminoasă și aerul de suflare se realizează doar prin barbotare. Lipsa unui alt

sistem de amestecare a masei de reacție este o deficiență a procesului tehnologic pentru că:

- favorizează fenomenul de coalescență a bulelor de aer pe măsură ce acestea parcurg aparatele de suflare;
- dispersia de aer în masa bituminoasă se va reduce pe măsura parcurgerii înălțimii aparatelor, și va avea o distribuție spațială neomogenă;
- procesul se va desfășura neuniform în volumul de reacție, și ca urmare produsele obținute vor fi de fapt amestecuri de bitumuri cu diferite grade de suflare.

Pe măsura parcurgerii înălțimii aparatelor, temperatura masei de reacție va crește spre 280 °C ca urmare a avansării procesului de suflare.

La intervale egale de timp, o dată la 8 ore, sunt prelevate probe de la evacuarea coloanei C1 și de alimentarea fiecărei blaze Bl 1...Bl 8, cărora li se determină punctul de înmuiere înel și bilă, respectiv penetrația.

Dacă aceste caracteristici corespund cerințelor standardizate pentru bitumuri de drumuri, produsele obținute sunt trecute în rezervoarele pentru stocare, iar dacă nu, se va continua procesul de suflare în următoarea blază.

Intervalele mari la care sunt prelevate probele de bitum reprezintă o altă deficiență a procesului tehnologic, deoarece probele în cauză nu sunt reprezentative pentru calitatea întregului volum de bitum dintr-un aparat de suflare. Ca urmare bitumurile trimise la stocare au alte caracteristici de calitate decât cele determinate în laborator, fiind de fapt amestecuri de produse cu diferite grade de suflare.

### **3.2 Studiul unui procedeu nou pentru obținerea biturilor suflate**

Studiile prezentate în subcapitolul anterior au evidențiat faptul că modificarea largă a caracteristicilor și compoziției maselor bituminoase în dinamica procesului tehnologic, precum și unele deficiențe ale acestuia pot fi cauza nereproductibilității calității biturilor pentru drumuri obținute prin procedeul de suflare cu aer.

În acest subcapitol este prezentat un nou procedeu de fabricare a biturilor pentru drumuri prin suflare cu aer care înlătură neajunsurile menționate prin aceea că:

- masa bituminoasă folosită ca materie primă are caracteristici și compoziție constantă în timp;
- se folosește un sistem static de amestecare a masei de reacție, care asigură obținerea unei mari suprafețe de contact aer-masă bituminoasă, uniform distribuită în întreg spațiul de reacție al unui aparat de suflare tip coloană.

Pentru punerea în practică a acestor deziderate am conceput și realizat o instalație de laborator. Datele experimentale obținute în urma studiilor efectuate au permis brevetarea noului procedeu și a instalației de obținere a biturilor pentru drumuri prin suflare cu aer [127].



### 3.2.1 Promotori statici de amestecare

Promotorii statici de amestecare, cunoscuți în literatură și sub denumirea de amestecătoare statice sunt elemente mecanice dispuse fix, în serie, alăturat sau la intervale fixe, în interiorul unei conducte. Aceste elemente mecanice realizează efectul de amestecare prin secționarea fluxului principal de fluid în două sau mai multe fluxuri care sunt apoi răsucite, deplasate, comprimate, decomprimate și recombinate, utilizând energia cinetică a fluidului în mișcare.

Două elemente de amestecare vecine sunt rotite unul față de celălalt cu un anumit unghi. În majoritatea cazurilor acest unghi are valoarea de  $90^\circ$ . Rotirea menționată are rolul de a asigura amestecarea spațială a materialelor simultan cu reducerea lungimilor de amestecare. Promotorii statici de amestecare au eficiență atât în regim de curgere laminară cât și turbulentă. Este mai important efectul de amestecare în regim de curgere laminară pentru că nu există variantă cu eficiență comparabilă.

Se poate considera că cel mai simplu amestecător static este conducta goală în care are loc o amestecare turbulentă. Literatura arată că pentru o lungime a conductei egală cu nouăzeci de diametre se obține o amestecare perfectă a fluxurilor. De asemenea, lungimea corespunzătoare aceluiași grad de amestecare se va scurta dacă fluxurile de alimentare sunt alimentate radial sau printr-o secțiune circulară concentrică axei conductei, având diametrul conform relației 3.8 [128].

$$d=0,63D \quad (3.8)$$

în care:  $d$  este diametrul secțiunii circulare;  
 $D$  – diametrul conductei.

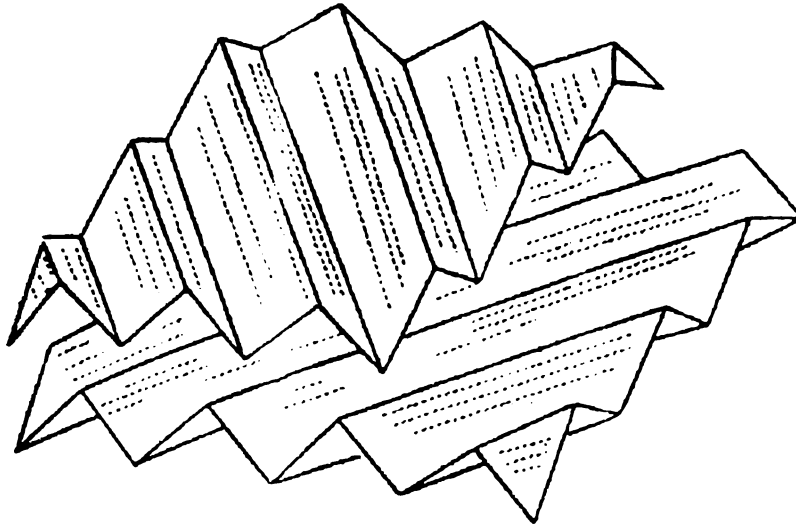
În comparație cu alte amestecătoare, consumul energetic necesar obținerii unui anumit grad de omogenizare este mai redus iar lungimile de amestecare, respectiv duratele de amestecare sunt relativ mai mici.

Față de amestecătoarele dinamice clasice promotorii statici de amestecare prezintă o serie de avantaje, cum sunt:

- utilizare într-un spectru larg de viscozități ;
- durată mică pentru amestecare;
- bună adaptabilitate la sistemul de conducte existent;
- cheltuieli mici pentru investiție și exploatare;
- nu necesită o exploatare specială;
- nu necesită alocarea unui spațiu suplimentar pentru dispunere.

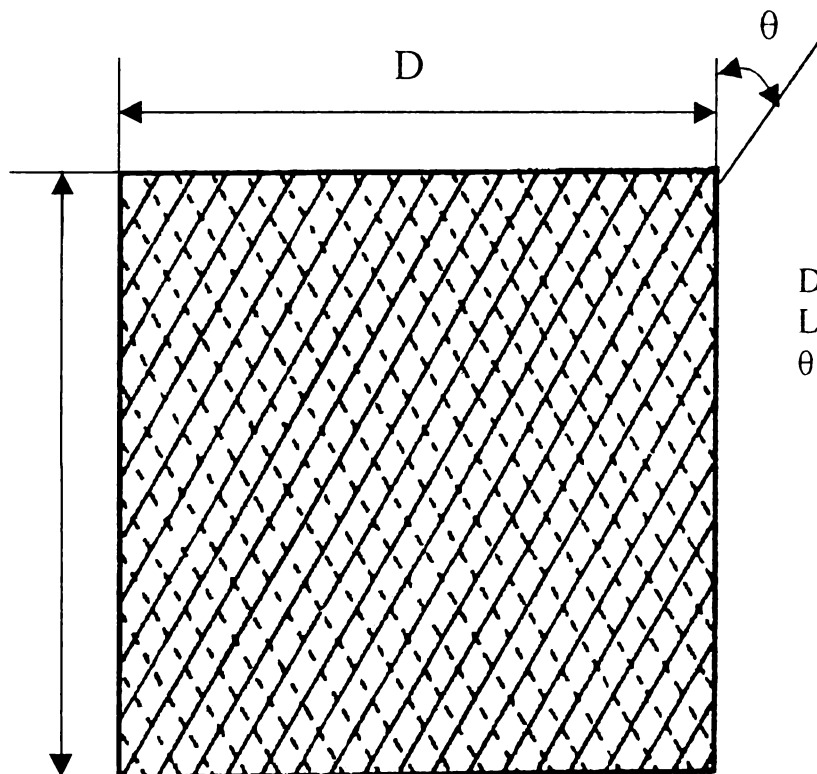
Sunt cunoscute diverse tipuri de amestecătoare statice, care se deosebesc între ele prin geometrie, mod de acțiune și domenii de aplicare. Cele mai cunoscute sunt Multiflux, Ross – ISG [129], Sulzer SMV, SMX, SMXL [130...133], Kenics [129; 134...136], Hi – Mixer [137], Erestat [138], Helax [139] și Prematechnic [140].

În cadrul studiilor experimentale efectuate s-a folosit amestecătorul static tip Sulzer SMV, deoarece acesta este recomandat pentru medii cu viscozitate mică și medie. Acesta este prezentat în figura 3.48.



**Figura 3.48** Amestecătorul Sulzer SMV

Elementul său este compus din plăci striate dispuse în planuri paralele cu axa conductei, formând canale deschise și încrucișate, așa cum este ilustrat în figura 3.49.



D este diametrul amestecătorului;  
L – lungimea amestecătorului;  
 $\theta$  – unghiul de înclinare al canalelor.

**Figura 3.49** Dispunerea canalelor în amestecătorul Sulzer SMV

Unghiul format de axa conductei și axa canalelor și mărimea secțiunii triunghiulare a acestora se poate optimiza în funcție de domeniul de utilizare a amestecătorului [141].

Lungimea unui element de amestecare este egală cu diametrul interior dacă acesta este mai mic de 100 mm, respectiv reprezintă fracțiuni din diametrul interior dacă acesta este mai mare decât 100 mm [132].

La curgerea fluidelor prin elementul de amestecare, pe suprafața canalelor de secțiune triunghiulară componente, se dezvoltă straturi laminare limită. Acestea se desprind la ieșirea din fiecare canal, determinând apariția unei zone de înaltă turbulență care intensifică amestecarea obținută în urma acțiunii specifice a amestecătoarelor statice [142]. Dispersia spațială omogenă se obține după parcurgerea de către fluide a mai multor elemente consecutive, a căror planuri de simetrie sunt rotite unul față de altul cu  $90^\circ$ .

**Efectul de amestecare** în cazul utilajelor echipate cu elemente Sulzer SMV, așa cum arată Tauscher și Streiff [143], nu depinde de raportul debitelor fluxurilor de fluid. Trebuie menționat că literatura și prospectele producătorilor [133] susțin că și în regim de curgere laminar, raportul debitelor nu afectează omogenitatea, dar dovezi experimentale în acest sens nu există.

În practică s-a constatat că atunci când raportul debitelor este diferit de unu, componenta cu debit mai mic trebuie să fie distribuită cât mai uniform la alimentare. O soluție este divizarea acesteia în mai multe fluxuri mici, distanțate între ele. În cazul unei alimentări unice, se preferă alimentarea axială sau concentrică față de cea laterală.

Pentru regim de curgere turbulent, efectul de amestecare indus de promotori se manifestă și în aval de aceștia pe o anumită porțiune de conductă. Pentru Sulzer SMV aceasta este egală cu dublul diametrului [143].

**Căderile de presiune** pentru amestecătoarele statice nu se pot calcula cu ecuații generalizate bazate pe diametrul hidraulic specific formei canalelor, tocmai din cauza geometriilor complicate și diverse ale acestora.

Pentru simplificare, în cazul regimului turbulent de curgere a fluidelor, se obișnuiește exprimarea pierderii de presiune prin raportare la conducta goală conform relației 3.9:

$$\Delta p = \psi \frac{L \rho}{D} \cdot u^2 \quad (3.9)$$

în care:  $\Delta p$  este căderea de presiune;

$L$  – lungimea amestecătorului;

$D$  – diametrul amestecătorului;

$\rho$  – densitatea fluidului;

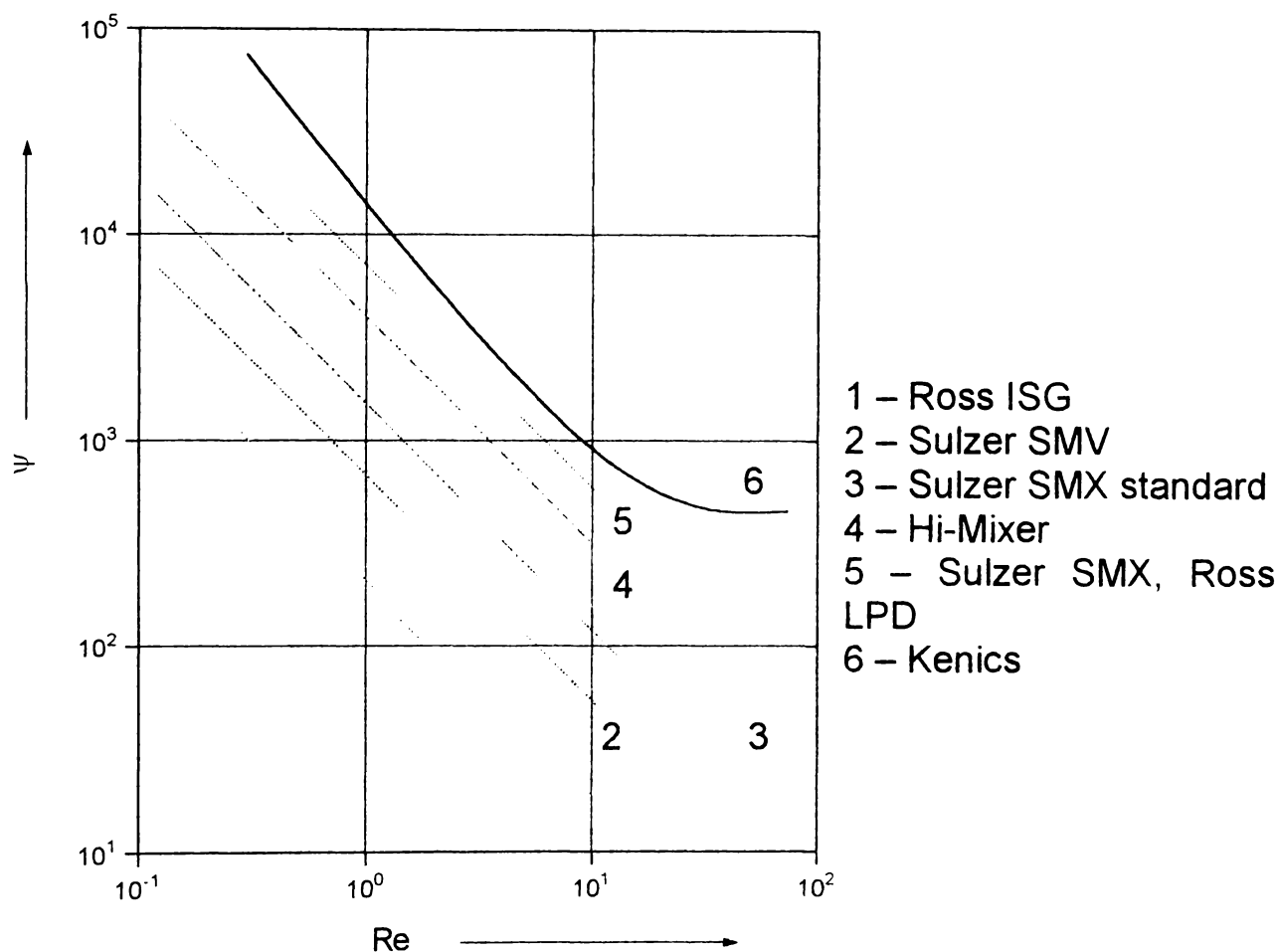
$u$  – viteza medie a fluidului;

$\psi$  – factor de rezistență caracteristic amestecătorului.

Factorul  $\psi$  de rezistență, este independent de lungimea conductei, dar depinde de geometria amestecătorului și de regimul de curgere a fluidelor. Acesta se calculează conform relației 3.10 [144... 146], iar valorile sale sunt prezentate grafic în figura 3.50.

$$\psi = Ne \frac{Eu}{\left(\frac{L}{D}\right)} \quad (3.10)$$

în care: Ne este criteriul Newton;  
Eu – criteriul Euler;  
L – lungimea amestecătorului;  
D – diametrul amestecătorului.



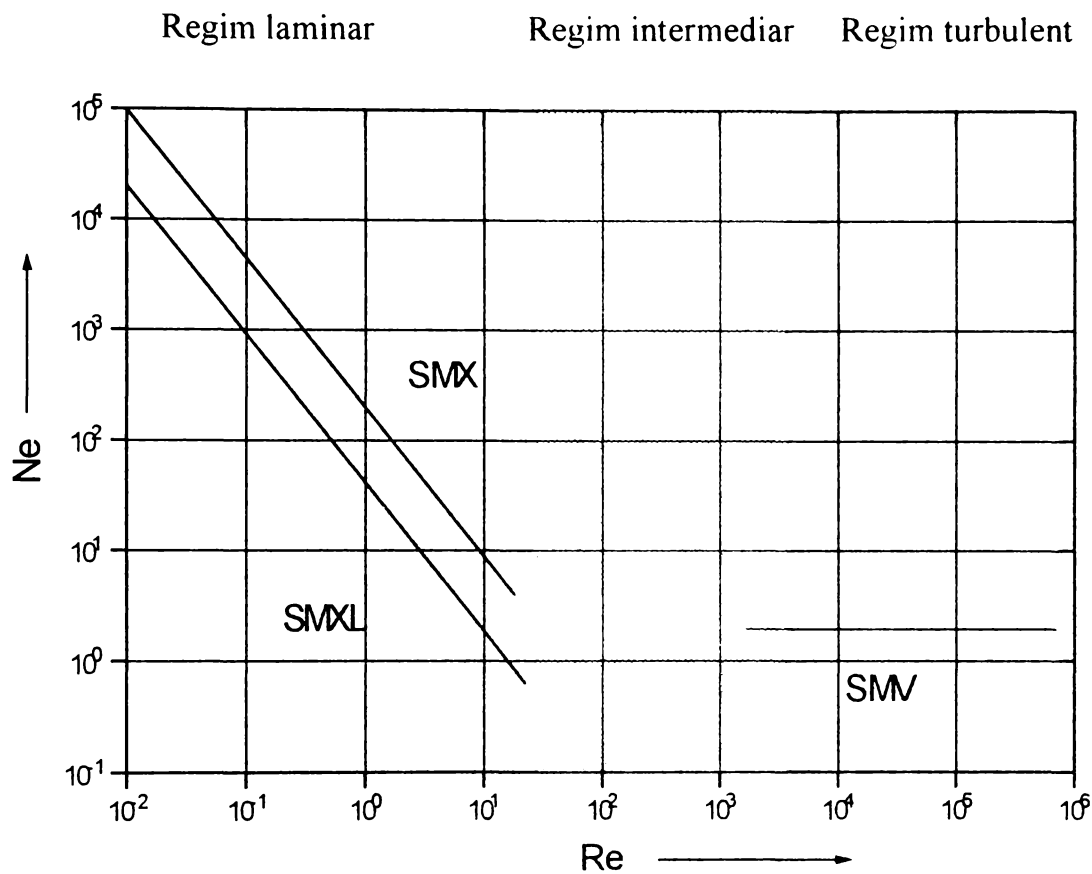
**Figura 3.50** Factorul  $\psi$  de rezistență pentru diferiți promotori statici de amestecare.

În cazul elementelor Sulzer SMV, firma producătoare utilizează ecuația derivată din definiția criteriului Newton [132]:

$$\Delta p = Ne \cdot \rho \cdot u^2 \cdot \frac{L}{D} \quad (3.11)$$

în care:  $\Delta p$  este căderea de presiune;  
Ne - criteriul Newton;  
L – lungimea amestecătorului;  
D – diametrul amestecătorului;  
 $\rho$  – densitatea fluidului;  
u – viteza medie a fluidului;

Valorile criteriului Newton sunt dependente de criteriul Reynolds, fiind caracteristice fiecărui tip de amestecător. Această dependență este prezentată grafic în figura 3.51.



**Figura 3.51** Dependența criteriului Ne de criteriul Re pentru elemente Sulzer.

Se observă că pentru elemente Sulzer SMV, la curgerea turbulentă deplin dezvoltată, valoarea criteriului Ne rămâne constantă în jurul valorii 2.

În regim de curgere laminară, căderile de presiune se apreciază folosind relația următoare:

$$\Delta p = \frac{4}{\pi} \cdot Ne \cdot Re \cdot \frac{\eta V L}{D^3 D} \quad (3.12)$$

în care:  $\Delta p$  este căderea de presiune;  
 Ne - criteriul Newton;  
 Re - criteriul Reynolds;  
 $\eta$  - viscozitatea fluidului;  
 V - volumul fluidului;  
 L - lungimea amestecătorului;  
 D - diametrul amestecătorului;

În literatură sunt indicate valori tipice ale căderilor de presiune pe promotori statici de amestecare [132, 133]:

- gaze  $\Delta p \cong 50 \dots 500 \text{ Pa}$
- lichide cu viscozitate mică  
(apropiată de a apei)  $\Delta p \cong 0,05 \dots 0,5 \text{ bar}$
- lichide cu viscozitate ridicată  
(topituri de mase plastice)  $\Delta p \cong 5 \dots 50 \text{ bar}$

Alți autori [134], au comparat pierderile de presiune experimentale, cu cele calculate cu ecuația Hagen - Poisseuille și au arătat că:

$$\Delta p = z \cdot \Delta p_{\text{HP}} = 32z \frac{L}{D^2} u \cdot \eta \quad (3.13)$$

în care:  $\Delta p$  este căderea de presiune;

$z$  – coeficient de multiplicare;

$L$  – lungimea amestecătorului;

$D$  – diametrul amestecătorului;

$\Delta p_{\text{HP}}$  – căderea de presiune calculată cu ecuația Hagen – Poisseuille;

$u$  – viteza medie a fluidului;

$\eta$  – viscozitatea fluidului;

Valorile coeficientului  $z$  pentru amestecătoarele cele mai uzuale sunt prezentate în tabelul 3.6.

**Tabelul 3.6** Valorile coeficientului  $z$

| Tip amestecător | $z$                   | Observații |
|-----------------|-----------------------|------------|
| Kenics          | $7,2 + \text{Re} / 3$ | -          |
| Sulzer SMX      | 10 ... 100            | tipic 50   |
| Hi - Mixer      | $\cong 38$            | -          |
| Sulzer SMV      | 65 ... 300            | tipic 110  |

Literatura, menționează o anumită neconcordanță a datelor din tabelul 3.6 pentru elementele Kenics față de datele experimentale.

Amestecătoarele statice își găsesc aplicații în diverse domenii cum sunt: industria polimerilor, petrochimică, a lacurilor și vopselelor, a hârtiei, alimentară, protecția mediului sau în obținerea emulsiilor. A fost publicată chiar folosirea lor la distrugerea anumitor emulsii [147].

### 3.2.2 Instalație de laborator pentru suflarea cu aer a maselor bituminoase

Pentru studiul noului procedeu de suflare cu aer a maselor bituminoase, a fost concepută și realizată instalația de laborator, prezentată în figura 3.52, care să asigure:

- stocarea masei bituminoase în amonte de coloana de suflare;  
În acest fel sunt eliminate variațiile în timp ale compoziției și caracteristicilor materiei prime.
- omogenizarea masei de reacție cu ajutorul unui sistem static de amestecare, alcătuit din elemente tip Sulzer SMV;  
În acest fel se asigură o distribuție spațială omogenă a aerului de suflare și desfășurare uniformă a procesului în întreg volumul de reacție, ce are ca rezultat obținerea de bitum omogen.
- controlul duratei procesului, prin folosirea unor sisteme de dozare a fluxurilor de masă bituminoasă și de aer;
- controlul temperaturii de proces, prin utilizarea unor reglatoare de temperatură.

Instalația experimentală este compusă din [127;148]:

*Reactorul de suflare tip coloană (1)* are înălțimea utilă de 2 m și diametrul interior de 0,04 m. Reactorul este dotat la exterior cu trei sisteme electrice de încălzire, nefigurate. Acestea fac parte din trei bucle pentru reglarea temperaturii, care au ca element sensibil termocuple de fier-constantan plasate în interiorul aparatului, și sunt comandate de reglatoare de temperatură tip MR. Coloana este echipată cu robinete pentru evacuarea bitumului suflat (7), plasate la diferite înălțimi, cu robinetul pentru golire (8) și cu robinetul (9) situat pe conducta de preaplin care este necesară menținerii unui nivel de lichid constant. La interior, reactorul de suflare este înzestrat cu 48 pachete de promotori statici de amestecare tip Sulzer-SMV (10), confecționați din tablă de inox de 0,5 mm, care sunt plasate transversal și consecutiv de-a lungul axei coloanei, astfel încât volumul util al aparatului să fie de 2000 cm<sup>3</sup>. La bază, coloana este echipată cu un sistem elicoidal (11) pentru dispersarea aerului, iar la vârf cu un spațiu de vapori (12) și un dispersor de apă (13), necesar pentru cazurile de funcționare necontrolabilă a procesului.

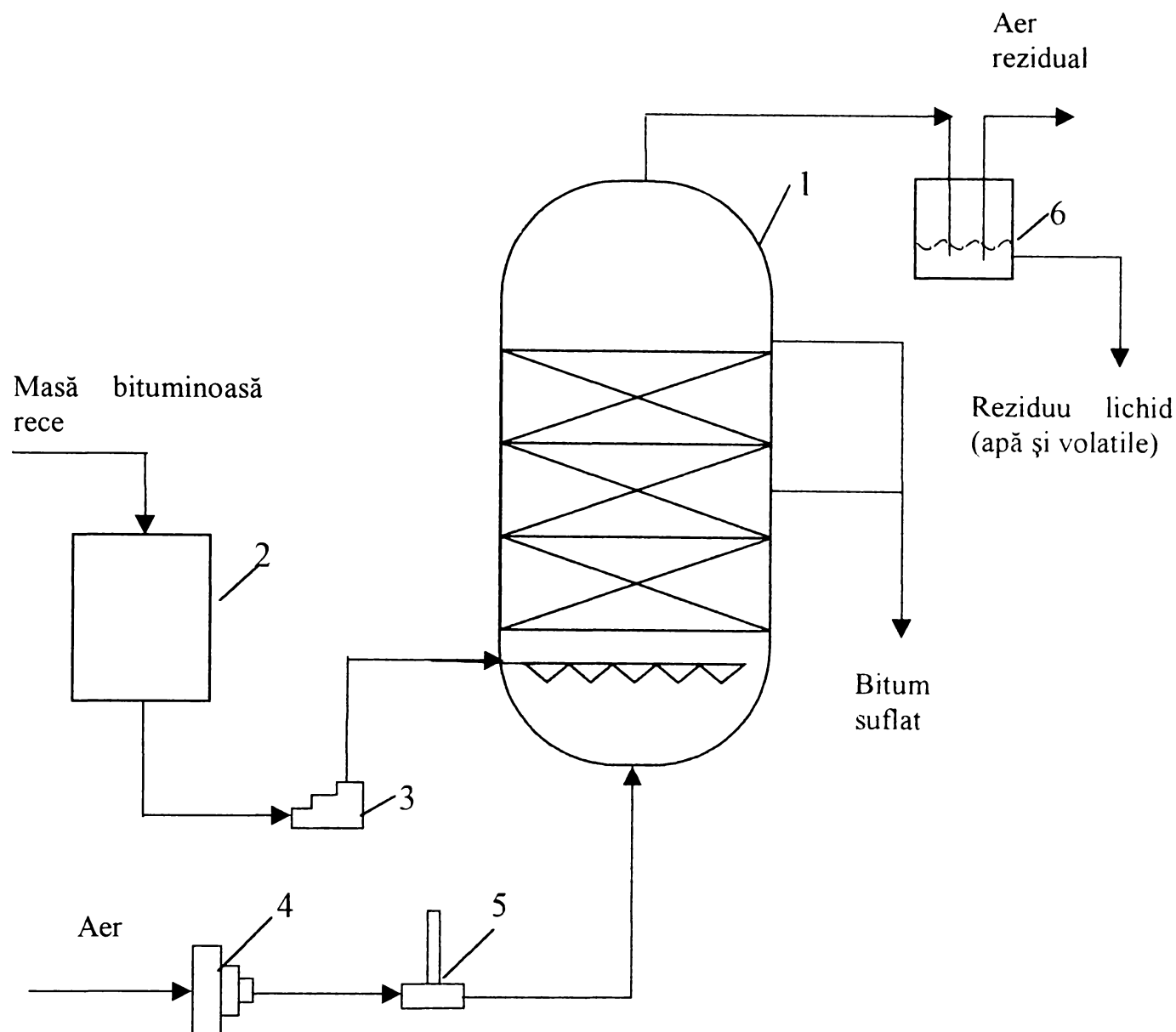
*Rezervorul de masă bituminoasă (2)* care este dotat cu un sistem electric de încălzire, nefigurat, care face parte dintr-o buclă de reglare a temperaturii comandată de un regulator tip IRT 96 ce are ca element sensibil un termocuplu de fier-constantan, nefigurat, plasat în interiorul vasului.

*Pompa dozatoare cu piston (3)*, este echipată cu o manta pentru încălzirea pistonului. Aceasta este dotată cu un sistem electric de încălzire, care face parte dintr-o buclă de reglare a temperaturii comandată de un regulator tip MR ce are ca element sensibil un termocuplu nefigurat, de cromel-alumel.

*Compresorul cu piston (4)* de tip CUD 3, care este dotat cu regulator de presiune propriu, nefigurat.

*Debitmetrul de aer (5)* este un flowmetru de laborator tip MLW, care poate măsura debite de până la 2000 l/oră.

*Vasul (6)* pentru barbotarea gazelor reziduale este confecționat din sticlă, fiind destinat spălării acestora înainte de evacuarea în atmosferă.



Legendă:

1. Reactor de suflare tip coloană
2. Rezervor masă bituminoasă
3. Pompă dozatoare
4. Compresor de aer
5. Debitmetru de aer
6. Vas de barbotare

**Figura 3.52** Instalația de laborator pentru suflarea cu aer a maselor bituminoase

Masa bituminoasă este încălzită și menținută la temperatură constantă în rezervorul (2) de unde este alimentată cu debit constant la baza reactorului de suflare (1), lateral, cu ajutorul pompei dozatoare (3).

Aerul de suflare este furnizat de compresorul (4), dozat cu debitmetrul (5), preîncălzit în mantaua pompei (3) iar prin traseul de alimentare este introdus axial la baza coloanei de suflare (1), unde cu ajutorul sistemului elicoidal (11) este dispersat uniform în aparatul de suflare.

Masa de reacție, parcurge în echicurent ascendent reactorul (1), în care este atinsă temperatura de regim, pe seama căldurii degajate datorită exotermicității procesului.



Bitumul suflat, este evacuat în funcție de durata prestabilită, printr-unul din robinetele (7), iar aerul rezidual este evacuat în atmosferă, pe la partea superioară a aparatului de suflare, după o spălare prealabilă în vasul de barbotare (6).

### 3.2.3 Studiul influenței parametrilor procesului de suflare asupra caracteristicilor biturilor obținute

Instalația de laborator descrisă în figura 3.52 a fost utilizată pentru obținerea de bitumuri prin suflarea cu aer a maselor bituminoase. S-a folosit o masă bituminoasă cu compoziție și caracteristici constante, prezentate în tabelul 3.7.

**Tabelul 3.7** Compoziția și caracteristicile masei bituminoase folosite a materie primă pentru procesul de suflare.

| Caracteristica                      | Valoare                                             |
|-------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Penetrație, (mm <sup>-1</sup> )     | 278,00                                              |
| Inel și bilă, (°C)                  | 28,50                                               |
| Viscozitate Engler la 25 °C, (°E)   | 21,02                                               |
| Conținut asfaltene, (%)             | 12,27                                               |
| Conținut rășini, (%)                | 27,39                                               |
| Conținut hidrocarburi saturate, (%) | 30,08                                               |
| Conținut hidrocarburi aromate, (%)  | 30,26                                               |
| Consistența, conform figurii 3.3    | se încadrează în categoria cu ponderea cea mai mare |

#### 3.2.3.1 Metodologia de lucru

În studiul noului procedeu de suflare a maselor bituminoase cu aer, s-au menținut constante variabilele independente ale procesului, prezentate în tabelul 2.11, în felul următor:

- compoziția și consistența materiei prime, prin folosirea aceleiași mase bituminoase;
- temperatura, durata de reacție și debitul de aer (raportul volumic aer / masă bituminoasă) prin reglare, conform 3.2.2;
- presiunea și înălțimea coloanei de lichid prin construcția instalației;
- catalizator, nu s-a folosit.

S-au obținut bitumuri suflate folosind masa bituminoasă prezentată în tabelul 3.7, în condițiile următoare:

- temperatura: 240 °C, 260 °C și 280 °C;
- durată de reacție: 30... 65 min.;
- raport volumetric aer /masă bituminoasă 75 ...200, în progresie aritmetică cu rata de 25, pentru fiecare pereche de valori temperatură, durată de reacție;

Aceste bitumuri au fost caracterizate, folosind metodele standardizate, prin :

- punct de înmuiere în bilă;
- penetrație;
- conținut de asfaltene.

Deoarece produsele obținute pot avea și alte întrebuințări decât în tehnologiile rutiere, s-au studiat următoarele influențe ale parametrilor de proces asupra calității biturilor obținute:

- influența duratei de reacție asupra punctului de înmuiere, penetrației și conținutului de asfaltene;
- influența temperaturii de reacție asupra punctului de înmuiere, penetrației și conținutului de asfaltene;
- influența raportului volumetric de alimentare a reactanților asupra punctului de înmuiere, penetrației și conținutului de asfaltene;

S-au trasat curbele de suflare pentru condițiile de lucru folosite.

Pentru biturile rutiere obținute în condițiile considerate ca fiind recomandabile pentru desfășurarea procesului, s-au calculat indicii de stabilitate coloidală din datele de compoziție pe grupe de componente, determinate prin metoda IATROSCAN .

### 3.2.3.2 Rezultate și discuții

Rezultatele obținute la caracterizarea biturilor suflate sunt prezentate în tabelul 3.8 [149], în care datele îngroșate se referă la biturile pentru drumuri, tip D 80/120.

**Tabelul 3.8** Caracteristicile biturilor suflate obținute

| Nr. probă | Caracteristicile biturilor suflate |                           |                                | Parametrii de suflare       |                  |                            |
|-----------|------------------------------------|---------------------------|--------------------------------|-----------------------------|------------------|----------------------------|
|           | Punct de înmuiere (°C)             | Conținut de asfaltene [%] | Penetrație (mm <sup>-1</sup> ) | Raport volumetric aer /m.b. | Temperatura (°C) | Durăta de suflare (minute) |
| 1         | 31,0                               | 18,30                     | 238                            | 100                         | 240              | 30                         |
| 2         | 31,5                               | 18,25                     | 230                            | 125                         |                  |                            |
| 3         | 34,0                               | 19,00                     | 202                            | 150                         |                  |                            |
| 4         | 40,0                               | 19,50                     | 179                            | 175                         |                  |                            |
| 5         | 30,0                               | 18,40                     | 235                            | 75                          | 260              |                            |
| 6         | 34,0                               | 18,89                     | 228                            | 100                         |                  |                            |
| 7         | 35,0                               | 19,60                     | 210                            | 125                         |                  |                            |
| 8         | 38,0                               | 20,20                     | 180                            | 150                         |                  |                            |
| 9         | 39,5                               | 19,90                     | 165                            | 175                         | 280              |                            |
| 10        | 41,0                               | 20,10                     | 138                            | 200                         |                  |                            |
| 11        | 33,0                               | 18,20                     | 215                            | 75                          |                  |                            |
| 12        | 35,5                               | 19,00                     | 191                            | 100                         |                  |                            |
| 13        | 36,0                               | 20,21                     | 168                            | 125                         | 280              |                            |
| 14        | 39,5                               | 19,64                     | 138                            | 150                         |                  |                            |
| 15        | 41,0                               | 19,80                     | 101                            | 175                         |                  |                            |
| 16        | 41,5                               | 21,21                     | 103                            | 200                         |                  |                            |

**Tabelul 3.8** Caracteristicile biturilor suflate obținute (continuare)

| Nr. probă | Caracteristicile biturilor suflate |                                |                           | Parametrii de suflare       |                  |                            |
|-----------|------------------------------------|--------------------------------|---------------------------|-----------------------------|------------------|----------------------------|
|           | Punct de înmuiere (°C)             | Penetrație (mm <sup>-1</sup> ) | Conținut de asfaltene [%] | Raport volumetric aer /m.b. | Temperatura (°C) | Durață de suflare (minute) |
| 17        | 32,0                               | 191                            | 20,75                     | 75                          | 240              | 40                         |
| 18        | 33,5                               | 175                            | 19,81                     | 100                         |                  |                            |
| 19        | 37,0                               | 164                            | 16,80                     | 125                         |                  |                            |
| 20        | 38,0                               | 166                            | 21,47                     | 150                         |                  |                            |
| 21        | 40,0                               | 142                            | 18,33                     | 175                         |                  |                            |
| 22        | 42,0                               | 120                            | 21,94                     | 200                         |                  |                            |
| 23        | 34,0                               | 162                            | 21,20                     | 75                          | 260              |                            |
| 24        | 35,5                               | 134                            | 22,00                     | 100                         |                  |                            |
| 25        | 37,5                               | 120                            | 24,50                     | 125                         |                  |                            |
| 26        | 41,5                               | 100                            | 26,60                     | 150                         |                  |                            |
| 27        | 42,0                               | 95                             | 26,60                     | 175                         |                  |                            |
| <b>28</b> | <b>44,5</b>                        | <b>84</b>                      | <b>26,90</b>              | <b>200</b>                  |                  |                            |
| 29        | 37,0                               | 123                            | 21,90                     | 75                          |                  |                            |
| 30        | 38,5                               | 98                             | 25,95                     | 100                         |                  |                            |
| 31        | 40,0                               | 87                             | 29,10                     | 125                         |                  |                            |
| 32        | 42,5                               | 85                             | 33,15                     | 150                         |                  |                            |
| <b>33</b> | <b>46,5</b>                        | <b>81</b>                      | <b>34,20</b>              | <b>175</b>                  | 240              | 50                         |
| 34        | 51,0                               | 41                             | 34,50                     | 200                         |                  |                            |
| 35        | 35,0                               | 191                            | 19,20                     | 75                          |                  |                            |
| 36        | 37,0                               | 185                            | 19,50                     | 100                         |                  |                            |
| 37        | 39,0                               | 175                            | 20,10                     | 125                         |                  |                            |
| 38        | 40,0                               | 168                            | 21,60                     | 150                         |                  |                            |
| 39        | 41,0                               | 142                            | 21,60                     | 175                         | 260              |                            |
| 40        | 41,0                               | 150                            | 20,03                     | 75                          |                  |                            |
| <b>41</b> | <b>45,0</b>                        | <b>111</b>                     | <b>24,20</b>              | <b>100</b>                  |                  |                            |
| <b>42</b> | <b>48,0</b>                        | <b>95</b>                      | <b>21,30</b>              | <b>125</b>                  |                  |                            |
| 43        | 50,0                               | 61                             | 26,01                     | 150                         |                  |                            |
| 44        | 58,5                               | 43                             | 23,72                     | 175                         |                  |                            |
| 45        | 67,0                               | 35                             | 31,10                     | 200                         | 280              |                            |
| 46        | 42,5                               | 139                            | 19,90                     | 75                          |                  |                            |
| <b>47</b> | <b>47,0</b>                        | <b>104</b>                     | <b>21,24</b>              | <b>100</b>                  |                  |                            |
| <b>48</b> | <b>48,5</b>                        | <b>93</b>                      | <b>21,30</b>              | <b>125</b>                  |                  |                            |
| 49        | 51,0                               | 60                             | 24,22                     | 150                         | 240              | 65                         |
| 50        | 59,0                               | 41                             | 25,04                     | 175                         |                  |                            |
| 51        | 53,5                               | 61                             | 27,71                     | 75                          |                  |                            |
| 52        | 97,0                               | 16                             | 35,50                     | 100                         |                  |                            |
| 53        | 115,0                              | 11                             | 39,13                     | 125                         |                  |                            |

Analiza datelor prezentate în tabelul 3.8 arată că utilizarea promotorilor statici de amestecare pentru suflarea cu aer a maselor bituminoase determină în primul rând o reducere considerabilă a duratelor de reacție [150;151]. Astfel, față de o durată de reacție de 12...16 ore, menționată în literatură ca fiind necesară pentru obținerea sortului de bitumuri de drumuri D 80/120, prin acest procedeu, în laborator, sunt suficiente durate de 40...50 minute.

Se remarcă faptul că la durate de reacție de 40 minute, pentru a obține caracteristicile sortului de bitum menționat, sunt necesare rapoarte volumice aer / masă bituminoasă cu valoare mare. Acestea nu sunt economice deoarece necesită un volum mare de aer care trebuie comprimat și vehiculat.

La durate de reacție de 65 minute bitumurile care se obțin au o duritate care le recomandă pentru întrebuințări industriale și de hidroizolații. Pentru a putea fi folosite în tehnologiile rutiere, acestea necesită operații suplimentare de diluare cu fracțiuni petroliere mai ușoare [152].

La durate de reacție de 50 minute, se obțin bitumuri D 80/120 folosind rapoarte volumetrice aer / masă bituminoasă cu valori 100 sau 125, care verifică datele menționate de literatura tehnică de specialitate.

