

УДК 665.775

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НА МЕЗОСТРУКТУРУ НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ

**Н.П. СУХОВИЛО, канд. техн. наук, доц. С. М. ТКАЧЕВ,
канд. техн. наук, доц. Н. В. ОЩЕПКОВА
(Полоцкий государственный университет)**

Методом оптической микроскопии изучена структура поверхностного микрорельефа остаточных, окисленных и компаундированных нефтяных битумов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в битумах, полученных с использованием различных технологий, образуются агрегаты асфальтенов разного строения.

Свойства битумов (растяжимость, температуры растяжения и хрупкости, устойчивость к термоокислительному старению и др.), влияющие на их поведение при эксплуатации, зависят от компонентного состава, дисперсности, молекулярной и надмолекулярной структуры битумов, характера и интенсивности внешних воздействий [1-3].

Битумы, характеризующиеся наличием пространственной коагуляционной сетки из асфальтенов (структура типа гель), пластичны в широком интервале температур, тиксотропны, обладают заметным пределом текучести и дают пологую вязкостно-температурную кривую. Однако они обладают низкой растяжимостью. Битумы со структурой типа золь отличаются узким интервалом пластичности, они нетиксотропны, характеризуются резким изменением вязкости при росте температуры. Выделяют и промежуточную структуру «золь-гель». В этом случае битумы содержат вторичные структурные образования асфальтенов, однако сплошная сетка из них не образуется [4]. Такие системы (типа золь-гель) обладают лучшими низкотемпературными свойствами, но худшими показателями растяжимости и адгезии по сравнению с битумами типа золь. Битумы со структурой «золь» характеризуются лучшей коллоидной стабильностью. Высокая пластичность и хорошие адгезионные характеристики битумов типа золь обеспечивают повышенную гидрофобность и трещиностойкость асфальтобетонов на их основе, по сравнению с композициями того же состава, но содержащими битум типа золь-гель [5, 6].

Битумы типа гель имеют более низкие температуры перехода из упругопластического в вязкоструктурированное состояние по сравнению с битумами структуры «золь-гель» или «золь». Поэтому при переходе их структуры из состояния «золь» в «гель» понижаются температура растрескивания и температура хрупкости (при одинаковой пенетрации при 25 °С) [3].

Исследования усталостной долговечности битумов показали, что наименее устойчивыми к усталостному механическому воздействию в интервале температур от минус 30 до 0 °С являются битумы со структурой «золь», а со структурой «гель» - наиболее устойчивы. Большая чувствительность к динамическому механическому воздействию битумов со структурой «золь» обуславливает более высокие значения температуры растрескивания этих битумов и битумоминеральных композиций на их основе [3, 7]. Битумы с промежуточной структурой («золь-гель») имеют средние показатели усталостной долговечности.

По мере перехода структуры от золя к гелю чувствительность битумов к скорости механического нагружения постоянно снижается [3]. Минимальной чувствительностью показателей трещиностойкости к скорости охлаждения (температурного нагружения) обладают битумы типа золь-гель. По мере перехода от золь-геля к золю или к гелю чувствительность к скорости охлаждения возрастает [3].

Для образцов с одинаковой пенетрацией при 25 °С (80 · 0,1 мм) и полученных по одинаковой технологии (окислением гудронов различной вязкости) энергия активации термоокислительного старения в интервале температур от 0 до 170 °С постоянно снижается при изменении структуры битумов от золя к гелю. То есть битумы со структурой «золь» устойчивей к термоокислительному старению, чем битумы со структурой «золь-гель» или «гель» [3].

