

ХИМИЯ

УДК 665.45

ВЗАИМОСВЯЗЬ ВЯЗКОСТИ И СТРУКТУРЫ НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ

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

На основании результатов изучения реологических свойств показано, что дорожные битумы, имеющие различным образом сформированную структуру, существенно отличаются по вязкости и ее изменению при разных температурах и напряжении сдвига. Данный факт связывается с характерными особенностями различных структурных образований в битумах. Для изученных битумов рассчитана энергия активации вязкого течения и определена энергия взаимодействия смолисто-асфальтеновых комплексов в их агрегатах.

При проведении реологических исследований битумы подвергаются деформации, что приводит к частичному или полному разрушению их структуры. Часто искомым параметром в реологических исследованиях является вязкость. Она наиболее полно характеризует консистенцию битумов при различных температурах применения по сравнению с такими свойствами, как пенетрация и температура размягчения. Не легко и в более короткий срок можно измерить при любой требуемой температуре даже в процессе производства битума.

При температурах до 35...40 °С дорожные битумы находятся в связанодисперсном состоянии. При этом надмолекулярные структуры за счет коагуляции формируют фрактальные образования различного типа, занимающие весь объем образца. Такое состояние на рисунке 1 отражает участок АБ.

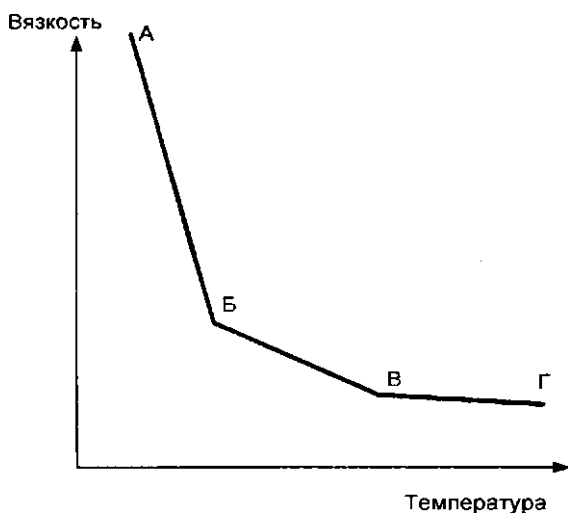


Рис. 1. Диаграмма фазовых переходов в битумах и нефтяных остатках

При росте температуры в битуме начинают протекать процессы перераспределения углеводородов между фазами. Вследствие повышения подвижности составных частей надмолекулярных образований происходит ослабление взаимодействия между дисперсными частицами. Точка Б соответствует переходу битума из связанодисперсного состояния в свобододисперсное [1]. Дальнейшее повышение температуры приводит к еще большему уменьшению размеров дисперсных частиц, и для некоторых битумов может наступить переход в состояние, близкое к молекулярному раствору.

По мнению авторов работы [2], в состояние молекулярного или молекулярно-ассоциативного раствора могут переходить только битумы, в которых содержание асфальтенов не превышает 15 % мае.

Участок ВГ соответствует состоянию молекулярного (молекулярно-ассоциативного) раствора, Точка Г условно характеризует температуру начала протекания высокотемпературных химических процессов: крекинга, полимеризации непредельных углеводородов и конденсации ароматических структур.

В области пониженных температур (вплоть до температуры размягчения) вязкость битумов существенно зависит от напряжения сдвига и градиента скорости перемещения слоев. Характерный вид такой зависимости представлен на рисунке 2 [3]. Резкое снижение вязкости на участке 1 связано с частичным разрушением структуры битумов. В этой области градиента скоростей или напряжений сдвига битумы характеризуются пределом текучести, пластичностью. С увеличением градиента скорости (или напряжения сдвига) структура битумов разрушается, в связи с чем его вязкость снижается и доходит до определенного минимума. Этот уровень (участок 2) сохраняется до значений градиента скоростей, при которых поток вещества приобретает турбулентный характер. После этого вязкость вновь нарастает (участок 3).

Вязкость битумов определяют с помощью вискозиметров Энглера, Сейболта и Фуrolа, методом падающего шара, в капилляре Фенске, на ротационном вискозиметре, реовискозиметре, консистометре и др.