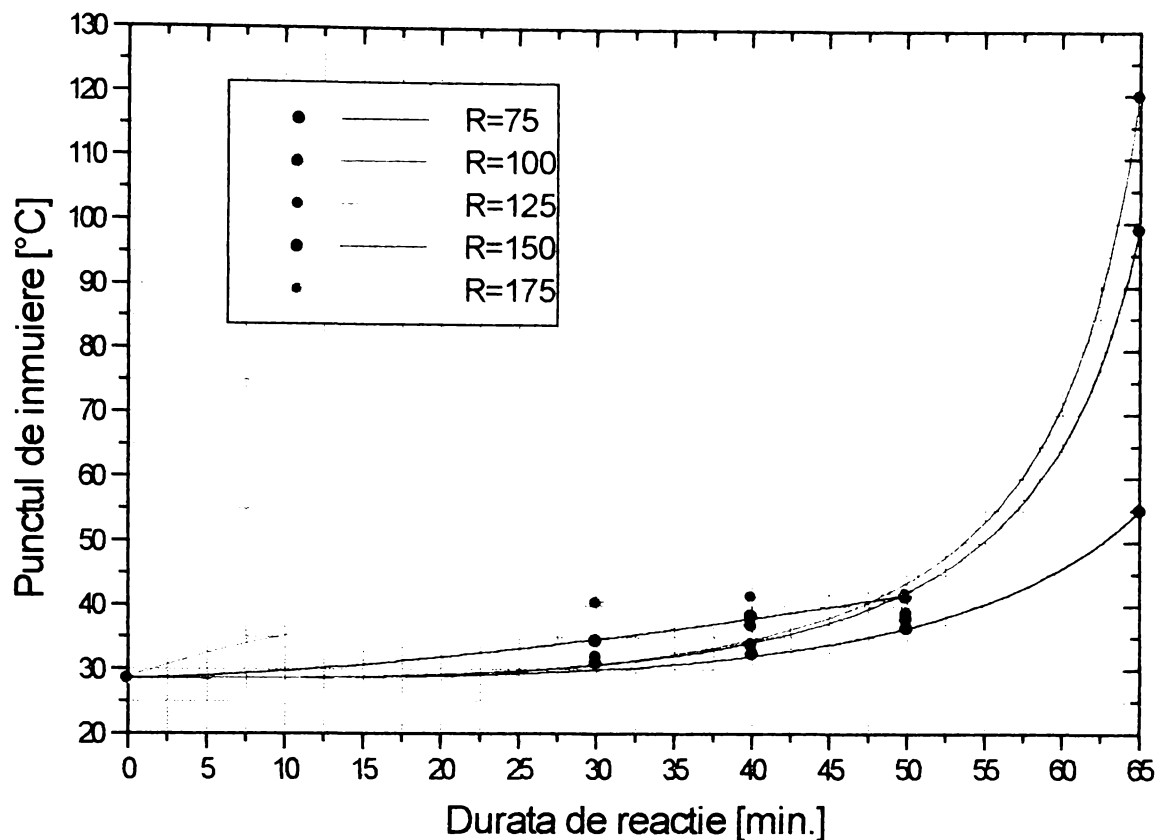
În ceea ce privește temperatura de reacție, analiza datelor prezentate în tabelul 3.8 arată că 240 °C nu sunt suficiente pentru amorsarea unui proces de suflare cu aer a maselor bituminoase care să conducă la bitumuri pentru drumuri D 80/120. Acestea se vor obține dacă temperatura procesului este de 260 °C sau 280 °C. Cum literatura tehnică de specialitate menționează faptul că începând cu 280 °C procesele de descompunere termică depășesc ca pondere procesul de suflare cu aer, iar bitumurile care se vor obține vor fi neomogene, este de preferat evitarea temperaturilor de lucru mai mari decât 280 °C.

Ca urmare a acestor observații, pot fi considerate ca fiind recomandabile următoarele condiții de lucru [150;151]:

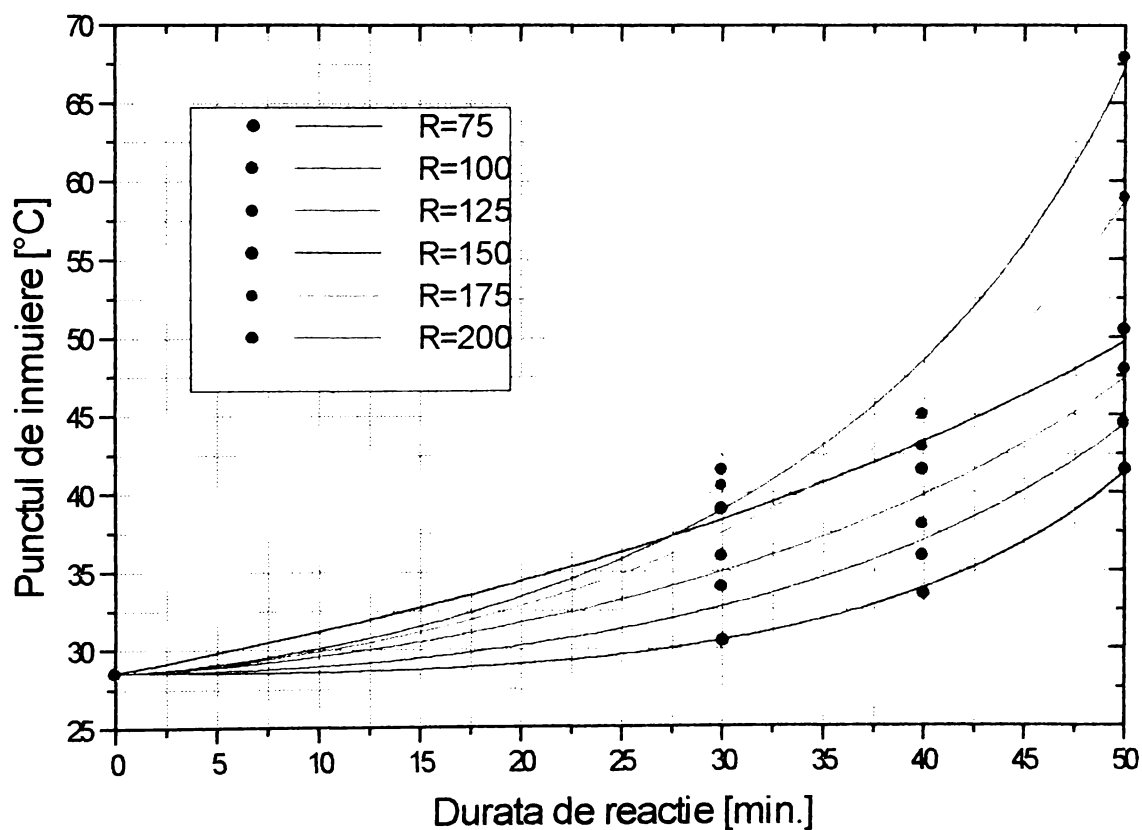
- temperatură : 260 °C...280 °C;
- raport de greutate aer / masă bituminoasă: 100...125;
- durată de reacție : 50 minute.

### **3.2.3.3 Influența duratei de reacție asupra calității bitumurilor suflate**

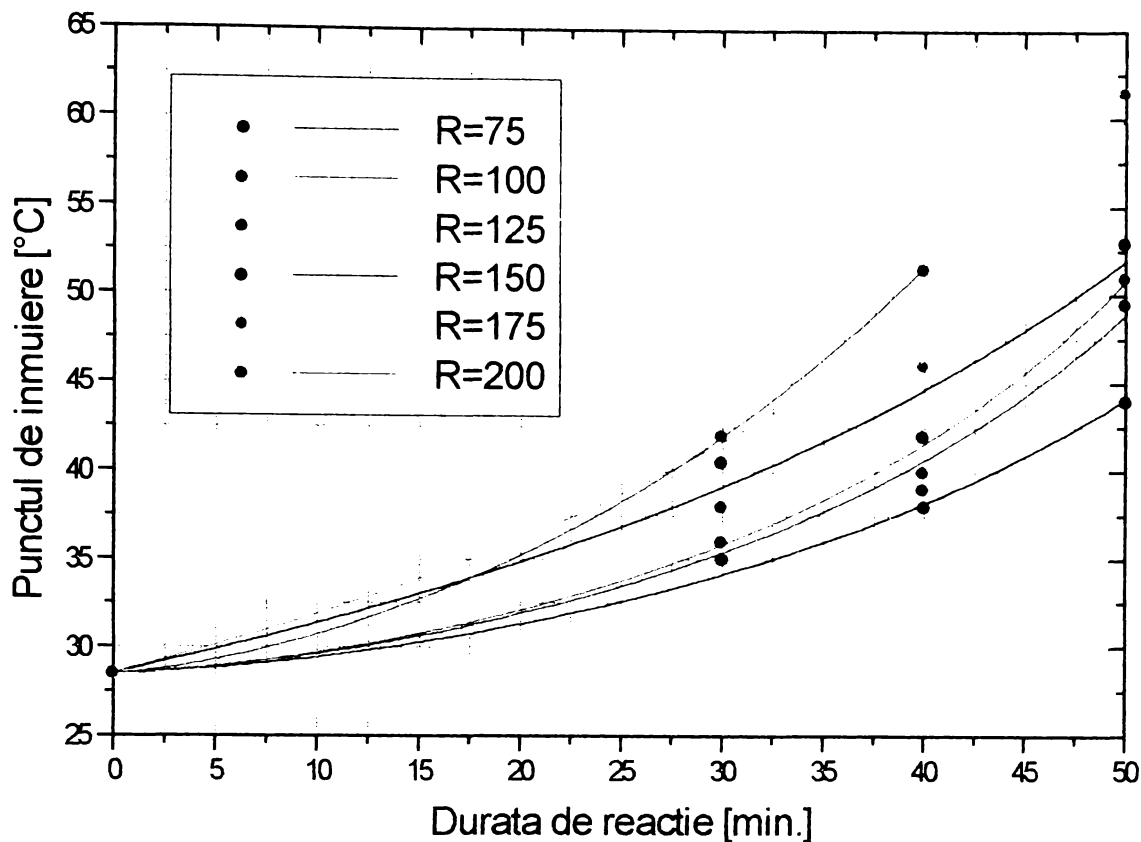
Influența pe care o are durata de reacție asupra punctului de înmuiere, penetrației respectiv conținutului de asfaltene, pentru fiecare set de valori temperatură – raport masic aer / masă bituminoasă, este exprimată grafic în figurile 3.53...3.61, iar tabelele 3.9...3.11 prezintă ecuațiile propuse pentru aproximarea dependențelor ilustrate, parametrii acestor ecuații precum și valorile coeficienților de corelare pentru fiecare caz în parte.



**Figura 3.53** Dependența punctului de înmuiere al bitumului de durata de suflare, la temperatura de 240 °C și la diferite valori ale raportului volumetric (R) dintre aer și masa bituminoasă.



**Figura 3.54** Dependența punctului de înmuiere al bitumului de durata de suflare, la temperatura de 260 °C și la diferite valori ale raportului volumetric (R) dintre aer și masa bituminoasă.



**Figura 3.55** Dependența punctului de înmuiere al bitumului de durata de suflare, la temperatura de 280 °C și la diferite valori ale raportului volumetric (R) dintre aer și masa bituminoasă

Dependențele ilustrate în figurile 3.53...3.55 și datele prezentate în tabelul 3.9 arată că în condițiile unei temperaturi de lucru constante:

- are loc o creștere a punctului de înmuiere înel și bilă a biturilor obținute pe măsură ce durata de reacție se mărește. Aceasta, se explică prin creșterea conținutului de asfaltene al masei bituminoase în timpul procesului de suflare, așa cum este menționat în literatura tehnică, și este mai pronunțată dacă durata de reacție depășește 50 minute (figura 3.53), când se obțin bitumuri a căror puncte de înmuiere le recomandă pentru folosiri industriale și de hidroizolații;
- se constată o creștere a punctului de înmuiere înel și bilă a biturilor obținute și în cazul măririi excesului de aer;
- pentru aproape toate cazurile forma curbelor ilustrate este asemănătoare, putând fi descrisă de o ecuație similară celei din tabelul 3.9;
- s-au obținut în toate cazurile valori ale coeficientului de corelare foarte apropiate de unitate și mai mari decât 0,95, ceea ce demonstrează că abaterea datelor experimentale față de curbele descrise de ecuația propusă este foarte mică. Ca urmare, aceste curbe descriu cu bună aproximație dependențele punctului de înmuiere de durata de reacție;

**Tabelul 3.9.** Ecuatiile parametrilor și coeficienții de corelare pentru curbele prezentate în figurile 3.53...3.55

| Variabila dependentă (y) | Variabila independentă (x) | Temperatura (°C) | Raportul volumetric aer / masă bituminoasă | Ecuția de dependență                             | Parametrii ecuației de dependență     | Coeficientul de corelare (r) |
|--------------------------|----------------------------|------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|
| Punctul de înmuiere [°C] | Durata de suflare [min.]   | 240              | 75                                         | $y = \frac{(28,5 + b \cdot x)}{(1 + a \cdot x)}$ | a = -0,013480038<br>b = -0,33368817   | 0,999742207                  |
|                          |                            |                  | 100                                        |                                                  | a = -0,014649423<br>b = -0,36567853   | 0,999950309                  |
|                          |                            |                  | 125                                        |                                                  | a = -0,014697109<br>b = -0,35596904   | 0,999362637                  |
|                          |                            |                  | 150                                        |                                                  | a = -0,0072605484<br>b = -0,039098182 | 0,997294806                  |
|                          |                            |                  | 175                                        |                                                  | a = 0,086263275<br>b = 3,8972415      | 0,999971065                  |
|                          |                            | 260              | 75                                         |                                                  | a = -0,017089418<br>b = -0,44915906   | 0,999208287                  |
|                          |                            |                  | 100                                        |                                                  | a = -0,014584296<br>b = -0,32969034   | 0,994613724                  |
|                          |                            |                  | 125                                        |                                                  | a = -0,013763838<br>b = -0,27209888   | 0,991370107                  |

**Tabelul 3.9.** Ecuțiile parametrilor și coeficienții de corelare pentru curbele prezentate în figurile 3.53... 3.55 (continuare):

| Variabila dependentă (y) | Variabila independentă (x) | Temperatura (°C) | Raportul volumetric aer / masă bituminoasă | Ecuția de dependență                             | Parametrii ecuației de dependență | Coeficientul de corelare (r) |
|--------------------------|----------------------------|------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| Punctul de înmuiere [°C] | Durata de suflare [min.]   | 260              | 150                                        | $y = \frac{(28,5 + b \cdot x)}{(1 + a \cdot x)}$ | a=-0,010048416<br>b=-0,071267465  | 0,99251537                   |
|                          |                            |                  | 175                                        |                                                  | a=-0,01380423<br>b=-0,20700042    | 0,98847851                   |
|                          |                            |                  | 200                                        |                                                  | a=-0,015405292<br>b=-0,25904857   | 0,99134919                   |
|                          |                            | 280              | 75                                         |                                                  | a=-0,01112494<br>b=-0,18030568    | 0,99898795                   |
|                          |                            |                  | 100                                        |                                                  | a=-0,013980772<br>b=-0,27303762   | 0,99593613                   |
|                          |                            |                  | 125                                        |                                                  | a=-0,012752985<br>b=-0,20294947   | 0,98899688                   |
|                          |                            |                  | 150                                        |                                                  | a=-0,010464555<br>b=-0,070229284  | 0,98454715                   |
|                          |                            |                  | 175                                        |                                                  | a=-0,01268762<br>b=-0,12328036    | 0,99325562                   |
|                          |                            |                  | 200                                        |                                                  | a=-0,013157895<br>b=-0,10263158   | 0,99999997                   |



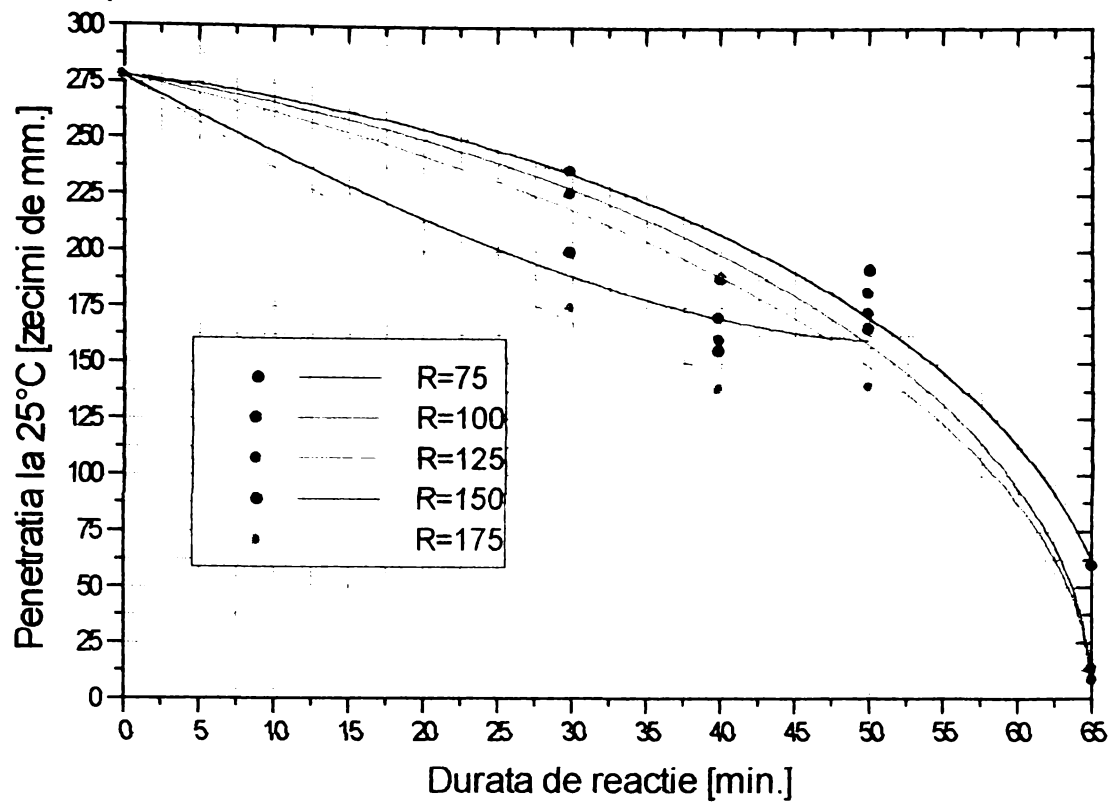


Figura 3.56 Dependența penetrației bitumului obținut, de durata de suflare, la temperatura de 240 °C și la diferite valori ale raportului volumetric (R) dintre aer și masa bituminoasă

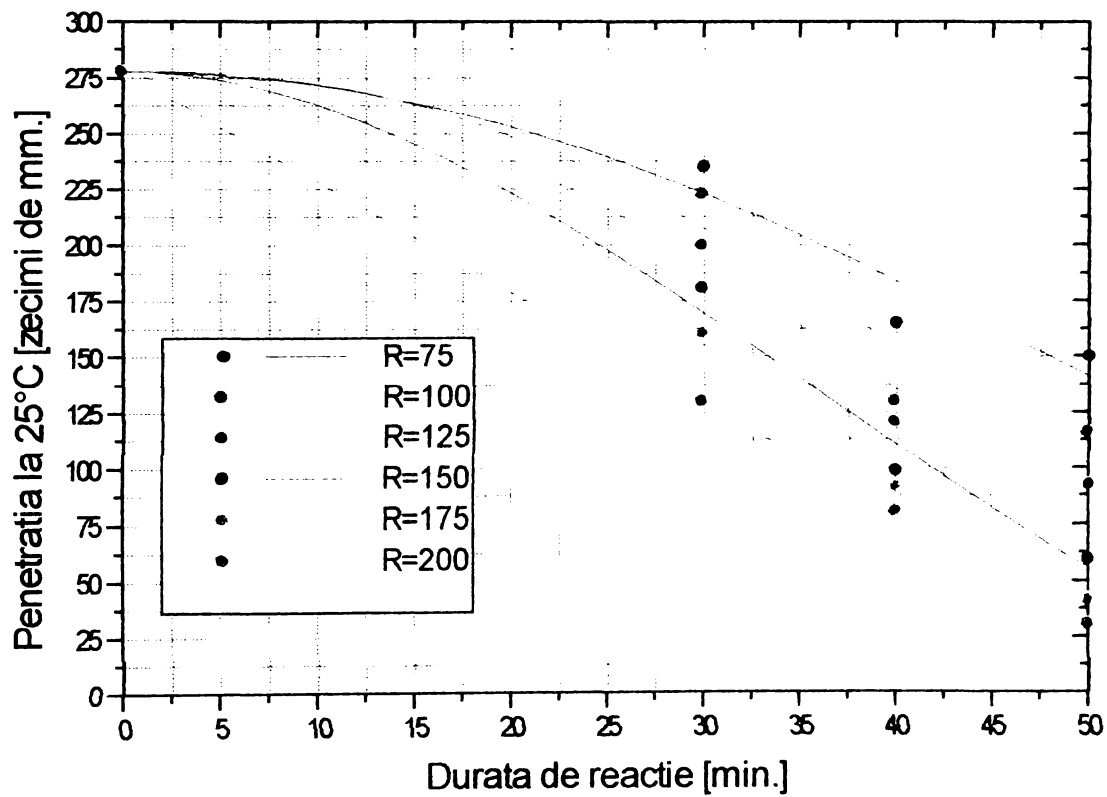
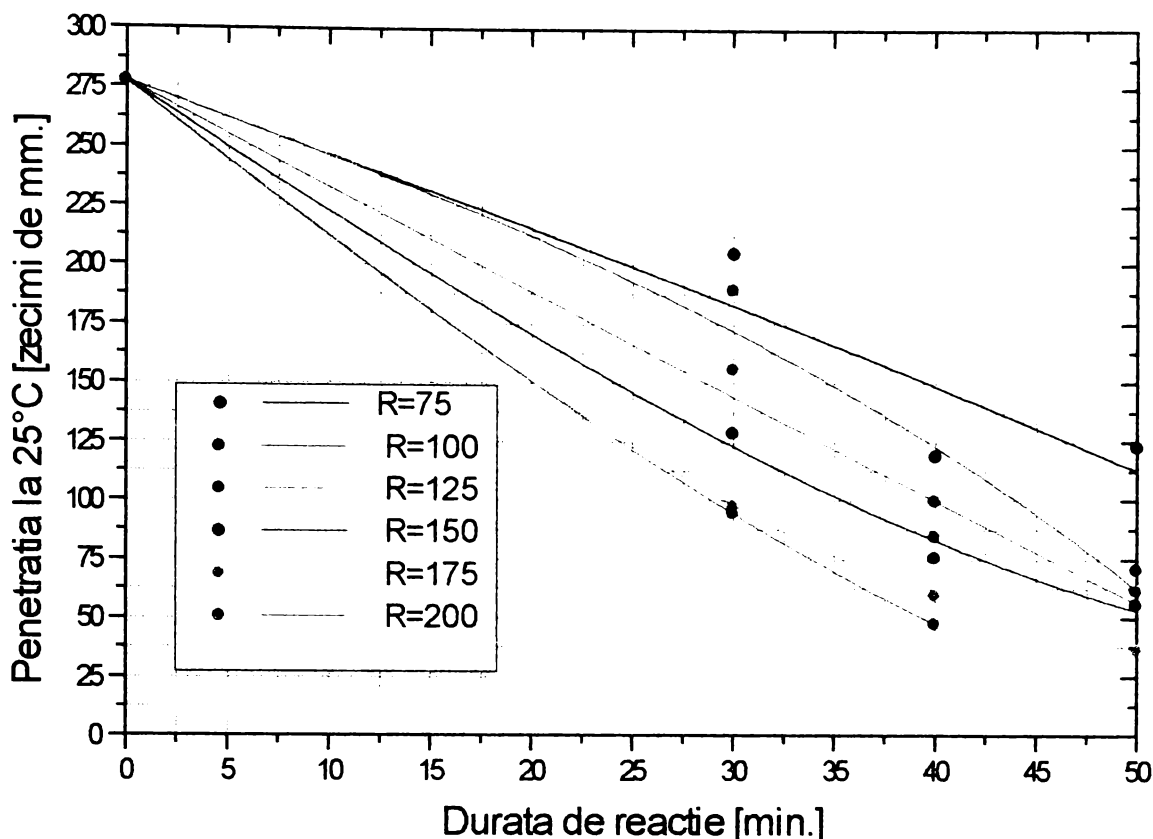


Figura 3.57 Dependența penetrației bitumului obținut de durata de suflare, la temperatura de 260 °C și la diferite valori ale raportului volumetric (R) dintre aer și masa bituminoasă



**Figura 3.58** Dependenta penetratiei bitumului obtinut de durata de suflare, la temperatura de 280 °C și la diferite valori ale raportului volumetric (R) dintre aer și masa bituminoasă

Curbele ilustrate în figurile 3.56...3.58 precum și datele prezentate în tabelul 3.10 arată că în condițiile unei temperaturi de lucru constante:

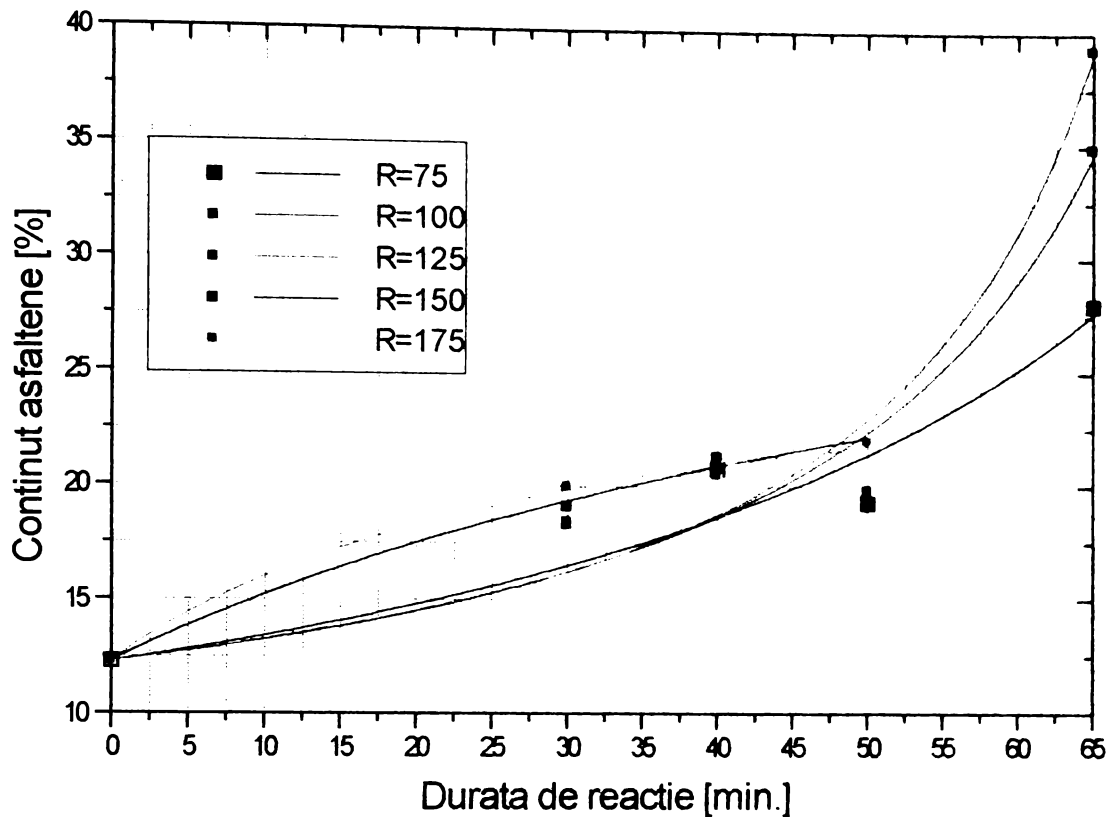
- penetratia biturilor obtinute scade pe masura ce durata de reactie se mareste. Modificarea penetratiei se explica prin scaderea continuturilor de rasini și de uleiuri ale masei bituminoase în timpul procesului de suflare, așa cum este menționat în literatura tehnică, și este mai pronunțată spre sfârșitul procesului, când se pot obține bitumuri a căror caracteristici sunt potrivite pentru folosiri industriale și de hidroizolații;
- se constată o scădere a penetratiei biturilor obtinute și în cazul mării excesului de aer, variație care este mai pronunțată la durate mari de reacție decât la începutul procesului sau la valori mici ale rapoartelor volumetrice aer / masă bituminoasă, (figurile 3.57 și 3.58. pentru rapoarte de 75 și 100), când dependențele se suprapun. Această evoluție, poate fi explicată prin perioada de inducție în care procesul se desfășoară cu viteze mici și aproximativ egale pentru condițiile menționate, de-a lungul unui scurt interval de timp;
- pentru majoritatea cazurilor, forma curbelor ilustrate este asemănătoare, putând fi descrisă de o ecuație similară celei din tabelul 3.10;
- în general valorile obtinute pentru coeficientul de corelare sunt puțin mai mici decât cele prezentate în tabelul 3.9, dar în toate cazurile, acestea sunt mai mari decât 0,95, ceea ce demonstrează că abaterea datelor experimentale față de curbele propuse este mică. Deci, aceste curbe descriu cu bună aproximație influența duratei de reacție asupra penetratiei.

**Tabelul 3.10** Ecuațiile, parametrii și coeficienții de corelare pentru curbele prezentate în figurile 3.56...3.58:

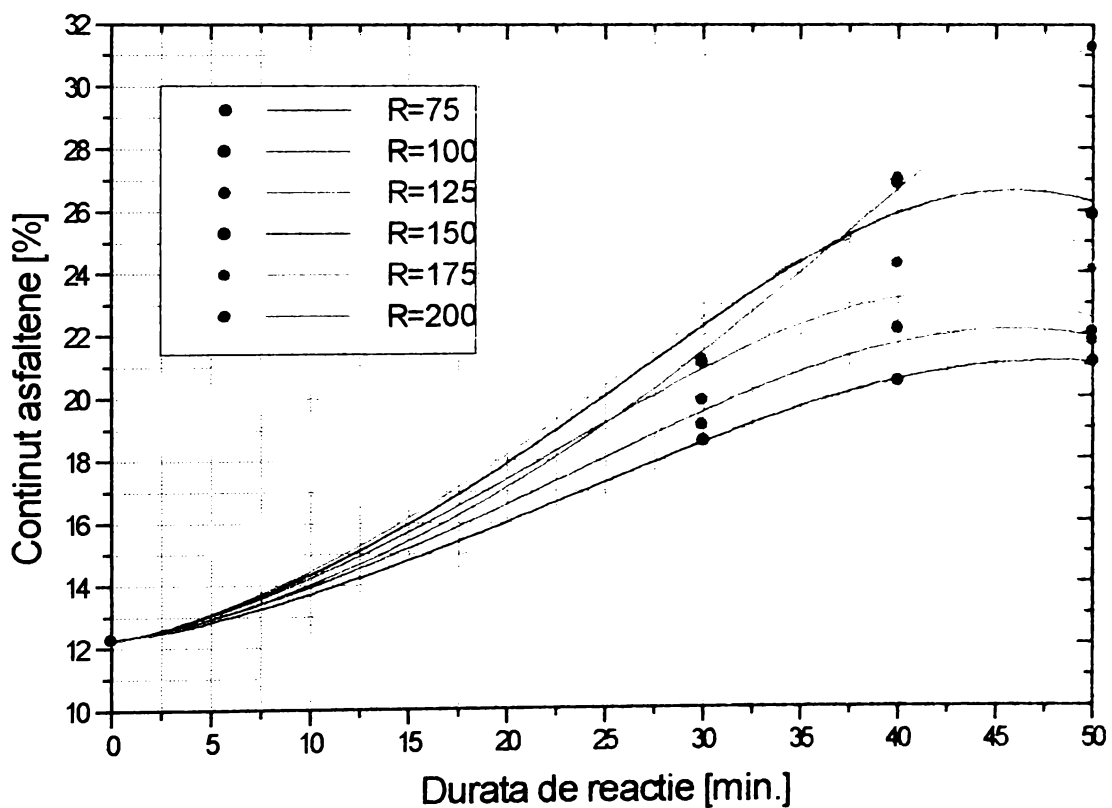
| Variabila independentă (y)             | Variabila dependentă (x) | Temperatura de suflare [°C] | Raportul volumetric aer / masă bituminoasă | Ecuația de dependență                   | Coeficienții ecuației            | Coeficientul de corelare (r) |
|----------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| Penetrația la 25°C [mm <sup>-1</sup> ] | Timpul [min.]            | 240                         | 75                                         | $y = 278 + a \cdot x + b \cdot x^{2.5}$ | a=-0,28272509<br>b=-0,0056288057 | 0,97281454                   |
|                                        |                          |                             | 100                                        |                                         | a=-0,17727381<br>b=-0,0070849675 | 0,97008516                   |
|                                        |                          |                             | 125                                        |                                         | a=-0,6025104<br>b=-0,0064144524  | 0,97013660                   |
|                                        |                          |                             | 150                                        |                                         | a=-3,4793676<br>b=0,0031860147   | 0,97947406                   |
|                                        |                          |                             | 175                                        |                                         | a=-4,3451885<br>b=0,0042991786   | 0,99516279                   |
|                                        |                          | 260                         | 75                                         |                                         | a=-1,2463461<br>b=-0,0041615751  | 0,96589064                   |
|                                        |                          |                             | 100                                        |                                         | a=-1,7181842<br>b=-0,0049278674  | 0,95942671                   |
|                                        |                          |                             | 125                                        |                                         | a=-2,3865401<br>b=-0,0041330551  | 0,98457645                   |

**Tabelul 3.10** Ecuațiile parametrilor și coeficienții de determinare pentru curbele prezentate în figurile 3.56...3.58 (continuare):

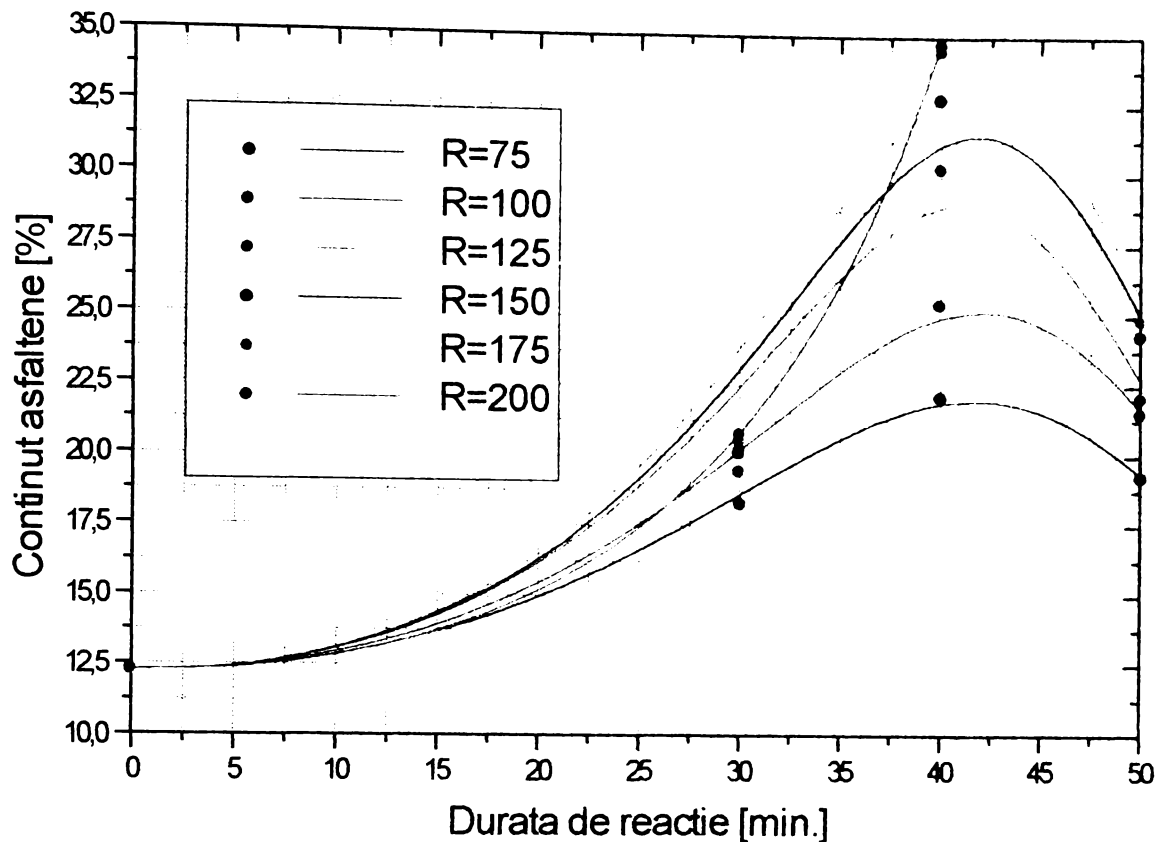
| Variabila independentă (y)             | Variabila dependentă (x) | Temperatura de suflare [°C] | Raportul volumetric aer / masă bituminoasă | Ecuația de dependență                   | Coeficienții ecuației                            | Coeficientul de corelare (r) |
|----------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------|
| Penetrația la 25°C [mm <sup>-1</sup> ] | Timpul [min.]            | 260                         | 150                                        | $y = 278 + a \cdot x + b \cdot x^{2,5}$ | a = -2,9089296<br>b = -0,0044727967              | 0,99108752                   |
|                                        |                          |                             | 175                                        |                                         | a = -3,5230911<br>b = -0,0035742439              | 0,99791920                   |
|                                        |                          |                             | 200                                        |                                         | a = -4,9170487<br>b = -5,900027·10 <sup>-5</sup> | 0,99999812                   |
|                                        |                          | 280                         | 75                                         |                                         | a = -2,9806358<br>b = -0,000972351               | 0,95623432                   |
|                                        |                          |                             | 100                                        |                                         | a = -2,7570558<br>b = -0,0044027458              | 0,98312813                   |
|                                        |                          |                             | 125                                        |                                         | a = -4,4326705<br>b = -1,158847·10 <sup>-5</sup> | 0,99293379                   |
|                                        |                          |                             | 150                                        |                                         | a = -5,7263857<br>b = 0,0034680051               | 0,99872564                   |
|                                        |                          |                             | 175                                        |                                         | a = -7,027249<br>b = 0,0062415558                | 0,99824160                   |
|                                        |                          |                             | 200                                        |                                         | a = -6,7486278<br>b = 0,0039474228               | 0,99999989                   |



**Figura 3.59** Dependența conținutului în asfaltene al bitumului de timpul de suflare, la temperatura de 240 °C și la diferite valori ale raportului volumetric (R) dintre aer și masa bituminoasă



**Figura 3.60** Dependența conținutului în asfaltene al bitumului de timpul de suflare, la temperatura de 260 °C și la diferite valori ale raportului volumetric (R) dintre aer și masa bituminoasă



**Figura 3.61** Dependenta conținutului în asfaltene al bitumului de timpul de suflare, la temperatura de 280 °C și la diferite valori ale raportului volumetric (R) dintre aer și masa bitum

Curbele ilustrate în figurile 3.59...3.61 precum și datele prezentate în tabelul 3.11 arată că în condițiile unei temperaturi de lucru constante:

- conținutul de asfaltene al biturilor obținute crește până la un maxim, după care are o evoluție descendentă. Existența acestui maxim se poate explica prin desfășurarea procesului de suflare dincolo de etapa de formare de asfaltene, când devine un proces de cocsare, nedorit în practica industrială;
- înălțimea maximului constat, crește pe măsură ce excesul de aer este mai mare. Acest fapt se explică prin dependența vitezei de reacție la durată de reacție constantă excesul de aer;
- forma curbelor ilustrate este asemănătoare în majoritatea cazurilor, dependențele studiate putând fi aproximare de o ecuație similară celei din tabelul 3.11;
- valorile mari decât 0,95 obținute în toate cazurile pentru coeficienții de corelare, arată că abaterea datelor experimentale de la curbele descrise de ecuația propusă este mică, acesta descriind cu aproximație bună dependențele conținuturilor de asfaltene de durată de reacție.

Comparația figurilor 3.59...3.61 arată că maximul amintit mai sus se deplasează înspre durate de reacție mai mici pe măsură ce temperatura este mai mare, fapt explicabil prin influența acesteia asupra vitezei de reacție. Se observă că la 240 °C acest maxim nu este atins chiar dacă s-a lucrat până la durate de reacție de 65 minute, la 260 °C maximul se atinge după aproximativ 45... 50 minute în timp ce la 280 °C sunt suficiente aproximativ 40...45 minute pentru atingerea sa.