Одним из основных факторов, влияющих на структуру битума, является способ получения. Согласно результатам исследований А.С. Колбановской, битумы со структурой «гель» часто получают окислением гудрона с малой глубиной отбора масел из мазута, компаундированием глубокопереокисленных битумов с экстрактами селективной очистки масел. Битумы типа золь, как правило, образуются при незначительном доокислении гудронов после большого отбора масел; компаундированием асфальта деасфальтизации с экстрактами селективной очистки масел, из асфальта деасфальтизации. К ним относятся также остаточные битумы, полученные при перегонке лёгких масляных нефтей. Битумы промежуточной структуры («золь-гель») производят непрерывным окислением гудронов средней глубины отбора

масел, компаундированием немного переокисленных битумов (до температур размягчения 56...60 °С) с гудроном, а также из тяжёлых смолистых нефтей путём глубокого отбора масел [4].

Авторами [8] методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей установлено, что неокисленные битумы содержат 85...86 % мелких коллоидных образований с размерами частиц 0,9...1,0 нм и 12...13 % крупных коллоидных частиц с размером 40,5...41,5 нм. Окисленный битум дает другое распределение, а именно: 30...31 % частиц с размером до 1,6 нм и 69...70 % крупных коллоидных частиц с размером до 44,0 нм. Следовательно, неокисленные битумы являются мелкодисперсными коллоидными системами, относящимися к типу золь. Окисленный битум, представленный в большей степени грубодисперсными частицами, можно отнести к типу золь-гель.

В работе [1] рассматривается влияние способа получения на строение ядра сложной структурной единицы (ССЕ) битумов. Ядра ССЕ неокисленных битумов имеют центрально-сферическую структуру и проявляют аморфные свойства. Аморфное ядро представляет собой активную парамагнитную частицу, силовые параметры которой компенсированы прочными сольватными слоями спин-поляризованных молекул, поэтому такой частице обеспечено долгое неизменное состояние. Для ССЕ окисленных битумов более характерны ядра пачечного строения, которые обладают свойствами кристаллитов. В результате, несмотря на хорошие прочностные характеристики в момент изготовления, окисленному битуму, по мнению авторов работы [1], обеспечено быстрое разрушение вследствие роста кристаллитов.

Целью данной работы является исследование мезоструктуры (т.е. структуры, формирующейся в результате взаимодействия ССЕ битума) нефтяных битумов, полученных по различным технологиям. Для изучения мезоструктуры был использован метод оптической микроскопии. Анализируемые образцы подготавливались путём термодформационного травления [9, 10]. В качестве объекта исследования использовались неокисленные (остаточные), окисленные и компаундированные дорожные битумы. Компаундированные битумы были получены смешением переокисленного битума с гудроном (производители - ОАО «Нафтан» и КУП «Вёска-ЭмульБит») и смешением частично окисленного гудрона с асфальтом процесса деасфальтизации (производитель - Новокуйбышевский НПЗ). Основные свойства битумов приводятся в таблице.

Свойства нефтяных битумов

Наименование завода-изготовителя битума	Температура размягчения, °С	Пенетрация при 25 °С; 0,1 мм	Растяжимость при 25 °С, см	Температура хрупкости, °С
Остаточные битумы фирмы Nynas, полученные из венесуэльской нефти:				
- В-120	41	122	>100	-8
- В-60	48	53	>100	-2,5
Окисленные битумы:				
- ОАО «Нафтан»	44	130	68	-15
- ОАО «Нафтан»	46	100	80	-16
- Ухтинский НПЗ	45	108	>100	-17
Компаундированные битумы:				
- ОАО «Нафтан»	51	105	104	-19
- Новокуйбышевский НПЗ	47	94	89	-17
- КУП «Вёска-ЭмульБит», г. Червень	49	70	78	-20

Анализ микрорельефа при увеличении до 2000 крат позволяет утверждать, что в нефтяном битуме на поверхности смолистой матрицы формируются как минимум два вида субдисперсных образований - гофры (участки с поперечными волнообразными складками) и глобулы (мелкодисперсные округлые частички) [5, 6]. Результаты атомно-силовой микроскопии подтверждают, что гофровые структуры - это объёмные объекты, рёбра которых имеют выпуклую форму [11]. При определённых условиях гофры и глобулы образуют скопления различной формы.