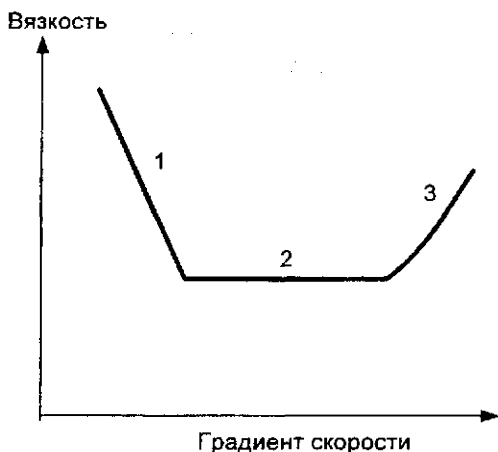


Рис. 2. Характер изменения вязкости структурированных жидкостей с ростом градиента скорости [3, с. 56]

В данной работе представлены результаты определения динамической вязкости битумов на консистомере Геплера. Принцип ее измерения заключался в определении скорости продавливания исследуемого материала через кольцевой зазор между внутренней стенкой рабочего стакана и сферическим индентором, который находится под постоянной нагрузкой, создаваемой рычажным приспособлением с грузом. Сопротивление пенетрации индентора складывается из трения исследуемого материала по боковой поверхности и гидростатического давления на дно рабочего стакана. Геометрические параметры измерительного устройства консистометра заданы таким образом, что все члены уравнения, связывающие изменяемую величину нагрузки (G) и скорость проникновения индентора (U) с консистенцией материала, могут быть выражены постоянной прибора K (например, $K = 100$).

Сущность определения вязкости заключается в следующем: предварительно нагретый расплавленный образец заливается в рабочий стакан, который термостатируется в масляной бане. Температура в ней поддерживается с помощью ультратермостата с точностью до $\pm 0,5$ °С. После достижения необходимой температуры образец выдерживается в этих условиях 20 минут. Численное значение динамической вязкости определяется по формуле:

$$\mu = \frac{GK}{U},$$

где μ – динамическая вязкость, мПа·с; G – нагрузка на индентор, г; $U = \frac{S}{t}$ (S – путь, пройденный индентором, см); t – время движения индентора, с.

Как было показано выше, свойства битумов, находящихся в вязанодисперсном состоянии, сильно зависят от формирующейся в них структуры, на которую помимо их состава влияют внешние условия, в частности скорость охлаждения предварительно расплавленных образцов, величина нагрузки при деформации и т.п.

Для исследования влияния этих внешних условий на различные дорожные битумы была проведена серия экспериментов. В ней в качестве объектов изучения использовались дорожные битумы БДУ 90/130 ЗАО «БИТРАН» (Россия), БНД 90/130 ОАО «Нафтан» (Беларусь), и В-120 фирмы Nynas (Швеция), близкие по свойствам (табл. 1), но полученные из разного сырья и отличающиеся технологиями производства. Битумы БДУ 90/130 и БНД 90/130 являются окисленными. Однако для первого из них сырьем служил гудрон Ярегской нефти с высоким содержанием смол, а для второго - гудрон смеси Западно-Сибирских нефтей, Остаточный битум В-120 фирмы Nynas произведен из тяжелой нафтенной венесуэльской нефти путем ее вакуумной перегонки.

Таблица 1

Свойства нефтяных битумов

Наименование марки битума и предприятия-изготовителя	Температура размягчения, °С	Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм	Растяжимость при 25 °С, см	Температура хрупкости, °С
Остаточный битум В-120 фирмы Nynas	41	122	>100	-8
Окисленные битумы:				
- БНД 90/130 ОАО «Нафтан»	44	110	68	-15
- БДУ 90/130 ЗАО «БИТРАН»	45	108	>100	-17

При проведении исследований определялась вязкость битумов с (условно названными) неразрушенной, разрушенной структурой и вязкость битума с частично сформировавшейся структурой. Чтобы создать условия, необходимые для формирования развитой объемной структуры, битум, залитый в рабочий стакан, нагревали на песчаной бане при 100 °С в течение 20 минут. Затем его охлаждали вместе с баней до комнатной температуры со средней скоростью около 0,1 °С/мин. Для образования объемной структуры необходимо длительное время, поэтому вязкость подготовленного таким образом битума изучали через сутки. После определения вязкости битума с неразрушенной структурой он термостатировался в течение 30 минут при необходимых условиях, а затем измерялась вязкость разрушенной структуры данного образца.