**Tabelul 3.11** Ecuațiile, parametrii și coeficienții de determinare pentru curbele prezentate în figurile 3.59... 3.61:

| Variabila dependentă (y)    | Variabila independentă (x) | Temperatura [°C] | Raportul volumetric aer / masă bituminoasă | Ecuația de dependență                                  | Parametrii ecuației de dependență               | Coeficientul de corelare (r) |
|-----------------------------|----------------------------|------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------|
| Conținutul de asfaltene [%] | Durata de suflare [min.]   | 240              | 75                                         | $y = \frac{a}{1 + \left[ \frac{(x - b)}{c} \right]^2}$ | a = 322,70069<br>b = 185,74989<br>c = -36,92908 | 0,99683123                   |
|                             |                            |                  | 100                                        |                                                        | a = 785,95953<br>b = 148,78680<br>c = 18,73714  | 0,98531142                   |
|                             |                            |                  | 125                                        |                                                        | a = 987,60497<br>b = 133,29397<br>c = 14,95051  | 0,96966004                   |
|                             |                            |                  | 150                                        |                                                        | a = 22,16305<br>b = 52,53385<br>c = 58,50546    | 0,99997340                   |
|                             |                            |                  | 175                                        |                                                        | a = 21,59042<br>b = 49,37485<br>c = 56,65137    | 0,99969345                   |
|                             |                            | 260              | 75                                         |                                                        | a = 21,23574<br>b = 52,36773<br>c = 61,26226    | 0,99998585                   |
|                             |                            |                  | 100                                        |                                                        | a = 22,28553<br>b = 48,82452<br>c = 54,04097    | 0,99961182                   |
|                             |                            |                  | 125                                        |                                                        | a = 23,51339<br>b = 43,92157<br>c = 45,88296    | 0,99850834                   |
|                             |                            |                  | 150                                        |                                                        | a = 27,03198<br>b = 48,00140<br>c = 43,76268    | 0,99855881                   |
|                             |                            |                  |                                            |                                                        |                                                 |                              |

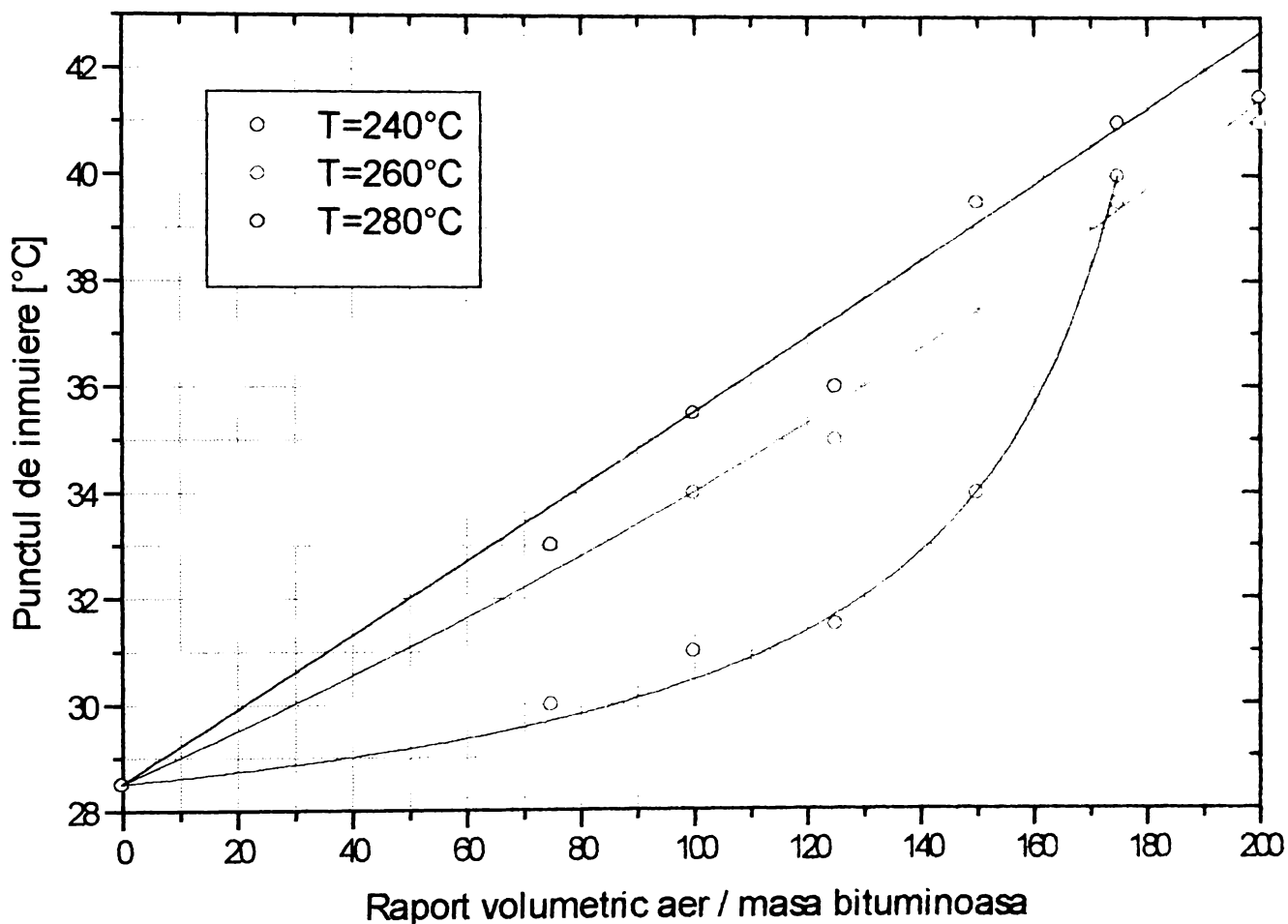
**Tabelul 3.11** Ecuațiile, parametrii și coeficienții de determinare pentru curbele prezentate în figurile 3.59...3.61(continuare):

| Variabila dependentă (y) | Variabila independentă (x) | Temperatura (°C) | Raportul volumetric aer / masă bituminoasă | Ecuația de dependență                                  | Parametrii ecuației de dependență             | Coeficientul de determinare (r) |
|--------------------------|----------------------------|------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------|
| Punctul de înmuiere [°C] | Durata de suflare [min.]   | 260              | 175                                        | $y = \frac{a}{1 + \left[ \frac{(x - b)}{c} \right]^2}$ | a = 26,12597<br>b = 43,70013<br>c = 41,12317  | 0,99749231                      |
|                          |                            |                  | 200                                        |                                                        | a = 39,65886<br>b = 75,14795<br>c = 50,29820  | 0,99981803                      |
|                          |                            | 280              | 75                                         |                                                        | a = 20,95644<br>b = 41,33336<br>c = 49,12494  | 0,99795862                      |
|                          |                            |                  | 100                                        |                                                        | a = 23,95064<br>b = 42,37130<br>c = 43,42708  | 0,99592133                      |
|                          |                            |                  | 125                                        |                                                        | a = 27,71499<br>b = 39,26742<br>c = 34,99942  | 0,98680287                      |
|                          |                            |                  | 150                                        |                                                        | a = 30,46384<br>b = 40,19523<br>c = 33,00917  | 0,98192678                      |
|                          |                            |                  | 175                                        |                                                        | a = 32,59670<br>b = 38,88851<br>c = 30,21414  | 0,97679686                      |
|                          |                            |                  | 200                                        |                                                        | a = 737,14873<br>b = 86,71415<br>c = 11,28183 | 0,97476028                      |

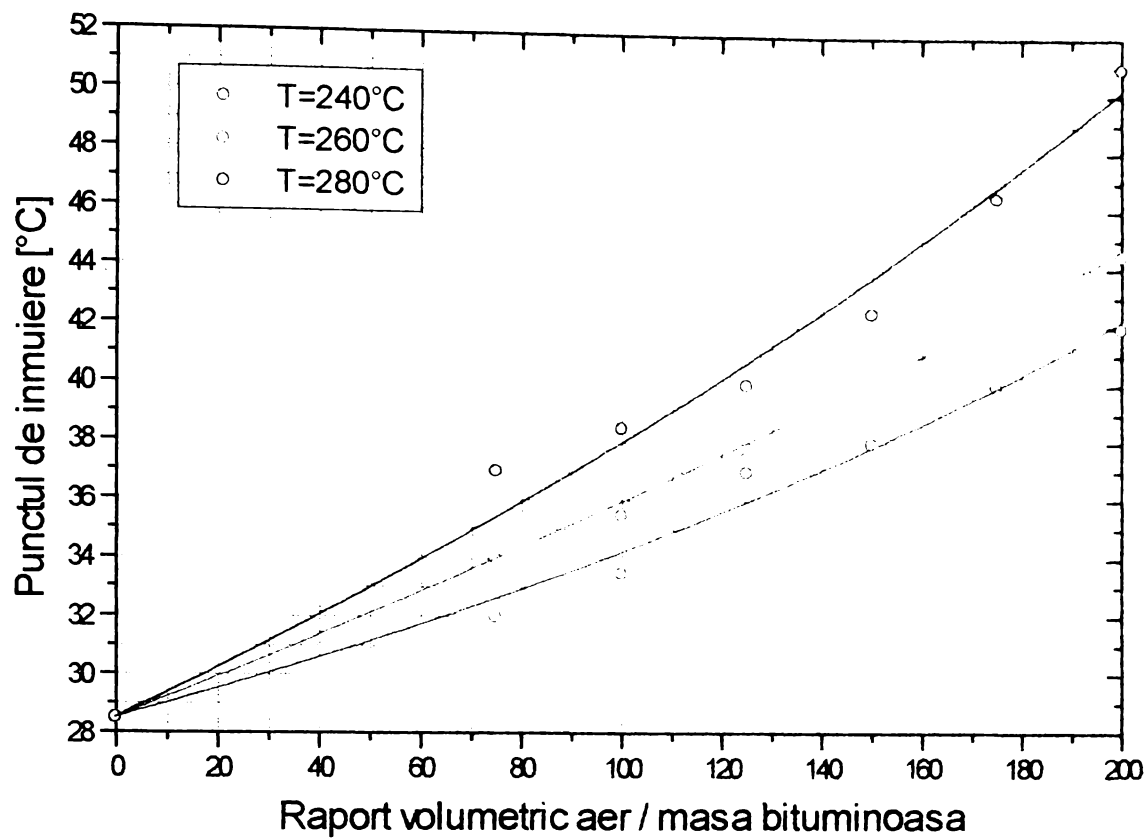


### 3.2.3.4. Influența raportului volumetric de alimentare aer / masă bituminoasă asupra calității biturilor obținute

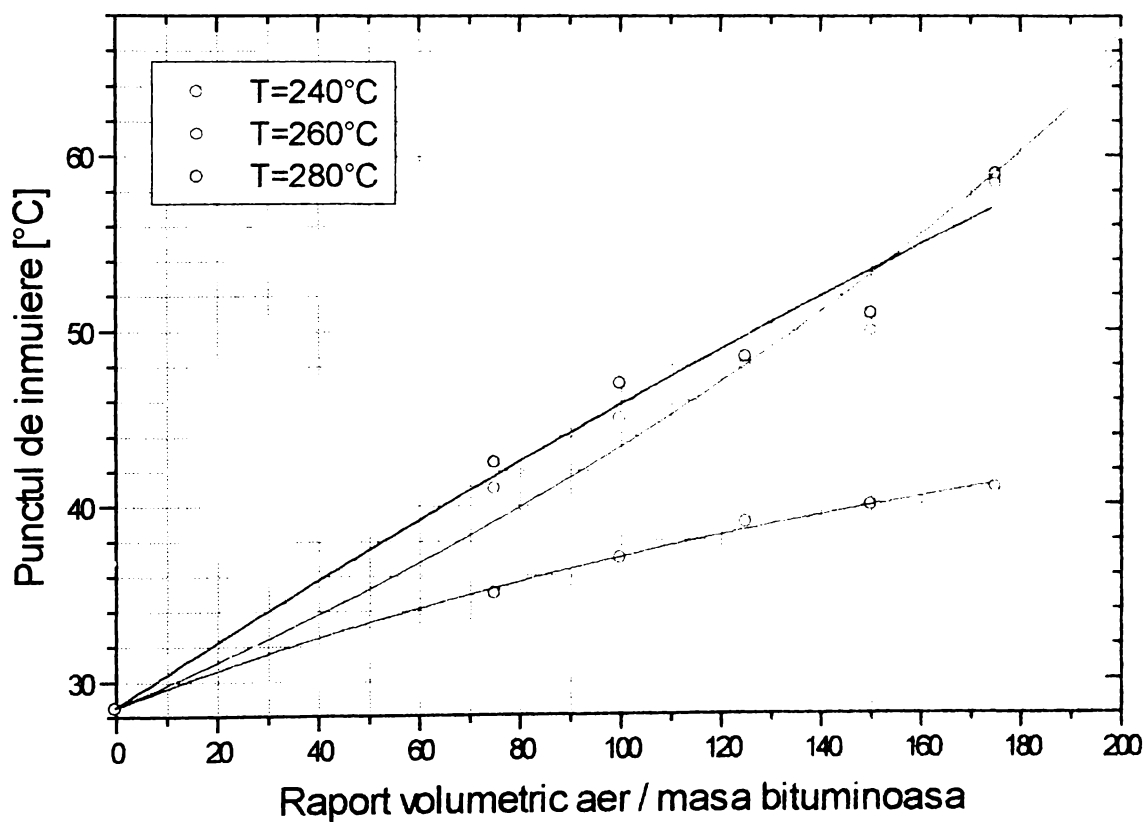
Influența pe care o are raportul volumetric de alimentare aer / masă bituminoasă asupra punctului de înmuiere, penetrației respectiv conținutului de asfaltene, pentru fiecare set de valori temperatură – durată de reacție, este exprimată grafic în figurile 3.62... 3.73, iar tabelele 3.12... 3.14 prezintă ecuațiile propuse pentru aproximarea acestor dependențe, parametrii ecuațiilor precum și valorile coeficienților de corelare pentru fiecare caz în parte.



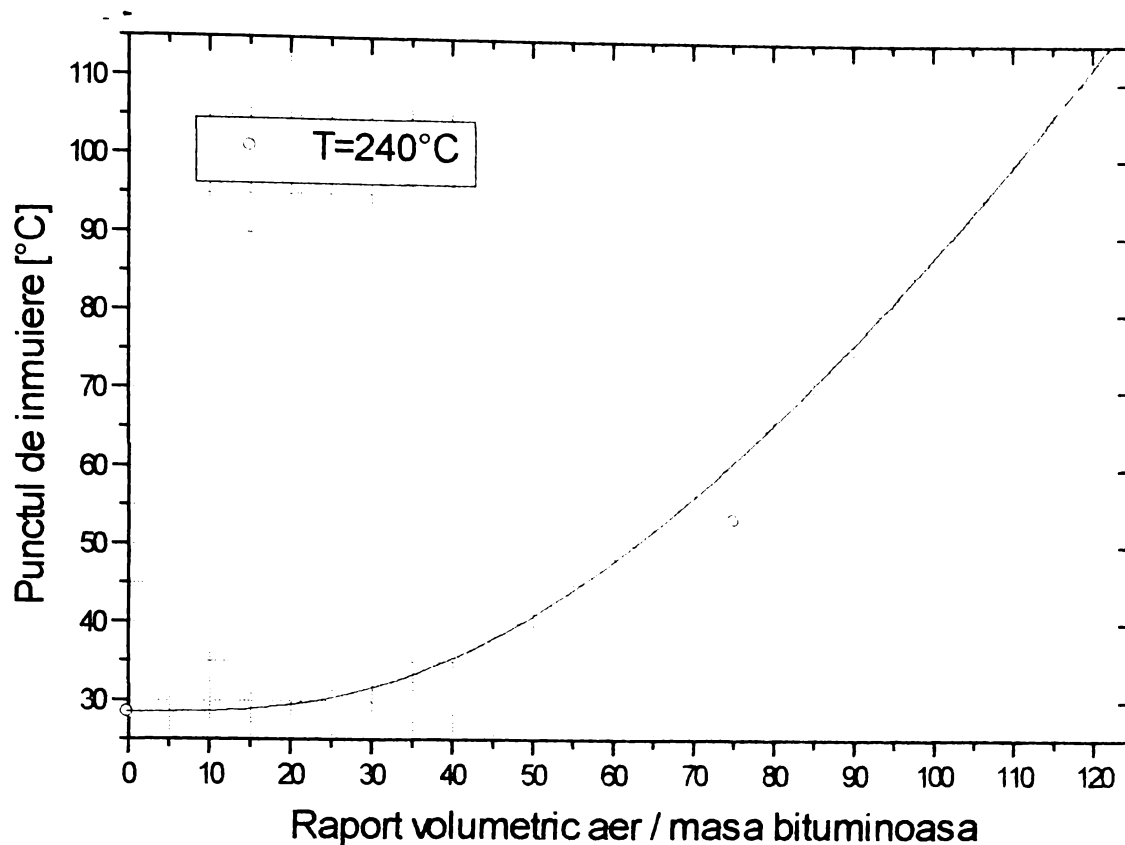
**Figura 3.62.** Dependența punctului de înmuiere al bitumului obținut de raportul volumetric de alimentare aer / masă bituminoasă pentru un timp de suflare de 30 minute



**Figura 3.63.** Dependența punctului de înmuiere al bitumului obținut de raportul volumetric de alimentare aer / masă bituminoasă, pentru un timp de suflare de 40 minute



**Figura 3.64.** Dependența punctului de înmuiere al bitumului obținut de raportul volumetric de alimentare aer / masă bituminoasă, pentru un timp de suflare de 50 minute



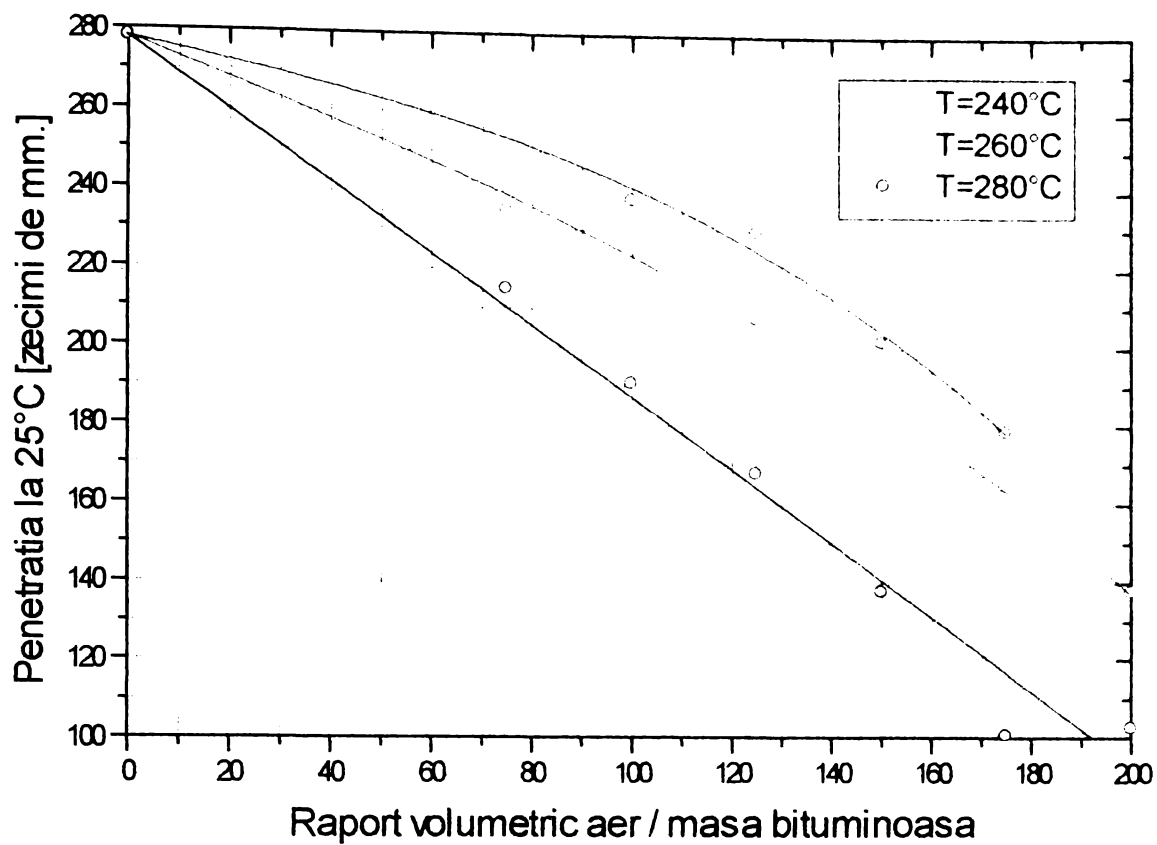
**Figura 3.65.** Dependența punctului de înmuiere al bitumului obținut de raportul volumetric de alimentare aer / masă bituminoasă, pentru un timp de suflare de 65 minute

Dependențele prezentate în figurile 3.62...3.65 precum și datele din tabelul 3.12 arată că în condițiile unei durate de reacție constante:

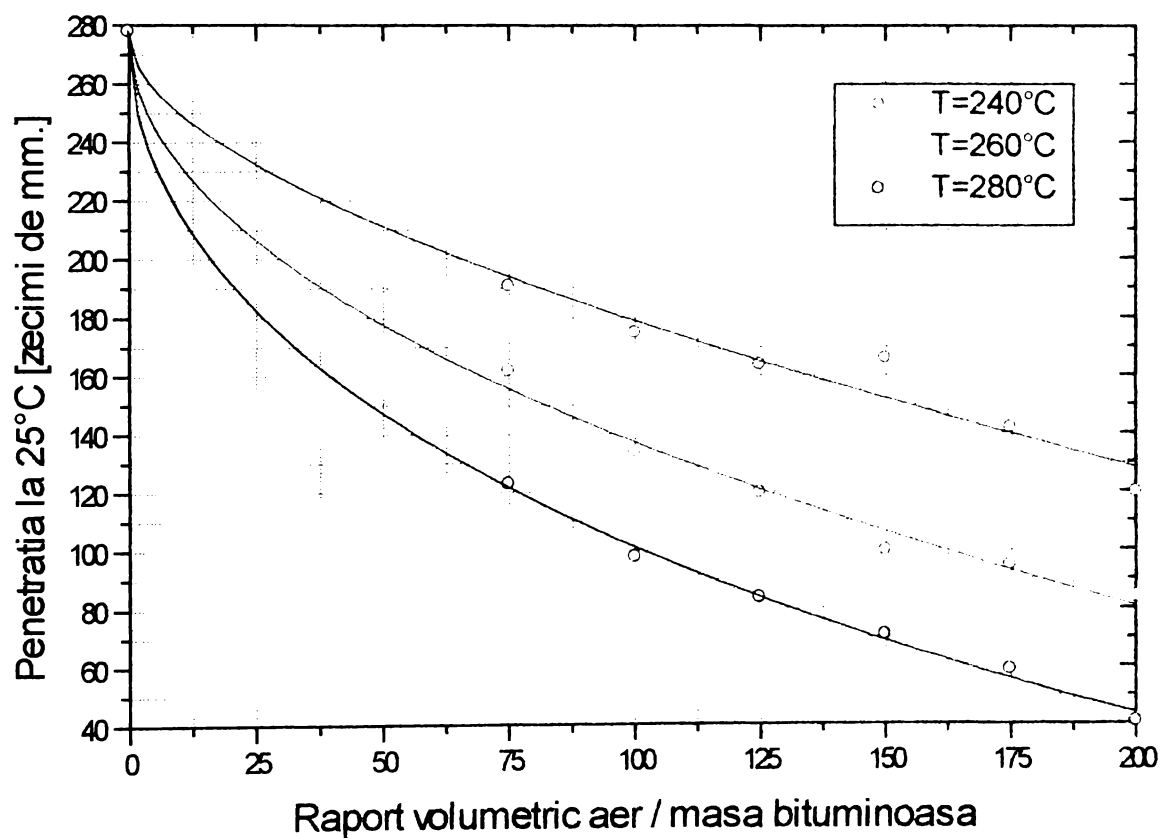
- pentru aceeași temperatură de lucru, punctul de înmuiere inel și bilă a biturilor obținute, crește cu raportul de alimentare aer / masă bituminoasă. Acest fapt se explică prin creșterea conținutului de asfaltene al masei bituminoase în timpul procesului de suflare, așa cum este specificat în literatura de specialitate;
- creșterea constatată este mai pronunțată pe măsură ce temperatura de lucru este mai mare, fapt explicabil prin influența pe care aceasta o are asupra vitezei de reacție;
- în majoritatea cazurilor forma curbelor este asemănătoare, putând fi descrisă de o ecuație similară celei propuse în tabelul 3.12. Excepție fac dependențele prezentate în figurile 3.62 și 3.65 pentru temperatura de 240 °C. Aceasta, este explicabilă prin perioada mare de inducție a procesului la temperatura menționată, când viteza de desfășurare este relativ mică;
- în toate cazurile s-au obținut valori ale coeficientului de corelare foarte apropiate de unitate și mai mari decât 0,95, fapt care demonstrează că abaterea datelor experimentale față de curbele descrise de ecuația propusă este foarte mică. Ca urmare, aceste curbe descriu cu bună aproximație dependențele punctului de înmuiere de durata de reacție;

**Tabelul 3.12.** Ecuațiile, parametrii și coeficienții de corelare pentru curbele prezentate în figurile 3.62...3.65:

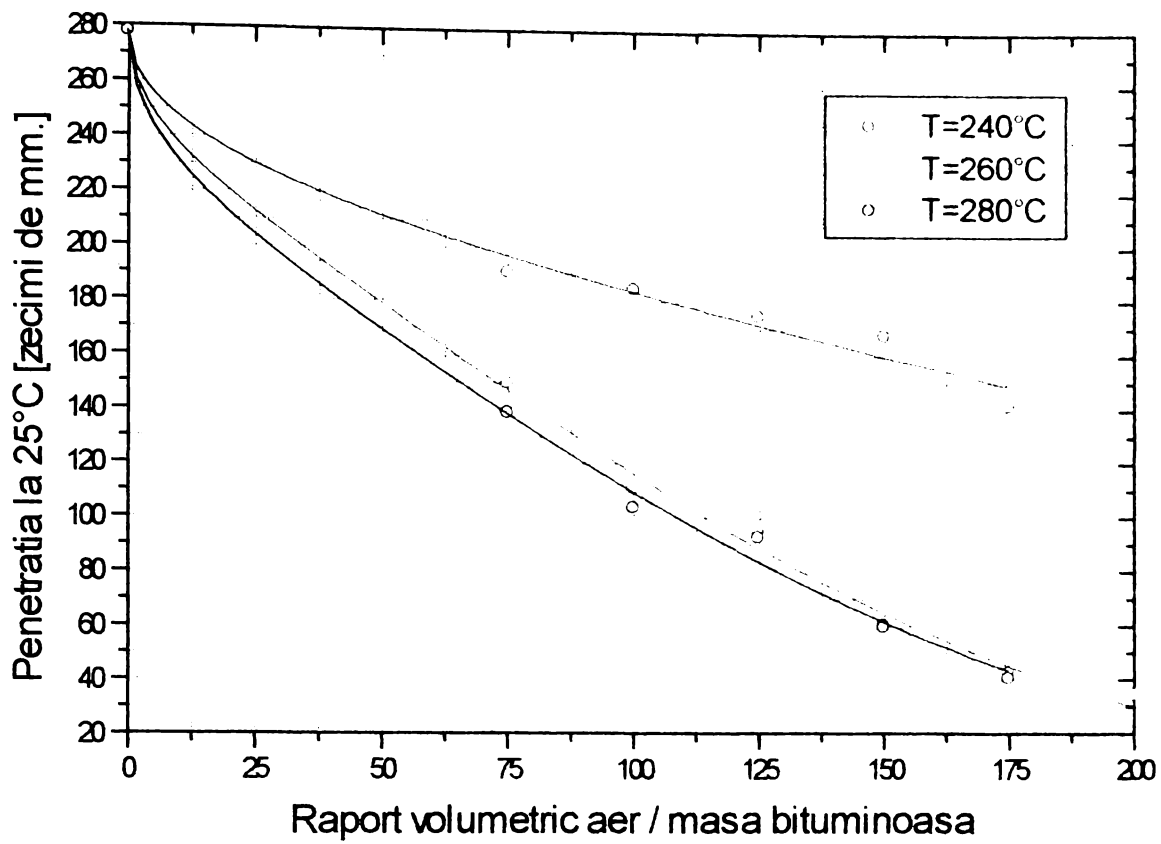
| Variabila dependentă (y) | Variabila independentă (x)                 | Durata suflării [min.] | Temperatura [°C] | Ecuația de dependență                            | Parametrii ecuației de dependență     | Coeficientul de corelare (r) |
|--------------------------|--------------------------------------------|------------------------|------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|
| Punctul de înmuiere [°C] | Raportul volumetric aer / masă bituminoasă | 30                     | 240              | $y = \frac{(28,5 + b \cdot x)}{(1 + a \cdot x)}$ | a = -0,0048109677<br>b = -0,12674716  | 0,9978861                    |
|                          |                                            |                        | 260              |                                                  | a = -0,0019457346<br>b = -0,01546614  | 0,9776046                    |
|                          |                                            |                        | 280              |                                                  | a = -0,00020958068<br>b = 0,059369189 | 0,9896782                    |
|                          |                                            | 40                     | 240              |                                                  | a = -0,0014446774<br>b = 0,0076755496 | 0,9923788                    |
|                          |                                            |                        | 260              |                                                  | a = -0,00072574383<br>b = 0,048448874 | 0,9931832                    |
|                          |                                            |                        | 280              |                                                  | a = -0,001121029<br>b = 0,052256588   | 0,9910600                    |
|                          |                                            | 50                     | 240              |                                                  | a = 0,0029941637<br>b = 0,19604656    | 0,9985157                    |
|                          |                                            |                        | 260              |                                                  | a = -0,0016803863<br>b = 0,075350667  | 0,9894927                    |
|                          |                                            |                        | 280              |                                                  | a = 0,00079986406<br>b = 0,20915562   | 0,9871956                    |
|                          |                                            | 65                     | 240              |                                                  | a = -0,0044377145<br>b = 0,19194038   | 0,9728724                    |



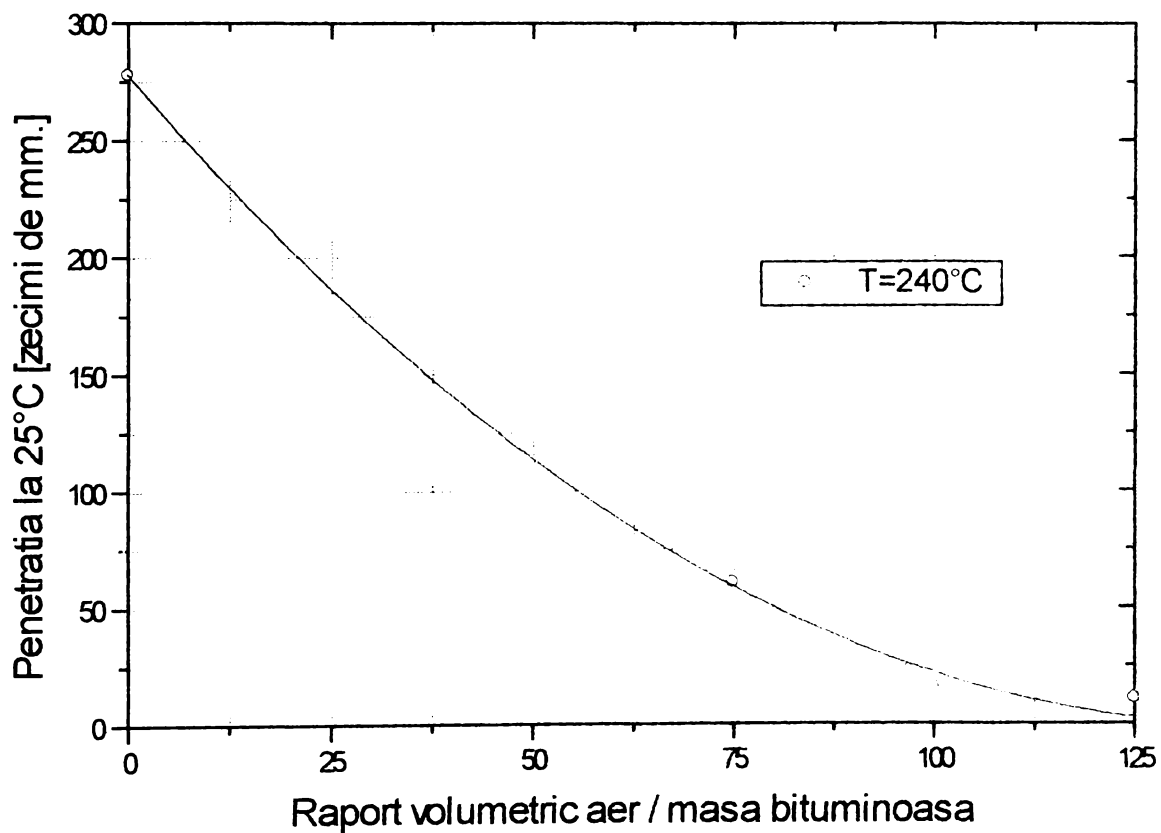
**Figura 3.66.** Dependența penetrației bitumului obținut de raportul volumetric aer / masă bituminoasă, pentru un timp de suflare de 30 minute.



**Figura 3.67.** Dependența penetrației bitumului obținut de raportul volumetric aer / masă bituminoasă, pentru un timp de suflare de 40 minute.



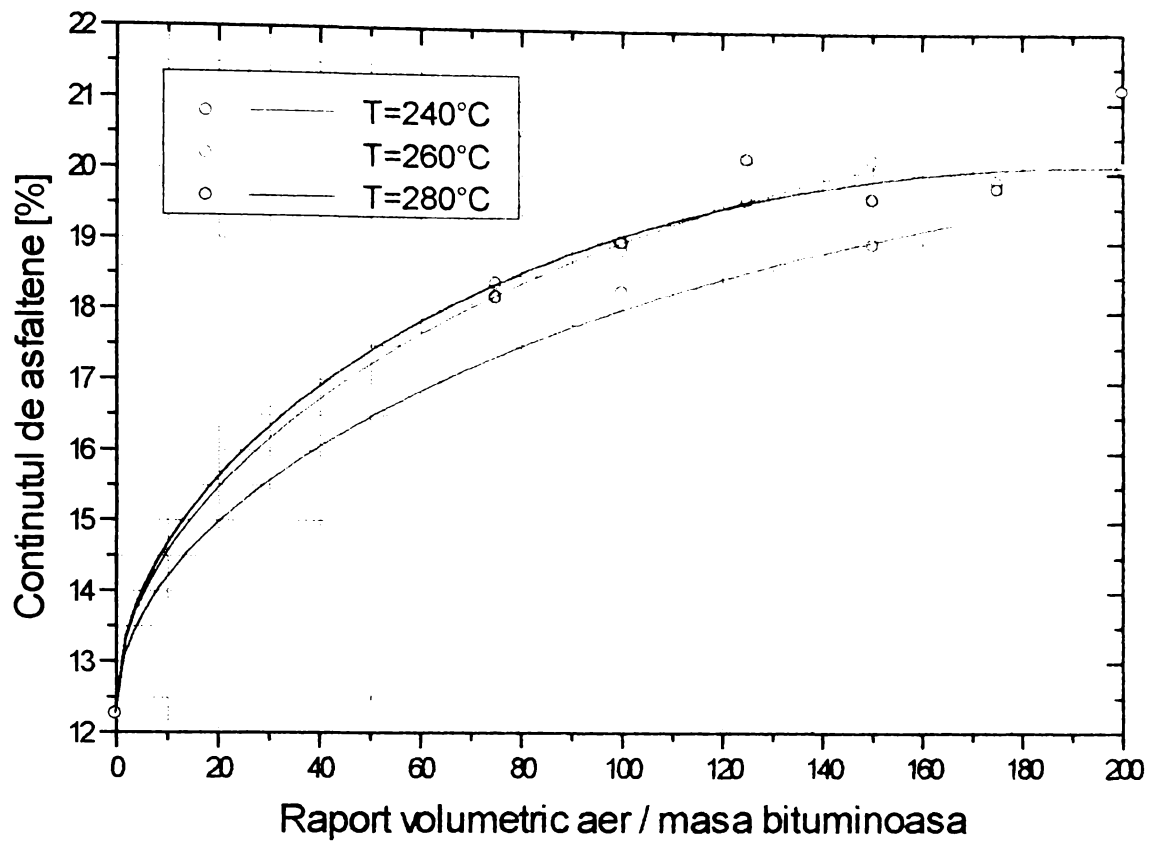
**Figura 3.68.** Dependența penetrației bitumului obținut de raportul volumetric aer / masă bituminoasă, pentru un timp de suflare de 50 minute



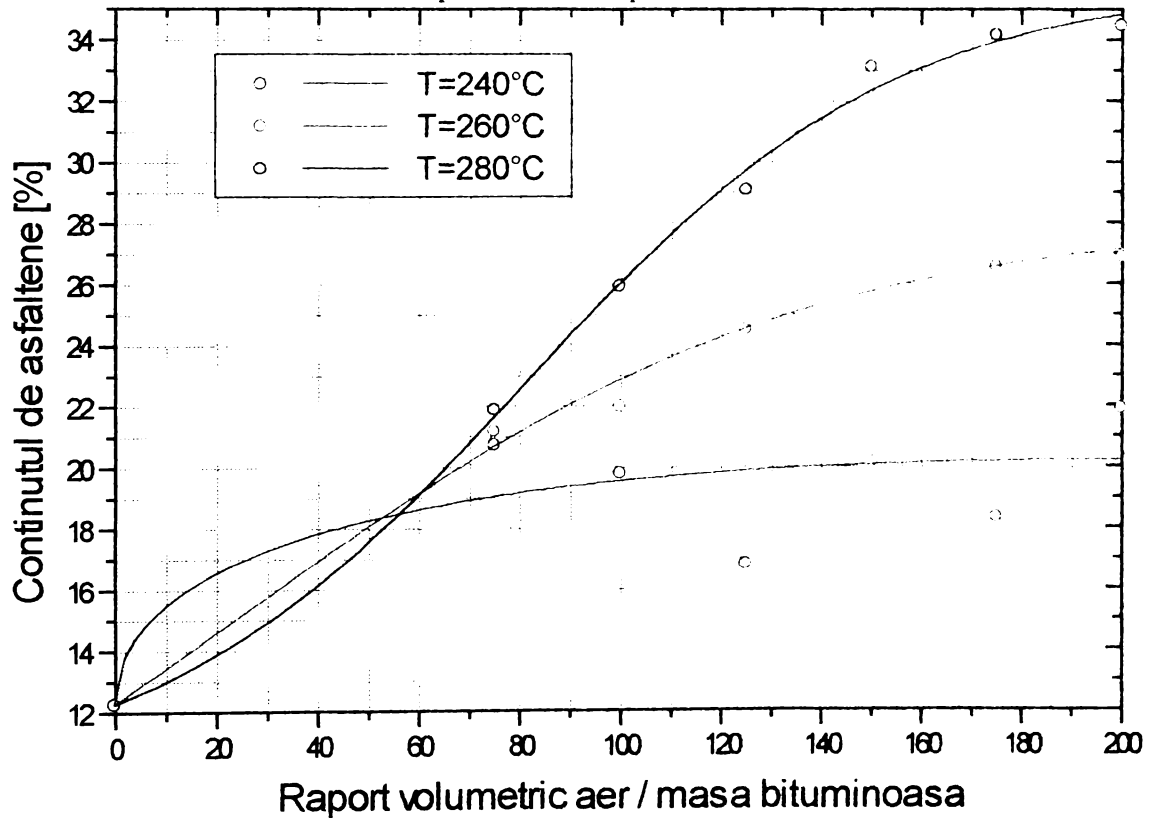
**Figura 3.69.** Dependența penetrației bitumului obținut de raportul volumetric aer / masă bituminoasă, pentru un timp de suflare de 65 minute.

**Tabelul 3.13.** Ecuațiile parametrilor și coeficienții de corelare pentru curbele prezentate în figurile 3.66...3.69:

| Variabila dependentă (y)                | Variabila independentă (x)                 | Durata suflării [min.] | Temperatura [°C] | Ecuația de dependență                           | Parametrii ecuației de dependență     | Coeficientul de corelare (r) |
|-----------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------|------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|
| Penetrația la 25°C [mm <sup>-1</sup> .] | Raportul volumetric aer / masa bituminoasă | 30                     | 240              | $y = \frac{(278 + b \cdot x)}{(1 + a \cdot x)}$ | a = -0,003131412<br>b = -1,1279863    | 0,9963901                    |
|                                         |                                            |                        | 260              |                                                 | a = -0,0018354042<br>b = -0,95416787  | 0,9965100                    |
|                                         |                                            |                        | 280              |                                                 | a = -0,00032830053<br>b = -0,96020508 | 0,9916015                    |
|                                         |                                            | 40                     | 240              |                                                 | a = 0,0053498185<br>b = -0,041278355  | 0,9873582                    |
|                                         |                                            |                        | 260              |                                                 | a = 0,0080641352<br>b = -0,31031808   | 0,9990976                    |
|                                         |                                            |                        | 280              |                                                 | a = 0,011447174<br>b = -0,62933965    | 0,9992176                    |
|                                         |                                            | 50                     | 240              |                                                 | a = 0,0073949191<br>b = 0,39469752    | 0,9892924                    |
|                                         |                                            |                        | 260              |                                                 | a = 0,0044655902<br>b = -1,1091808    | 0,9982697                    |
|                                         |                                            |                        | 280              |                                                 | a = 0,0051966764<br>b = -1,1199922    | 0,9983095                    |
|                                         |                                            | 65                     | 240              |                                                 | a = 0,015440023<br>b = -2,0997341     | 0,9981780                    |

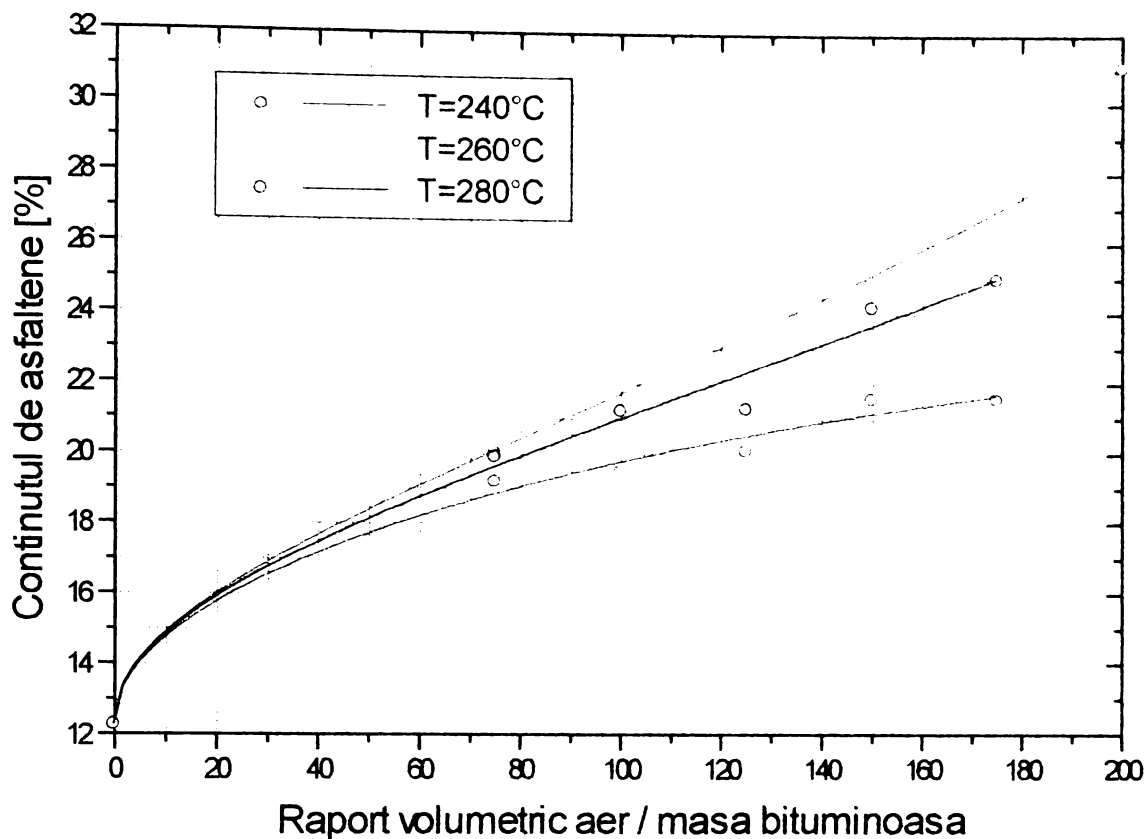


**Figura 3.70.** Dependența conținutului de asfaltene al bitumului obținut de raportul volumetric aer / masă bituminoasă, pentru un timp de suflare de 30 minute.

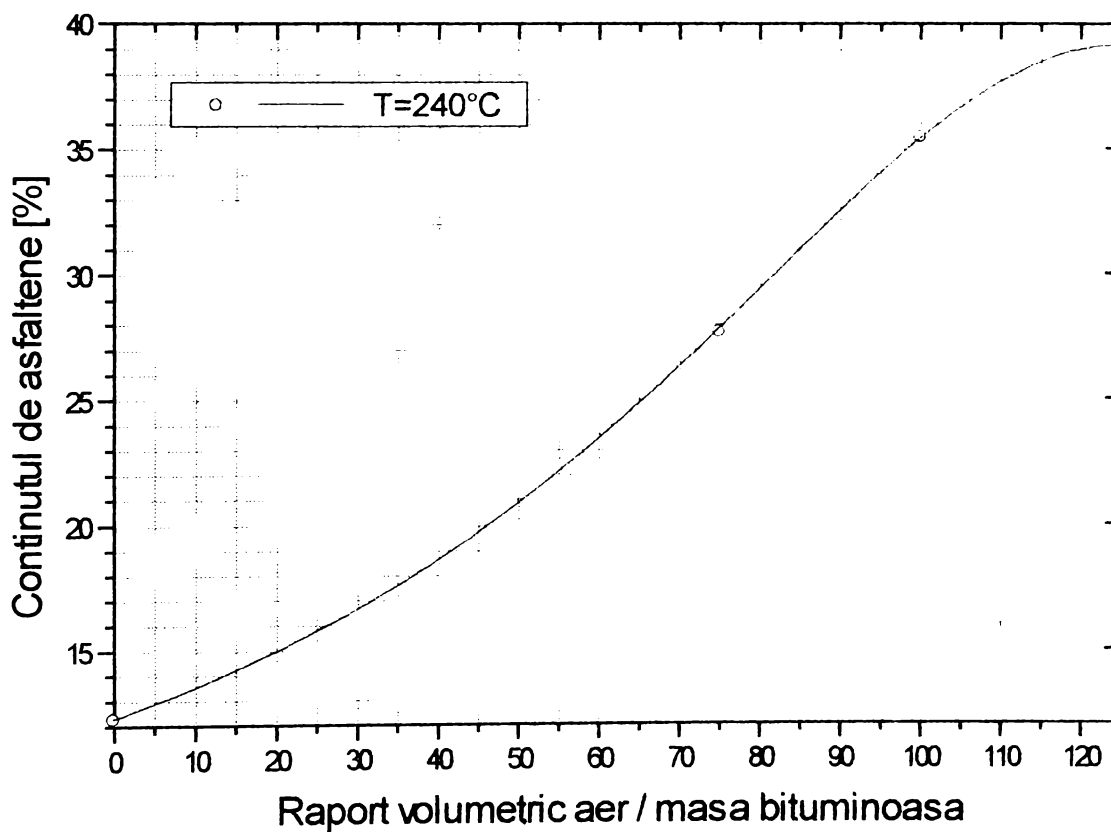


**Figura 3.71.** Dependența conținutului de asfaltene al bitumului obținut de raportul volumetric aer / masă bituminoasă, pentru un timp de suflare de 40 minute.