У остаточных битумов формируется поверхностный микрорельеф глобулярного характера (рис. 1, а); размер глобул не превышает 1 мкм. На некоторых участках проб в зависимости от условий подготовки возможно образование дендритных структур различного строения (рис. 1, б и 1, в) либо разветвлённых цепочек, которые состоят из мелких частичек глобулярного типа. Дендриты на поверхности остаточных битумов формируются только при очень медленном охлаждении исследуемых образцов.

На поверхности образцов окисленных битумов с температурами размягчения 44 и 46 °С (производитель - ОАО «Нафтан») образуются гофры, которые окружены участками зернистого строения (рис. 2). Сопоставление микрорельефа, который характерен для окисленных битумов, с микрорельефом поверхности гудрона, а также результаты атомно-силовой микроскопии позволяют предположить, что и гофры и зернистые участки вокруг них образованы одними и теми же структурными элементами.

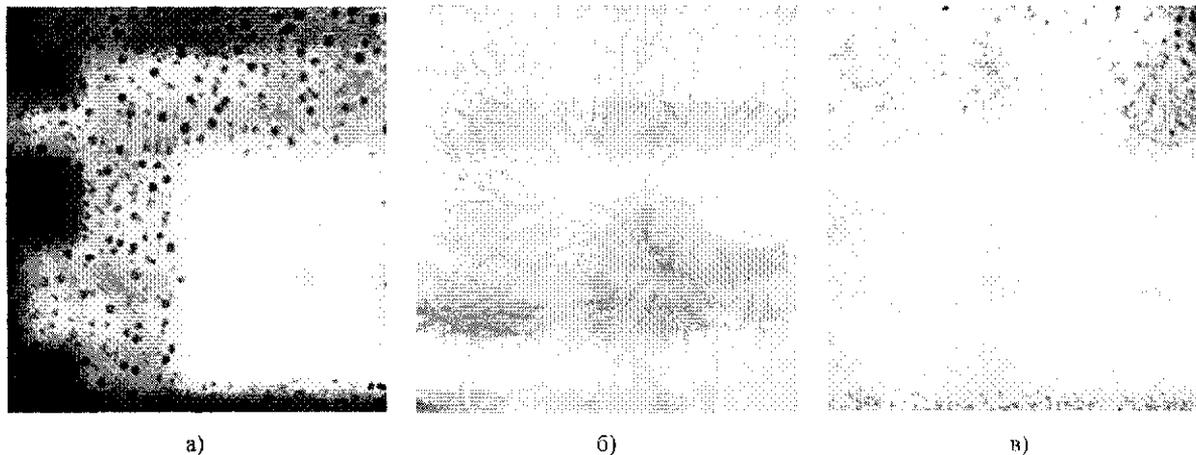


Рис. 1. Поверхность остаточного битума В-60
(пробы нагреты в течение 30 минут при 180 °С и охлаждены со средней скоростью 0.1 °С в минуту).
Оптическая микроскопия, увеличение 500 крат

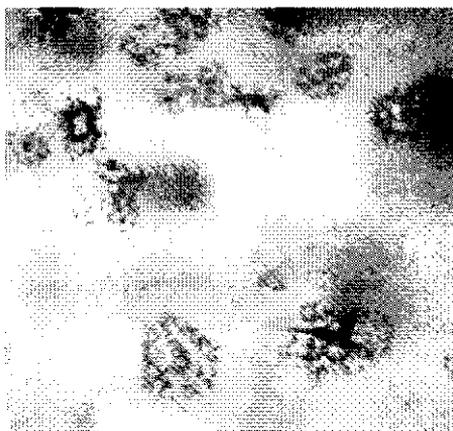


Рис. 2. Поверхность образца дорожного битума ВНД 90/130 (ОАО «Нафтан»),
полученного методом окисления, с температурой размягчения 46 °С
(проба нагрета в течение 20 минут при 180 °С и охлаждена со средней скоростью 0.5 °С в минуту).
Оптическая микроскопия, увеличение 200 крат