Для исследования битума с частично сформировавшейся структурой расплавленный образец заливали в рабочий стакан, охлаждали 30 минут на воздухе при комнатной температуре со средней скоростью 5 °С/мин, после чего его помещали в водяной термостат, выдерживали при заданных условиях в течение 60 минут и определяли вязкость. Результаты экспериментов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Динамическая вязкость дорожных битумов, Па·с

Напряжение сдвига, кПа	Битум с неразрушенной структурой	Битум с разрушенной структурой	Битум с частично сформировавшейся структурой	Напряжения сдвига, кПа	Битум с неразрушенной структурой	Битум с разрушенной структурой	Битум с частично сформировавшейся структурой
Окисленный битум БНД 90/130, ОАО «Нафтан», Новополоцк, Беларусь				Окисленный битум БДУ 90/130 ЗАО «БИТРАН», Ухта, Россия			
температура 30 °С				температура 30 °С			
12,26	22450	–	14200	12,26	28250	–	17500
24,53	21300	18125	13850	24,53	26200	23350	17350
36,79	18525	–	13575	36,79	23550	–	17100
49,05	18200	–	13300	49,05	23400	–	16800
98,10	18000	–	13000	98,10	23200	–	16600
температура 35 °С				температура 35 °С			
12,26	5850	5300	4225	12,26	6800	6750	4700
24,53	4900	4600	4150	24,53	6300	6200	4700
36,79	4500	4450	4140	36,79	5850	5400	4650
49,05	4350	4250	4125	49,05	5800	5400	4600
98,10	4320	4250	4120	98,10	5750	5300	4500
температура 40 °С				температура 40 °С			
12,26	2375	2263	2150	12,26	2750	2600	2450
24,53	2375	2175	2083	24,53	2500	2525	2400
36,79	2000	1950	1850	36,79	2513	2513	2400
49,05	1933	1890	1833	49,05	2400	2400	2400
98,10	1900	1850	1800	98,10	2250	2250	2300
температура 45 °С				температура 45 °С			
12,26	756	813	808	12,26	1400	1400	1400
24,53	750	810	775	24,53	1360	1357	1375
36,79	750	761	750	36,79	1363	1369	1350
49,05	750	774	740	49,05	1360	1320	1340
98,10	723	727	750	98,10	1340	1320	1340
температура 50 °С				температура 50 °С			
12,26	–	355	–	12,26	585	590	570
24,53	342	360	347	24,53	580	570	580
36,79	–	336	–	36,79	570	570	585
49,05	–	337	–	49,05	600	574	579
98,10	–	347	–	98,10	568	558	579
Остаточный битум В-120 фирмы Nupas, Швеция							
температура 30 °С				температура 45 °С			
12,26	14900	14900	14900	12,26	910	900	894
24,53	14800	14850	14900	24,53	900	894	883
36,79	14750	14800	14850	36,79	894	887	900
49,05	14800	14800	14800	49,05	900	900	910
98,10	14700	14750	14800	98,10	900	883	895
температура 35 °С				температура 50 °С			
12,26	6000	–	5900	12,26	446	–	420
24,53	5700	–	5650	24,53	432	–	415
36,79	5400	–	5025	36,79	415	–	446
49,05	5025	–	5000	49,05	420	–	442
98,10	5000	–	5000	98,10	420	–	432
температура 40 °С							
12,26	2025	–	2000				
24,53	2000	–	2000				
36,79	2000	–	1988				
49,05	2083	–	2000				
98,10	1933	–	2000				

Как видно из таблицы, вязкость битумов зависит не только от исходного сырья и технологий производства, но и от состояния их структуры. Для окисленных битумов до температур 35...40 °С соблюдается следующая закономерность: вязкость битумов с так называемой разрушенной структурой выше, чем для образцов с частично сформировавшейся структурой, но ниже, чем у битумов с неразрушенной структурой. У остаточного битума фирмы Nynas существенной разницы между вязкостью различных структур не обнаружено.