**Figura 3.72.** Dependența conținutului de asfaltene al bitumului obținut de raportul volumetric aer / masă bituminoasă, pentru un timp de suflare de 50 minute.



**Figura 3.73.** Dependența conținutului de asfaltene al bitumului obținut de raportul masic aer / masă bituminoasă, pentru un timp de suflare de 65 minute.

**Tabelul 3.14** Ecuațiile, parametrii și coeficienții de corelare pentru curbele prezentate în figurile 3.70 ...3.73.

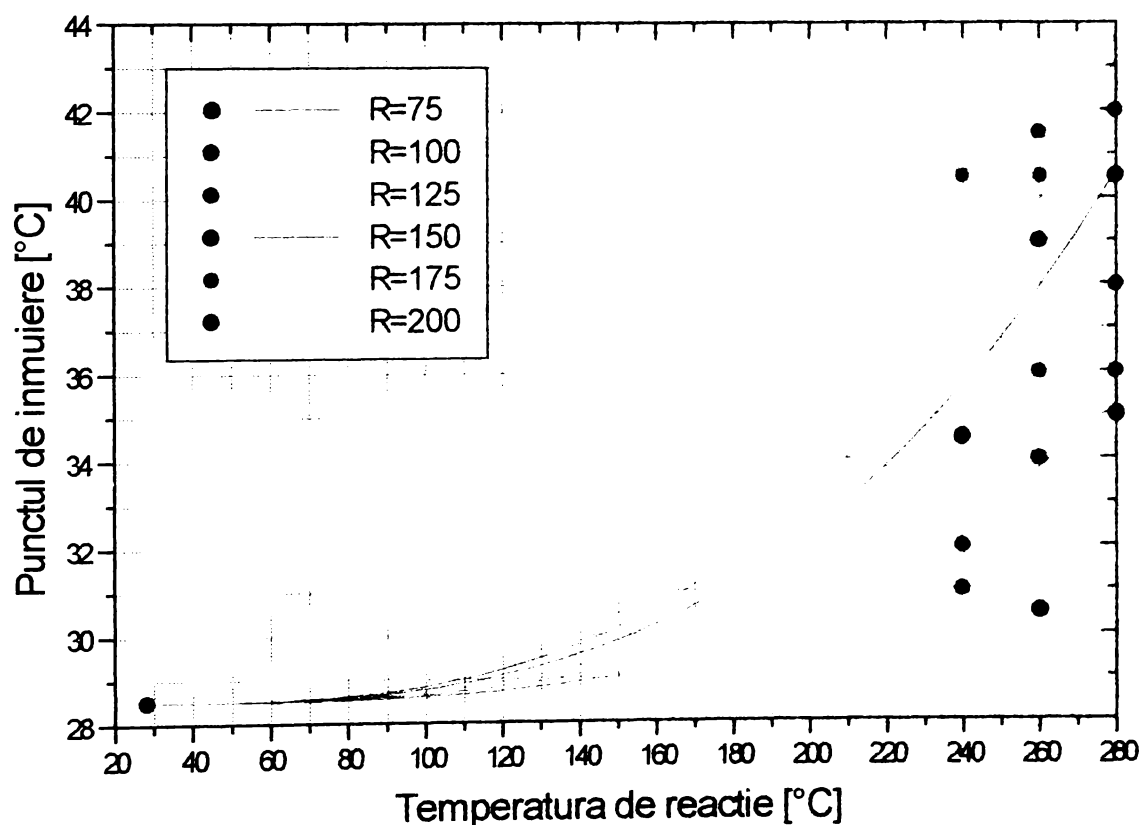
| Variabila dependentă (y)    | Variabila independentă (x)      | Durata suflării [min.] | Temperatura [°C] | Ecuația de dependență                      | Parametrii ecuației de dependență  | Coeficientul de corelare (r) |
|-----------------------------|---------------------------------|------------------------|------------------|--------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|
| Conținutul de asfaltene [%] | Raportul aer / masă bituminoasă | 30                     | 240              | $y = 12,27 + a \cdot x + b \cdot \sqrt{x}$ | a = -0,012703846<br>b = 0,70624355 | 0,9974587                    |
|                             |                                 |                        | 260              |                                            | a = -0,028297946<br>b = 0,96217142 | 0,9975197                    |
|                             |                                 |                        | 280              |                                            | a = -0,017792681<br>b = 0,85109418 | 0,9887330                    |
|                             |                                 | 40                     | 240              |                                            | a = -0,040171159<br>b = 1,1295818  | 0,8346849                    |
|                             |                                 |                        | 260              |                                            | a = 0,0072007528<br>b = 0,98319824 | 0,9914168                    |
|                             |                                 |                        | 280              |                                            | a = 0,07647388<br>b = 0,60815029   | 0,9885361                    |
|                             |                                 | 50                     | 240              |                                            | a = -0,011493235<br>b = 0,86446855 | 0,9954377                    |
|                             |                                 |                        | 260              |                                            | a = 0,047057833<br>b = 0,48682271  | 0,9279391                    |
|                             |                                 |                        | 280              |                                            | a = 0,025014521<br>b = 0,62710339  | 0,9920115                    |
|                             |                                 | 65                     | 240              |                                            | a = 0,23488417<br>b = -0,16462761  | 0,9965604                    |

Curbele din figurile 3.66...3.73 precum și datele prezentate în tabelele 3.13 și 3.14, arată că în condițiile unei durate de reacție constante:

- se constată o scădere a penetrației, respectiv o creștere a conținutului de asfaltene pentru bitumurile obținute pe măsură ce raportul volumetric de alimentare aer / masă bituminoasă crește;
- curbele prezentate în figurile 3.67...3.69 sunt asemănătoare, fiind descrise de ecuații similare celei propuse în tabelul 3.13;
- curbele din figurile 3.70...3.73 sunt asemănătoare, fiind descrise de ecuații similare celei propuse în tabelul 3.14;
- valorile coeficienților de corelare mai mari decât 0,95 obținute în toate cazurile, arată că abaterea datelor experimentale de la curbele propuse este mică. Ca urmare acestea descriu cu aproximație bună dependențele studiate;

### 3.2.3.5. Influența temperaturii de reacție asupra calității bitumurilor obținute

Influența temperaturii asupra punctului de înmuiere, penetrației și conținutului de asfaltene al bitumurilor obținute pentru o durată de reacție dată și fiecare raport volumetric de alimentare aer / masă bituminoasă, este exprimată grafic în figurile 3.74...3.82, iar în tabelele 3.15...3.17 sunt prezentate ecuațiile propuse pentru aproximarea dependențelor ilustrate, parametrii acestor ecuații precum și valorile coeficienților de corelare pentru fiecare caz în parte.



**Figura 3.74.** Dependența punctului de înmuiere al bitumului obținut de temperatura de reacție, pentru o durată de suflare de 30 minute.

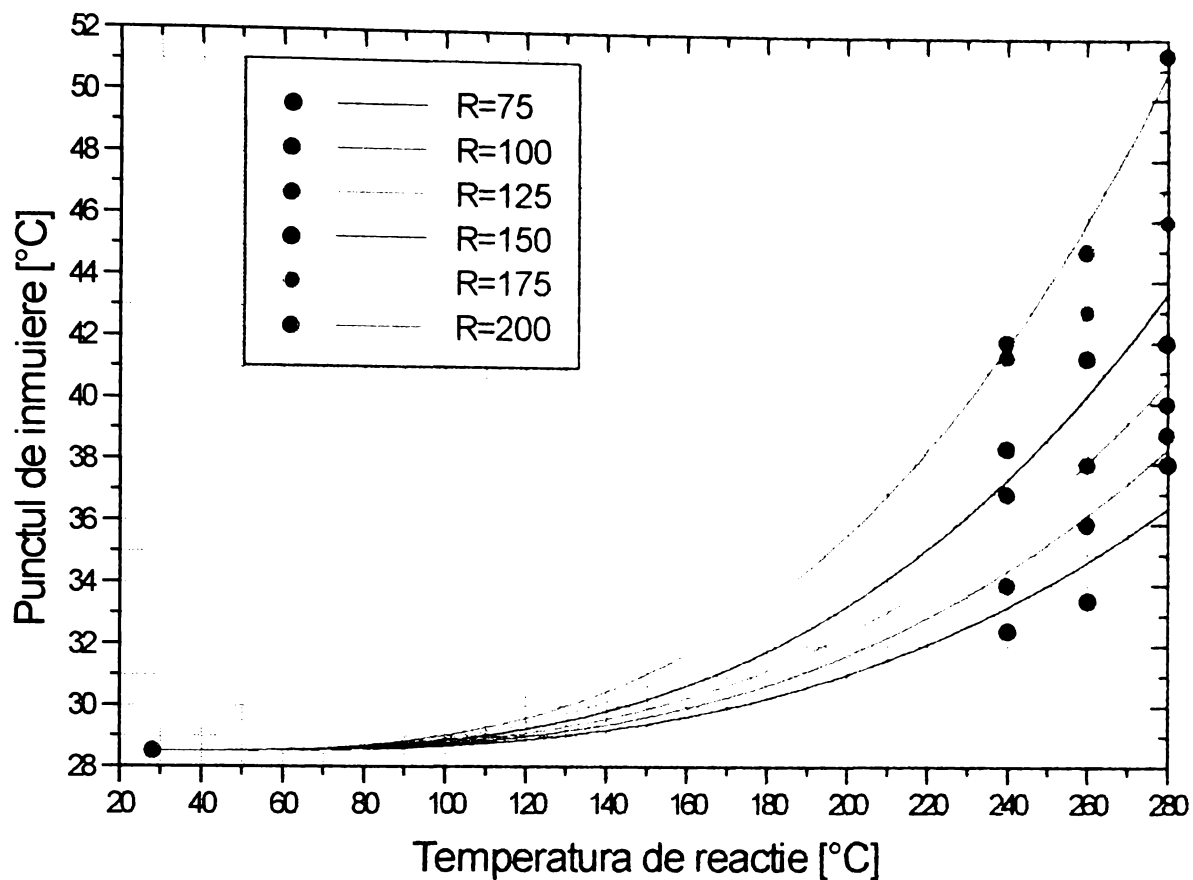


Figura 3.75. Dependența punctului de înmuiere al bitumului obținut de temperatura de reacție pentru o durată de suflare de 40 minute.

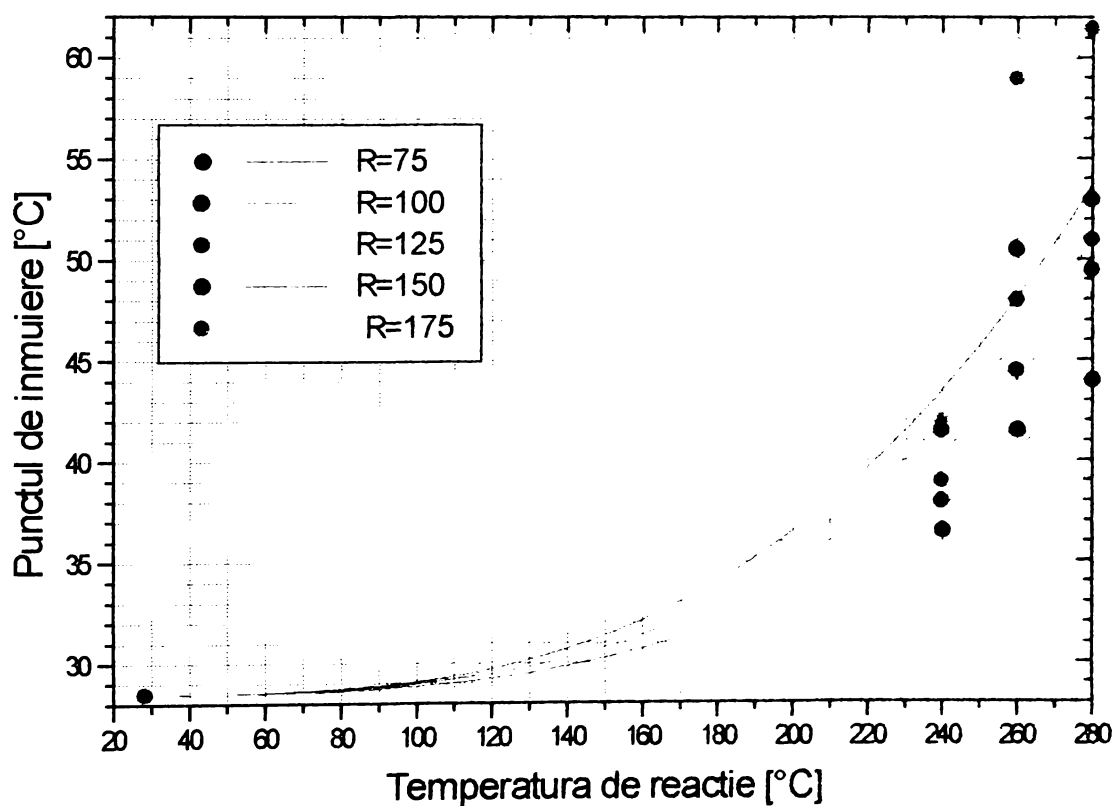


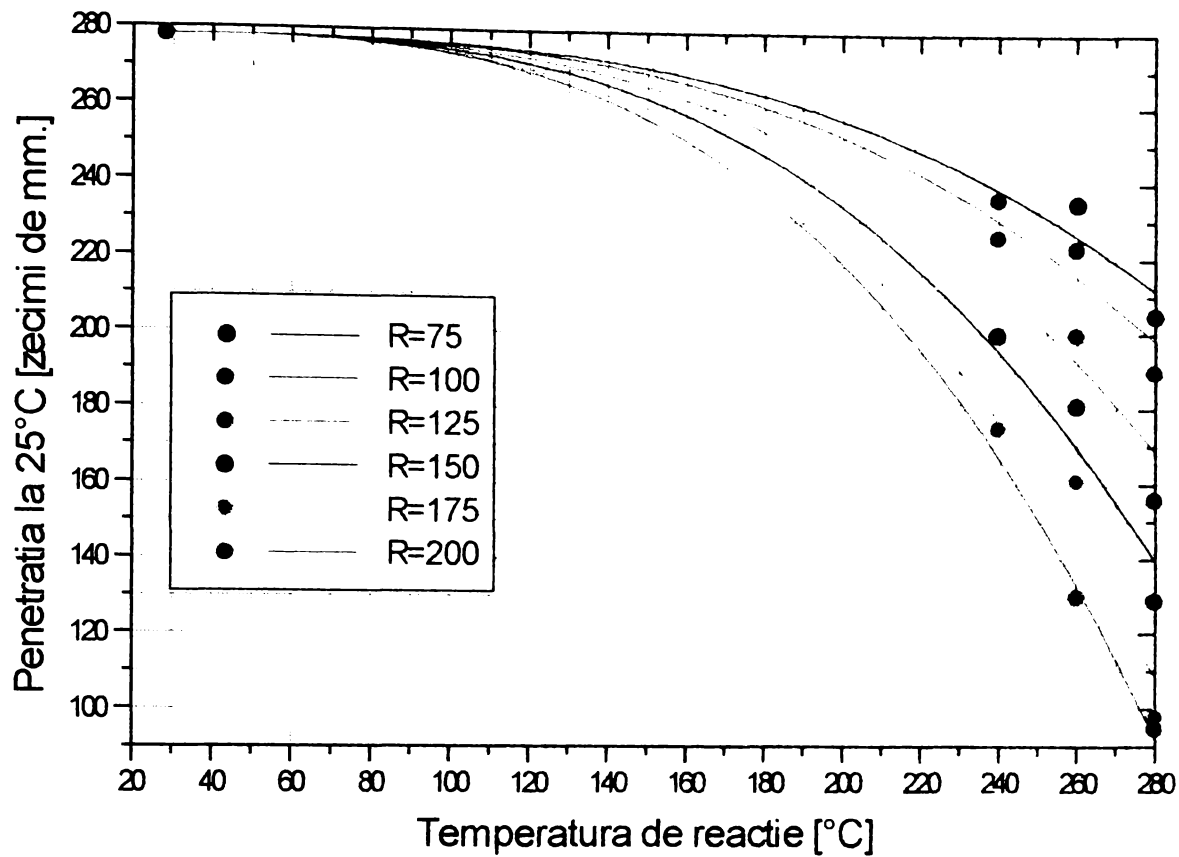
Figura 3.76. Dependența punctului de înmuiere al bitumului obținut de temperatura de reacție pentru un timp de suflare de 50 minute.

**Tabelul 3.15.** Ecuațiile, parametrii și coeficienții de corelare pentru curbele prezentate în figurile 3.74...3.76:

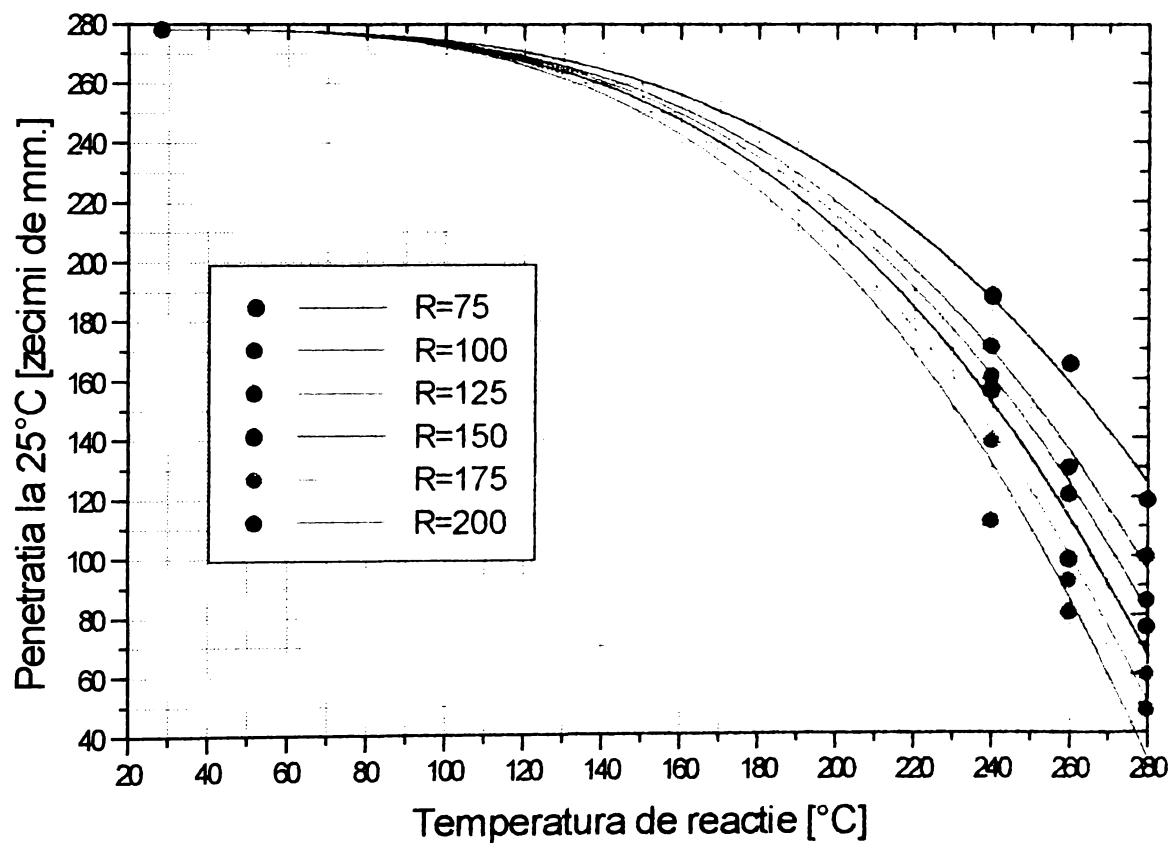
| Variabila dependentă (y) | Variabila independentă (x)  | Durata de reacție [min.] | Raportul aer / masă bituminoasă | Ecuația de dependență             | Parametrul ecuației de dependență | Coeficientul de corelare (r) |
|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| Punctul de înmuiere [°C] | Temperatura de reacție [°C] | 30                       | 75                              | $y = 28,5 + a \cdot (x - 28,5)^3$ | $a = 3,1503463 \cdot 10^{-7}$     | 0,8577496                    |
|                          |                             |                          | 100                             |                                   | $a = 4,2537843 \cdot 10^{-7}$     | 0,9544358                    |
|                          |                             |                          | 125                             |                                   | $a = 5,5849161 \cdot 10^{-7}$     | 0,9631201                    |
|                          |                             |                          | 150                             |                                   | $a = 7,6119646 \cdot 10^{-7}$     | 0,9851449                    |
|                          |                             |                          | 175                             |                                   | $a = 9,6107186 \cdot 10^{-7}$     | 0,9496174                    |
|                          |                             |                          | 200                             |                                   | $a = 9,2396952 \cdot 10^{-7}$     | 0,9836603                    |
|                          |                             | 40                       | 75                              |                                   | $a = 5,0554827 \cdot 10^{-7}$     | 0,9953935                    |
|                          |                             |                          | 100                             |                                   | $a = 6,286428 \cdot 10^{-7}$      | 0,9953935                    |
|                          |                             |                          | 125                             |                                   | $a = 7,6782614 \cdot 10^{-7}$     | 0,9867089                    |
|                          |                             |                          | 150                             |                                   | $a = 9,4794959 \cdot 10^{-7}$     | 0,9782042                    |
|                          |                             |                          | 175                             |                                   | $a = 1,1707603 \cdot 10^{-6}$     | 0,9860532                    |
|                          |                             |                          | 200                             |                                   | $a = 1,4064876 \cdot 10^{-6}$     | 0,9976312                    |
|                          |                             | 50                       | 75                              |                                   | $a = 9,7391995 \cdot 10^{-7}$     | 0,9917089                    |
|                          |                             |                          | 100                             |                                   | $a = 1,253691 \cdot 10^{-6}$      | 0,9859379                    |
|                          |                             |                          | 125                             |                                   | $a = 1,4082665 \cdot 10^{-6}$     | 0,9801486                    |
|                          |                             |                          | 150                             |                                   | $a = 1,5824569 \cdot 10^{-6}$     | 0,9864045                    |
|                          |                             |                          | 175                             |                                   | $a = 2,0767304 \cdot 10^{-6}$     | 0,9572264                    |

**Tabelul 3.16.** Ecuațiile, parametrii și coeficienții de corelare pentru curbele prezentate în figurile 3.77...3.79:

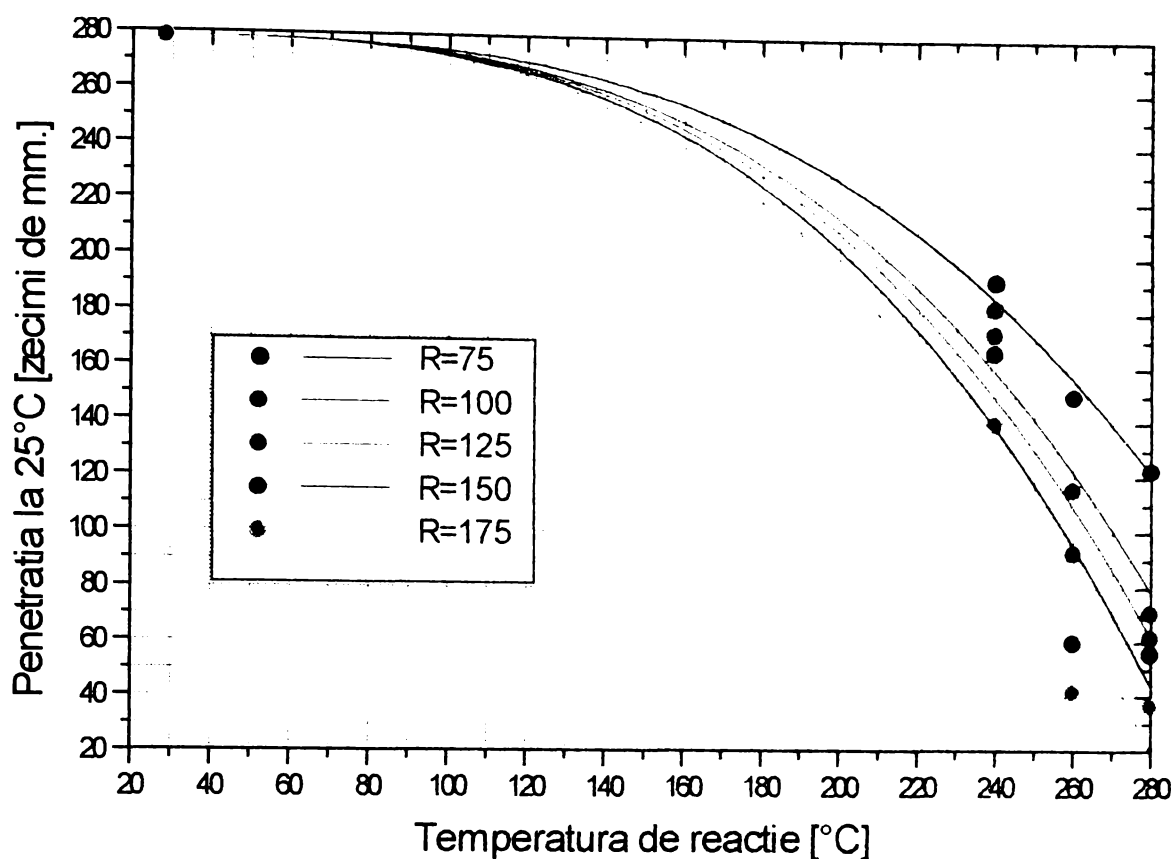
| Variabila dependentă (y)           | Variabila independentă (x)  | Durata de reacție [min.] | Raportul aer / masă bituminoasă | Ecuația de dependență            | Parametrul ecuației de dependență | Coeficientul de corelare (r) |
|------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| Penetrația la 25°C [zecimi de mm.] | Temperatura de reacție [°C] | 30                       | 75                              | $y = 278 + a \cdot (x - 28,5)^3$ | $a = -4,1641773 \cdot 10^{-6}$    | 0,9773297                    |
|                                    |                             |                          | 100                             |                                  | $a = -4,9942518 \cdot 10^{-6}$    | 0,9810668                    |
|                                    |                             |                          | 125                             |                                  | $a = -6,848916 \cdot 10^{-6}$     | 0,9751526                    |
|                                    |                             |                          | 150                             |                                  | $a = -8,6842284 \cdot 10^{-6}$    | 0,9890026                    |
|                                    |                             |                          | 175                             |                                  | $a = -1,0653636 \cdot 10^{-5}$    | 0,9895885                    |
|                                    |                             |                          | 200                             |                                  | $a = -1,1664592 \cdot 10^{-5}$    | 0,9995409                    |
|                                    |                             | 40                       | 75                              |                                  | $a = -9,6331121 \cdot 10^{-6}$    | 0,9971251                    |
|                                    |                             |                          | 100                             |                                  | $a = -1,1440417 \cdot 10^{-5}$    | 0,9985059                    |
|                                    |                             |                          | 125                             |                                  | $a = -1,2336473 \cdot 10^{-5}$    | 0,9993778                    |
|                                    |                             |                          | 150                             |                                  | $a = -1,326986 \cdot 10^{-5}$     | 0,9938182                    |
|                                    |                             |                          | 175                             |                                  | $a = -1,4281368 \cdot 10^{-5}$    | 0,9967990                    |
|                                    |                             |                          | 200                             |                                  | $a = -1,545522 \cdot 10^{-5}$     | 0,9892508                    |
|                                    |                             | 50                       | 75                              |                                  | $a = -9,8035547 \cdot 10^{-6}$    | 0,9968323                    |
|                                    |                             |                          | 100                             |                                  | $a = -1,2509821 \cdot 10^{-5}$    | 0,9873485                    |
|                                    |                             |                          | 125                             |                                  | $a = -1,3544417 \cdot 10^{-5}$    | 0,9851303                    |
|                                    |                             |                          | 150                             |                                  | $a = -1,4694664 \cdot 10^{-5}$    | 0,9671733                    |
|                                    |                             |                          | 175                             |                                  | $a = -1,6248664 \cdot 10^{-5}$    | 0,9770397                    |



**Figura 3.77.** Dependența penetrației bitumului obținut de temperatura de reacție pentru o durată de suflare de 30 minute.



**Figura 3.78.** Dependența penetrației bitumului obținut de temperatura de reacție pentru o durată de suflare de 40 minute.

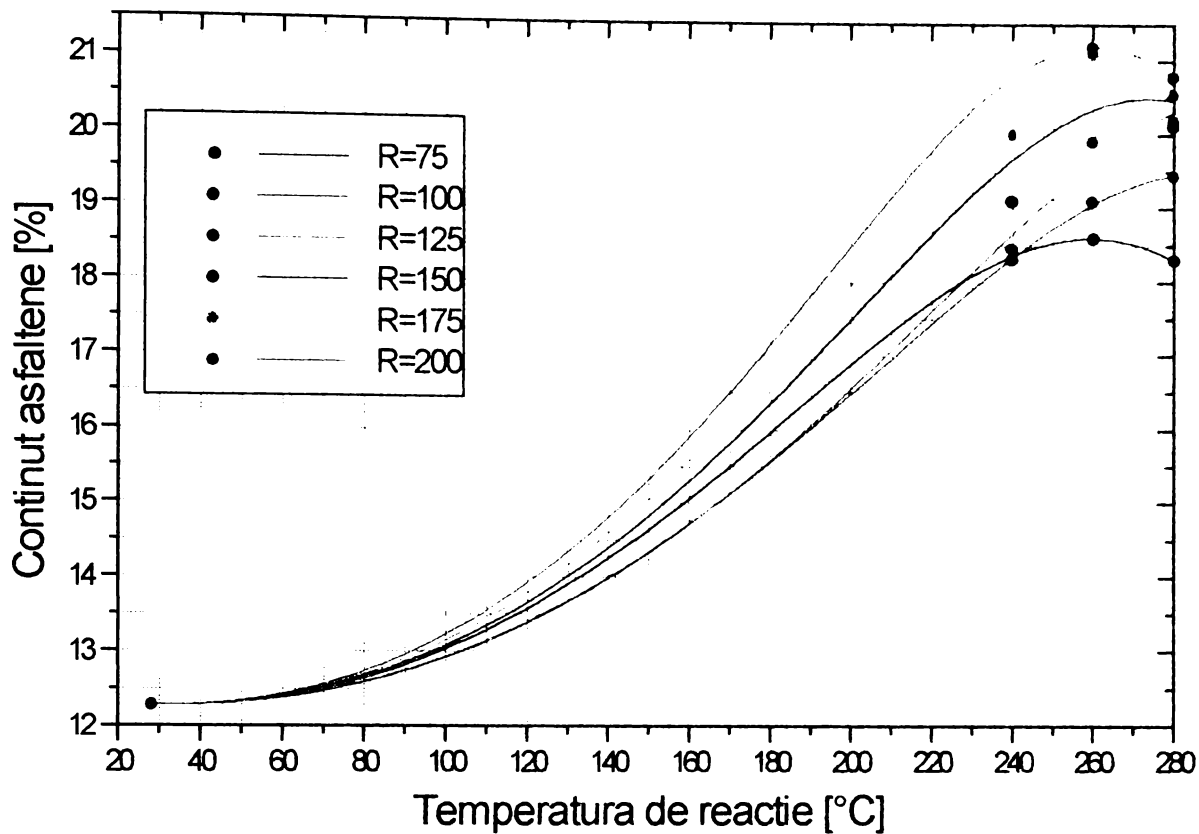


**Figura 3.79.** Dependența penetrației bitumului obținut de temperatura de reacție pentru o durată de suflare de 50 minute.

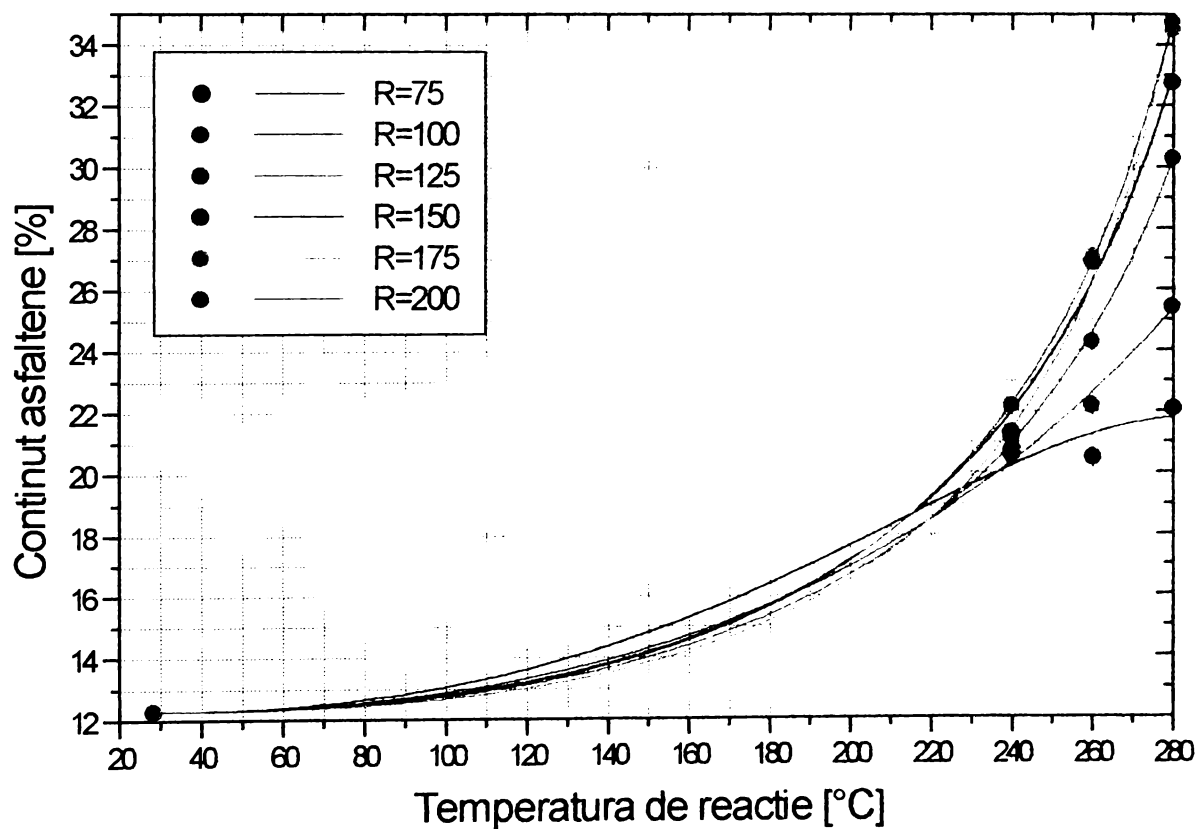
Dependențele din figurile 3.74 ... 3.79 și datele prezentate în tabelul 3.15 și 3.16, arată că în condițiile unei durate de reacție constante:

- punctul de înmuiere inel și bilă a biturilor obținute crește, iar penetrația acestora scade cu creșterea temperaturii, pentru același raport de alimentare aer / masă bituminoasă, datorită modificării conținuturilor de asfaltene, rășini și uleiuri ale materiei prime în timpul procesului de suflare;
- depășirea limitei de 280 °C va determina obținerea de bitumuri pentru hidroizolații;
- curbele din figurile 3.74...3.76 sunt asemănătoare, și sunt descrise de ecuații similare celei propuse în tabelul 3.15;
- curbele din figurile 3.77...3.79 sunt asemănătoare, și sunt descrise de ecuații similare celei propuse în tabelul 3.16;
- abaterea datelor experimentale față de curbele prezentate este foarte mică, forma acestora descriind cu bună aproximație dependențele studiate, deoarece în toate cazurile s-au obținut pentru coeficientul de corelare valori apropiate de unitate și mai mari decât 0,95;

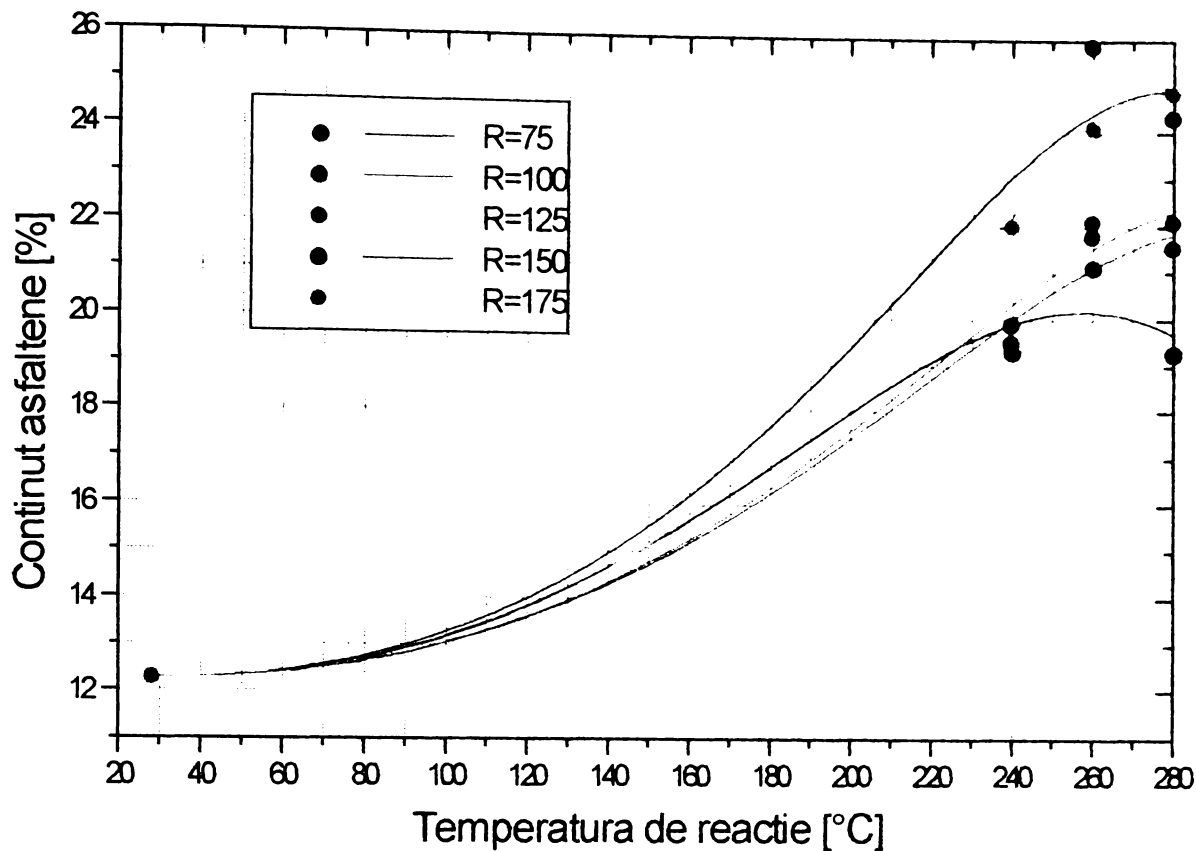




**Figura 3.80.** Dependența conținutului de asfaltene al bitumului obținut de temperatura de reacție, pentru o durată de suflare de 30 minute.



**Figura 3.81.** Dependența conținutului de asfaltene din bitumul obținut de temperatura de reacție, pentru o durată de suflare de 40 minute.



**Figura 3.82.** Dependența conținutului de asfaltene al bitumului obținut de temperatura de reacție, pentru o durată de suflare de 50 minute.