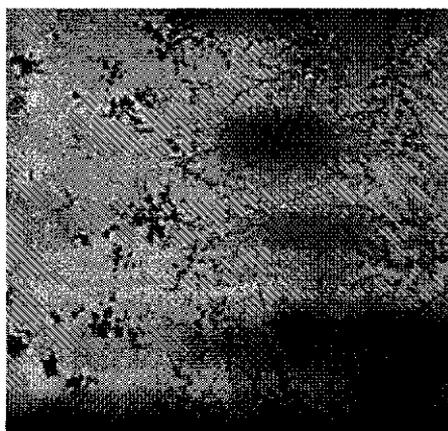
Для битума Ухтинского НПЗ характерно формирование гофроподобных субдисперсных структур (рис. 3, а).

При малых скоростях охлаждения для окисленных битумов, также как и для остаточных, возможна дендритообразование (рис, 3, б), проявляющееся в формировании агрегатов смолисто-асфальтеновых частиц различных типов (древовидные, караловидные и т.п.).

На основании полученных результатов остаточные битумы можно отнести к свободнодисперсным системам («золь»), так как для их микрорельефа характерно наличие одиночных глобул. Разветвлённые древовидные, скелетоподобные и др. структуры, состоящие из большого числа взаимосвязанных между собой глобул, формируются на поверхности неокисленных битумов редко. Окисленные битумы, у которых преобладают гофроподобные образования, по своей структуре занимают промежуточное положение между свободнодисперсными и связаннодисперсными системами («золь-гель»).



а)



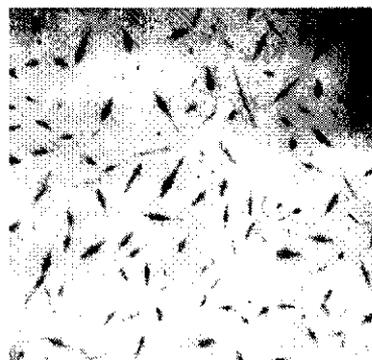
б)

Рис. 3. Фрагменты поверхности битума Ухтинского НПЗ (пробы нагреты в течение 20 минут при 180 °С и охлаждены со средней скоростью 0.1 °С в минуту). Оптическая микроскопия, увеличение 1000 крат (а) и 200 крат (б)

С увеличением глубины окисления гудрона кислородом воздуха (это сопровождается ростом содержания асфальтенов) происходит постепенное изменение структуры микрорельефа поверхности: уменьшается размер гофр и увеличивается их количество (рис. 4). Для гудрона средний размер гофр составляет 120... 150 мкм. У строительных битумов, имеющих температуру размягчения выше 70 °С, формируется зернистая структура, образование гофр (длиной не более 5 мкм) возможно только при определенных условиях (например, в присутствии испаряющегося впоследствии растворителя).



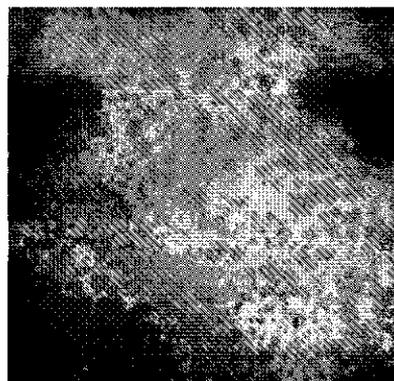
а)



б)



в)



г)

Рис. 4. Изменение микрорельефа поверхности нефтяного остатка при его окислении кислородом воздуха до температуры размягчения; а - 32 °С (исходный гудрон); б...45 °С; в... 65 °С; г...94 °С (пробы нагреты в течение 20 минут при 180 °С и охлаждены со средней скоростью 0,5 °С в минуту). Оптическая микроскопия, увеличение 200 крат

Компаундированные битумы, полученные на ОАО «Нафтан» смешением перекисленного битума (с температурой размягчения выше 70 °С) и высоковязкого гудрона, имеют больший интервал пластичности и более высокую эластичность по сравнению с окисленными битумами. Структура поверхности компаундированных битумов является мелкогофровой.