На основании этого был сделан ряд предположений. Во-первых, остаточный битум имеет состояние типа «золь» и его вязкость в исследованном интервале температур в большей степени определяется не структурой смолисто-асфальтовых комплексов, а свойствами и составом дисперсионной среды. Как было показано ранее [4], в остаточном битуме смолисто-асфальтовые вещества (САВ) образуют агрегаты в основном в виде больших торов. Такую агрегацию САВ в дорожных битумах, вероятно, следует относить к состоянию «золь». Во-вторых, формирующиеся в окисленных битумах при медленном охлаждении агрегаты САВ в виде гофр, супергофр и суперторов [4] при развивающейся в процессе определения вязкости деформации разрушаются на осколки, представляющие собой ассоциаты нескольких больших торов. При этом после термостатирования вязкость системы восстанавливается только частично. Для ее полного восстановления требуется повторный нагрев образца до температур не менее 100 °С и последующее его медленное охлаждение. В-третьих, при относительно быстром охлаждении окисленных битумов объемная структура (гофры, суперторы) не успевает полностью сформироваться, что объясняет их пониженную вязкость в интервале 30...40 °С по сравнению с образцами с неразрушенной структурой. По-видимому, при быстром охлаждении в окисленных битумах САВ представлены в основном в виде больших торов. В пользу этого предположения говорит достаточно близкая во всем изученном диапазоне температур и напряжений сдвига вязкость образцов с частично сформировавшейся структурой, в частности БНД 90/130 ОАО «Нафтан» и В-120 фирмы Nynas (см. табл. 2).

Анализ графической зависимости вязкости исследованных образцов битумов с неразрушенной структурой (рис. 3) от температуры свидетельствует о том, что все они в интервале температур до 35...40 °С находятся в связанодисперсном, а при 40...50 °С - в свободнодисперсном состоянии. Желательным считается, чтобы битум при прочих равных показателях обладал наибольшей вязкостью при максимальной рабочей

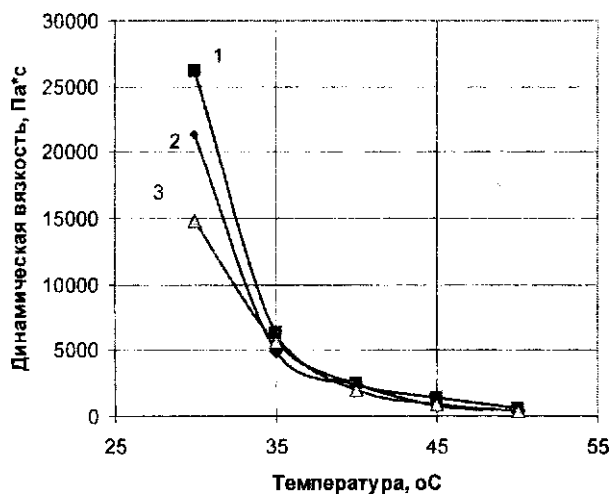


Рис. 3. Изменение динамической вязкости дорожных битумов БДУ 90/130 ЗАО «БИТРАН» (1), БНД 90/130 ОАО «Нафтан» (2), и В-120 фирма Nynas (3) с неразрушенной структурой при напряжении сдвига 24,5 кПа

Для различным образом сформировавшихся структур отличие в вязкости при температуре 30 °С составляет 1,4... 1,6 раза (см. рис. 4). Кроме того, для образца с неразрушенной структурой характерным является аномально высокая вязкость в области малых напряжений сдвига. Это свидетельствует о наличии в нем достаточно прочных связей между структурными элементами (гофры, суперторы). Повышение напряжения сдвига примерно до 40 кПа вызывает переход битума с неразрушенной структурой в пластичное состояние. Его вязкость снижается до уровня образца с разрушенной структурой (около 18100 Па·с), однако при этом она остается все же существенно большей, чем у образца с частично сформировавшейся структурой. Отличия в вязкости у образцов, структура которых сформирована различным образом, заметны до 45 °С для битума БНД 90/130 ОАО «Нафтан» (рис. 5) и до 40 °С для БДУ 90/130 ЗАО «БИТРАН» (рис. 6). Так как эти битумы имеют близкие температуры размягчения (см. табл. 1), то можно предположить, что в свободнодисперсное состояние битум БДУ 90/130 переходит примерно на 5 °С раньше, чем БНД 90/130. Однако за счет повышенного содержания смол он, по-видимому, сохраняет более высокую вязкость при температурах выше 40 °С.