Curbele prezentate în figurile 3.80 ... 3.82 precum și datele din tabelul 3.17 arată că în condițiile unei durate de reacție constante:

- conținutul de asfaltene al biturilor obținute crește până la un maxim, o dată cu creșterea temperaturii de lucru, pentru același raport de alimentare aer / masă bituminoasă. Existența acestui maxim demonstrează că procesul de suflare se continuă dincolo de formarea asfaltenelor, când devine un proces de cocsare, nedorit în practica industrială;
- creșterea excesului de aer de suflare determină mărirea înălțimii maximului constat;
- în majoritatea cazurilor, curbele prezentate sunt asemănătoare, fiind descrise de ecuații similare celei propuse în tabelul 3.17;
- valorile coeficienților de corelare mai mari decât 0,95 care s-au obținut în toate cazurile, arată că abaterea datelor experimentale de la curbele prezentate este mică, acestea descriind cu aproximație bună influența temperaturii de reacție asupra conținutului de asfaltene al biturilor;

**Tabelul 3.17.** Ecuțiile, parametrii și coeficienții de corelare pentru curbele prezentate în figurile 3.80... 3.82:

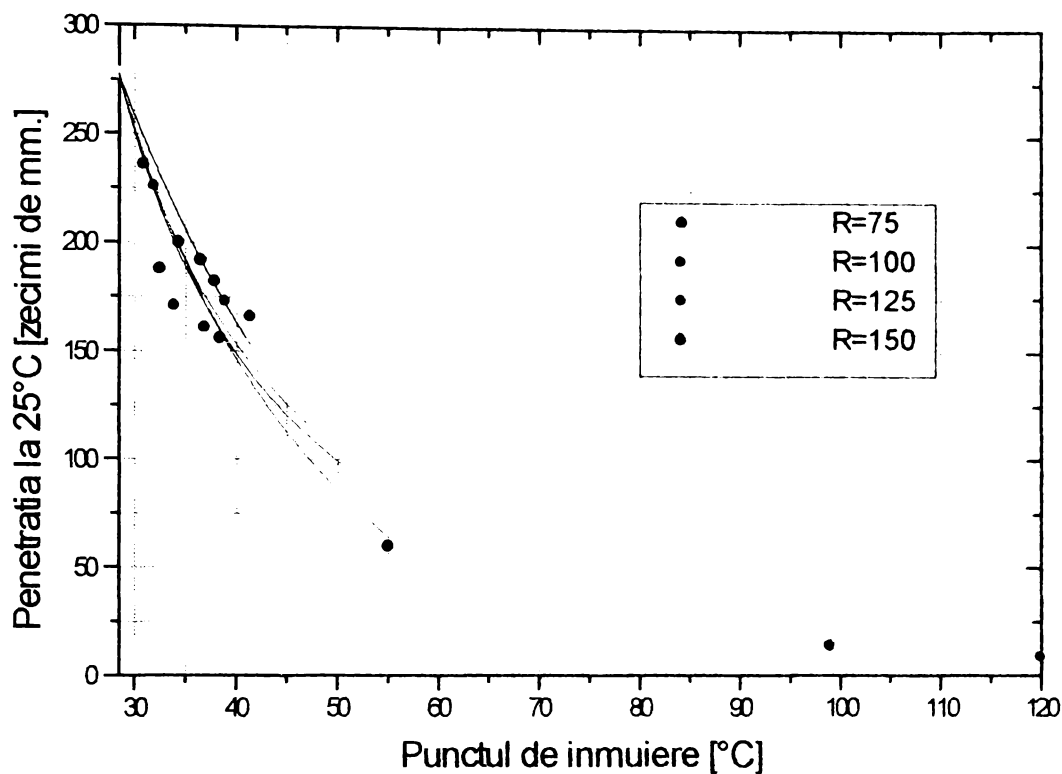
| Variabila dependentă (y)    | Variabila independentă (x)  | Durata de reacție [min.] | Raportul aer / masă bituminoasă | Ecuția de dependență                                                              | Parametrii ecuației de dependență                               | Coeficientul de corelare (r) |
|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------|
| Conținutul de asfaltene [%] | Temperatura de reacție [°C] | 30                       | 75                              | $y = \frac{1}{\frac{1}{12,27} + a \cdot (x - 28,5)^{2,5} + b \cdot (x - 28,5)^3}$ | $a = -2,0523956 \cdot 10^{-7}$<br>$b = 1,1253585 \cdot 10^{-8}$ | 0,99999994                   |
|                             |                             |                          | 100                             |                                                                                   | $a = -1,6754812 \cdot 10^{-7}$<br>$b = 8,6712854 \cdot 10^{-9}$ | 0,99996654                   |
|                             |                             |                          | 125                             |                                                                                   | $a = -1,6150256 \cdot 10^{-7}$<br>$b = 8,1550147 \cdot 10^{-9}$ | 0,99828601                   |
|                             |                             |                          | 150                             |                                                                                   | $a = -2,0792395 \cdot 10^{-7}$<br>$b = 1,1058545 \cdot 10^{-8}$ | 0,98788386                   |
|                             |                             |                          | 175                             |                                                                                   | $a = -2,2742508 \cdot 10^{-7}$<br>$b = 1,2255612 \cdot 10^{-8}$ | 0,99850517                   |
|                             |                             |                          | 200                             |                                                                                   | $a = -2,5024442 \cdot 10^{-7}$<br>$b = 1,3680027 \cdot 10^{-8}$ | 0,99999993                   |
|                             |                             | 40                       | 75                              |                                                                                   | $a = -2,0181251 \cdot 10^{-7}$<br>$b = 1,0486041 \cdot 10^{-8}$ | 0,99221036                   |
|                             |                             |                          | 100                             |                                                                                   | $a = -1,3694563 \cdot 10^{-7}$<br>$b = 5,9963999 \cdot 10^{-9}$ | 0,99849942                   |
|                             |                             |                          | 125                             |                                                                                   | $a = -9,2645667 \cdot 10^{-8}$<br>$b = 2,7987151 \cdot 10^{-9}$ | 0,99957626                   |
|                             |                             |                          | 150                             |                                                                                   | $a = -1,0391332 \cdot 10^{-7}$<br>$b = 3,3349705 \cdot 10^{-9}$ | 0,99755380                   |
|                             |                             |                          | 175                             |                                                                                   | $a = -6,4840636 \cdot 10^{-8}$<br>$b = 7,756903 \cdot 10^{-10}$ | 0,99677653                   |
|                             |                             |                          | 200                             |                                                                                   | $a = -9,5462236 \cdot 10^{-8}$<br>$b = 2,7040854 \cdot 10^{-9}$ | 0,99999937                   |

**Tabelul 3.17.** Ecuțiile, parametri și coeficienții de corelare pentru curbele prezentate în figurile 3.80...3.82 (continuare):

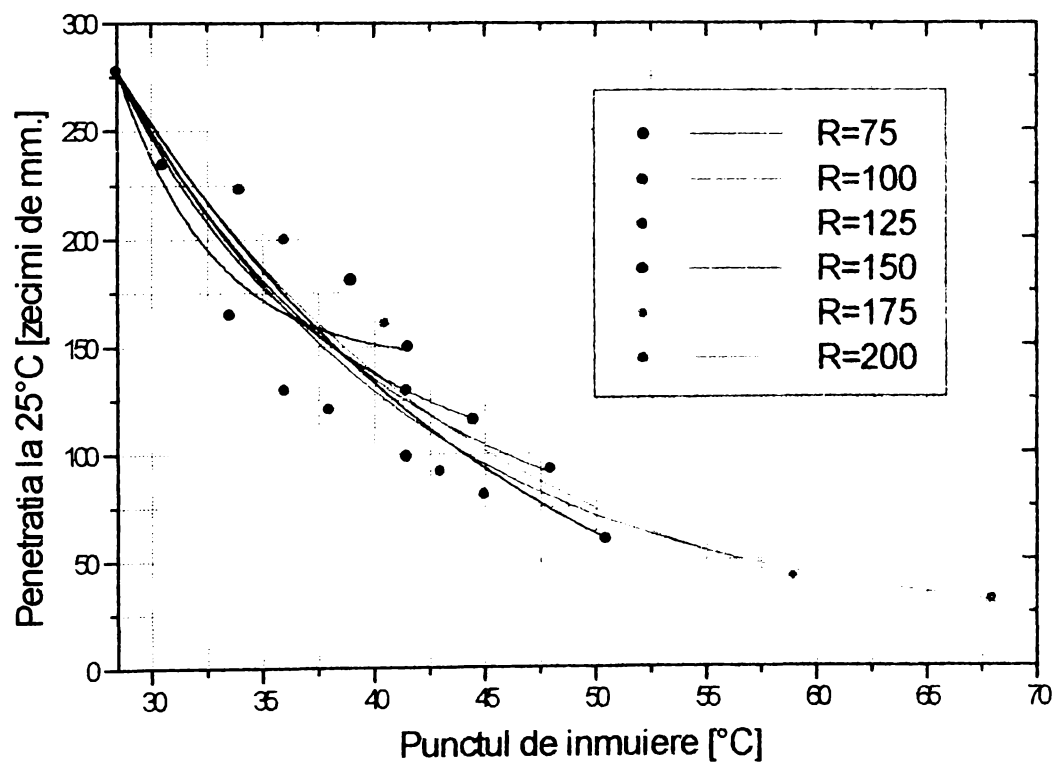
| Variabila dependentă (y)    | Variabila independentă (x)  | Durata de reacție [min.] | Raportul aer / masă bituminoasă | Ecuția de dependență                                                    | Parametrii ecuației de dependență                                 | Coeficientul de corelare (r) |
|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| Conținutul de asfaltene [%] | Temperatura de reacție [°C] | 50                       | 75                              | $y = \frac{1}{12,27} + a \cdot (x - 28,5)^{2,5} + b \cdot (x - 28,5)^3$ | a = -2,4070772·10 <sup>-7</sup><br>b = 1,3248265·10 <sup>-8</sup> | 0,98412369                   |
|                             |                             |                          | 100                             |                                                                         | a = -1,8961381·10 <sup>-7</sup><br>b = 9,7137486·10 <sup>-9</sup> | 0,99327469                   |
|                             |                             |                          | 125                             |                                                                         | a = -1,9299248·10 <sup>-7</sup><br>b = 9,8618548·10 <sup>-9</sup> | 0,99571143                   |
|                             |                             |                          | 150                             |                                                                         | a = -2,4919542·10 <sup>-7</sup><br>b = 1,3111691·10 <sup>-8</sup> | 0,98383773                   |
|                             |                             |                          | 175                             |                                                                         | a = -2,184078·10 <sup>-7</sup><br>b = 1,1165925·10 <sup>-8</sup>  | 0,99938703                   |

### 3.2.3.6 Curbele de suflare pentru bitumurile obținute

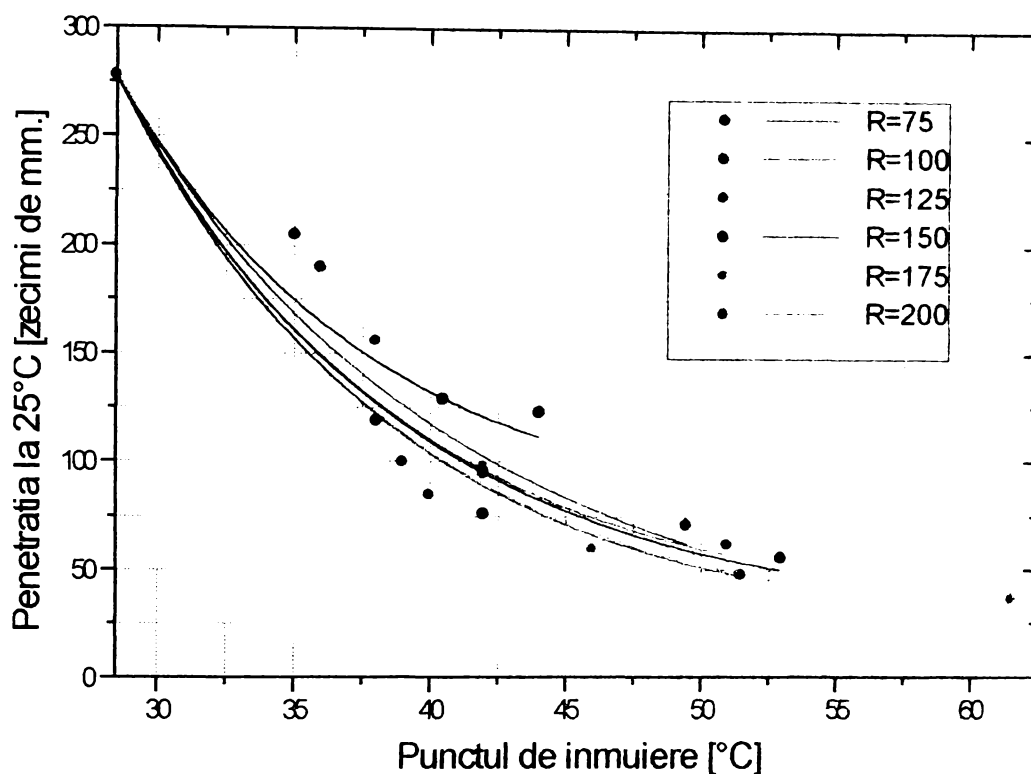
Pentru bitumurile obținute în condițiile de lucru menționate în subcapitolul 3.2.3.1 s-au trasat curbele de suflare care sunt prezentate în figurile 3.83...3.85.



**Figura 3.83** Curbele de suflare obținute la temperatura de 240 °C și la diferite valori ale raportului volumetric (R) dintre aer și masa bituminoasă.



**Figura 3.84** Curbele de suflare obținute la temperatura de 260 °C și la diferite valori ale raportului volumetric (R) dintre aer și masa bituminoasă.



**Figura 3.85** Curbele de suflare obținute la temperatura de 280 °C și la diferite valori ale raportului volumetric (R) dintre aer și masa bituminoasă.

În tabelul 3.18 sunt prezentate ecuația, parametrii și valorile coeficienților de corelare pentru curbele de suflare ilustrate în 3.83...3.85.

Se remarcă faptul că toate curbele de suflare au formă asemănătoare, fiecare fiind descrisă de o ecuație similară celei propuse în tabelul 3.18.

Aceste curbe de suflare au o importanță deosebită pentru producătorii de bitum deoarece ajută pe de o parte la alegerea condițiilor de lucru necesare fabricării produselor de o anumită calitate, iar pe de altă parte permit aproximarea rapidă a penetrației fără a mai fi necesară determinarea acesteia.

**Tabelul 3.18.** Ecuația, parametrii și valorile coeficienților de corelare pentru curbele de suflare ilustrate în 3.83...3.85.

| Variabila dependentă (y)               | Variabila independentă (x) | Temperatura de reacție [°C] | Raportul volumetric aer / masă bituminoasă | Ecuația de dependență                               | Parametrii ecuației de dependență          | Coeficientul de corelare (r) |
|----------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------|
| Penetrația la 25°C [mm <sup>-1</sup> ] | Punctul de înmuiere [°C]   | 240                         | 75                                         | $y = (278 - a) \cdot \exp[-b \cdot (x - 28,5)] + a$ | a = 1·10 <sup>-12</sup><br>b = 0,054625018 | 0,9698325                    |
|                                        |                            |                             | 100                                        |                                                     | a = 12,341796<br>b = 0,062867237           | 0,9821674                    |
|                                        |                            |                             | 125                                        |                                                     | a = 7,9383589<br>b = 0,056079921           | 0,9943588                    |
|                                        |                            |                             | 150                                        |                                                     | a = 140,982<br>b = 0,15858957              | 0,9854638                    |
|                                        |                            |                             | 175                                        |                                                     | a = 1·10 <sup>-12</sup><br>b = 0,047782573 | 0,9812888                    |
|                                        |                            | 260                         | 75                                         |                                                     | a = 141,38961<br>b = 0,26412979            | 0,9835514                    |
|                                        |                            |                             | 100                                        |                                                     | a = 70,695089<br>b = 0,10321192            | 0,9256421                    |
|                                        |                            |                             | 125                                        |                                                     | a = 35,794091<br>b = 0,077733763           | 0,9561456                    |
|                                        |                            |                             | 150                                        |                                                     | a = 1·10 <sup>-12</sup><br>b = 0,062520483 | 0,9626154                    |
|                                        |                            |                             | 175                                        |                                                     | a = -17,480043<br>b = 0,054121114          | 0,9801550                    |
|                                        |                            |                             | 200                                        |                                                     | a = 13,547748<br>b = 0,071769631           | 0,9950111                    |

**Tabelul 3.18.** Ecuația, parametrii și valorile coeficienților de corelare pentru curbele de suflare ilustrate în 3.83...3.85 (continuare).

| Variabila dependentă (y)               | Variabila independentă (x) | Temperatura de reacție [°C] | Raportul volumetric aer / masă bituminoasă | Ecuația de dependență                               | Parametrii ecuației de dependență | Coeficientul de corelare (r) |
|----------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| Penetrația la 25°C [mm <sup>-1</sup> ] | Punctul de înmuiere [°C]   | 280                         | 75                                         | $y = (278 - a) \cdot \exp[-b \cdot (x - 28,5)] + a$ | a=66,096236<br>b=0,096354703      | 0,9473291                    |
|                                        |                            |                             | 100                                        |                                                     | a=13,255625<br>b=0,077386049      | 0,9653855                    |
|                                        |                            |                             | 125                                        |                                                     | a=26,992413<br>b=0,093065373      | 0,9741211                    |
|                                        |                            |                             | 150                                        |                                                     | a=28,552143<br>b=0,094378049      | 0,9848470                    |
|                                        |                            |                             | 175                                        |                                                     | a=25,287912<br>b=0,099979673      | 0,9980185                    |
|                                        |                            |                             | 200                                        |                                                     | a = 10,336746<br>b = 0,085262815  | 0,9999999                    |



### 3.2.4 Aprecierea stării coloidale a biturilor pentru drumuri obținute experimental

Aprecierea stării coloidale a biturilor pentru drumuri obținute experimental, în condițiile de lucru considerate ca fiind recomandabile pentru conducerea procesului, s-a realizat atât cu indicele de penetrare cât și cu coeficientul de stabilitate coloidală. Aceștia, s-au calculat cu relațiile (1.2) și (1.3) folosind datele experimentale prezentate în tabelul 3.8, respectiv date de compoziție pe grupe de componenți, obținute prin metoda IATROSCAN, care sunt prezentate în tabelul 3.19[154].

**Tabelul 3.19** Datele experimentale și valorile indicilor folosiți pentru aprecierea stării coloidale a biturilor rutiere obținute

|                                 | Masă bituminoasă | Proba nr. 41 | Proba nr. 42 | Proba nr. 47 | Proba nr. 48 |
|---------------------------------|------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Inel și bilă (° C)              | 28,5             | 45,0         | 48,0         | 47,0         | 48,5         |
| Penetrație (0,1 mm)             | 278              | 111          | 95           | 104          | 93           |
| Asfaltene (%)                   | 12,27            | 21,67        | 21,48        | 22,82        | 23,72        |
| Rășini (%)                      | 27,39            | 26,46        | 26,61        | 25,54        | 22,61        |
| Hidrocarburi saturate (%)       | 30,08            | 14,11        | 12,45        | 11,99        | 10,08        |
| Hidrocarburi aromate (%)        | 30,26            | 37,76        | 39,46        | 39,65        | 43,56        |
| Indice de penetrare             | 0,1308           | 0,0429       | 0,0402       | 0,0403       | 0,0400       |
| Indice de stabilitate coloidală | 0,7344           | 0,5571       | 0,5135       | 0,5339       | 0,5110       |

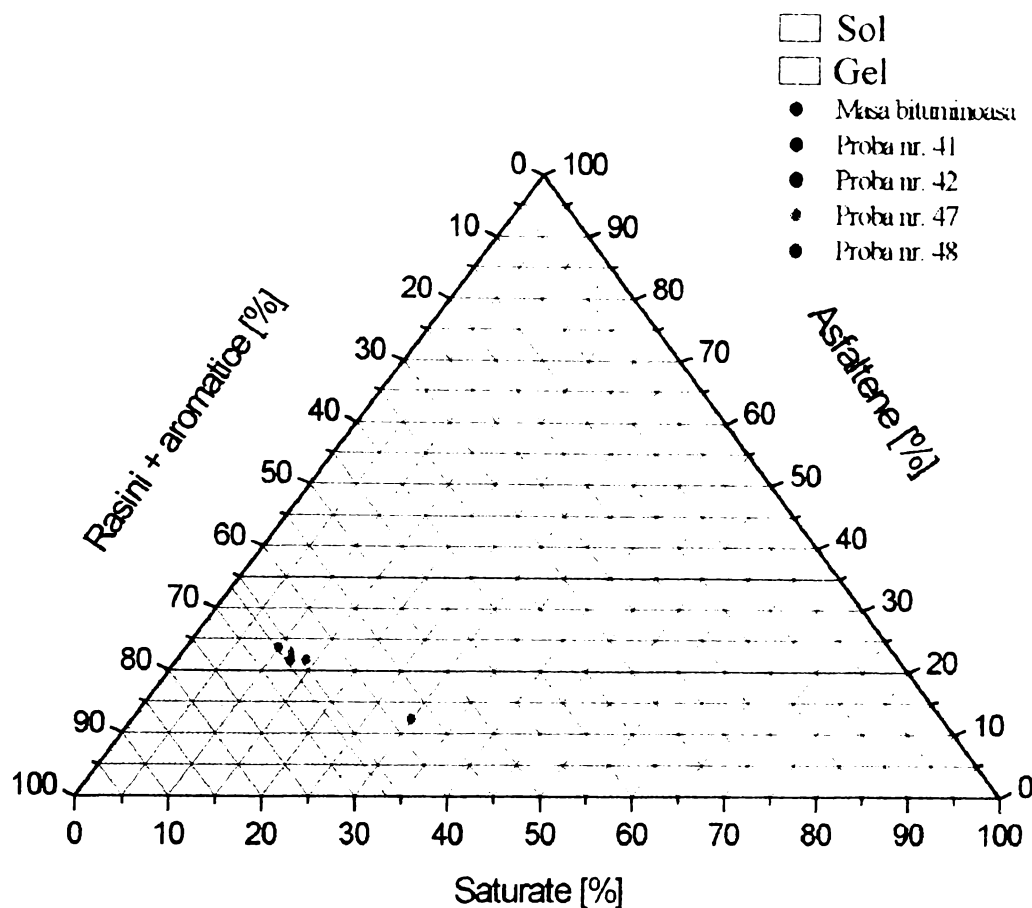
Analiza datelor prezentate în tabelul 3.19 arată următoarele:

- biturile studiate au valori ale indicilor de penetrare destul de apropiate. diferențele existente datorându-se influenței condițiilor de lucru asupra evoluției procesului de suflare;
- în toate cazurile studiate valorile indicilor de penetrare aparțin intervalului (-2 ... +2), fapt care cataloghează biturile pentru drumuri obținute în categoria celor cu o stare coloidală de tip sol-gel, viscoelastice și netixotropice;
- în toate cazurile studiate valorile indicilor de stabilitate coloidală sunt mai mari decât 0,5 fapt care situează aceste bituri rutiere în zona hașurată a diagramei ternare, așa cum este prezentat în figura 3.86, zonă caracteristică biturilor cu o stare coloidală de tip gel.

O apreciere mai corectă, care să țină seama de ansamblul celor arătate mai sus, ar fi aceea că biturile pentru drumuri obținute au o stare coloidală de tip sol-gel, mai apropiată de gel.

Trebuie remarcat faptul că în urma suflării cu aer a masei bituminoase, într-un reactor de tip coloană dotat cu amestecătoare statice (de tip SMV), conform procedurii studiat, echilibrul coloidal al biturilor obținute, cu toate că s-a modificat considerabil, nu s-a deplasat înspre un caracter de gel mai pronunțat, așa cum se menționează în literatura de specialitate, ci s-a apropiat de starea sol.

Astfel, indicele de penetrare scade în urma suflării, de la 0,1308 până la 0,0400. Similar, indicele de stabilitate coloidală scade cu două unități, de 0,7344 la 0,5110.



**Figura 3.86** Diagramă ternară pentru aprecierea stării coloidale a biturilor suflate

Această modificare a echilibrului coloidal este de natură să îmbunătățească rezistența la îmbătrânire a biturilor pentru drumuri, și se explică prin aceea că în timpul procesului de suflare studiat, s-a modificat proporția dintre “peptizanți” (hidrocarburi aromate și rășini) și “floculanți” (hidrocarburi saturate și asfaltene), astfel încât protejarea asfaltenei de către rășini și aromate este mai bună. Ca urmare fenomenul de aglomerare a asfaltenei a fost defavorizat.

În concluzie, studiile prezentate în acest capitol au arătat că procedeul nou studiat, de fabricarea biturilor suflate în aparate tip coloană echipate cu promotori statici de amestecare tip Sulzer SMV, permite:

- obținerea de bitumuri pentru drumuri în condiții de lucru mai avantajoase decât cele menționate în literatura de specialitate;
- modificarea echilibrului coloidal al materiilor prime înspre starea de sol.

### 3.3 Propunere pentru o instalație pilot productiv

Studiile referitoare la procedeul de suflare cu aer a maselor bituminoase într-un reactor tip coloană, echipat cu promotori statici de amestecare tip Sulzer SMV, care au fost prezentate în subcapitolul 3.2, au arătat că se poate obține sortul D 80/120 de bitumuri pentru drumuri, de o calitate reproductibilă, după durate de reacție mult mai mici decât cele indicate în literatura tehnică de specialitate pentru procedeele aplicate industrial

Procedeul propus este unul nou, pentru a cărui descriere, nu există experiențe analoge potrivite. Ca urmare, în vederea dezvoltării industriale a acestuia se impune o nouă experimentare, pe o instalație pilot productiv, care să permită studiul dinamicii procesului în condiții comerciale [155].

#### 3.3.1 Instalația pilot productiv

Pentru proiectarea și realizarea unei instalații pilot productiv care să funcționeze pe platforma oricărei rafinării producătoare de bitumuri suflate, și care să corespundă scopului enunțat mai sus, propun schema tehnologică prezentată în figura 3.87.

Aerul pentru suflare, furnizat de rețeaua existentă în rafinărie, va fi preîncălzit în schimbătorul de căldură S-1 la o temperatură cuprinsă în intervalul 200 °C...240 °C, pe seama căldurii furnizate de uleiul termic, după care va fi alimentat la baza coloanei de suflare CO-1, axial, printr-un distribuitor de gaz similar celor prezentate în figura 1.26, care să-i asigure o dispersare uniformă pe întreaga secțiune transversală a aparatului de suflare.

Debitul volumetric de aer va fi menținut constant cu ajutorul regulatorului de debit cu înregistrare DIR.

Masa bituminoasă, provenită de la instalația de distilare în vid prin intermediul rezervorului nefigurat, va fi răcită la o temperatură cuprinsă în intervalul 200 °C...240 °C, după care se va introduce la baza coloanei de suflare CO-1, lateral, printr-un racord situat deasupra distribuitorului de aer de suflare. Debitul gravimetric de masă bituminoasă se va menține constant cu ajutorul regulatorului de debit DIC.

Utilajul principal al instalației va fi coloana de suflare CO-1. Aceasta va avea capac și fund elipsoidale, fiind compusă din patru tronsoane, dintre care trei vor constitui zona de reacție. Acestea sunt dotate cu umplutură alcătuită din promotori statici de amestecare tip Sulzer SMV și cu mantale pentru preluarea căldurii de reacție, alimentate cu ulei termic din vasul VU-1. Tronsonul superior, care va constitui spațiul de vapori, va fi gol și fără manta de schimb termic. Între tronsoane, coloana va fi prevăzută cu moseare dotate cu racordurile necesare automatizării.

Coloana de suflare CO-1 va avea mai multe ștuțuri de alimentare-evacuare dispuse după cum urmează:

a. La baza coloanei:

- racord axial pentru alimentarea cu aer de suflare,
- racord pentru golirea coloanei;
- racord lateral pentru alimentarea cu masă bituminoasă;
- racord pentru prelevat probe de masă bituminoasă;
- racord orb.

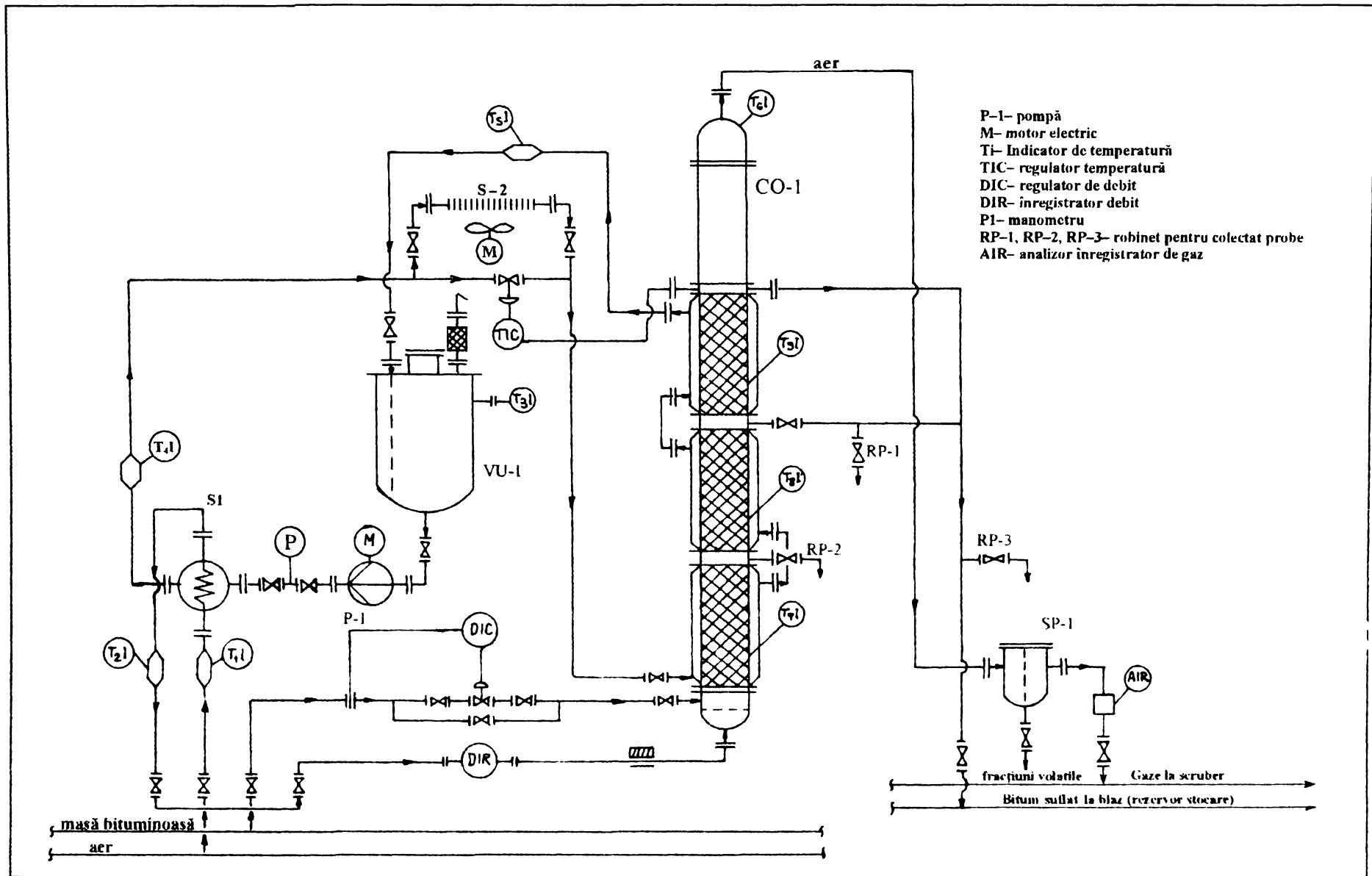


Figura 3.87. Schema tehnologică propusă pentru instalația pilot productiv

b. Pe lungimea coloanei:

- ștuțuri mantale pentru circulația uleiului termic;
- racorduri prevăzute cu sistem de răcire, situate pe fiecare mosor, pentru prelevat probe de bitum;
- racorduri pentru indicatoarele de temperatură și presiune, situate pe fiecare mosor;
- racord pentru evacuarea bitumului după al treilea tronson;
- racord orb, pe fiecare mosor.

c. La partea superioară:

- racord evacuare gaze reziduale;
- racord pentru indicatoarele de temperatură și presiune;
- racord pentru dispozitiv de injecție apă în caz de incendiu.

Coloana de suflare CO-1 va avea mai multe puncte de măsură și reglare, dispuse după cum urmează, pentru:

a. Debitul de:

- alimentare cu masă bituminoasă (măsurat, reglat și înregistrat);
- alimentare cu aer de suflare (măsurat, reglat și înregistrat);
- evacuare a bitumului suflat (măsurat);
- evacuare a aerului rezidual (măsurat după SP-1 și înregistrat);
- evacuare a fracțiunilor volatile (măsurat).

b. Temperatura:

- masei bituminoase, la baza coloanei, (reglată și înregistrată);
- aerului de suflare, la baza coloanei, (reglată și înregistrată);
- în masa de reacție, pe fiecare mosor (măsurată și înregistrată);
- în spațiul de vapori (măsurată și înregistrată)

c. Presiunea:

- la baza coloanei (măsurată și înregistrată);
- după fiecare tronson (măsurată și înregistrată);
- în spațiul de vapori (măsurată).

d. Analiza gazelor reziduale:

- conținut de oxigen și bioxid de carbon, determinat cu un analizor înregistrator, situat după separatorul de picături SP-1.

Fluxurile de materiale vor parcurge coloana CO-1 în echicurent ascendent.

Bitumul suflat care se va obține după ultimul tronson dotat cu amestecătoare statice, va fi evacuat spre un blaz de suflare sau rezervor de stocare, nefigurate.

Gazele reziduale vor fi evacuate pe la partea superioară a coloanei CO-1, trecute prin separatorul de picături SP-1 și apoi analizate din punct de vedere al conținutului de oxigen și bioxid de carbon în analizorul înregistrator AIR, după care vor fi evacuate la scrubberul nefigurat. Fracțiunile volatile distilate și antrenate în timpul procesului de suflare

vor fi colectate la partea inferioară a separatorului de picături SP-1. Cantitatea acestor fracțiuni se va determina prin cântărire, la perioade de timp determinate.

Uleiul termic necesar funcționării mantalelor de schimb termic ale coloanei CO-1 va fi trimis pe traseu, din vasul VU-1 cu ajutorul pompei P-1. Temperatura uleiului termic va fi menținută constantă în funcție de temperatura bitumului evacuat, cu ajutorul schimbătorului de căldură S-2, care este comandat de regulatorul TIC

Schema instalației pilot, prezentată în figura 3.86 redă și automatizarea acesteia, pe baza căreia se va putea întocmi o schemă sinoptică ce va fi folosită la conducerea procesului de la un panou de comandă.

### 3.3.2 Dimensionarea coloanei de suflare

Teoretic, ridicarea la scară a coloanei de suflare din instalația de laborator, are ca scop dimensionarea tehnologică a coloanei CO-1 din schema propusă și prezentată în figura 3.86, astfel încât procesul de suflare cu aer a maselor bituminoase care se va desfășura în instalația pilot să fie similar celui desfășurat în condițiile de laborator descrise în subcapitolul 3.2.

La sistemele cu reacție chimică, în care se încadrează și suflarea cu aer a maselor bituminoase, condițiile de similitudine între instalația de laborator (model) și cea pilot (prototip) sunt următoarele [171]:

- similitudinea geometrică, ce presupune egalitatea unghiurilor plane sau solide și proporționalitatea lungimilor, legătura dintre model și prototip fiind exprimată de relația:

$$l_p = K_{sc} l_m \quad (3.14)$$

- similitudinea hidrodinamică, ce constă în egalitatea criteriilor Reynolds în model și prototip, legătura dintre model și prototip fiind exprimată de relația:

$$\left( \frac{wd\rho}{\eta} \right)_p = \left( \frac{wd\rho}{\eta} \right)_m \quad (3.15)$$

- similitudinea termică, ce este asigurată atunci când rapoartele temperaturilor și fluxurilor termice din cele două procese sunt constante. Ea constă în egalitatea criteriului Damköhler ( $Da_{III}$ ) în ambele sisteme. În cazul în care constantele fizice sunt egale, legătura dintre model și prototip este exprimată de relația:

$$\left( \frac{rd}{w \Delta T} \right)_p = \left( \frac{rd}{w \Delta T} \right)_m \quad (3.16)$$

- similitudinea chimică, ce constă în egalitatea criteriului Damköhler ( $Da_1$ ) în ambele sisteme, legătura dintre model și prototip fiind exprimată de relația:

$$\left( \frac{v_i r d}{C_i w} \right)_p = \left( \frac{v_i r l}{C_i w} \right)_m \quad (3.17)$$

În relațiile 3.13...3.16 : d este lungime (diametru);

w – viteza fluidului;  $\rho$  – densitatea;  $\eta$  – viscozitatea;  
 r – viteza de reacție;  $\Delta T$  – variația de temperatură;  
 $v_i$  – coeficientul stoichiometric;  $C_i$  – concentrația de component;  
 indicele m se referă la instalația model (de laborator);  
 indicele p se referă la instalația prototip (pilot).

Practic, este imposibil de realizat o similitudine totală între cele două procese, din următoarele motive:

- compoziția complicată a biturilor și complexitatea proceselor de suflare fac inaplicabilă noțiunea de coeficient stoichiometric;
- viteza de reacție se determină uzual în funcție de punctul de înmuiere și nu de concentrația vreunui component, așa după cum am arătat în subcapitolul 1.5.3.1;
- pentru menținerea constantă a valorii criteriului  $Re$ , când crește diametrul viteza fluidului se va reduce [172;173];
- în practică, este puțin probabilă respectarea condiției inițiale care se referă la identitatea compoziției maselor bituminoase folosite în cele două instalații;
- păstrarea raportului dintre înălțimea și diametrul coloanei de lichid la valoarea de 50 cât este pentru instalația de laborator, ar conduce la dimensiuni care ar depăși normalul pentru coloana de suflare din instalația pilot.

Mai mult, la dimensionarea coloanei CO-1 de suflare cu aer a maselor bituminoase, trebuie ținut cont și de faptul că :

- instalația pilot propusă are un rol experimental. Ea are scopul de a elimina posibilele greșeli sau limitări tehnice apărute în abordarea problemei la nivel de laborator, și de a ușura eventuala ridicare a procesului la scară industrială;
- prin dotarea coloanei cu mantale pentru schimb termic, se va asigura desfășurarea procesului în condiții izoterme, respectiv un raport constant între temperaturile celor două procese și egal cu unitatea;
- pentru un proces industrial este de dorit o durată de reacție mai mare decât cea de 50 minute obținută în laborator, care este mai mică decât cea mai simplă metodă de urmărire a procesului, ce constă în determinarea punctului de înmuiere inel și bilă;

Ca urmare a acestor considerații, determinarea dimensiunilor de gabarit ale unei coloane CO-1 de suflare cu aer a maselor bituminoase, va porni de la anumite condiții de compromis, care vor fi adoptate din motive tehnologice (durata de reacție, raportul dintre înălțimea utilă și diametrul interior respectiv capacitatea de producție), astfel încât să se păstreze regimul laminar de curgere a curențului de fluid prin coloană.

În tabelul 3.20 sunt prezentate caracteristicile dimensionale și tehnologice ale unei coloane de suflare dintr-o instalație pilot ipotetică, comparativ cu cele ale instalației de laborator.

**Tabelul 3.20** Caracteristicile coloanelor de suflare cu aer a maselor bituminoase

| Caracteristica                            | Pentru instalația de laborator | Pentru instalația pilot |
|-------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| Debitul volumetric $Q_v$ ,<br>( $m^3/h$ ) | 0,003                          | 0,27                    |
| Durata de suflare<br>$t$ , (min)          | 50                             | 180                     |
| Diametru interior<br>$D$ , (m)            | 0,04                           | 0,5                     |
| Înălțime utilă<br>$H_u$ , (m)             | 2,0                            | 4,0                     |
| Înălțime totală<br>$H_t$ , (m)            | 3,0                            | 5,2                     |
| Raport<br>$H_u / D$                       | 50                             | 8                       |
| Viteza fluidului<br>$w$ , (m/h)           | 2,4                            | 1,33                    |
| Regim de curgere în coloană               | laminar                        | laminar                 |



## Capitolul 4. Contribuții la testarea în laborator a unei noi amidoamine, utilizabile ca emulgator cationic respectiv ca agent de adezivitate pentru bitum

Dezvoltarea rapidă a domeniului emulsiilor bituminoase folosite la construcția și întreținerea drumurilor, a determinat o creștere semnificativă a cererii de emulgatori, pentru a cărei satisfacere se apelează în primul rând la produse de import. Pe de altă parte, una din deficiențele întâlnite la bitumurile neparafinoase autohtone este adezivitatea lor redusă la agregatele naturale.

### 4.1 Amidoamina ATD

Literatura de specialitate menționează folosirea amidoaminelor numai pentru fabricarea emulsiilor bituminoase cu rupere rapidă sau semilentă, dacă se lucrează la un pH cuprins în intervalul 2...4 cu diferite conținuturi de emulgator, așa cum este ilustrat în figura 4.1 [106].

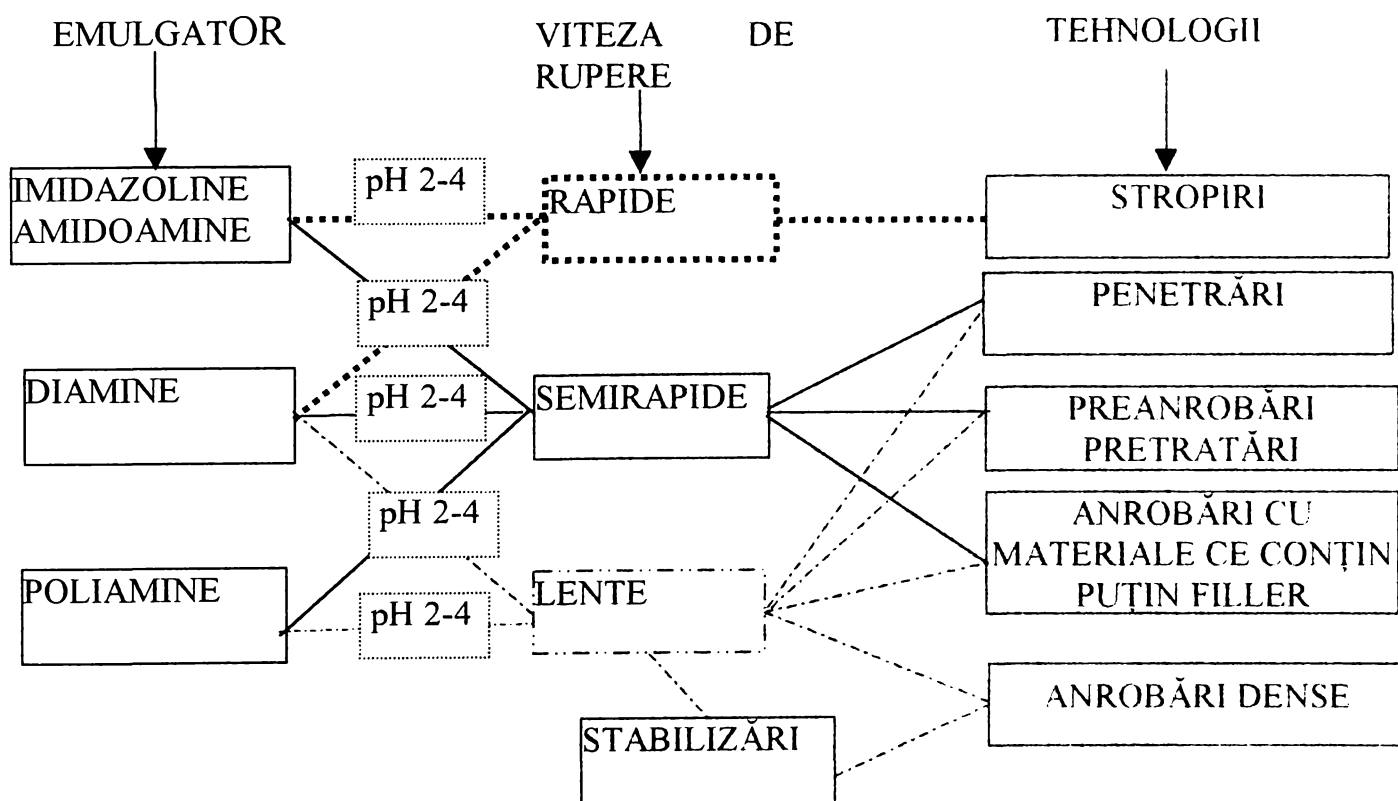
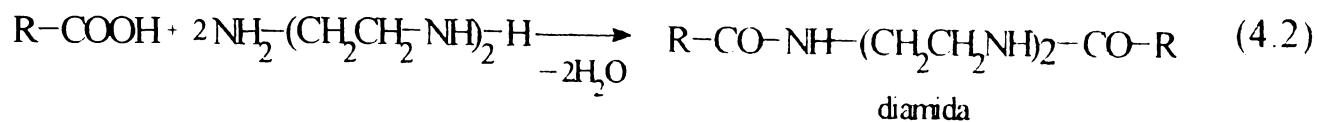
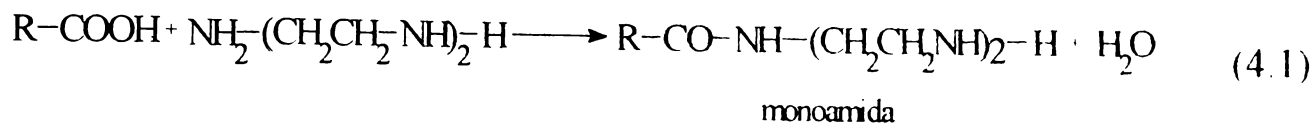
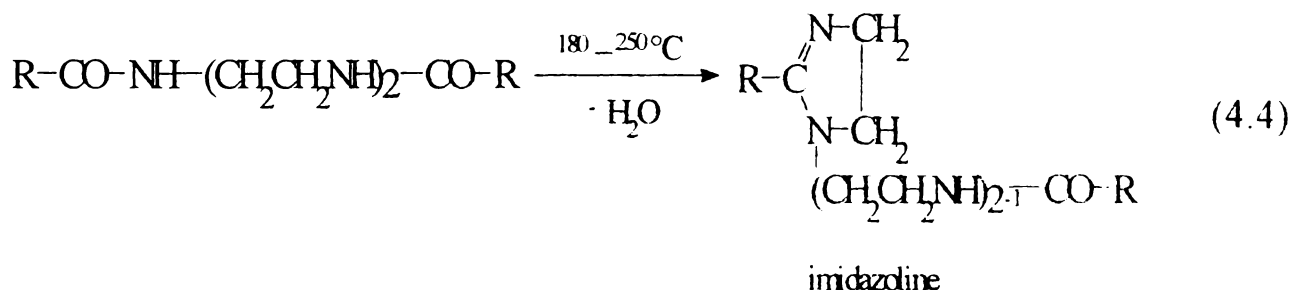
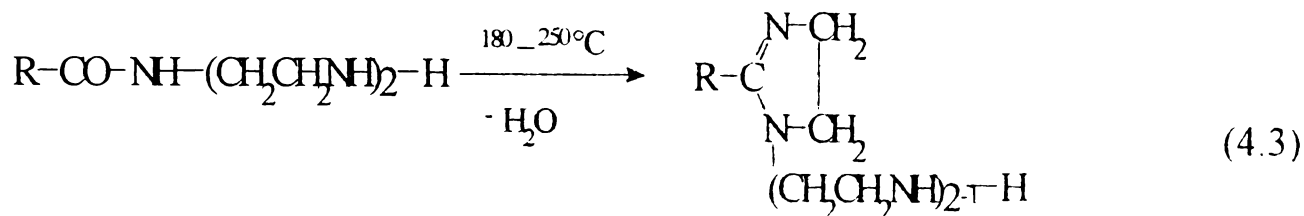


Figura 4.1 Formularea emulsiilor bituminoase cationice

Amidoamina ATD se obține din ulei de tal și dietilentriamină, conform reacțiilor următoare [ 153; 159...162]:



Mono- și diamidele, prin încălzire la 180 °C...250 °C, pot conduce la formarea imidazolinelor, conform reacțiilor 4.3 și 4.4



Ca urmare, produsul va fi un amestec de amidoamine și mici cantități de imidazoline, care nu deranjează calității de emulgator sau agent de adezivitate [106]. Avantajul amidoaminei ATD constă în faptul că se obține din uleiul de tal, care este foarte ieftin.