Сравнение рисунков 2 и 5 показывает, что при одинаковых условиях подготовки проб длина гофровых элементов компаундированного битума в несколько раз меньше, чем у окисленного.

Исследования микрорельефа окисленного битума (с температурой размягчения 44 °С) и компаундированных образцов (КУП «Вёска-ЭмульБит» и Новокуйбышевского НПЗ) показали, что с уменьшением скорости охлаждения проб в большей степени проявляется различие в характере агрегации первичных дисперсных частиц. Так, при средней скорости охлаждения порядка 1 °С в минуту микрорельеф этих битумов является либо мелкогофровым (длина гофр составляет 2... 12 мкм), либо вообще не выявляется при увеличении до 1000 крат. Снижение скорости охлаждения до 0,1 °С в минуту приводит к формированию у окисленного битума крупногогофровой структуры (длина гофр может составлять до 50 мкм).

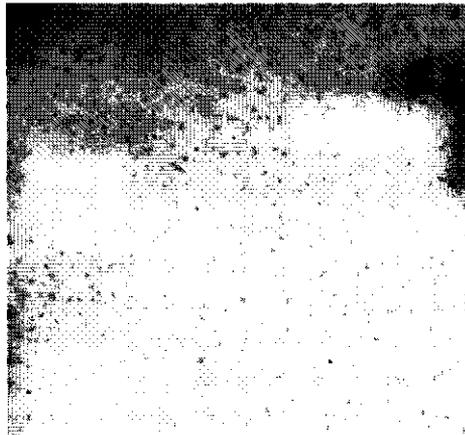
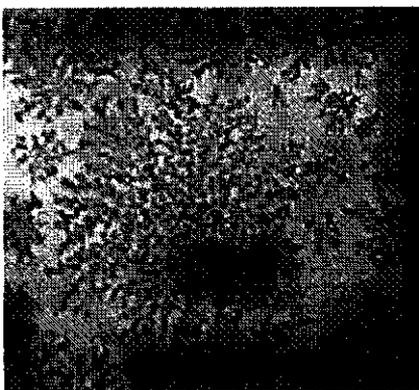
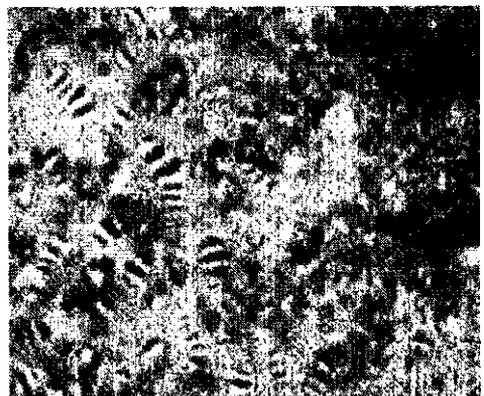


Рис. 5. Поверхность образца дорожного битума БНД 90/130 (ОАО «Нафтан»), полученного методом компаундирования, температура размягчения 51 °С (проба нагрета в течение 20 минут при 180 °С и охлаждена со средней скоростью 0,5 °С в минуту). Оптическая микроскопия, увеличение 200 крат

Для компаундированных битумов характерно образование дендритов и мелких гофр или гофроподобных элементов. Например, на поверхности битума КУП «Вёска-ЭмульБит» формируются разветвлённые древовидные структуры (рис. 6, а), размер которых может достигать 300 мкм, а между ветвями дендритов образуются мелкие гофры (рис. 6, б), состоящие из трёх-четырёх рёбер (поперечных складок). Для битума Новокуйбышевского НПЗ совместное формирование дендритов и гофроподобных элементов не характерно.