температуре и имел как можно более пологую вязкостно-температурную кривую. По этому признаку остаточный битум фирмы Nynas, по-видимому, представляет наибольший интерес. В свободнодисперсном состоянии (при температурах 40...50 °С) отличие в вязкостях битумов с различным образом сформированной структурой нивелируется (см. табл. 2). Поэтому можно предположить, что при температурах выше 40 °С основным структурным элементом САВ в этих дорожных битумах являются агрегаты в виде больших торов. Наиболее наглядно разница в вязкости одного и того же окисленного битума, охлажденного с разными скоростями, проявляется при температурах до 35 °С.

На рисунке 4 представлена зависимость изменения вязкости окисленного битума БНД 90/130 ОАО «Нафтан» с неразрушенной и частично сформированной структурой от величины напряжения сдвига.

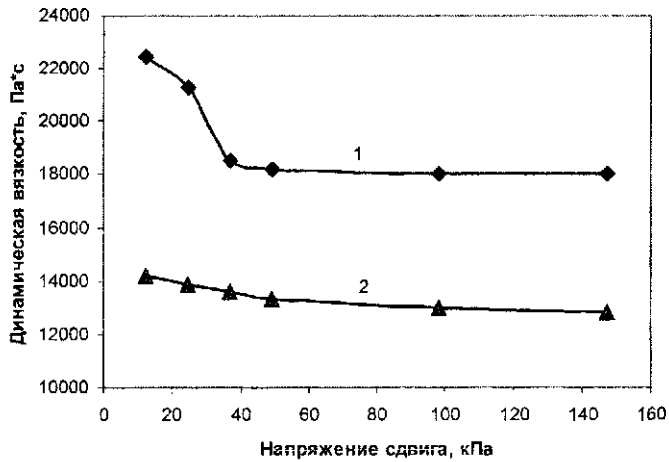


Рис. 4. Зависимость вязкости окисленного битума БНД 90/130 ОАО «Нафтан» с неразрушенной (1) и частично сформированной (2) структурой от величины напряжения сдвига (температура 30 °С)

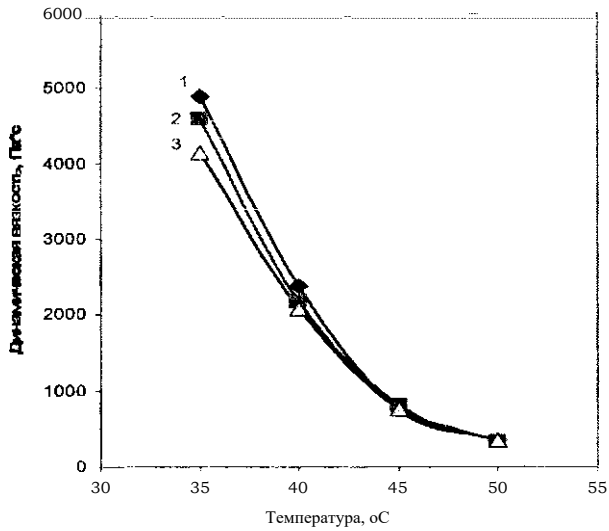


Рис. 5. Изменение вязкости окисленного битума БНД 90/130 ОАО «Нафтан» с не разрушенной (1), разрушенной (2) и частично сформированной (3) структурой при напряжении сдвига 24,5 кПа