Acesta este un produs secundar rezultat la prelucrarea lemnului de conifere în industria hârtiei, prin procedeul sulfat. În funcție de proveniență, compoziția uleiului de tal este de maximum 90 % acizi grași, cum ar fi acizi C<sub>16</sub>...C<sub>22</sub> (predominant oleic, linoleic, linolic) și acizi rezinici (abietic, dihidroxi-abietic, palustric, dextroprimaric) și aproximativ 10 %...15 % substanțe nesaponificabile de tipul parafinelor, stirenului sau alcoolilor superiori.

Proprietățile uleiului de tal sunt [163;164]:

- aspect: lichid viscos, de culoare maro închis;
- densitate: 0,950... 1,000 g / cm<sup>3</sup>;
- indice de saponificare: 170 mg KOH / g.
- indice de iod: 120...188 g I / 100 g;

Emulgatorul ATD, se caracterizează prin [165]:

- aspect la 25 °C: lichid vâscos de culoare maro închis;
- densitate: 0,9533 g / cm<sup>3</sup>;
- conținut azot aminic: 4,09 %;
- indice de aciditate: 3,93 mg KOH / g

## 4.2 Testarea amidoaminei ATD ca emulgator cationic pentru bitum

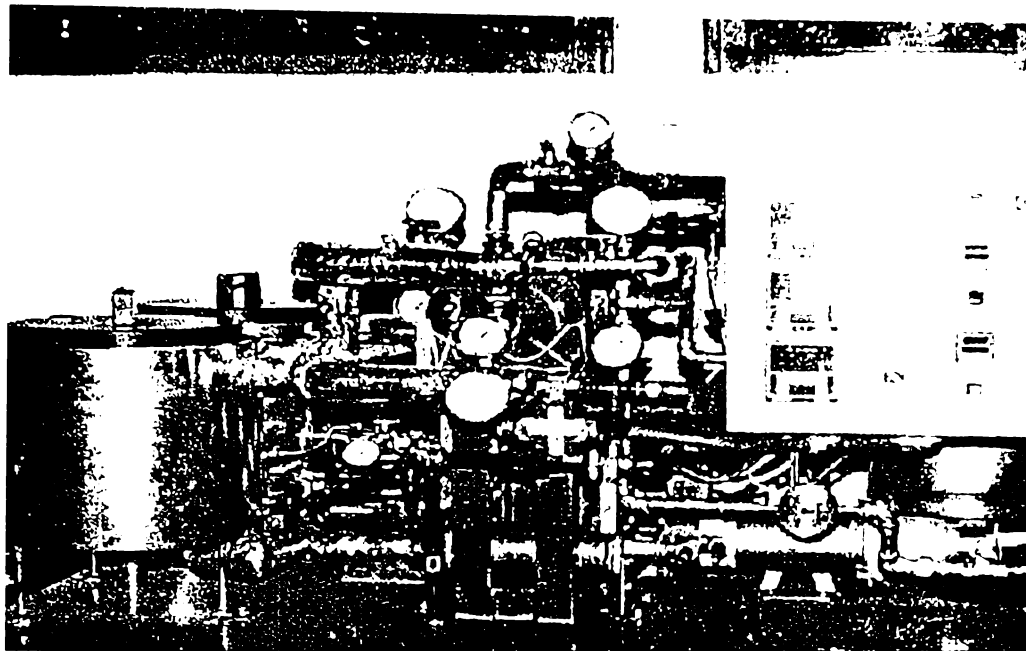
Testarea amidoaminei ATD ca emulgator cationic pentru bitum s-a realizat în laborator, prin obținerea de emulsii bituminoase cationice, cu ajutorul unei mori coloidale, în diferite condiții de lucru.

### 4.2.1 Instalația experimentală

Emulsiile bituminoase cationice s-au obținut utilizând instalația prototip DALWORTH MACHINE PRODUCTS Inc., prezentată în figura 4 2, care este alcătuită din [166]:

- moară coloidală cu turația de 3000 rot. / min., și distanța dintre cuțite reglabilă;
- două rezervoare de bitum, din inox, cu capacitatea de 15 l. Acestea sunt dotate cu un sistem electric de încălzire, cu indicare locală și la panou, comandat cu reglatoare tip Watlow model 965, în domeniul de temperatură 20 °C... 260 °C;
- un rezervor pentru prepararea fazei apoase, din inox, cu capacitatea de 15 l. Acesta este dotat cu un sistem electric de încălzire, cu indicare locală și la panou, comandat cu reglatoare tip Watlow model 965, în domeniul de temperatură 20 °C... 100 °C;
- sistem de amestecare dinamică pentru omogenizarea fazei apoase, tip Cole Parmer Inst. Co., model 750 – 02000, cu turație reglabilă în domeniul de 23... 600 rot. / min.;
- trasee pentru fluxurile de bitum, fază apoasă și emulsie bituminoasă, dotate cu un sistem electric de încălzire, cu indicare la panou, comandate și cu reglatoare tip Watlow model 965;
- pompe pentru vehicularea bitumului și fazei apoase, dotate cu motoare cu turație variabilă care este comandată de reglatoare de debit tip Partlow Mic model 8200 în domeniul 0... 10 l / min..

Instalația permite omogenizarea fiecărui component prin recircularea sa în rezervor și poate asigura lucrul la debite și temperaturi constante.



**Figura 4.2** Instalație de laborator pentru obținerea de emulsii bituminoase cationice

#### 4.2.2 Metodologia și modul de lucru

La testarea amidoamnei ATD ca emulgator cationic pentru bitum, s-au urmărit următoarele obiective:

- determinarea dozajului de emulgator și de acid clorhidric (pH) necesar fabricării emulsiilor bituminoase cationice cu rupere rapidă, semilentă și lentă;
- studiul reproductibilității caracteristicilor emulsiilor bituminoase cationice cu rupere lentă;
- studiul posibilității de obținere a emulsiilor bituminoase cationice cu bitum modificat cu latex.

Pentru realizarea acestora s-au obținut emulsii bituminoase cationice folosind instalația prezentată în figura 4.2, în următoarele condiții de lucru:

- temperatura bitumului 130 °C ,
- temperatura fazei apoase 60 °C;
- debit de emulsie 4 l / minut.

Temperaturile alese au asigurat o vâcositate a bitumului corespunzătoare și o încadrare în regula celor 200 °C, iar debitul ales a fost cel maxim admis de constructorul instalației.

În experimentele efectuate s-au folosit următoarele materiale:

- emulgatorul ATD prezentat în subcapitolul 4.1;
- bitum pentru drumuri tip D 80/120;
- apă distilată;
- acid clorhidric tehnic, de concentrație 32 %;
- latex butonal tip S 170 K, când a fost necesar.

În scopul modificării vitezei de rupere a emulsiilor obținute, dintre posibilitățile prezentate în figura 2.6, s-a ales varianta schimbării conținutului de acid.

Pentru realizarea obiectivelor propuse s-a adoptat următoarea metodologie de lucru:

- prepararea fazelor apoase cu un conținut dat de emulgator și diferite conținuturi de acid (pH-uri diferite);
- efectuarea de experimente preliminare pentru determinarea conținutului de emulgator necesar obținerii de emulsii bituminoase cationice;
- obținerea și caracterizarea emulsiilor bituminoase cationice cu rupere rapidă, semilentă și lentă;
- studiul reproductibilității caracteristicilor emulsiilor bituminoase cationice cu rupere lentă;
- obținerea și caracterizarea emulsiilor bituminoase cationice, cu bitum modificat cu latex.

Măsurarea pH-ului fazelor apoase s-a realizat cu pH-metrul CG 841 SCHOTT echipat cu electrod de sticlă SCHOTT GERATEN N 2041A.

Emulsiile bituminoase obținute au fost caracterizate prin:

- conținut de bitum, determinat prin evaporarea fazei apoase pe baie de nisip până la masă constantă, după spargerea prealabilă a emulsiei cu 5 ml alcool etilic;
- viscozitatea Engler, determinată la 20 °C conform STAS 8877-72;
- omogenitate, conform STAS 8877-72, rest pe sita de sârmă cu dimensiunea ochiului de 0,63 mm STAS 1077-67;
- stabilitate la depozitare, rest pe sita de sârmă cu dimensiunea ochiului de 0,63 mm STAS 1077-67, după șapte zile, conform STAS 8877-72;
- timp de rupere, determinat în prezența nisipului natural

#### 4.2.3. Studiul formulării emulsiilor bituminoase cu bitum pur

Studiile experimentale preliminare efectuate pentru testarea emulgatorului ATD au condus la concluzia că dozajul minim necesar obținerii de emulsii bituminoase cationice stabile este de 0,6 % emulgator, raportat la cantitatea de emulsie obținută [167].

Acest dozaj a fost folosit în studiul formulării diferitelor tipuri de emulsii bituminoase cationice, studiu în care s-au folosit patru faze apoase a căror compoziție și pH-uri sunt prezentate în tabelul 4.1

**Tabelul 4.1** Compoziția și pH-urile fazelor apoase utilizate

| Nr. crt. | Conținut emulgator* [%] | Raport gravimetric HCl : emulgator | pH  |
|----------|-------------------------|------------------------------------|-----|
| 1        | 0,6                     | 0,4:1                              | 3,8 |
| 2        | 0,6                     | 0,6:1                              | 3,5 |
| 3        | 0,6                     | 0,8:1                              | 3   |
| 4        | 0,6                     | 1:1                                | 2,8 |

\* Conținut emulgator raportat la întreaga cantitate de emulsie

Fiecare fază apoasă a fost folosită, în condițiile de lucru menționate și conținuturi prescrise de 55 %, 60 % respectiv 65 % bitum, pentru obținerea de emulsii bituminoase cationice. Acestea au fost caracterizate în laborator iar datele obținute sunt prezentate în tabelul 4.2 [161].

**Tabelul 4.2** Caracteristicile emulsiilor bituminoase cationice obținute

| Nr. probă | Raport gravimetric HCl : emulgator | Conținut bitum [%] |          | Caracteristici  |                 |                  |                    | Tip emulsie | Comparație cu caracteristicile STAS 8877-72 pentru EBC |
|-----------|------------------------------------|--------------------|----------|-----------------|-----------------|------------------|--------------------|-------------|--------------------------------------------------------|
|           |                                    | Prescris           | Realizat | Omogenitate [%] | Stabilitate [%] | Viscozitate [°E] | Timp de rupere [s] |             |                                                        |
| 1         | 0,4:1                              | 55                 | 46,70    | 0,26            | 0,31            | 2,33             | 4                  | EBCR        | deficit viscozitate                                    |
| 2         | 0,4:1                              | 60                 | 59,30    | 0,24            | 0,30            | 8,11             | 3                  | EBCR        | caracteristici standard                                |
| 3         | 0,4:1                              | 65                 | 57,50    | 1,05            | 11,05           | -                | 4                  | EBCR        | neomogenă și instabilă                                 |
| 4         | 0,6:1                              | 55                 | 48,70    | 0,34            | 0,37            | 1,94             | 10                 | EBCS        | deficit viscozitate                                    |
| 5         | 0,6:1                              | 60                 | 58,75    | 0,22            | 0,28            | 8,06             | 10                 | EBCS        | caracteristici standard                                |
| 6         | 0,6:1                              | 65                 | 63,92    | 0,24            | 0,30            | 8,75             | 9                  | EBCS        | caracteristici standard                                |
| 7         | 0,8:1                              | 55                 | 47,97    | 0,16            | 0,21            | 1,98             | 19                 | EBCL        | deficit viscozitate                                    |
| 8         | 0,8:1                              | 60                 | 59,64    | 0,20            | 0,21            | 8,19             | 17                 | EBCL        | caracteristici standard                                |
| 9         | 0,8:1                              | 65                 | 63,16    | 0,09            | 0,12            | 13,54            | 18                 | EBCL        | caracteristici standard                                |
| 10        | 1:1                                | 55                 | 53,37    | 0,30            | 0,39            | 4,23             | 16                 | EBCL        | caracteristici standard                                |
| 11        | 1:1                                | 60                 | 58,82    | 0,12            | 0,17            | 8,26             | 18                 | EBCL        | caracteristici standard                                |
| 12        | 1:1                                | 65                 | 64,31    | 0,09            | 0,13            | 9,35             | 18                 | EBCL        | caracteristici standard                                |

EBC este emulsie bituminoasă cationică;

EBCR – emulsie bituminoasă cu rupere rapidă;

EBCS - emulsie bituminoasă cu rupere semilentă;

EBCL - emulsie bituminoasă cu rupere lentă.

Analiza datelor prezentate în tabelul 4.2 arată că în condițiile de lucru folosite

- se pot obține toate tipurile de emulsii bituminoase cationice;

Obținerea emulsiilor bituminoase cu rupere lentă folosind ca emulgator o amidoamină nu a fost menționată până în prezent în literatură.

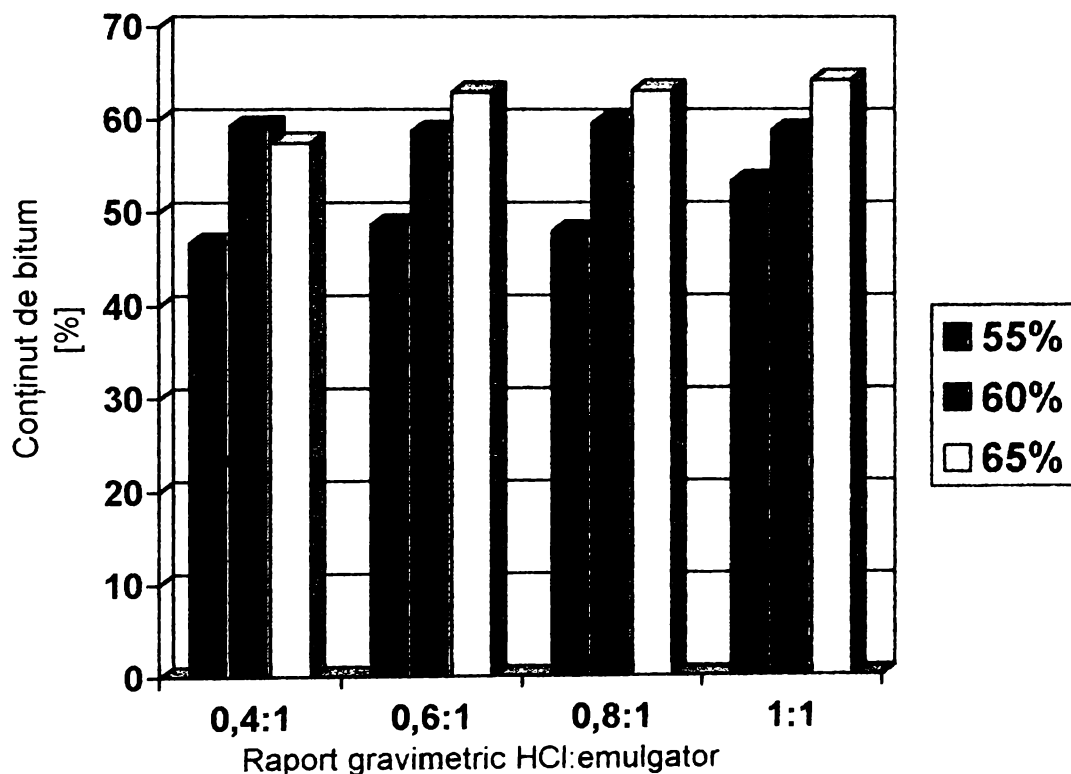
- modificarea pH-ului fazei apoase determină modificarea în același sens a vitezei de rupere a emulsiilor obținute;

Acest fapt se explică prin aceea că mărirea cantității de acid adăugată unei faze apoase cu același conținut în emulgator determină creșterea gradului de cuaternizare a emulgatorului ( conform ecuației 2.1) Astfel va crește și cantitatea de emulgator utilizabil la realizarea unui dublu strat electric continuu în jurul particulei de bitum. Ca urmare, emulsiile obținute vor fi mai stabile iar timpul necesar ruperii acestora va fi mai mare.

- emulsia obținută în cazul 3 este instabilă;

Acest fapt poate fi pus pe seama deficitului de acid din faza apoasă, pentru că emulsiile obținute în condiții similare dar la pH-uri mai mici (cazurile 6,9 și 12) sunt stabile și corespund calitativ cerințelor standardizate:

- există o abatere apreciabilă a conținutului de bitum al emulsiilor obținute față de valorile prescrise, cum se poate observa și din figura 4.3.



**Figura 4.3.** Abaterea conținutului de bitum al emulsiilor față de valoarea prescrisă

Acest inconvenient poate fi cauzat de o insuficientă cuaternizare a emulgatorului dar și de o funcționare defectuoasă a sistemului de reglare a debitului de bitum, deoarece nivelul abaterii este aproximativ același oricare ar fi pH-ul fazei apoase folosite

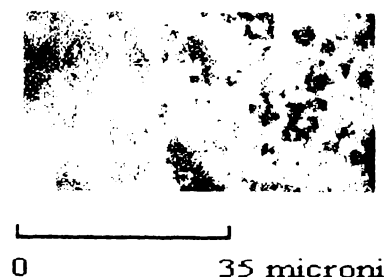
- emulsiile obținute în cazurile 1,4 și 7 sunt caracterizate de un deficit de viscozitate;

Acesta se explică prin conținutul mic de bitum care s-a obținut.

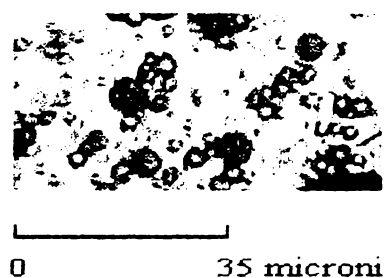
- emulsiile obținute în cazurile 2,5,6 și 8...12 au caracteristicile în conformitate cu prevederile standardizate.

Pentru o apreciere grosieră a dimensiunilor particulelor de bitum s-a procedat la fotografierea emulsiilor prezentate în cazurile 2,5 și 8. Acest lucru s-a realizat folosind un microscop optic în transmisie, marca IOR model MC1, și o cameră video US Robotics model 1689.

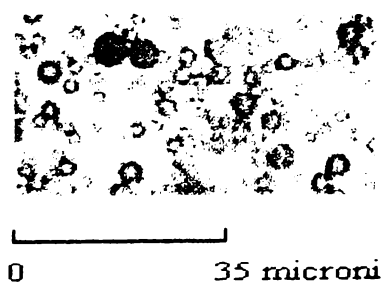
Fotografiile obținute sunt redată în figurile 4.4...4.6 [168].



**Figura 4.4** Morfologia emulsiei bituminoase cationice cu rupere rapidă, obținută în cazul 2 (tabel 4.2).



**Figura 4.5** Morfologia emulsiei bituminoase cationice cu rupere semilentă, obținută în cazul 5 (tabel 4.2).



**Figura 4.6** Morfologia emulsiei bituminoase cationice cu rupere lentă, obținută în cazul 8 (tabel 4.2).

Analiza figurilor 4.4...4.6 arată că indiferent de tipul de rupere a emulsiei obținute dimensiunea particulelor de bitum este mai mică decât 10 micrometri, valoare considerată în literatura de specialitate ca fiind prag de stabilitate pentru emulsiile bituminoase.



#### 4.2.4. Studiul reproductibilității caracteristicilor emulsiilor bituminoase cationice cu rupere lentă;

În scopul verificării rezultatelor obținute și prezentate în subcapitolul anterior, s-a efectuat un studiu statistic asupra reproductibilității caracteristicilor emulsiilor bituminoase cationice. S-a ales cazul emulsiilor cu rupere lentă deoarece acestea au cele mai multe utilizări în tehnologiile rutiere, așa cum se poate observa și din figura 4.1

Pentru efectuarea studiului s-au obținut în laborator emulsiile menționate lucrând cu un conținut de emulgator de 0,6%, la un raport gravimetric HCl emulgator de 1:1 (faza apoasă numărul 4 din tabelul 4.1), în condițiile unui conținut prescris de bitum de 66,67 %.

Datele experimentale obținute la caracterizarea acestor emulsii sunt prezentate în tabelul 4.3 [169].

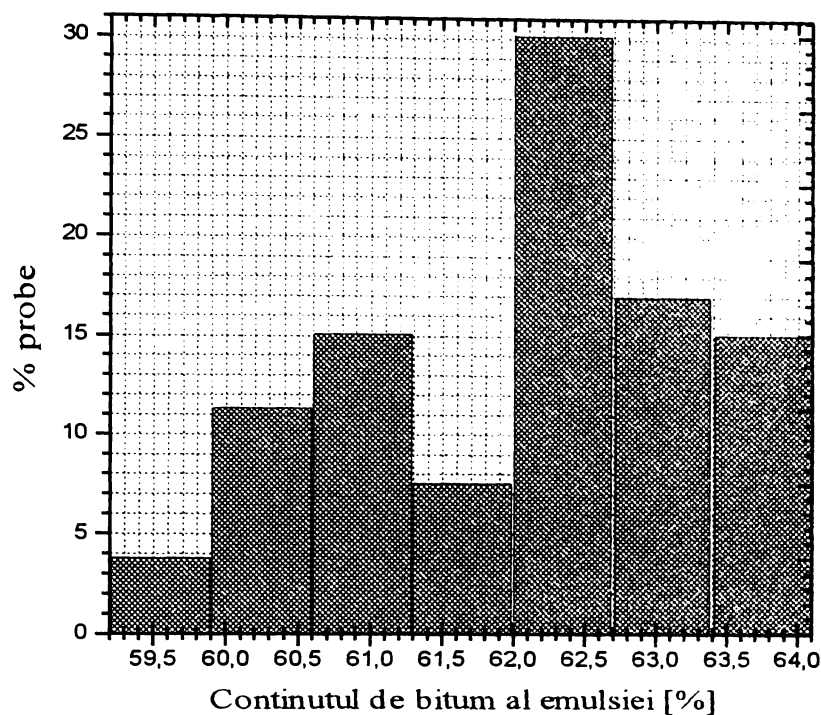
**Tabelul 4.3.** Caracteristicile emulsiilor bituminoase cationice cu rupere lentă

| Număr probă | Conținut bitum |             | Timp de rupere (sec.) | Viscozitate [° E] | Omogenitate [%] | Stabilitate [%] |
|-------------|----------------|-------------|-----------------------|-------------------|-----------------|-----------------|
|             | obținut [%]    | abatere [%] |                       |                   |                 |                 |
| 1           | 63,14          | 3,53        | 11,59                 | 8,25              | 0,16            | 0,19            |
| 2           | 63,90          | 2,77        | 12,01                 | 8,60              | 0,14            | 0,22            |
| 3           | 63,82          | 2,85        | 11,58                 | 8,55              | 0,12            | 0,18            |
| 4           | 63,79          | 2,88        | 11,50                 | 8,60              | 0,14            | 0,18            |
| 5           | 63,50          | 3,17        | 11,50                 | 8,40              | 0,12            | 0,17            |
| 6           | 62,90          | 3,77        | 15,03                 | 8,34              | 0,10            | 0,21            |
| 7           | 63,02          | 3,65        | 12,42                 | 8,90              | 0,30            | 0,39            |
| 8           | 62,50          | 4,17        | 13,20                 | 8,20              | 0,14            | 0,20            |
| 9           | 63,42          | 3,25        | 14,22                 | 7,70              | 0,12            | 0,18            |
| 10          | 63,09          | 3,58        | 14,32                 | 8,55              | 0,08            | 0,12            |
| 11          | 62,60          | 4,07        | 14,03                 | 8,60              | 0,10            | 0,20            |
| 12          | 60,90          | 5,77        | 13,20                 | 8,10              | 0,08            | 0,09            |
| 13          | 62,20          | 4,47        | 12,03                 | 7,62              | 0,06            | 0,08            |
| 14          | 61,60          | 5,07        | 12,20                 | 8,45              | 0,06            | 0,10            |
| 15          | 63,20          | 3,47        | 12,05                 | 7,40              | 0,12            | 0,15            |
| 16          | 62,29          | 4,38        | 13,00                 | 7,44              | 0,06            | 0,07            |
| 17          | 63,04          | 3,63        | 12,20                 | 8,47              | 0,12            | 0,18            |
| 18          | 63,90          | 2,67        | 13,10                 | 8,50              | 0,14            | 0,20            |
| 19          | 63,95          | 2,72        | 12,18                 | 8,52              | 0,12            | 0,18            |

**Tabelul 4.3. Caracteristicile emulsiilor bituminoase cationice cu rupere lentă (continuare)**

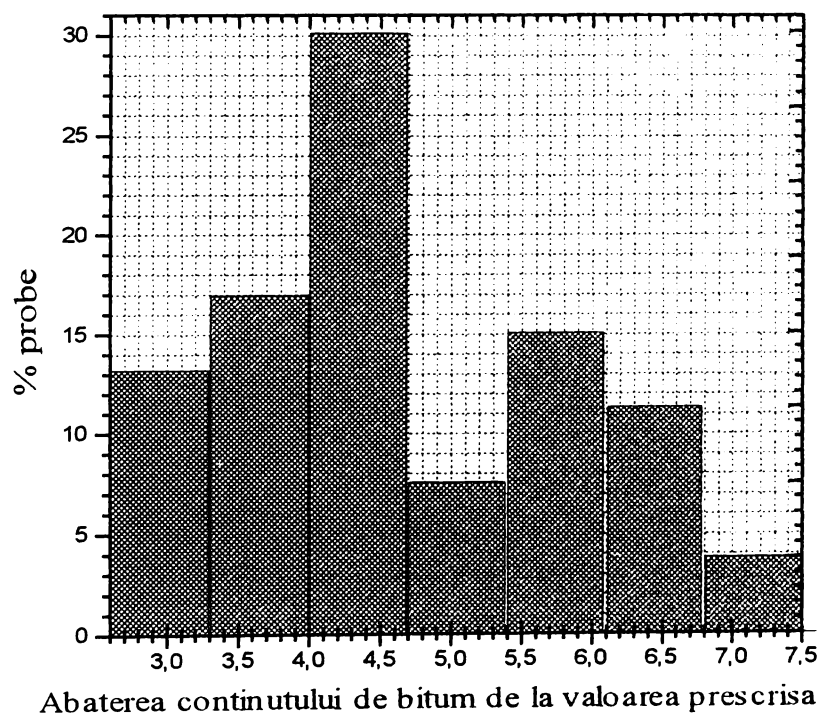
| Număr probă | Conținut bitum |             | Timp de rupere (sec.) | Viscozitate [° E] | Omogenitate [%] | Stabilitate [%] |
|-------------|----------------|-------------|-----------------------|-------------------|-----------------|-----------------|
|             | obținut [%]    | abatere [%] |                       |                   |                 |                 |
| 20          | 62,10          | 4,57        | 13,1                  | 8,34              | 0.10            | 0,16            |
| 21          | 64,10          | 2,57        | 13,3                  | 8,60              | 0.14            | 0,20            |
| 22          | 61,54          | 5,13        | 11,0                  | 7,35              | 0.24            | 0,39            |
| 23          | 62,60          | 4,07        | 15,0                  | 7,80              | 0.04            | 0,12            |
| 24          | 62,03          | 4,64        | 13,4                  | 7,32              | 0.14            | 0,19            |
| 25          | 62,90          | 3,77        | 13,0                  | 8,28              | 0.10            | 0,15            |
| 26          | 62,20          | 4,47        | 14,1                  | 7,80              | 0.06            | 0,09            |
| 27          | 62,50          | 4,17        | 13,2                  | 8,10              | 0.06            | 0,10            |
| 28          | 63,10          | 3,57        | 12,4                  | 8,18              | 0.04            | 0,07            |
| 29          | 60,30          | 6,37        | 15,3                  | 8,12              | 0.04            | 0,09            |
| 30          | 62,18          | 4,49        | 14,0                  | 7,02              | 0.06            | 0,07            |
| 31          | 61,20          | 5,47        | 12,4                  | 7,25              | 0.06            | 0,14            |
| 32          | 61,16          | 5,51        | 13,1                  | 7,80              | 0.14            | 0,15            |
| 33          | 60,14          | 6,53        | 15,3                  | 7,25              | 0.12            | 0,20            |
| 34          | 62,02          | 4,65        | 16,1                  | 7,48              | 0.14            | 0,22            |
| 35          | 60,19          | 6,48        | 14,1                  | 7,34              | 0.12            | 0,19            |
| 36          | 62,61          | 4,06        | 17,1                  | 7,70              | 0.05            | 0,06            |
| 37          | 60,10          | 6,57        | 14,1                  | 8,30              | 0.18            | 0,27            |
| 38          | 61,02          | 5,65        | 17,4                  | 7,90              | 0.14            | 0,18            |
| 39          | 62,50          | 4,17        | 15,0                  | 8,02              | 0.10            | 0,22            |
| 40          | 62,28          | 4,39        | 13,0                  | 8,30              | 0.12            | 0,20            |
| 41          | 61,92          | 4,75        | 12,15                 | 7,44              | 0.12            | 0,24            |
| 42          | 62,20          | 4,47        | 18                    | 8,08              | 0.12            | 0,18            |
| 43          | 60,14          | 6,53        | 17,3                  | 7,74              | 0.16            | 0,23            |
| 44          | 60,20          | 6,47        | 18,14                 | 7,32              | 0.14            | 0,22            |
| 45          | 60,82          | 5,85        | 16,2                  | 7,45              | 0.12            | 0,22            |
| 46          | 59,20          | 7,47        | 19,1                  | 6,92              | 0.06            | 0,14            |
| 47          | 61,92          | 4,75        | 16,13                 | 7,25              | 0.14            | 0,18            |
| 48          | 60,67          | 6           | 17,3                  | 7,1               | 0.14            | 0,17            |
| 49          | 62,72          | 3,95        | 13,14                 | 8,34              | 0.07            | 0,09            |
| 50          | 61,18          | 5,49        | 15,2                  | 7,08              | 0.08            | 0,12            |
| 51          | 60,90          | 5,77        | 18                    | 8,14              | 0.14            | 0,15            |
| 52          | 62,20          | 4,47        | 15,3                  | 7,92              | 0.08            | 0,10            |
| 53          | 59,67          | 7           | 19,2                  | 7,05              | 0.14            | 0,20            |

Histogramele și parametrii statistici ai seriilor de valori ale caracteristicilor studiate sunt prezentate în figurile 4.7 ... 4.1



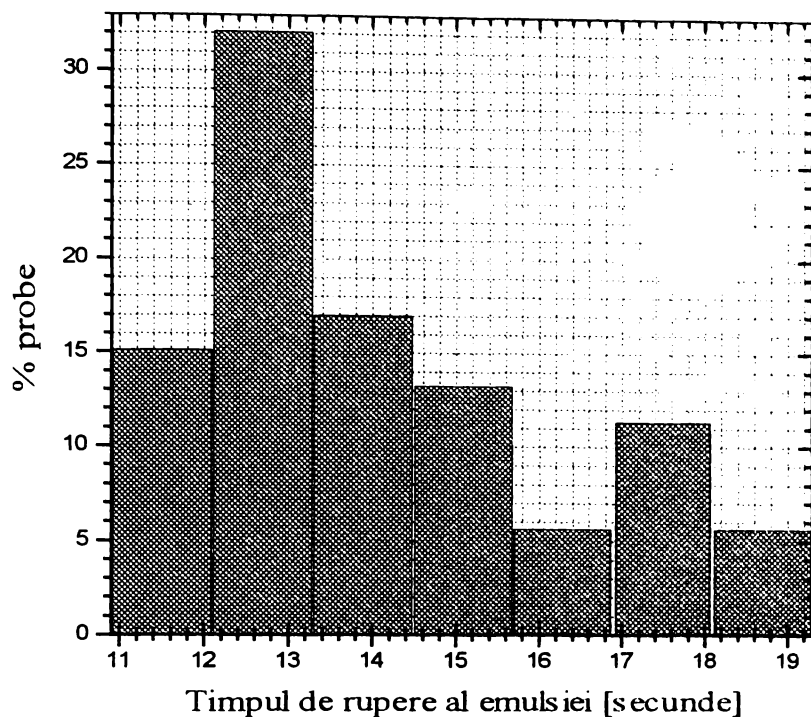
Valoarea minimă a seriei de date:  
 $X_{\min} = 59,2$   
 Valoarea maximă a seriei de date:  $X_{\max} = 64,1$   
 Media aritmetică:  $X_{\text{mediu}} = 62,06$   
 Media seriei,  $\mu = 61,65$   
 Abaterea standard,  $\sigma = 1,215618$   
 Distribuția Student,  $t_{\text{calc.}} = 2,447$   
 Coeficientul de variație:  
 $C_v = 1,96 \%$   
 Coeficient de omogenitate:  
 $C_o = 0,95$   
 Valoarea medie probabilă  
 (pentru o probabilitate de 95%):  
 $X_{\text{mediu probabil}} = 62,06 \pm 0,28$

**Figura 4.7** Histograma și parametrii statistici pentru seria conținuturilor de bitum din emulsie.



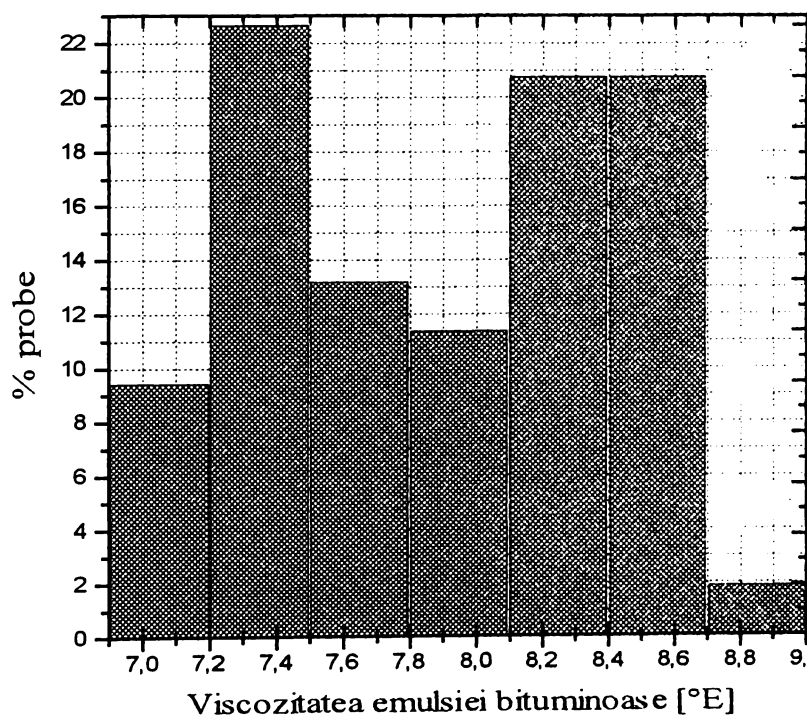
Valoarea minimă a seriei de date:  
 $X_{\min} = 2,57$   
 Valoarea maximă a seriei de date:  
 $X_{\max} = 7,47$   
 Media aritmetică:  $X_{\text{mediu}} = 4,61$   
 Media seriei:  $\mu = 5,02$   
 Abaterea standard:  $\sigma = 1,216$   
 Distribuția Student:  $t_{\text{calc.}} = -2,447$   
 Coeficientul de variație:  
 $C_v = 26,36 \%$   
 Coeficient de omogenitate:  
 $C_o = 1,64$   
 Valoarea medie probabilă (pentru o  
 probabilitate de 95%):  
 $X_{\text{mediu probabil}} = 4,61 \pm 0,28$

**Figura 4.8** Histograma și parametrii statistici pentru seria abaterilor conținuturilor de bitum din emulsie de la valoarea prescrisă



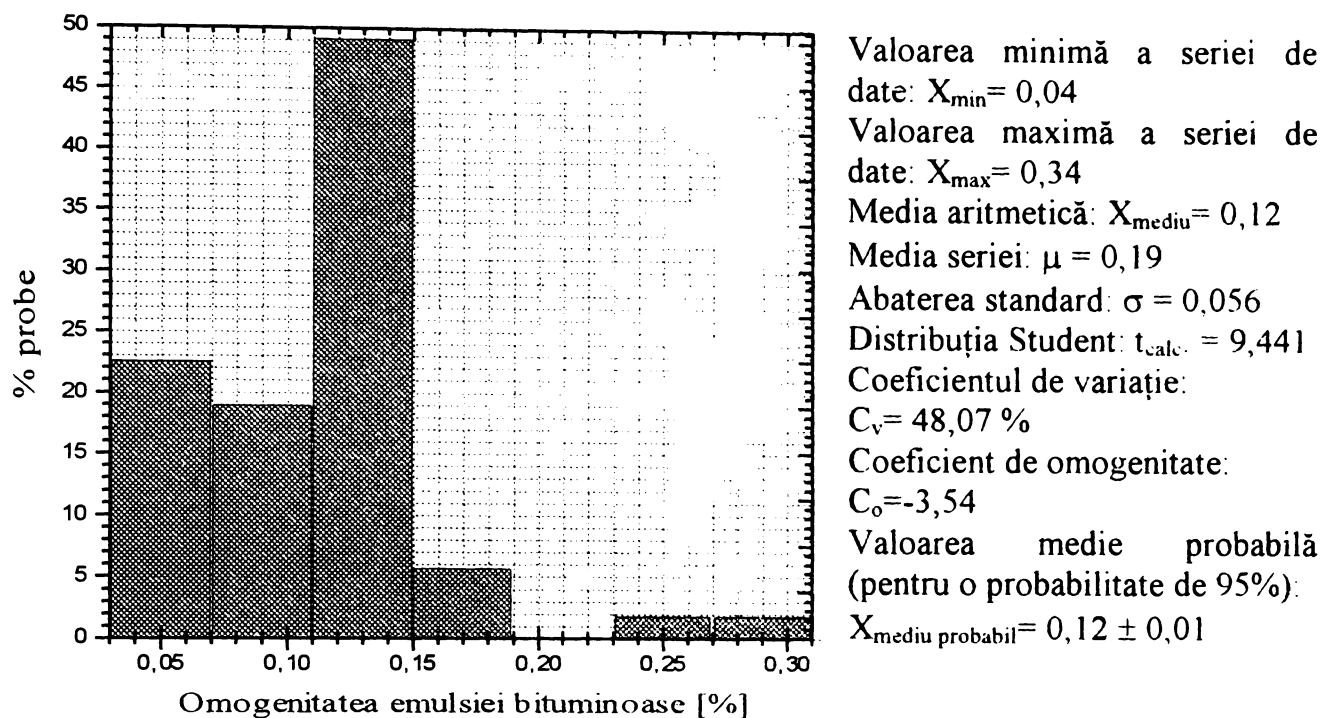
Valoarea minimă a seriei de date:  
 $X_{\min} = 11$   
 Valoarea maximă a seriei de date:  
 $X_{\max} = 19,2$   
 Media aritmetică:  $X_{\text{mediu}} = 14,19$   
 Media seriei:  $\mu = 15,1$   
 Abaterea standard:  $\sigma = 2,113$   
 Distribuția Student:  $t_{\text{calc.}} = -3,148$   
 Coeficientul de variație:  
 $C_v = 14,9 \%$   
 Coeficient de omogenitate:  
 $C_o = 1,47$   
 Valoarea medie probabilă (pentru o probabilitate de 95%):  
 $X_{\text{mediu probabil}} = 14,19 \pm 0,49$

**Figura 4.9** Histograma și parametrii statistici pentru seria timpilor de rupere a emulsiilor obținute

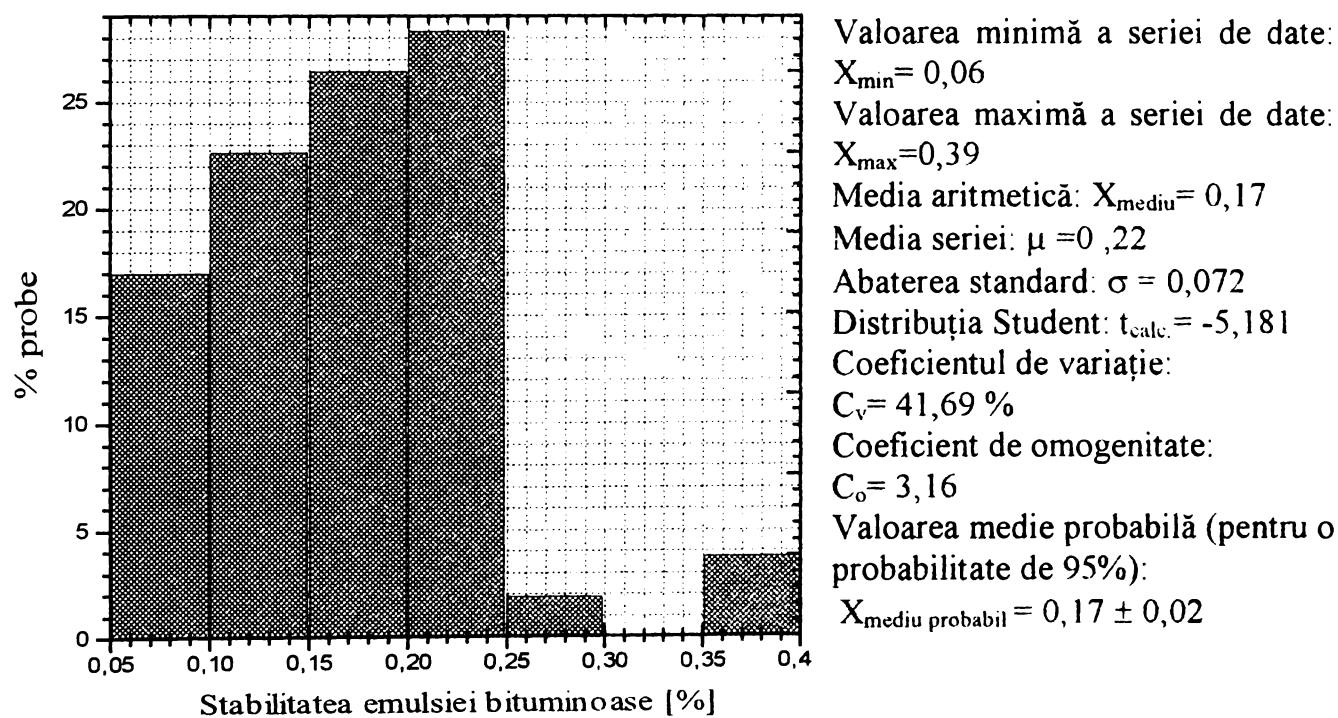


Valoarea minimă a seriei de date:  
 $X_{\min} = 6,92$   
 Valoarea maximă a seriei de date:  
 $X_{\max} = 8,9$   
 Media aritmetică:  $X_{\text{mediu}} = 7,91$   
 Media seriei:  $\mu = 7,91$   
 Abaterea standard:  $\sigma = 0,520$   
 Distribuția Student:  $t_{\text{calc.}} = 0,044$   
 Coeficientul de variație:  
 $C_v = 6,57 \%$   
 Coeficient de omogenitate:  
 $C_o = 1$   
 Valoarea medie probabilă (pentru o probabilitate de 95%):  
 $X_{\text{mediu probabil}} = 7,91 \pm 0,12$

**Figura 4.10** Histograma și parametrii statistici pentru seria viscozităților emulsiilor obținute



**Figura 4.11** Histograma și parametrii statistici pentru seria omogenităților emulsiilor obținute



**Figura 4.12** Histograma și parametrii statistici pentru seria stabilităților emulsiilor obținute

Analiza datelor prezentate în figurile 4.7...4.12, conduce la concluzia că emulsiile bituminoase cationice cu rupere lentă obținute corespund din punct de vedere calitativ cerințelor standardizate pentru a putea fi folosite la lucrările de drumuri.