а)



б)

Рис. 6. Фрагменты поверхности битума, полученного в КУП «Вёска-ЭмульБит» (пробы нагреты в течение 10 минут при 180 °С, и охлаждены со средней скоростью 0,1 °С в минуту). Оптическая микроскопия, увеличение 200 крат (а) и 2000 крат (б)

Образование дендритов может происходить вследствие быстрой ассоциации, например, при росте в тонком слое или вязком растворе [12]. Битум, полученный КУП «Вёска-ЭмульБит», имеет значительно бóльшую вязкость, чем битумы с гофровым микрорельефом поверхности. Например, при температуре 30 °С и нагрузке 1000 г динамическая вязкость окисленного битума ОАО «Нафтан» с температурой размягчения 44 °С (гофровая структура, аналогичная изображенной на рисунке 2) составляет 13300 Па·с, вязкость битума Ухтинского НПЗ (см. рис. 3) - 16800 Па·с, а у образца КУП «Вёска-ЭмульБит» (см. рис. 6) - 34800 Па·с.

Возможно, что появление дендритов у битума, полученного в КУП «Вёска-ЭмульБит», обусловлено именно его высокой вязкостью. В результате диффузионных затруднений смолисто-асфальтеновые комплексы битума не смогли сформировать более упорядоченные гофровые структуры (или ассоциаты гофровых структур) и объединились в разветвлённые макрокластеры.

Формирование гофроподобных структур вместо гофр на поверхности битума Ухтинского НПЗ также можно объяснить влиянием диффузионных ограничений в процессе структурообразования.

Таким образом, данные, полученные при исследовании поверхностного микрорельефа битумов различного происхождения, свидетельствуют о существенном влиянии способа получения на их мезоструктуру.

ЛИТЕРАТУРА

1. О причинах структурного старения битума / А.К. Эфа, Л.В. Цыро, Л.Н. Андреева и др. // Химия и технология топлив и масел. - 2002. - № 2. - С. 38 - 43.
2. Связь между ЯМР-спектрами и эксплуатационными характеристиками битумов. Роль структурного упорядочения / Р.С. Катаев, А.Ф. Кемалов, И.Н. Дияров и др. // Химия и технология топлив и масел. - 1999. - № 2, - С. 37 - 39.
3. Печёный Б.Г. Битумы и битумные композиции. - М.: Химия, 1990. - 256 с.
4. Гун Р.Б. Нефтяные битумы. - М.: Химия, 1989. - 432 с.
5. Производство и применение неокисленных дорожных битумов / Ю.А. Кутьин, И.Р. Хайрудинов, С.С. Мингараев и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. - 1998. - № 9, - С. 20 - 24.
6. Испытания неокисленных дорожных битумов в составе асфальтобетонных смесей / Ю.А. Кутьин, В.Г. Ильясов, И.Б. Струговец и др. // Нефтепереработка и нефтехимия, - 1999. - № 4. - С. 17 - 18.
7. Печёный Б.Г. Усталостная долговечность битумов // Химия и технология топлив и масел. - 1981. - № 6. - С. 21 - 23.
8. Рациональные направления производства дорожных битумов / Ю.А. Кутьин, И.Р. Хайрудинов, Т.Г. Биктимирова и др. // Башкирский химический журнал. - 1996. - Т. 3, № 3 - С. 27 - 32.
9. Суховило Н.П. Изучение надмолекулярной структуры битумов // Материалы XXXII студ. науч. конф. Полоцкого гос. ун-та. - Новополоцк; ПГУ, 2003. - С. 262 - 265.
10. Суховило Н.П., Ткачев С.М., Ощепкова Н.В. Изучение надмолекулярной структуры дорожных битумов // Вестник Полоцкого гос. ун-та. Сер. С. Фундаментальные науки. - 2004. - № 4. С. 62 - 68.
11. Ткачёв С.М. Иерархическая структура строения нефтяных остатков и битумов // Вестник Полоцкого гос. ун-та. Сер. Фундаментальные науки, 2006. - № 4, - С. 150 - 156.
12. Банн Ч. Кристаллы. - М.: Мир, 1970. - 312 с.