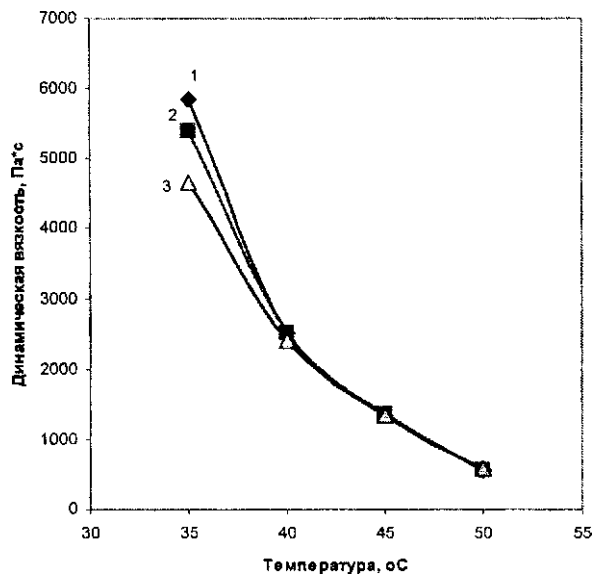


Рис. 6. Изменение вязкости окисленного битума БДУ 90/130 ЗАО «БИТРАН» (г. Ухта, Россия) с не разрушенной (1), разрушенной (2) и частично сформированной (3) структурой, при напряжении сдвига 36,8 кПа

Кроме вязкости, важной реологической характеристикой является энергия активации вязкого течения. Она определяет среднюю энергию межмолекулярного взаимодействия в конденсированной фазе.

Расчет энергий активации вязкого течения, проведенный по методике, описанной в работе [5], показал (табл. 3), что для всех битумов с неразрушенной структурой их средние значения выше, чем для образцов с частично сформировавшейся структурой. Однако наибольшие отличия по этим величинам наблюдаются для окисленных битумов.

Таблица 3

Энергия активации вязкого течения битумов, кДж/моль

Напряжение сдвига, кПа	Битум с неразрушенной структурой	Битум с частично сформировавшейся структурой
Окисленный битум БНД 90/130 ОАО «Нафтан»		
12,26	169,8	148,4
24,53	165,4	147,5
36,79	159,5	147,9
49,05	158,4	147,4
98,10	157,9	146,6
147,15	159,1	143,9
Среднее значение	161,7	147,0
Окисленный битум БДУ 90/130 ЗАО «БИТРАН»		
12,26	152,4	131,5
24,53	149,5	131,0
36,79	145,3	130,3
49,05	143,3	130,0
98,10	144,9	129,3
147,15	146,0	129,8
Среднее значение	146,9	130,3
Остаточный битум В-120 фирма Nynas		
12,26	145,2	147,2
24,53	145,4	147,0
36,79	145,8	142,4
49,05	144,8	142,3
98,10	144,0	143,3
147,15	146,1	145,4
Среднее значение	145,2	144,6

Средняя разница между значениями данного показателя для неразрушенной и частично сформированной структуры битумов БНД 90/130 ОАО «Нафтан» и БДУ 90/130 ЗАО «БИТРАН» составляет соответственно 14,7 и 16,6 кДж/моль. По-видимому, это значение (около 15,5 кДж/моль) соответствует энергии взаимодействия смолисто-асфальтовых комплексов в виде больших торов, образующих агрегаты типа гофра и супертор.

Таким образом, на основании результатов реологических исследований показано, что дорожные битумы, имеющие различным образом сформированную структуру, существенно отличаются (особенно в области связанодисперсного состояния) по вязкости и ее изменению при разных температурах и напряжениях сдвига. Учитывая, что все изученные битумы имеют различное строение агрегатов смолисто-асфальтовых веществ [4], на наш взгляд, доказано существенное влияние характера их агрегации на вязкость системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стоянев З.И. Нефтяной углерод. - М.: Химия, 1980. - 272 с.
2. Горшенина Г.И, Михайлов Н.В. Полимер-битумные материалы. - М.: НЕДРА, 1950. - 238 с.
3. Гуревич И.Л. Технология переработки нефти и газа. Ч. 1. - М.: Химия, 1972. - 360 с.
4. Ткачев С.М. Иерархическая структура строения нефтяных остатков и битумов // Вестник Полоцкого гос. ун-та. Сер. С. Фундаментальные науки. -2006. - №4. - С. 150 - 156.
5. Долomatов М.Ю., Гордеев В.Н. и др. Определение коллоидной структуры гудронов и тяжелых топлив по вязкости // Химия и технология топлив и масел. - 1992. - № 1. - С. 33 - 36.