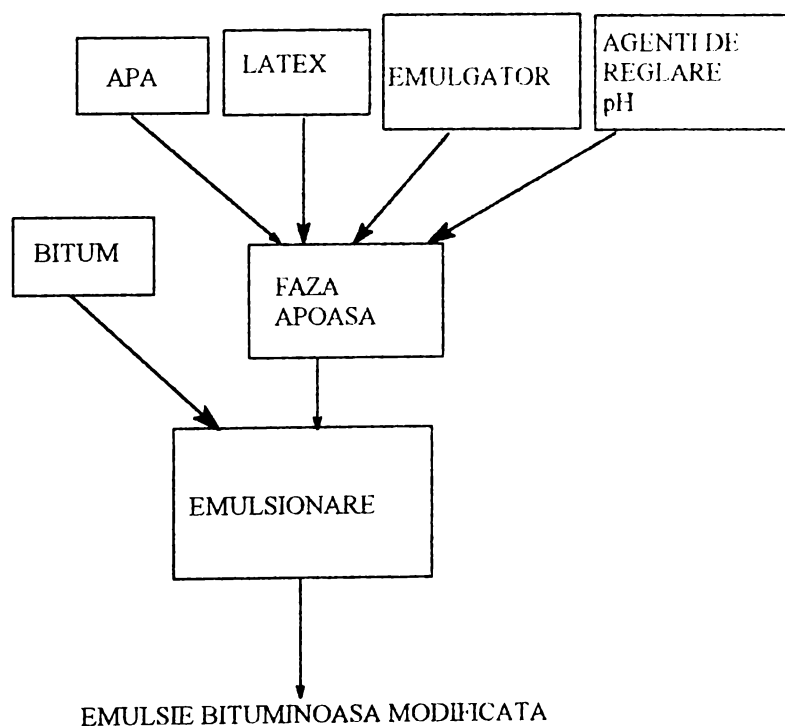
Caracteristicile acestor emulsii sunt reproductibile având următoarele valori medii probabile, pentru o probabilitate de 95%:

- conținutul de bitum:  $62,06 \pm 0,28 \%$ ;
- viscozitate:  $7,91 \pm 0,12 \text{ } ^\circ\text{E}$ ;
- omogenitate:  $0,12 \pm 0,01 \%$ ;
- stabilitate:  $0,17 \pm 0,02 \%$ .

#### 4.2.5. Studiul formulării emulsiilor bituminoase cationice cu bitum modificat cu latex, folosind emulgatorul ATD

Folosirea în tehnologiile rutiere a emulsiilor cu bitum modificat cu latex are mai multe avantaje, așa cum este arătat în capitolul 2. Studiul prezentat în acest subcapitol demonstrează că emulgatorul ATD poate fi folosit și pentru fabricarea emulsiilor cu bitum modificat.

Pentru aceasta, s-au obținut emulsii bituminoase cationice, conform schemei prezentate în figura 4.13, folosind primele trei faze apoase prezentate în tabelul 4.1.



**Figura 4.13** Schema de principiu a obținerii emulsiilor bituminoase cu bitum modificat cu latex.

În fiecare fază apoasă menționată s-au înglobat trei cantități diferite de latex butonal LS 170, exprimate procentual față de întreaga cantitate de produs. Emulsiile obținute au fost caracterizate în laborator, datele fiind prezentate în tabelul 4.4 [161].

**Tabelul 4.4** Caracteristicile emulsiilor bituminoase obținute cu bitum modificat cu latex ( EBCM )

| Nr. probă | Raport gravimetric HCl / emulgator | Latex [%] | Conținut bitum [%] |          | Caracteristici  |                 |                    |                  | Tip emulsie | Comparație cu caracteristicile STAS 8877-72 pentru EBC |
|-----------|------------------------------------|-----------|--------------------|----------|-----------------|-----------------|--------------------|------------------|-------------|--------------------------------------------------------|
|           |                                    |           | Prescris           | Realizat | Omogenitate [%] | Stabilitate [%] | Timp de rupere [s] | Vâscozitate [°E] |             |                                                        |
| 1.        | 0,4:1                              | 0,50      | 66,67              | 59,25    | 0,19            | 0,34            | 4                  | 3,24             | EBCMR       | deficit de vâscozitate.                                |
| 2.        | 0,4:1                              | 0,75      | 66,67              | 62,12    | 0,21            | 0,29            | 4                  | 3,42             | EBCMR       | deficit de vâscozitate.                                |
| 3.        | 0,4:1                              | 1,00      | 66,67              | 64,97    | 0,15            | 0,19            | 4                  | 3,61             | EBCMR       | deficit de vâscozitate                                 |
| 4.        | 0,6:1                              | 0,50      | 66,67              | 63,05    | 0,10            | 0,33            | 9                  | 7,74             | EBCMS       | caracteristici standard                                |
| 5.        | 0,6:1                              | 0,75      | 66,67              | 64,42    | 0,12            | 0,24            | 9                  | 8,22             | EBCMS       | caracteristici standard                                |
| 6.        | 0,6:1                              | 1,00      | 66,67              | 65,18    | 0,09            | 0,15            | 9                  | 14,24            | EBCMS       | caracteristici standard                                |
| 7.        | 0,8:1                              | 0,50      | 66,67              | 65,58    | 0,12            | 0,36            | 19                 | 13,59            | EBCML       | caracteristici standard                                |
| 8.        | 0,8:1                              | 0,75      | 66,67              | 65,90    | 0,14            | 0,21            | 19                 | 14,01            | EBCML       | caracteristici standard                                |
| 9.        | 0,8:1                              | 1,00      | 66,67              | 66,30    | 0,12            | 0,36            | 18                 | 14,04            | EBCML       | caracteristici standard                                |

EBCM este emulsie bituminoasă cationică modificată;

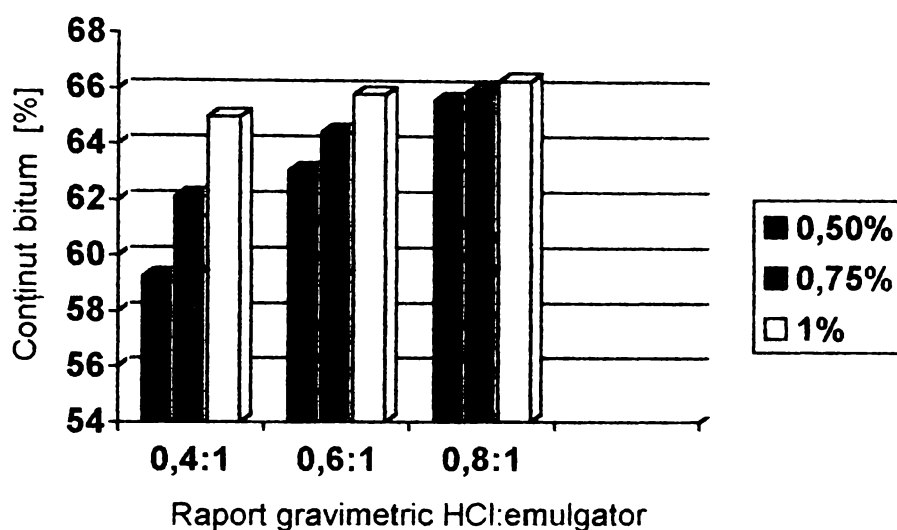
EBCMR – emulsie bituminoasă cationică modificată, cu rupere rapidă;

EBCMS - emulsie bituminoasă cationică modificată, cu rupere semilentă;

EBCML – emulsie bituminoasă cationică modificată, cu rupere lentă.

Analiza datelor prezentate în tabelul 4.4 arată că în condițiile de lucru folosite:

- se pot obține toate tipurile de emulsii bituminoase cationice cu bitum modificat cu latex;
- există o abatere a conținutului de bitum al emulsiilor față de cel prescris, care este prezentată în figura 4.14.



**Figura 4.14** Abaterea conținutului de bitum al emulsiilor cu bitum modificat față de valoarea prescrisă

Aceasta se datorează unei insuficiente cuaternizări a emulgatorului, și este cu atât mai mică cu cât va crește dozajul de acid din faza apoasă. Pe măsură ce cantitatea de latex adăugat în faza apoasă crește, cuaternizarea emulgatorului este amplificată și ca urmare abaterea în cauză va fi mai mică.

- emulsiile bituminoase cu rupere semilentă și lentă care s-au obținut au caracteristici în conformitate cu cerințele standardizate.

Concluzia care se desprinde din studiul prezentat în acest subcapitol, este aceea că emulgatorul ATD poate fi utilizat la obținerea tuturor tipurilor de emulsii bituminoase cationice folosite la construcția și întreținerea de drumuri, pornind de la bitum pur sau de la bitum modificat cu latex.



### 4.3 Testarea amidoaminei ATD ca agent de adezivitate pentru bitum

Adezivitatea bitumului la agregatele naturale reprezintă unul din factorii determinanți pentru calitatea lucrărilor rutiere. Bitumurile neparafinoase românești etaleză o adezivitate situată în jurul valorii de 80 %.

Îmbunătățirea acestei valori se poate realiza fie prin aditivarea bitumului rutier fie prin emulsionarea sa.

#### 4.3.1 Metodologia și modul de lucru

Metodologia de lucru folosită la elaborarea acestui studiu a urmărit :

- aditivarea bitumului rutier D 80/120 cu amidoamina ATD în diferite condiții de lucru;
- caracterizarea bitumului aditivat prin determinarea punctului de înmuiere și a penetrației;
- determinarea adezivității bitumului aditivat la agregate naturale de dolomită, provenite din exploatarea de la Zlaști;
- determinarea adezivității bitumului provenit din emulsii bituminoase cationice obținute cu ajutorul amidoaminei ATD, la agregatele naturale de dolomită, provenite din exploatarea de la Zlaști;

Pentru realizarea acestor obiective s-au folosit următoarele materiale:

- bitumuri neparafinoase pentru drumuri, provenite de la rafinăria "Petrosub" S.A. Suplacu de Barcău, a căror caracteristici în conformitate cu STAS 754-72, sunt prezentate în tabelul 4.4.

**Tabelul 4.4** Caracteristicile biturilor folosite la studiul adezivităților

| Număr probă | Punct de înmuiere, (°C) | Penetrație (1/10 mm) | Observație, folosit pentru: |
|-------------|-------------------------|----------------------|-----------------------------|
| 1           | 43                      | 119                  | bitumuri aditivate          |
| 2           | 56                      | 121                  | emulsii cationice           |

- amidoamina ATD, prezentată la subcapitolul 4.1;
- emulsii bituminoase cationice cu rupere lentă, prezentate la subcapitolul 4.2;
- colorant CATIONIC BRILLANT RED X5 GN, pentru cazul biturilor aditivate;
- colorant ROȘU 4G, pentru cazul emulsiilor bituminoase cationice;
- agregate naturale de dolomită, provenite din exploatarea de la Zlaști;

S-a determinat adezivitatea bitumului la agregatele naturale folosind metoda cantitativă, cu ajutorul relației (4.5)

$$S_n = 100 - \frac{C - C_2}{C - C_1} \cdot 100 \quad (4.5)$$

în care:  $S_n$  este adezivitatea, [%];

$C$  – concentrația inițială a soluției de colorant, [%];

$C_1$  - concentrația soluției de colorant după recirculare peste agregatul natural ca atare, [%];

$C_2$  - concentrația soluției de colorant după recirculare peste agregatul, peliculizat cu bitum, [%];

Concentrațiile  $C_1$  și  $C_2$  s-au determinat în urma analizei spectrofotometrice a soluțiilor de coloranți, la un aparat METROLAB M 1700.

În figurile 4.14 și 4.15 sunt prezentate curbele de etalonare, folosite la determinarea adezivității, obținute după cum urmează:

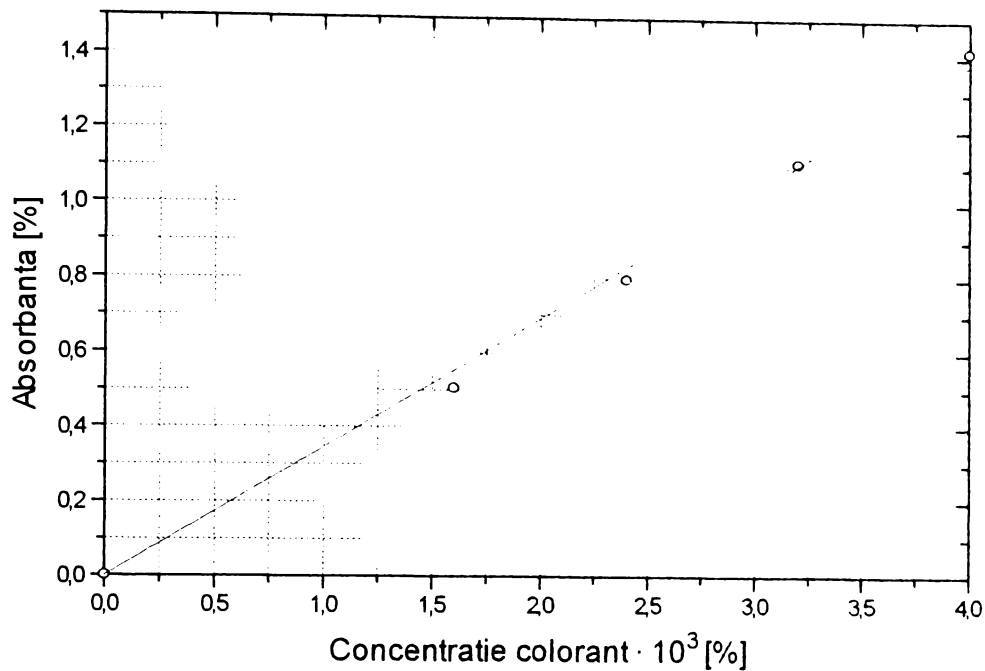
- s-au preparat o serie de soluții de colorant CATIONIC BRILLANT RED X5 GN și una de colorant ROȘU 4G;
- pentru soluțiile astfel preparate s-au determinat absorbânțele, care sunt prezentate în tabelul 4.5.

**Tabelul 4.5** Concentrațiile și absorbânțele soluțiilor de coloranți

| Concentrația soluției<br>$C \times 10^3$<br>(%) | Absorbânța soluției de<br>CATIONIC BRILLANT<br>RED X5 GN, la 515 nm,<br>(%) | Absorbânța soluției de<br>ROȘU 4 G, la 520 nm,<br>(%) |
|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 1,6                                             | 0,505                                                                       | 0,500                                                 |
| 2,4                                             | 0,797                                                                       | 0,795                                                 |
| 3,2                                             | 1,112                                                                       | 1,115                                                 |
| 4,0                                             | 1,416                                                                       | 1,427                                                 |

- s-au trasat graficele curbelor etalon, marcând pe abscisă concentrațiile cunoscute pentru fiecare soluție, iar pe ordonată absorbânțele corespunzătoare citite la aparat.

Curbele etalon sunt prezentate în figurile 4.15 respectiv 4.16.



Ecuția dreptei de regresie:  $Y = A * X$

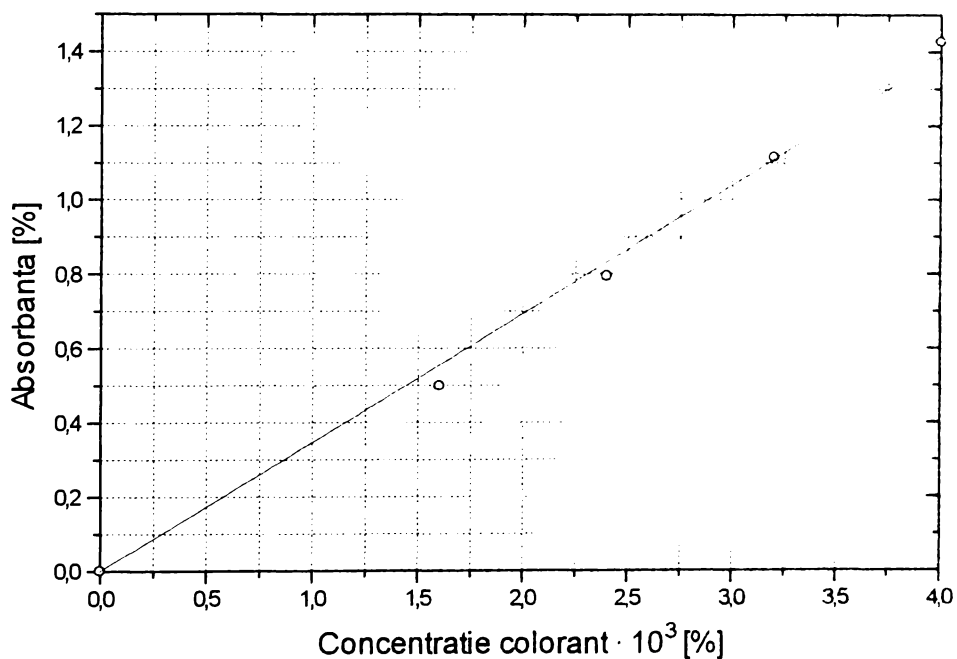
Parametrul ecuației:  $A=0,3455787$

Abaterea standard:  $\sigma = 0,005717$

Dispersia datelor experimentale:  $\sigma^2 = 0,00113$

Coeficientul de corelație:  $R = 0.99811248$

**Figura 4.15** Curba de etalonare pentru colorantul CATIONIC BRILLIANT RED X5 GN



Ecuția dreptei de regresie:  $Y = A * X$

Parametrul ecuației:  $A=0,34675926$

Abaterea standard:  $\sigma = 0,006597$

Dispersia datelor experimentale:  $\sigma^2 = 0,0015$

Coeficientul de corelație:  $R = 0.9975254$

**Figura 4.16** Curba de etalonare pentru colorantul ROȘU 4G

### 4.3.2 Studiul adezivității bitumului aditivat cu amidoamina ATD la agregatele naturale de dolomită

Aditivarea bitumului de bază s-a realizat prin adăugarea amidoaminei, sub agitare, în proporții variabile, la temperatură și timp de amestecare constante. S-a lucrat la temperaturile de 110°C, 130°C și 150°C, cu următoarele proporții de aditiv (% față de cantitatea de bitum): 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 [170].

Timpul de amestecare s-a menținut constant, 30 min., la temperatura prescrisă, iar aditivarea s-a realizat la o turație a agitatorului de 700 rot./min..

Determinarea adezivității bitumului aditivat, la agregatele naturale de dolomită s-a realizat folosind metoda cantitativă, conform STAS 10969/3-83.

Datele experimentale obținute la caracterizarea bitumului aditivat sunt prezentate în tabelul 4.6.

**Tabelul 4.6** Caracteristicile biturilor aditate cu ATD

| Nr. Probă | Bitum (g) | Aditiv (g) | Dozaj aditiv (%) | Temperatura (°C) | Timpul de aditivare (min.) | Punct de înmuiere inel și bilă [°C] | Pene- trația [mm <sup>-1</sup> ] | Obs |
|-----------|-----------|------------|------------------|------------------|----------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-----|
| 0.        | -         | -          | -                | -                | -                          | 43,0                                | 119,0                            |     |
| 1.        | 159,17    | 1,59       | 1,0              | 110              | 30                         | 43,0                                | 118,9                            |     |
| 2.        | 158,86    | 3,18       | 2,0              | 110              | 30                         | 43,0                                | 119,0                            |     |
| 3.        | 165,18    | 4,96       | 3,0              | 110              | 30                         | 43,5                                | 118,6                            | *   |
| 4.        | 145,10    | 5,80       | 4,0              | 110              | 30                         | 44,5                                | 118,7                            | *   |
| 5.        | 171,01    | 0,85       | 0,5              | 130              | 30                         | 43,0                                | 119,0                            |     |
| 6.        | 171,18    | 1,72       | 1,0              | 130              | 30                         | 44,0                                | 119,0                            |     |
| 7.        | 170,04    | 2,56       | 1,5              | 130              | 30                         | 43,0                                | 119,5                            |     |
| 8.        | 168,40    | 3,37       | 2,0              | 130              | 30                         | 43,0                                | 119,0                            |     |
| 9.        | 150,74    | 3,77       | 2,5              | 130              | 30                         | 43,5                                | 119,0                            | *   |
| 10.       | 151,00    | 4,53       | 3,0              | 130              | 30                         | 44,0                                | 118,7                            | *   |
| 11.       | 153,00    | 5,36       | 3,5              | 130              | 30                         | 43,5                                | 119,0                            | *   |
| 12.       | 152,70    | 6,11       | 4,0              | 130              | 30                         | 44,5                                | 118,0                            | *   |
| 13.       | 152,39    | 1,52       | 1,0              | 150              | 30                         | 43,0                                | 119,0                            |     |
| 14.       | 135,29    | 2,71       | 2,0              | 150              | 30                         | 43,0                                | 119,2                            |     |
| 15.       | 143,60    | 4,31       | 3,0              | 150              | 30                         | 43,0                                | 119,0                            | *   |
| 16.       | 138,18    | 5,53       | 4,0              | 150              | 30                         | 44,5                                | 118,5                            | *   |

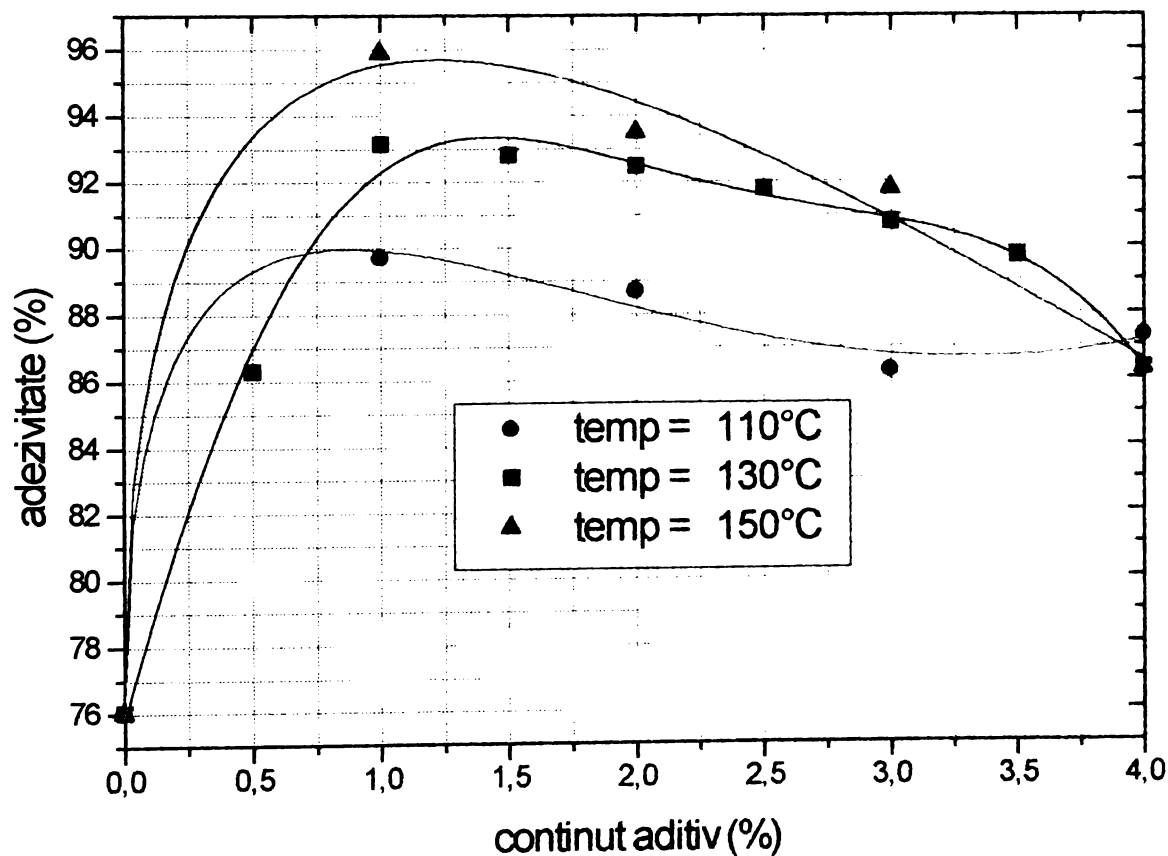
\* în timpul procesului de aditivare s-a manifestat o spumare de slabă intensitate.

În tabelul 4.7 sunt prezentate valorile adezivităților bitumului de bază și a biturilor aditate, la agregatele naturale de dolomită, provenite de la exploatarea Zlaști. Acestea s-au obținut folosind o soluție de colorant cu concentrația procentuală de  $4,00 \times 10^{-3}$ . Soluția de colorant recirculată peste agregatele neanrobate cu bitum a avut concentrația procentuală de  $1,08 \times 10^{-3}$ , corespunzătoare unei absorbante determinate experimental de 0,302.

**Tabelul 4.7** Valorile adezivităților biturilor aditivat la agregatele naturale de Zlaști.

| Nr. probă | $C_2 \times 10^3$ [%] | Absorbanța E [%] | Adezivitatea Sn [%] | Conținut aditiv ATD [%] | Temperatura [°C] |
|-----------|-----------------------|------------------|---------------------|-------------------------|------------------|
| 0         | 3,30                  | 1,149            | 76,03               | 0,0                     | 110              |
| 1         | 3,70                  | 1,302            | 89,73               | 1,0                     | 110              |
| 2         | 3,67                  | 1,290            | 88,70               | 2,0                     | 110              |
| 3         | 3,60                  | 1,263            | 86,30               | 3,0                     | 110              |
| 4         | 3,63                  | 1,275            | 87,33               | 4,0                     | 110              |
| 5         | 3,60                  | 1,263            | 86,30               | 0,5                     | 130              |
| 6         | 3,80                  | 1,340            | 93,15               | 1,0                     | 130              |
| 7         | 3,79                  | 1,336            | 92,81               | 1,5                     | 130              |
| 8         | 3,78                  | 1,332            | 92,47               | 2,0                     | 130              |
| 9         | 3,76                  | 1,324            | 91,78               | 2,5                     | 130              |
| 10        | 3,73                  | 1,313            | 90,75               | 3,0                     | 130              |
| 11        | 3,70                  | 1,302            | 89,73               | 3,5                     | 130              |
| 12        | 3,60                  | 1,263            | 86,30               | 4,0                     | 130              |
| 13        | 3,88                  | 1,370            | 95,89               | 1,0                     | 150              |
| 14        | 3,81                  | 1,344            | 93,49               | 2,0                     | 150              |
| 15        | 3,76                  | 1,324            | 91,78               | 3,0                     | 150              |
| 16        | 3,60                  | 1,263            | 86,30               | 4,0                     | 150              |

Exprimarea grafică a acestor date este prezentată în figura 4.17.



**Figura 4.17** Adezivitatea în funcție de conținutul de aditiv la diferite temperaturi de aditivare

Analiza datelor experimentale obținute arată următoarele:

- conținutul de aditiv adăugat în bitum nu determină modificări semnificative ale penetrației și punctului de înmuiere înel și bilă. Modificările prezentate în tabelul 4.5 sunt mai degrabă rezultatul erorilor caracteristice metodei de analiză,
- la temperatură constantă, adezivitatea are un maxim în intervalul de concentrații de aditiv 0.5...1.5 %, așa cum rezultă din figura 4.17;
- cu creșterea temperaturii se observă o creștere a adezivității, pentru aceeași cantitate de aditiv adăugată (figura 4.17). Se menționează că este de evitat o temperatură de aditivare mai mare de 180 °C, care este caracteristică începutului reacției de suflare a bitumului în prezența aerului;
- amidoamina ATD determină o creștere însemnată a adezivității bitumului, de la 76% la 95,89 %, obținută la un conținut de 1 % aditiv, adăugat la 150 °C. De asemenea se observă că valorile adezivităților se situează sistematic peste 80 % fapt care îl recomandă ca un bun agent de adezivitate pentru bitum;
- conținutul de aditiv (pentru care adezivitatea bitumului aditivat la agregatele naturale este maximă, în condiții de lucru constante) recomandabil din punct de vedere economic, este situat în jurul valorii de 1 %, indiferent de temperatura de amestecare.

#### 4.3.3 Studiul adezivității bitumului provenit din emulsii bituminoase cationice obținute cu ajutorul amidoaminei ATD, la agregatele naturale de dolomită

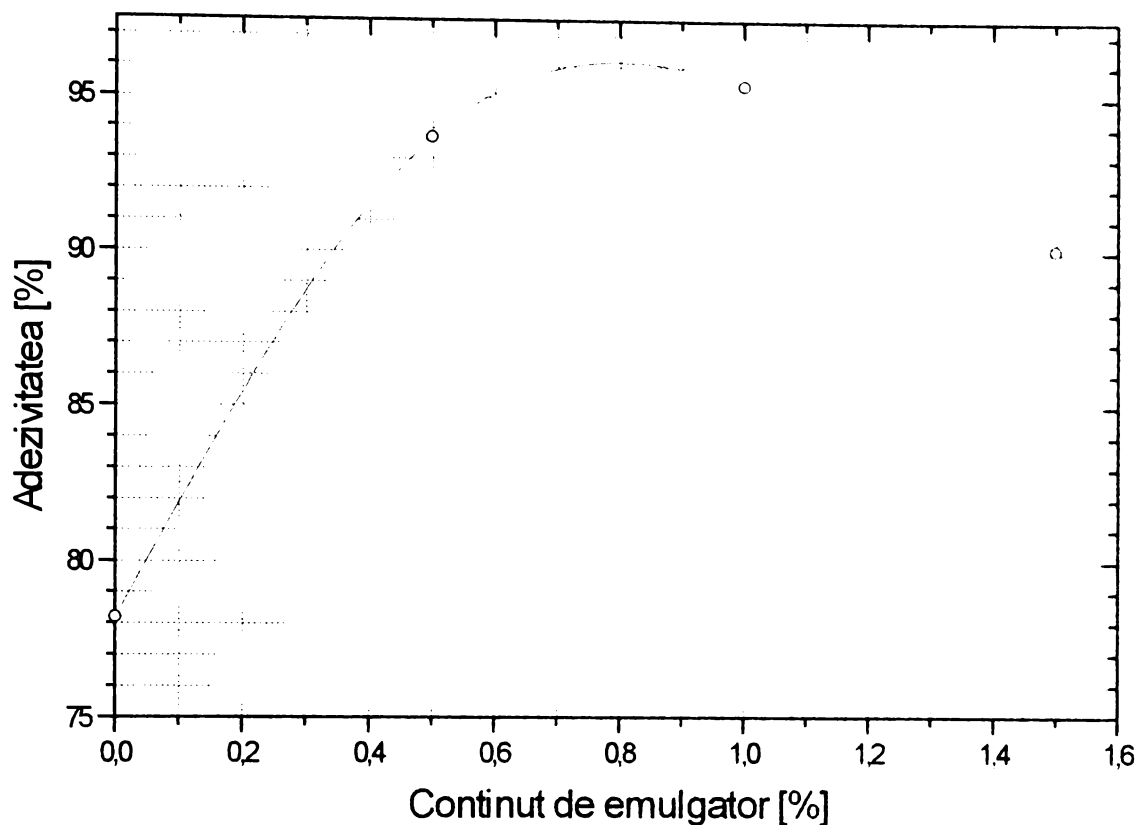
Pentru realizarea acestui studiu s-au obținut emulsii bituminoase cationice tipul EBC 60, în condițiile descrise la subcapitolul 4.2, folosind următoarele trei dozaje de emulgator ATD, exprimate în procente de masă: 0,5; 1; 1,5 [171].

Aceste emulsii s-au folosit pentru determinarea adezivității bitumului rezidual la agregatele naturale de dolomită, provenite de la exploatarea Zlaști. S-a folosit o soluție de colorant cu concentrația procentuală de  $3,20 \times 10^{-3}$ . Soluția de colorant recirculată peste agregatele neanrobate cu bitum a avut concentrația procentuală de  $0,86 \times 10^{-3}$ , corespunzătoare unei absorbante determinate de 0,302.

În tabelul 4.8 sunt prezentate valorile adezivităților determinate pentru bitumul de bază respectiv pentru bitumurile rezultate după ruperea celor trei emulsii menționate mai sus, iar în figura 4.18 este redată exprimarea grafică a datelor prezentate în tabelul 4.8.

**Tabelul 4.8** Valorile adezivităților bitumurilor rezultate din emulsii la agregatele naturale de Zlaști.

| Număr probă | $C_2 \times 10^3$ [%] | Absorbanta E [%] | Adezivitatea $S_n$ [%] | Conținut emulgator [%] |
|-------------|-----------------------|------------------|------------------------|------------------------|
| 1           | 2,69                  | 1,114            | 78,20                  |                        |
| 2           | 3,05                  | 1,056            | 93,70                  | 0,5                    |
| 3           | 3,09                  | 1,072            | 95,40                  | 1,0                    |
| 4           | 2,97                  | 1,025            | 90,09                  | 1,5                    |



**Figura 4.18** Dependența adezivității de conținutul de emulgator din emulsia bituminoasă

Analiza datelor experimentale prezentate în tabelul 4.8 și a dependenței ilustrate în figura 4.18 arată că adezivitatea biturilor rezultate după ruperea emulsiilor studiate la agregatele naturale are un maxim corespunzător unei concentrații de emulgator de 0,6...1,05 %.

Comparând valorile datelor prezentate în tabelul 4.7 cu cele din tabelul 4.8, se observă că folosirea aceluiași dozaj de tensidă ATD la aditivarea respectiv la emulsionarea bitumului pentru drumuri nu conduce la același efect în ceea ce privește îmbunătățirea adezivității sale la agregatele naturale. Acest fapt se explică prin realizarea unei distribuții mai uniforme a tensidei în masa bitumului în procesul de emulsionare (care folosește o moară coloidală) decât în cel de aditivare (care folosește un amestecător cu palete).

Concluzia care se desprinde din studiile prezentate în acest subcapitol este că amidoamina ATD poate fi utilizată ca agent de adezivitate pentru biturile rutiere.

## Contribuții originale și concluzii generale

Studiile efectuate asupra lianților hidrocarbonați (bitumuri și emulsii bituminoase) folosiți la construcția și întreținerea de drumuri, au condus la clarificarea unor aspecte mai puțin sau deloc abordate în literatura de specialitate, care se referă la:

- compoziția pe grupe generice de componente a maselor bituminoase folosite ca materie primă în procesul de fabricare a biturilor neparafinoase pentru drumuri;
- un nou procedeu de obținere a biturilor neparafinoase pentru drumuri, prin suflarea cu aer a maselor bituminoase în prezența unui sistem de amestecare statică a reactanților;
- aprecierea stării coloidale a biturilor rutiere obținute în procesul de suflare cu aer;
- posibilitatea de folosire a unei noi amidoamine ca emulgator respectiv ca agent de adezivitate pentru biturile folosite în tehnologiile rutiere.

Analiza literaturii tehnice referitoare la lianții hidrocarbonați a condus la următoarele:

1. Propunere de înlocuire a sintagmei de “acizi asfaltogenici” cu cea de “compuși bituminoși oxigenați”, bazată pe considerentul că nu toți compușii cu oxigen din bitum sunt acizi carboxilici, iar termenul de “asfaltogenic” poate fi asociat mai degrabă asfaltului (mixturii asfaltice) și nu bitumului;
2. Folosirea noțiunii de “masă bituminoasă” în locul celei de “masă asfaltică”, utilizată în practica rafinărilor. Am considerat această noțiune mai corectă, deoarece reprezintă materia primă pentru fabricarea bitumului, care la rândul său se utilizează pentru prepararea asfaltului (mixturilor asfaltice).
3. Cu toate că literatura de specialitate denumeste uzual procesele de fabricare a biturilor pentru drumuri ca fiind de oxidare, am considerat că termenul nu este chiar potrivit, deoarece procesele în sine se bazează pe un ansamblu complex de reacții cum ar fi: dehidrogenări, oxidări, condensări, etc. Pe de altă parte, similar oxigenului, dar la temperaturi mai înalte, pot reacționa cu masele bituminoase și alte elemente ale grupei a VI-a ca sulfurul și seleniul. Ca urmare, am acceptat și folosit termenul de “suflare cu aer” pentru desemnarea acestor procese, în timpul cărora, prin modificarea proporțiilor dintre uleiuri, rășini și asfaltene, din masele bituminoase, se obțin bitumuri cu diferite specificații de calitate.



**Contribuțiile originale** prezentate pe parcursul prezentei teze, sunt următoarele:

1. Determinarea caracteristicilor și a compoziției maselor bituminoase neparafinoase pe grupe generice de componenți, prin metoda IATROSCAN (metoda cea mai modernă, care combină principiile cromatografiei în strat subțire (TLC) cu ale cromatografiei de gaz având detector de ionizare în flacără (FID)), și studiul statistic al variabilității acestora.

Studiul s-a efectuat pe un eșantion alcătuit din 60 de probe de masă bituminoasă neparafinoasă, cărora li s-au determinat caracteristicile (densitate, punct de înmuiere inel și bilă, penetrație și viscozitatea convențională Engler) conform metodelor standardizate și compozițiile pe grupe de componenți prin metoda mai sus amintită.

Datele experimentale obținute care s-au referit la variația compoziției pe grupe de componenți a maselor bituminoase, au permis ca după prelucrarea statistică să se concluzioneze că:

- s-a apreciat următoarea compoziție medie a maselor bituminoase studiate, care diferă de cea menționată în literatura tehnică de specialitate și prezentată de tabelul 3.1:
  - conținut de asfaltene: 10,20 %;
  - conținut de rășini: 24,84 %;
  - conținut de uleiuri: 64,94 %.
    - hidrocarburi saturate 28,68 %;
    - hidrocarburi aromate 36,26 %.

Datele experimentale obținute care s-au referit la variația în timp a caracteristicilor maselor bituminoase, au permis ca după prelucrarea statistică să se concluzioneze că:

- masele bituminoase sunt materiale ușoare, având o greutate densitate subunitară a cărei valoare se modifică în intervalul  $0,87...0,99 \text{ g / cm}^3$ , care este caracterizat de o medie aritmetică de 0,94;
- punctul de înmuiere (inel și bilă) a maselor bituminoase se modifică în intervalul  $14...38 \text{ }^\circ\text{C}$ , care este caracterizat de o medie aritmetică de 27,71;
- penetrația maselor bituminoase se modifică în intervalul  $244...300 \text{ mm}^{-1}$ , care este caracterizat de o medie aritmetică de 278;
- viscozitatea Engler a maselor bituminoase se modifică în intervalul  $6,3...28,67 \text{ }^\circ\text{E}$ , care este caracterizat de o medie aritmetică de 18,03;
- cele mai mari variații se înregistrează în cazul viscozității Engler ( $c_v = 29,59$ ) respectiv al punctului de înmuiere (inel și bilă) a maselor bituminoase ( $c_v = 17,67$ ).

2. Aprecierea stării coloidale a maselor bituminoase în funcție de indicii de stabilitate coloidală (IC) respectiv de coeficientul de dispersie (CD), care s-au calculat din datele de compoziție pe grupe de componenți, determinate prin metoda IATROSCAN;

Valorile acestor indici au permis ca după prelucrarea statistică să se concluzioneze următoarele:

- practic, masele bituminoase au o stare coloidală de tip gel, valorile indicelui de stabilitate coloidală evoluând în intervalul  $0,49...0,85$  care este caracterizat de o medie

de 0,64. Valorile coeficientului de dispersie s-au situat în intervalul 1,17 - 2,04 care este caracterizat de o medie de 1,59.

- variația acestor criterii este largă, valorile ambilor coeficienți de variație fiind mai mari decât 13.

### 3. Studiul influenței compoziției pe grupe de componente, respectiv a stării coloidale a maselor bituminoase asupra caracteristicilor acestora,

Pentru realizarea studiului s-au corelat seturi de perechi de date experimentale obținute anterior. S-au obținut 32 de corelări care au fost exprimate grafic. Pentru fiecare corelare am propus câte o ecuație. Aceste ecuații împreună cu parametrii lor, domeniul de valabilitate și valorile modulului coeficienților de corelare corespunzători s-au prezentat centralizat, sub formă de tabel.

Am stabilit că în general legăturile studiate au o intensitate slabă și medie, doar viscozitatea fiind influențată puternic de către conținutul de asfaltene.

### 4. Propunerea unui nou procedeu de fabricare a biturilor pentru drumuri prin suflarea cu aer a maselor bituminoase, care se caracterizează prin aceea că

- masa bituminoasă folosită ca materie primă are caracteristici și compoziție constantă în timp;
- folosește un sistem static de amestecare a masei de reacție, care asigură obținerea unei suprafețe mari de contact aer-masă bituminoasă, distribuită uniform în întreg spațiul de reacție al unui aparat de suflare.

Procedeu propus este nou, el făcând obiectul brevetului de invenție nr.108575, acordat de către OSIM în 1993.

### 5. Conceperea și realizarea unei instalații de laborator pentru obținerea de bitumuri pentru drumuri în conformitate cu procedeu nou propus;

Instalația este compusă din rezervor de masă bituminoasă, reactor de suflare tip coloană, pompă dozatoare cu piston, compresor de aer și vas pentru spălarea gazelor reziduale.

Automatizarea adoptată pentru instalație permite menținerea constantă a temperaturii în interiorul rezervorului pentru masă bituminoasă, respectiv în interiorul coloanei de suflare precum și reglarea debitelor de fluide.

Utilajul principal este reactorul de suflare tip coloană, acesta fiind echipat cu robinete pentru alimentarea cu masă bituminoasă, evacuarea bitumului suflat la diferite înălțimi, golire preaplin, care este necesar menținerea unui nivel constant de lichid. La interior, reactorul de suflare este înzestrat la interior cu 48 pachete de promotori statici de amestecare tip Sulzer-SMV, confecționați din tablă de inox de 0,5 mm și plasate transversal și consecutiv de-a lungul axei coloanei, astfel încât volumul util al aparatului să fie de 2000 cm<sup>3</sup>. La bază, coloana este echipată cu un sistem elicoidal pentru dispersarea aerului, iar la vârf cu un spațiu de vapori și un dispersor de apă necesar pentru cazurile de funcționare necontrolabilă a procesului.

Fluxurile de masă bituminoasă și de aer parcurg coloana de suflare în echicurent ascendent, bitumul suflat fiind evacuat, în funcție de durata de reacție, la o anumită înălțime iar aerul rezidual pe la partea superioară.

Această instalație a permis studiul procedeuului propus, la scară de laborator.

## 6. Studiul noului procedeu de obținere a biturilor pentru drumuri

Am obținut bitumuri suflate folosind instalația de laborator menționată la punctul anterior, în următoarele condiții de lucru:

- temperatura: 240 °C, 260 °C și 280 °C;
- durată de reacție: 30... 65 min.;
- raport volumetric aer / masă bituminoasă 75 ... 200, în progresie aritmetică cu rata 25, pentru fiecare pereche de valori temperatură, durată de reacție;

Am caracterizat biturile obținute prin punct de înmuiere în bilă și în inel, penetrație și conținut de asfaltene, conform metodele standardizate.

Analiza datelor experimentale obținute a permis stabilirea următoarelor condiții de lucru pot fi recomandate pentru desfășurarea procesului:

- temperatură : 260 °C...280 °C;
- raport volumetric aer / masă bituminoasă: 100...125;
- durată de reacție : 50 minute.

## 7. Studiul influenței parametrilor procesului de suflare asupra caracteristicilor biturilor suflate obținute;

Deoarece produsele obținute pot avea și alte întrebuințări decât în tehnologiile rutiere, am studiat următoarele influențe ale parametrilor de proces asupra calității biturilor obținute:

- influența duratei de reacție asupra punctului de înmuiere, penetrației și conținutului de asfaltene;
- influența temperaturii de reacție asupra punctului de înmuiere, penetrației și conținutului de asfaltene;
- influența raportului masic de alimentare a reactanților asupra punctului de înmuiere, penetrației și conținutului de asfaltene;

Am obținut 40 de dependențe exprimate grafic, pentru care am propus 9 ecuații care le descriu cu o aproximație bună (coeficienți de corelare mai mari decât 0,95). Acestea au fost prezentate sub formă de tabel, câte unul pentru fiecare categorie de dependențe studiate.

## 8. Trasarea curbelor de suflare pentru condițiile de lucru folosite la studiul noului procedeu de obținere a biturilor pentru drumuri;

Pentru biturile suflate care s-au obținut, am trasat curbele de suflare (dependența penetrației de punctul de înmuiere) caracteristice fiecărei perechi temperatură – raport volumetric de alimentare aer / masă bituminoasă.

Aceste curbe de suflare au o importanță deosebită pentru producătorii de bitum deoarece ajută la alegerea condițiilor de lucru necesare fabricării produselor de o anumită calitate.

## 9. Aprecierea stării coloidale a biturilor pentru drumuri obținute experimental;

Am determinat starea coloidală a biturilor rutiere obținute în condițiile considerate ca fiind recomandabile pentru desfășurarea procesului, prin calculul indicelui

de stabilitate coloidală din datele de compoziție pe grupe de componenți, obținute prin metoda IATROSCAN, respectiv prin calculul indicelui de penetrare din date de penetrație și punct de înmuiere înel și bilă.

Am constatat că biturile rutiere obținute au o stare coloidală de tip sol – gel, care în comparație cu starea coloidală a materiei prime a evoluat înspre sol. Această deplasare a fost ilustrată sugestiv într-o diagramă ternară similară celei menționate în literatură.

#### 10. Propunere pentru o instalație pilot productiv;

Am propus o schemă tehnologică pentru o instalație pilot productiv, care să permită studiul dinamicii procesului de obținere a biturilor pentru drumuri în condiții comerciale, studiu care este necesar dezvoltării industriale a procedurii nou studiate.

Schema propusă redă și automatizarea instalației pilot, pe baza căreia se va putea întocmi o schemă sinoptică ce va fi folosită la conducerea procesului de la un panou de comandă, în așa fel încât aceasta să poată funcționa pe platforma oricărei rafinării producătoare de bitumuri suflate.

Utilajul principal al instalației este o coloană de suflare echipată cu promotori statici de amestecare tip Sulzer SMV. Pentru o astfel de coloană dintr-o instalație pilot ipotetică, am prezentat caracteristicile dimensionale și tehnologice comparativ cu cele ale utilajului din instalația de laborator.

#### 11. Testarea amidoaminei ATD ca emulgator cationic pentru bitum;

Testarea amidoaminei ATD ca emulgator cationic pentru bitum s-a realizat în laborator, folosind o instalație prototip DALWORTH MACHINE PRODUCTS Inc., pentru obținerea de emulsii bituminoase cationice, cu ajutorul unei mori coloidale, în următoarele condiții de lucru:

- temperatura bitumului 130 °C ;
- temperatura fazei apoase 60 °C;
- debit de emulsie 4 l / minut.

În funcție de compoziția fazei apoase folosite am obținut emulsii bituminoase cationice cu rupere rapidă și semilentă fapt ce reprezintă o confirmare a datelor de literatură publicate.

Am obținut și emulsii bituminoase cationice cu rupere lentă folosind faze apoase care conțin acid clorhidric și emulgator într-un raport gravimetric de 0,8:1 respectiv de 1:1, fapt care nu a fost menționat în literatură până în prezent, pentru cazul amidoaminelor.

#### 12. Aprecierea dimensiunilor particulelor de bitum din emulsiile bituminoase obținute;

Aprecierea dimensiunilor particulelor de bitum s-a realizat prin fotografierea emulsiilor bituminoase studiate folosind un microscop optic în transmisie, marca IOR model MC1 și o cameră video US Robotics model 1689. Fotografiile obținute au permis compararea dimensiunilor particulelor de bitum cu un etalon de 15 μm.

Am constatat astfel că indiferent de tipul de rupere a emulsiei obținute dimensiunea particulelor de bitum este mai mică decât 10 microni, valoare considerată în literatura tehnică de specialitate ca fiind prag de stabilitate pentru emulsiile bituminoase.

### 13. Studiul reproductibilității caracteristicilor emulsiilor bituminoase cationice cu rupere lentă;

Pentru efectuarea studiului am obținut în laborator emulsiile bituminoase cationice cu rupere lentă, în aceleași condiții, lucrând cu un conținut de emulgator de 0,6%, la un raport gravimetric HCl : emulgator de 1:1 și un conținut prescris de bitum de 66,67 %.

Prelucrarea statistică a rezultatelor experimentale, a permis concluzionarea faptului că emulsiile bituminoase cationice cu rupere lentă obținute corespund din punct de vedere calitativ cerințelor standardizate și pot fi folosite la lucrările de drumuri.

Caracteristicile acestor emulsii sunt reproductibile având următoarele valori medii probabile, pentru o probabilitate de 95%:

- conținutul de bitum:  $62,06 \pm 0,28$  %;
- vâscozitate:  $7,91 \pm 0,12$  °E;
- omogenitate:  $0,12 \pm 0,01$  %;
- stabilitate:  $0,17 \pm 0,02$  %.

### 14. Studiul formulării emulsiilor bituminoase cationice cu bitum modificat cu latex, folosind emulgatorul ATD;

Am obținut emulsii bituminoase cationice folosind trei faze apoase diferite, în care s-au înglobat trei cantități diferite de latex butonal LS 170, exprimate procentual față de întreaga cantitate de produs. se pot obține toate tipurile de emulsii bituminoase cationice cu bitum modificat cu latex.

Datele obținute la caracterizarea acestor emulsii au arătat că emulgatorul ATD poate fi folosit și la obținerea de emulsii bituminoase cationice cu bitum modificat cu latex într-un dozaj de 0,5...1 %, având rupere semilentă și lentă, care corespund cerințelor standardizate pentru a fi utilizabile în tehnologiile rutiere.

### 15. Studiul adezivității bitumului aditivat cu amidoamina ATD la agregatele naturale de dolomită;

Am aditivat bitumul de bază folosind dozaje diferite de amidoamină ATD, prin adăugarea acesteia sub agitare, la temperatură și timp de amestecare constante.

Am caracterizat bitumul astfel aditivat și am determinat adezivitatea sa la agregatele naturale de dolomită folosind metoda cantitativă, conform STAS 10969/3-83.

Datele obținute au permis următoarele constatări:

- conținutul de aditiv adăugat în bitum nu determină modificări semnificative ale penetrației și punctului de înmuiere inel și bilă;
- la o temperatură de aditivare constantă, adezivitatea are un maxim în intervalul de concentrații de aditiv 0.5...1.5 %;
- amidoamina ATD determină o creștere însemnată a adezivității bitumului, de la 76% la 95,89 % , obținută la un conținut de 1% aditiv, adăugat la 150°C. De asemenea se observă că valorile adezivităților se situează sistematic peste 80% fapt care îl recomandă ca un bun agent de adezivitate pentru bitum;
- conținutul de aditiv (pentru care adezivitatea bitumului aditivat la agregatele naturale este maximă, în condiții de lucru constante) recomandabil din punct de vedere economic, este situat în jurul valorii de 1%, indiferent de temperatura de amestecare.

16. Studiul adezivității bitumului provenit din emulsii bituminoase cationice obținute cu ajutorul amidoaminei ATD, la agregatele naturale de dolomită,

Am folosit trei emulsii bituminoase cationice tip EBC 60, care s-au obținut folosind trei dozaje diferite de emulgator ATD.

Analiza datelor experimentale a arătat că adezivitatea la agregatele naturale a biturilor rezultate după ruperea emulsiilor studiate are un maxim corespunzător unei concentrații de emulgator de 0,6...1 %.

Am constatat că folosirea aceluiași dozaj de amidoamină ATD la aditivarea respectiv la emulsionarea bitumului pentru drumuri nu conduce la același efect în ceea ce privește îmbunătățirea adezivității sale la agregatele naturale. Acest fapt se explică prin realizarea unei distribuții mai uniforme a amidoaminei în masa bitumului în procesul de emulsionare decât în cel de aditivare.

**Concluzii generale** care se desprind din prezenta teză, sunt următoarele:

1. Masele bituminoase folosite ca materie primă la fabricarea biturilor neparafinoase pentru drumuri, nu au caracteristici și compoziție constante;
2. Procedul industrial de fabricare a biturilor pentru drumuri prin suflare cu aer are deficiențe legate de amestecarea reactanților;
3. Procedul de fabricare a biturilor pentru drumuri prin suflare cu aer, descris de brevetul 108575, acordat de OSIM în 1993, permite obținerea de bitumuri de bună calitate, în condiții de lucru mai avantajoase;
4. Amidoamina ATD poate fi folosită ca emulgator pentru obținerea de emulsii bituminoase cationice (cu rupere rapidă, semilentă și lentă) atât cu bitum pur cât și cu bitum modificat cu latex, pentru a fi folosite la lucrările de construcții și întreținere a drumurilor;
5. Amidoamina ATD poate fi folosită ca agent de adezivitate pentru bitumuri de drumuri .

## Bibliografie

1. Martin, O., *Bitumen, Teere, Asphalte, Peche*, **11**, p.285.
2. \*\*\* *Bull. Liaison Labo. P. et Ch.*, nr. special V, dec. 1977.
3. \*\*\* *The Schell Bitumen Handbook*, f.l., 1991.
4. \*\*\* *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, fourth edition, vol.3, John Wiley & Sons, New York, f.a..
5. \*\*\* *Enciclopedia de Chimie*, vol. 1, Ed. Academiei, București, f.a..
6. Suci, G.C., *Ingineria prelucrării hidrocarburilor*, vol. 4., Editura Tehnică, București, 1993.
7. \*\*\* *Lucrări de drumuri. Terminologie*. STAS 4032 / 1 – 90.
8. Micu, I., *Bitumuri: compoziție, reologie, tehnologie*, sinteză documentară, Centrul de Documentare al Industriei Chimice și Petroliere, București, 1974.
9. Neuman, H.J., *Bitumen und seine Anwendung*, Expert Verlag, f.l., f.a.
10. Nicoară, L. ș.a., *Îndrumătorul laboratorului de drumuri*, Editura Tehnică, București, 1985.
11. Barth, E.J., *Asphalt. Science and Technology*, vol.1, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1962.
12. Wagner, M. ș.a. *Petrol și Gaze*, **21**, 8, 1970, p.486.
13. Briant, J. și Hotier, G., *Rev. I.F.P.*, Ian. - Feb., 1983, p.85.
14. Iovanović, J.A., *J. Serb. Chem. Soc.*, **59**, 9, 1994, p.619.
15. Vecchi, C., *La Rivista dei Combustibili*, **47**, 3, 1994, p.619.
16. Strausz, O.P., *Fuel*, **71**, 1992, p.1355.
17. Guy, R. și Such, C., *Bull. Liaison Labo. P. et Ch.*, 168, Jul., 1990.
18. Sheu, E.Y. ș.a. *Fuel*, **73**, 1, 1994, p. 45.
19. Sheu, E.Y. ș.a. *Fuel*, **73**, 11, 1994, p. 1765.
20. Sheu, E.Y. ș.a. *Fuel*, **72**, 7, 1993, p. 977.
21. Knoterus, J., *Erdöl und Kohle*, **23**, 6, 1970, p.341.
22. Bold, N. ș.a. *Revista de Chimie*, **34**, 6, 1983, p.544.
23. Savu, C., ș.a., *Petrol și Gaze*, **21**, 6, 1970, p. 355.
24. Nastjinkoff, J., *Petroleum*, **23**, 1927, p.1541.
25. Lippincot, A. și Haos J. *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 1939, p. 427.
26. Ionescu, Dorina, Contribuție la caracterizarea comparativă a biturilor de drumuri cu  $P_{25}=80-120$  1/10 mm fabricate din țițeiuri românești, în vederea stabilirii potențialului lor calitativ de folosință rațională la execuția îmbrăcămintilor bituminoase pentru drumuri, Teză de doctorat, Timișoara, 1981.
27. Uglea, C.V., Cromatografia pe gel permeabil – noi domenii de aplicare, Ed. Academiei R.S.R., București, 1976.
28. Dark, W.A. și Mc Gough, R.R., *J. Chromat. Sci.*, **16**, 12, 1978, p. 610.
29. Griselli, C. și Riva, A., *La Rivista dei Combustibili*, **45**, 4, 1991, p.23.
30. Maynowschi, L. ș.a., *J. Planar Chrom.*, **7**, 1994, p.122.
31. Constantinides, G. și Lorin, C., *La Rivista dei Combustibili*, **36**, 1, 1983, p.12.
32. \*\*\* "Iatroscan", Prospect Iatron Laboratories, f.l., f.a..
33. Yen, T.F., *Bull P.C.*, **3**, 44, 1992, p.23.
34. Kinnaird, R., *Proc. Assoc. Asph. Paving. Tech.*, **27**, 1958, p.155.
35. Barth, E.J., *Asphalt. Science and Technology*, vol.2, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1962.
36. Güsfield, K. H., *Bitumen*, **4**, 1986, p.146.

37. Stelea, Ileana, Studiul evoluției cercetărilor privind caracteristicile biturilor rutiere în vederea utilizării lor eficiente, sinteză documentară, U. "Politehnica" Timișoara, Facultatea de Construcții și Arhitectură, Timișoara, 1998.
38. Soury, M., *Révue Générale des Routes et des Aerodrome*, 1, 1994, p.29.
39. Popescu, Nadia și Boicu, M., Norme europene pentru materiale bituminoase, în convolutul "Al X - lea Congres Național de Drumuri și Poduri", vol. II., Iași, 1998, p.242.
40. \*\*\* Lucrări de drumuri. Bitum neparafinos pentru drumuri., STAS 754 – 86.
41. Dumitru, P. ș.a., Considerații privind implementarea specificației SHRP pentru biturile rutiere în țara noastră, în convolutul seminarului "Îmbrăcăminți Rutiere Moderne", Cluj – Napoca, 1995, p. 146.
42. \*\*\* AASHTO:MP1, Standard privind clasificarea lianților bituminoși.
43. Brûllé, B., *Révue Générale des Routes et des Aerodrome*, 711, 1994, p.18.
44. \*\*\* "Iterlene". Activanții pentru adeziune, prospect Iterchimica, f.l., f.a..
45. \*\*\* "Adirol" agent de adezivitate, prospect ICERP Ploiești, f.l., f.a..
46. \*\*\* Prospect Poll Chimic Giurgiu, f.l., f.a..
47. Durrieu, F., *Bitume Actualités*, 92, dec.,1990, p.6.
48. \*\*\* Encyclopedia of Polimer Science and Technology, vol 8, John Wiley & Sons., Inc., New York, 1968.
49. \*\*\* Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, fourth edition, vol.17, John Wiley & Sons, New York, f.a..
50. Popescu, Nadia și Boicu., M., Unele considerații privind utilizarea bitumului modificat la executia îmbrăcăminților bituminoase, în convolutul simpozionului "Progrese în concepția și realizarea infrastructurilor pentru transporturi", Timișoara, 1995, p.47.
51. Migliori, F. ș.a., *Révue Générale des Routes et des Aerodrome*, 799, 1993, p. 23.
52. \*\*\* Instrucțiuni tehnice privind metoda de determinare a revenirii elastice a bitumului modificat cu polimeri, Indicativ AND nr. 367/I-1996.
53. \*\*\* Instrucțiuni tehnice privind metoda de determinare a stabilității la stocare a bitumului modificat cu polimeri, Indicativ AND nr. 367/II-1996.
54. \*\*\* Instrucțiuni tehnice pentru determinarea conținutului de polimer din bitumul modificat prin spectrofotometrie în IR, Indicativ AND nr. 367/III-1996.
55. \*\*\* Instrucțiuni tehnice pentru determinarea gradului de omogenitate al amestecurilor bifazice bitum – polimer prin utilizarea microscopului de fluorescență, Indicativ AND nr. 367/IV-1996.
56. Tindeche, S., *Petrol și Gaze*, 19, 4, 1968, p. 285.
57. Stuttgart, K.K., *Bitumen, Teere, Asphalte, Peche*, 12, 1972, p.285
58. Oprea, S și Dumitriu, E., Tehnologie Chimică Organică, vol. 1, Ed. Tehnică, București, 1970.
59. \*\*\* Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 1998
60. \*\*\* Enciclopedia de Chimie, vol. 5, Ed. Academiei, București, f.a..
61. Lieberman, N.P., *Hydroc. Procc.*, apr., 1984, p.143.
62. Rădulescu, G.A. și Grigoriu, D.I., Fabricarea produselor petroliere, Ed. Tehnică, București, 1970.
63. Ilea, M. și Rădulescu, G.A., Fizico – chimia și tehnologia uleiurilor lubrefiante, vol. 1, Ed. Tehnică, București, 1982.
64. Mărculescu, N. și Rașeev, S., *Petrol și Gaze*, 22, 3, 1971, p.153.
65. Mărculescu, N. și Rașeev, S., *Petrol și Gaze*, 22, 7, 1971, p. 426.
66. Grigoriu, D.I., ș.a., *Petrol și Gaze*, 13, 10, 1962, p. 310.



67. Raț, V., Simandi, B., Deak, A., Manczinger, J., Metzci, M și Morovjan, G., High Pressure Extraction în Packed Column with a New Type of Regular Packing, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Symposium on Supercritical Fluids, Strassbourg, 1994, vol. 2, p.153.
68. Sovova, Helena, Raț, V., Khachaturjan, Margarita and Vlcek, D., *Journal of Supercritical Fluids*, 14, 1999, p.145.
69. Brevet USA nr. 4354928, (1982).
70. Milind, D.D. ș.a., *Fuel*, 71, dec., 1992, p. 1519.
71. Giavarini, C. și Tombolini, A., *La Rivista dei Combustibili*, 36, 3, 1982, p. 81.
72. Savu, C., *Petrol și Gaze*, 21, 3, 1970, p. 154.
73. Al-Douri, A., *Erdöl und Kohle*, 42, 2, 1989, p. 68.
74. Pathwardhan, S.R. și Klade, S.B., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 21, 1, 1982, p.154.
75. Corbett, L.W., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 14, 2, 1975. p. 181.
76. Schorr, V. ș.a. *Petrol și Gaze*, 21, 2, 1970, p. 119.
77. Țunescu, R.C., Tehnologia distilării țiteiului, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1970.
78. \*\*\* Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, second edition, vol.3, John Wiley & Sons, New York, f.a..
79. Godnicov, I.V., Proizvodstvo neftianîh bitumum, Ed. Himiia, Moscova, 1983.
80. Godnicov, I.V., Sovremenia tehnologiia proizvodstvo ohislenik bituminov, Ed. Himiia, Moscova, 1980.
81. Brevet USA nr. 4,202,755, (1981).
82. Brevet USA nr. 4,456,523, (1984).
83. Brevet USA nr. 4,618,373, (1986).
84. Brevet USA nr. 4,440,570, (1984).
85. Douri, A.A. ș.a., *Erdöl und Kohle*, 42, 4, 1989, p. 38.
86. Scheianu, I. ș.a., *Petrol și Gaze*, 12, 1961, p. 267.
87. Quddus, M.A. și Khan, F., *Chem. Ing. Tech.*, 63, 2, 1991, p.170.
88. Quddus, M.A. și Khan, F., *Fuel*, 69, 1990, p.509
89. \*\*\* Les Émulsions de bitum. Généralité. Applications., Syndicat des fabricants d'émulsions routières de bitume, Paris, 1988.
90. Alexa, I. și Bîlțiu, Aurica, Emulsii bituminoase, Ed. Mirton, Timișoara, 1988.
91. \*\*\* *Materials and Structures*, 25, 1995, p. 17.
92. Sauterey, R., *Bull. Liaison Labo. P. et Ch.*, spécial W, 1974, p.38.
93. \*\*\* Enciclopedia de Chimie, vol. 6, Ed. Academiei, București, 1989.
94. Becher, P., Encyclopedia of Emulsions Technology, M.Dekker Inc., New York, 1983.
95. Gheorghiu, G. și Untu, R., Prefabricate din mixturi asfaltice, Ed. Tehnică, București, 1981.
96. \*\*\* “Soaps and Detergents”. A Theoretical and Practical Review, L.Spitz Inc., Skokie, Illinois, 1996.
97. Holleran, G., “Analysis of Emulsion Stability and Asphalt Compatibility”, Proceedings of “ISAET '99”, New York, 1999, p.33.
98. \*\*\* Metodologia de determinare a caracteristicilor emulsiilor bituminoase cationice utilizate la lucrările de drumuri, Indicativ AND nr.367/IV-1996.
99. Laino, A., “Emulsions Modified with Asphaltite”, Proceedings of “ISAET '99”, New York, 1999, p.167.
100. Serfass, J.P., “Emulsions Modified by Incorporation of a Reactiv System”, Proceedings of “ISAET '99”, New York, 1999, p.177.

101. Duriez, M., *Construction*, **16**, 4, 1961, p.13.
102. Kresse, H., *Bitumen- Teere- Asphalte- Peche und verwandte Stoffe*, **2**, 2, 1958, p.39.
103. Kresse, H., *Bitumen- Teere- Asphalte- Peche und verwandte Stoffe*, **7**, 7, 1956, p.301.
104. Nussel, H. și Bush, A., *Bitumen- Teere- Asphalte- Peche und verwandte Stoffe*, **7**, 11, 1956, p.423.
105. Goulard, P. și Besnard, I., *Bull. Liaison Labo. P. et Ch.*, spécial W, 1974, p.38.
106. Giger, J. și Ramond, G., *Bull. Liaison Labo. P. et Ch.*, spécial W, 1974, p.32.
107. Rajagopalan, R. și Tien, C., *Can. J. Chem. Eng.*, 51, 1973, p.272.
108. Jalina, I., Emulsiile și aplicațiile lor, Ed. Tehnică, București, 1961.
109. Brevet USA, nr. 5,670,087, (1997).
110. Brevet USA, nr. 5,405,430, (1998).
111. Ludwig, W.G., *Seifen Öle Fette Wachse*, 98, 1972, p.224.
112. Brevet USA, nr.5,405,439, (1995).
113. Lobădeanu, M., Emulsii bituminoase pentru lucrări de drumuri, Sinteză documentară, Institutul de documentare Tehnică, București, 1962.
114. \*\*\* Lucrări de drumuri, Emulsii bituminoase cationice cu rupere rapidă pentru lucrările de drumuri, STAS 8877-72.
115. \*\*\* Lucrări de drumuri, Adezivitatea biturilor pentru drumuri la agregatele naturale, STAS 10969/3-83.
116. \*\*\* “Sartorius MA 30”, Prospect Sartorius, f.l., f.a..
117. Bloemink, F. și Patermann, E., *Bitumen- Teere- Asphalte- Peche und verwandte Stoffe*, 10, 1, 1959, p.43.
118. Ramond, G., *Bull. Liaison Labo. P. et Ch.*, spécial W, 1974, p. 23.
119. Ramond, G., *Bull. Liaison Labo. P. et Ch.*, spécial V, 1977, p. 13.
120. \*\*\* *Révue Générale des Routes et des Aerodrome*, 754, 1993.
121. Stelea, L., “Progrese în concepția și realizarea infrastructurilor pentru transporturi rutiere”, “Zilele Academice Timișene”, în convolutul simpozionului “ Progrese în concepția și realizarea infrastructurilor pentru transporturi “, Timișoara, 1995, p.14.
122. Bucșă, D., “Acțiuni de restructurare a Administrației Naționale a Drumurilor; Modernizarea infrastructurii rutiere în România”, în convolutul “ Al X - lea Congres Național de Drumuri și Poduri “, vol. I., Iași, 1998, p.15.
123. **Goanță, I.**, Grozav, A., Muntean Cornelia, Vezoc Dana, Jurcuță Maria, Iorga Mirela și Roșu, D., “Studiul variabilității compoziției maselor asfaltice provenite de la Rafinăria Petrosub Suplacul de Barcău”, “Zilele Academice Timișene”, în convolutul simpozionului “ Progrese în concepția și realizarea infrastructurilor pentru transporturi “, Timișoara, 1995, p.190.
124. Glück, A., Metode matematice în industria chimică, Ed. Tehnică, București, 1971.
125. Batuner, L. M. și Pozin, M. E., Metode matematice în tehnica chimică, Ed. Tehnică, București, 1986;
126. Baron, T., Metode statistice pentru analiza și controlul producției, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979.
127. Vlădea, R., Grozav, A. și **Goanță, I.**, “Procedeu pentru obținerea biturilor oxidate și instalație de realizare a acesteia”, Brevet românesc nr. 108575, (1993).
128. \*\*\* Ullmans Encyclopedia der Technischen Chemie, vol. B2, Verlag Chemie GmbH, 1972, 250.
129. Schiller, D. și Ostertag, K., *Verfahrenstechnik*, 6, 1971, p.45.
130. Schutz, G., *Chem. Ing. Techn.*, 47, 1975, p.391.
131. Tauscher, W., *Verfahrenstechnik*, 10, 1976, p.258.

132. \*\*\* Prospect Sulzer Brother Ltd., Wienterthur, Elveția, 1988.
133. \*\*\* Prospect Sulzer Brother Ltd., Wienterthur, Elveția, 1991.
134. Brunemann, H. și John, G., *Chem. Ing. Techn.*, 47, 1975, p.307.
135. Pann, L., *Powder. Technol.*, 4, 1970, p.345.
136. Chen, S.J., *AIChE J.*, 18, 1972, p.984.
137. Brevet USA, nr. 2416628.
138. Dolling, E. și Rautenbach, R., *Chem. Ing. Techn.*, 43, 1972, p.123.
139. Kabatek, J. ș.a., *Chem. Eng. Proc.*, 25, 1989, p.59.
140. Kawamura, K., *Kagayo Kojyo*, 16, 11, 1972, p.83.
141. Shintre, S.N. *Indian Journal of Technology*, 24, 7, 1986, p.240.
142. Rusnac, L., Vlădea, R.V. și Davidescu, C., “Promotori statici de amestecare. I. Mecanismul amestecării în regim de curgere laminar.”, în convolutul simpozionului “Utilizarea calculatoarelor în chimie și inginerie chimică”, Timișoara, 1992, p.122.
143. Tauscher, W.A. și Streiff, F.A., *VGB Kraftwerkstechnik*, 60, 4, 1980, p. 280.
144. \*\*\* Ullmans Encyclopedoa der Technischen Chemie, vol. B4. Verlag Chemie GmbH, 1972.
145. Hartung, K.H. și Higby, W., *Chem. Ing. Techn.*, 44, 1972, p.1051.
146. Gyenis, G. ș.a., *Magy. Chem. Lapja.*, 40, 1985, p.433.
147. Amanatidou Elisavet, Ștefănuț Mariana, **Goanță, I.** și Vlădea R., “Obtaining of Liquid Membranes in Batch – Recycle Instalations”, Tehnika Chronika Scientific Journal of Technical Chamber of Greece, nr. 1-2, 1995, p. 7.
148. **Goanță, I.** și Grozav, A., “Îmbunătățirea procesului de obținere a biturilor rutiere de tip D 80/120”, în convolutul seminarului “Îmbrăcămiți rutiere moderne”, Cluj-Napoca, 1995, p. 150.
149. **Goanță, I.**, Grozav, A. și Muntean Cornelia, “Influența parametrilor de proces asupra calității biturilor oxidate de tip D 80/120 obținute printr-un procedeu continuu”, în convolutul seminarului “Îmbrăcămiți rutiere moderne”, Cluj-Napoca, 1995, p. 156.
150. **Goanță, I.**, Grozav, A., Raț, V., Muntean Cornelia, Iorga Mirela, Vezoc Dana, Jurcuță Maria și Roșu D., “Oxidarea cu aer a maselor asfaltice într-un reactor continuu tip coloană, prevăzut cu promotori statici de amestecare”, Zilele Academice Timișene, în convolutul simpozionului “Secția Științe Chimice”, Timișoara, 1995, p. 11.
151. **Goanță, I.**, Grozav, A., Raț V., Muntean Cornelia, Iorga Mirela, Vezoc Dana, Jurcuță Maria și Roșu D., “Relative dependence between the operating parameters and the characteristics of the products in air blowing of oil residues”, in Chem. Bull., UTT, 41, 1-2, 1996, p. 59.
152. **Goanță, I.**, Vezoc Dana, Muntean Cornelia, Iorga Mirela și Roșu D., “Bitumuri diluate neparafmoase cu calități rutiere”, în convolutul “Seminar Național de Inginerie Chimică”, Timișoara, 1996, p. 152.
153. Albert, A., *Heterocyclic Chemistry*, Second Edition, Univ. of London, The Athlone Press, London, 1968.
154. **Goanță, I.** Roșu, D. și Pleșu Nicoleta, “Aprecierea stării coloidale a materialelor bituminoase”, acceptat la Zilele Academice Timișene, Timișoara, 2001.
155. Berty, J.M., *Chemical Engineering Progress*, sept., 1979, p.48
156. Literat, L. Fenomene de transfer și utilaje în industria chimică. Procese de transport., Univ. Cluj-Napoca, 1985.
157. Bratu, E.A. Operații unitare în ingineria chimică., Ed. Tehnică, București, 1984.
158. Bratu, E.A. *Revista de Chimie*, 12, 4, 1961.

159. Ștefănuț Mariana, **Goanță, I.** și Cojocaru Lorely și Pleșu Nicoleta, “Obținerea unor amidoamine și imidazoline cu rol de emulgatori și adezivi pentru drumuri rutiere”. Acceptat spre publicare la Chem. Bull. Timișoara, 1998.
160. Ștefănuț Mariana, **Goanță, I.** și Cojocaru Loreley, “Obtaining of some cationic emulsifier applicable for bituminous emulsions”, Zilele Academice Timișene, în convolutul “Conceptii moderne privind proiectarea, realizarea și întreținerea infrastructurilor pentru transport”, vol. 2, Timișoara, 1997, p. 105.
161. **Goanță, I.**, Pleșu Nicoleta, Ștefănuț Mariana, Cojocaru Loreley, “Emulgator cationic pentru emulsii bituminoase”, Proceedings of the IV<sup>th</sup> International Symposium Regional Multidisciplinary Research, Timișoara, 2000. p.923.
162. Ștefănuț, Mariana, **Goanță, I.**, Cojocariu, Loreley. Pleșu, Nicoleta și Nicoară. L.. “Some cationic emulsifiers and their Performances for Bitumen”, Ref. Nr.273, Congres Mondial du Emulsion, Bordeaux, 1977.
163. \*\*\* Merck Index, The 11<sup>th</sup> Edition, f.l., 1989.
164. Nenișescu, C.D., “Manualul Inginerului Chimist”, vol.1, Ed. Tehnică, București, 1951.
165. \*\*\* Caiet de sarcini nr.1/ 1996, INCEMC Timișoara.
166. \*\*\* Prospect Dalworth Machine Products Inc., f.l., 1987.
167. **Goanță, I.**, Ștefănuț Mariana, Tănăsescu Mirela și Bereznicu Elena, “Noi emulsii bituminoase cationice; determinări preliminare”, în convolutul “Al X-lea Congres Național de Drumuri și Poduri”, vol. II, Iași, 1998, p. 150.
168. **Goanță, I.**, Luca, D. și Pleșu Nicoleta, Aprecierea dimensiunilor particulelor de bitum din emulsiile bituminoase cationice, acceptat la Zilele Academice Timișene, Timișoara, 2001.
169. **Goanță, I.**, Tănăsescu Mirela, Pleșu Nicoleta, și Ștefănuț Mariana, “Stabilirea experimentală a dozajelor pentru obținerea emulsiilor bituminoase cationice cu timpi de rupere diferiți”, Zilele Academice Timișene, în convolutul simpozionului, “Infrastructuri eficiente pentru transporturile terestre”, vol.I, Timișoara, 1999, p. 154.
170. **Goanță, I.**, Pleșu Nicoleta, Bereznicu Elena și Roșu D., “Studii privind testarea unui nou agent de adezivitate pentru bitumul rutier”, în convolutul simpozionului “Tinerii și cercetarea multidisciplinară”, Timișoara, 1998, p. 133.
171. **Goanță, I.**, Ghihor-Izdrăilă, Anca, Streleț, Minodora și Roșu, D., “Adezivitatea bitumului aditivat sau emulsionat la agregatele naturale de dolomită”, acceptat la Zilele Academice Timișene, Timișoara, 2001.

|                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Introducere</b> .....                                                                                            | 1  |
| <b>Capitolul 1. Bitumuri rutiere</b> .....                                                                          | 3  |
| 1.1 Compoziția și constituția bitumurilor rutiere.....                                                              | 3  |
| 1.1.1 Compoziția elementală a bitumurilor rutiere.....                                                              | 3  |
| 1.1.2 Clase de compuși prezenți în bitumurile rutiere.....                                                          | 4  |
| 1.1.3. Grupe generice de componenți.....                                                                            | 6  |
| 1.1.3.1. Asfaltene.....                                                                                             | 6  |
| 1.1.3.2. Rășini.....                                                                                                | 9  |
| 1.1.3.3. Uleiuri.....                                                                                               | 10 |
| 1.1.4. Metode moderne de analiză a bitumurilor rutiere.....                                                         | 12 |
| 1.1.4.1. Principiile metodelor de separare și analiză.....                                                          | 12 |
| 1.1.4.2. Analiza compoziției generice a bitumurilor prin metoda IATROSCAN.....                                      | 16 |
| 1.2 Starea coloidală a bitumurilor.....                                                                             | 19 |
| 1.2.1 Structura coloidală a bitumurilor.....                                                                        | 19 |
| 1.2.2 Aprecierea stării coloidale a bitumurilor.....                                                                | 22 |
| 1.2.2.1 Aprecierea stării coloidale a bitumurilor folosind indicele de penetrare.....                               | 22 |
| 1.2.2.2 Aprecierea stării coloidale a bitumurilor utilizând date de compoziție pe grupe generice de componenți..... | 23 |
| 1.3. Clasificarea bitumurilor rutiere.....                                                                          | 25 |
| 1.4 Bitumuri aditivate și modificate, folosite în tehnica rutieră.....                                              | 32 |
| 1.5 Tehnologii de obținere a bitumurilor rutiere.....                                                               | 37 |
| 1.5.1 Obținerea bitumurilor rutiere prin procese de distilare.....                                                  | 40 |
| 1.5.2 Obținerea bitumurilor rutiere prin procese de extracție.....                                                  | 42 |
| 1.5.3 Obținerea bitumurilor rutiere prin procese de suflare cu aer a maselor bituminoase.....                       | 45 |
| 1.5.3.1 Considerații chimice privind procesele de suflare cu aer a maselor bituminoase.....                         | 45 |
| 1.5.3.2 Considerații tehnologice privind procesele de suflare cu aer a maselor bituminoase.....                     | 48 |
| <b>Capitolul 2 Emulsii bituminoase folosite în tehnica rutieră</b> .....                                            | 59 |
| 2.1 Istoric.....                                                                                                    | 59 |
| 2.2 Noțiuni generale.....                                                                                           | 59 |
| 2.3 Clasificarea emulsiilor bituminoase.....                                                                        | 62 |
| 2.4 Tehnica și tehnologia de fabricare a emulsiilor bituminoase.....                                                | 63 |
| 2.4.1 Componenții emulsiilor bituminoase.....                                                                       | 64 |
| 2.4.2 Tehnologia de fabricare a emulsiilor bituminoase.....                                                         | 65 |
| 2.4.2.1 Aparată de emulsionare.....                                                                                 | 67 |
| 2.4.2.2 Variabile de proces.....                                                                                    | 69 |

|                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.5 Proprietățile emulsiilor bituminoase.....                                                       | 71 |
| 2.5.1 Conținutul de bitum.....                                                                      | 71 |
| 2.5.2 Proprietățile electrice (electroforeza)....                                                   | 72 |
| 2.5.3. Viscositatea.....                                                                            | 72 |
| 2.5.4 Omogenitatea emulsiei bituminoase....                                                         | 74 |
| 2.5.5 Stabilitatea la stocare.....                                                                  | 74 |
| 2.5.6 Ruperea emulsiilor bituminoase și adezivitatea bitumului rezidual la agregatele naturale..... | 77 |
| 2.5.6.1 Mecanismul adezivității bitumului la agregatele naturale..                                  | 77 |
| 2.5.6.2. Ruperea emulsiilor bituminoase în prezența agregatelor naturale.....                       | 80 |
| 2.6 Metode și aparate moderne pentru investigarea emulsiilor bituminoase.....                       | 84 |
| 2.7 Stocarea și transportul emulsiilor bituminoase.....                                             | 88 |

### **Capitolul 3. Contribuții la realizarea unui nou procedeu de obținere a biturilor pentru drumuri prin suflarea cu aer a maselor bituminoase.....**

90

|                                                                                                                                                      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.1 Analiza cauzelor care determină nereproductibilitatea calității biturilor neparafinoase pentru drumuri.....                                      | 91  |
| 3.1.1 Studiul variabilității compoziției și caracteristicilor maselor bituminoase neparafinoase folosite la fabricarea biturilor pentru drumuri..... | 91  |
| 3.1.1.1 Metodologia de lucru.....                                                                                                                    | 91  |
| 3.1.1.2 Variabilitatea compoziției și a caracteristicilor maselor bituminoase neparafinoase folosite la fabricarea biturilor pentru drumuri.....     | 93  |
| 3.1.2 Studiul procesului tehnologic de fabricare a biturilor pentru drumuri prin suflare cu aer a maselor bituminoase.....                           | 133 |
| 3.2 Studiul unui procedeu nou pentru obținerea biturilor suflate..                                                                                   | 135 |
| 3.2.1 Promotori statici de amestecare.....                                                                                                           | 136 |
| 3.2.2 Instalație de laborator pentru suflarea cu aer a maselor bituminoase .....                                                                     | 142 |
| 3.2.3 Studiul influenței parametrilor procesului de suflare asupra caracteristicilor biturilor obținute.....                                         | 144 |
| 3.2.3.1 Metodologia de lucru.....                                                                                                                    | 144 |
| 3.2.3.2 Rezultate și discuții.....                                                                                                                   | 144 |
| 3.2.3.3 Influența duratei de reacție asupra calității biturilor suflate.....                                                                         | 147 |
| 3.2.3.4. Influența raportului volumetric de alimentare aer / masă bituminoasă asupra calității biturilor obținute..                                  | 160 |
| 3.2.3.5. Influența temperaturii de reacție asupra calității biturilor obținute.....                                                                  | 170 |
| 3.2.3.6 Curbele de suflare pentru biturile obținute...                                                                                               | 180 |
| 3.2.4 Aprecierea stării coloidale a biturilor pentru drumuri obținute experimental.....                                                              | 184 |
| 3.3 Propunere pentru o instalație pilot productiv..                                                                                                  | 187 |
| 3.3.1 Instalația pilot productiv .....                                                                                                               | 187 |
| 3.3.2 Dimensionarea coloanei de suflare.....                                                                                                         | 189 |

|                                                                                                                                                                       |                  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| <b>Capitolul 4. Contribuții la testarea în laborator a unei noi amidoamine, utilizabile ca emulgator cationic respectiv ca agent de adezivitate pentru bitum.....</b> | <b>..192</b>     |
| 4.1 Amidoamina ATD.....                                                                                                                                               | .....192         |
| 4.2 Testarea amidoaminei ATD ca emulgator cationic pentru bitum .                                                                                                     | 194              |
| 4.2.1 Instalația experimentală .....                                                                                                                                  | ..194            |
| 4.2.2 Metodologia și modul de lucru .....                                                                                                                             | ..195            |
| 4.2.3. Studiul formulării emulsiilor bituminoase cu bitum pur                                                                                                         | ..196            |
| 4.2.4. Studiul reproductibilității caracteristicilor emulsiilor bituminoase cationice cu rupere lentă .....                                                           | ..200            |
| 4.2.5. Studiul formulării emulsiilor bituminoase cationice cu bitum modificat cu latex ... ..                                                                         | ..205            |
| 4.3 Testarea amidoaminei ATD ca agent de adezivitate pentru bitum                                                                                                     | ..208            |
| 4.3.1 Metodologia și modul de lucru .....                                                                                                                             | 208              |
| 4.3.2 Studiul adezivității bitumului aditivat cu amidoamina ATD la agregatele naturale de dolomită. ....                                                              | ..211            |
| 4.3.3 Studiul adezivității bitumului provenit din emulsii bituminoase cationice obținute cu ajutorul amidoaminei ATD, la agregatele naturale de dolomită.....         | ..213            |
| <br><b>Contribuții originale și concluzii generale .....</b>                                                                                                          | <br><b>..215</b> |
| <br><b>Bibliografie.....</b>                                                                                                                                          | <br><b>..222</b> |