

Влияние асфальтенов на устойчивость нефтяных окисленных битумов

Судыкина Е. Н., магистрант кафедры ХТПНГ КГТУ

Юсупова Т. Н., д.х.н., в.н.с. ИОФХ им. Арбузова КазНЦ РАН

Нефтяные битумы представляют собой коллоидные системы, в которых асфальтены диспергированы в мальтенах. Согласно распространенной коллоидной модели асфальтены в битумах существуют в виде стабилизированных смолами суспензированных частиц. Смолы препятствуют флокуляции асфальтеновых структур. Стабильность такой системы определяется соотношением смол и асфальтенов в растворе и внешними условиями. Флокуляция коллоидных частиц указывает на потерю стабильности системы и приводит к изменению состава, структуры и технологических характеристик нефтяных битумов /1/.

В ходе работы было проведено исследование девяти образцов нефтяных окисленных битумов различных марок и заводов производителей. Список исследованных образцов приведен в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Список исследованных образцов битумов

Марка битума	Способ производства
1. БНД 90/130	окисленный битум из гудронов Ромашкинской нефти
2. БНК 90/30	окисленный битум из гудрона среднеазиатской нефти
3. БН 90/10	окисленный битум из гудронов нефтей Западной Сибири нефтей, Восточной Сибири и Волго-Уральского региона
4. БНК 40/180	окисленный битум из гудронов нефтей Западной Сибири
5. БНД 60/90	окисленный битум из гудронов различных нефтей восточных месторождений
6. БН 90/10	окисленный битум из гудрона Ромашкинской нефти
7. БНД 90/130	окисленный битум из гудрона башкирских нефтей
8. БН 70/30	окисленный битум из гудронов различных нефтей восточных месторождений
9. БНК 45/190	окисленный битум Ярославского НПЗ

Для этих битумов были определены технологические характеристики и компонентный состав. Технологические показатели окисленных битумов приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Технологические характеристики нефтяных окисленных битумов

Наименование битума	$P_{25} \cdot 0,1$ мм	T_p по КиШ, °С	$T_{хр}$, °С	ИП
1. Альтея 90/130	120	43	-7	-0,88
2. Казахстан 90/30	30	90	-15	4,31
3. Рязань 90/10	7	91	10	1,72
4. Кириш 40/180	180	41	-12	-0,08
5. Копотня 60/90	91	56	-12	1,89
6. Зюзеевнефть 90/10	13	85	8	2,04
7. Ишимбай 90/130	110	46	-12	-0,17
8. Копотня 70/30	30	70	-10	1,61
9. Ярославль 45/190	190	46	-16	2,06

Все исследованные образцы существенно отличаются по компонентному составу (таблица 1.3), содержание асфальтенов изменяется от 13 до 36% масс, масел от 30 до 46% масс, а смол от 26 до 46% масс.

Таблица 1.3 – Компонентный состав битумов

Наименование битума	масла	БС	СБС	асф.
	% масс.			
1. Альтея 90/130	33	32,82	12,82	21,03
2. Казахстан 90/30	38,61	15,84	17,33	28,22
3. Рязань 90/10	29,62	17,24	16,87	36,37
4. Кириш 40/180	44,54	22,27	19,57	13,62
5. Копотня 60/90	39,98	21,2	15,42	23,4
6. Зюзеевнефть 90/10	39,27	15,9	10,44	34,39
7. Ишимбай 90/130	45,16	20,01	11,8	23,03
8. Копотня 70/30	38,77	20,68	10,98	29,57
9. Ярославль 45/190	46,03	20,66	14,56	18,75

На основании стандартных технологических характеристик (таблица 1.2) (П - пенетрация, T_p – температура размягчения, $T_{хр}$ – температура хрупкости, ИП – индекс пенетрации) можно предположить наличие различных типов

коллоидной структуры исследованных битумов /2/. Битумы Казахстан 90/30, Рязань 90/10, Зюзеевнефть 90/10 и Копотня 70/30 характеризуются более низкими значениями пенетрации и высокими значениями индекса пенетрации, что косвенно указывает на наличие гелевой структуры. Битумы гелевой структуры имеют наиболее низкие значения пенетрации (от 7 до 30•0,1 мм) и высокие значения температуры размягчения (от 70 до 90°С).

Остальные битумы имеют переходную золь-гель структуру. Они характеризуются более высокими значениями пенетрации (от 110 до 190•0,1 мм) и низкими температурами размягчения (от 41 до 56°С).

Для изучения устойчивости битумов используют ротационные вискозиметры с коаксиальными цилиндрами, в зазоре которых реализуется чистый сдвиг.

Проба раствора битума объемом 8,5 см³ помещалась в измерительную емкость ротационного вискозиметра. После термостатирования в течение 30 минут измеряется угол отклонения стрелки индикаторного прибора. Реологические исследования проводились при скорости сдвига 1312 с⁻¹ и комнатной температуре.

Сдвигающее напряжение и скорость сдвига не являются постоянными для кольцевого зазора, и относятся к радиусу внутреннего цилиндра коаксиальной цилиндрической системы.

Скорость сдвига D_r , с⁻¹ или «скорость деформации» в кольцевом зазоре, зависит от геометрических размеров цилиндрической системы и пропорциональна скорости вращения цилиндра:

$$D_r = 2 \cdot \omega \cdot R^2 / (R^2 - r^2), \quad (1)$$

По измеренным сдвигающим напряжениям и скорости сдвига вычисляется динамическая вязкость η , мПа·с:

$$\eta = t_r \cdot 100 / D_r, \quad (2)$$

В процессе добавления растворителя (осадитель), в качестве которого использовался *n*-гексан, вязкость смеси постепенно уменьшается. Но по достижению определенной концентрации осадителя асфальтены начинают

флокулировать, и вязкость возрастает (или не меняется, несмотря на добавленный осадитель). Затем происходит резкое снижение вязкости, в результате осаждения асфальтенов. Таким образом, на графике зависимости вязкости от добавленного объема осадителя (рисунок 1.1) мы можем наблюдать «ступеньку», конец которой характеризует точку начала осаждения асфальтенов. Исходя из количества осадителя, необходимого для достижения данной точки, мы судим об устойчивости битумов.

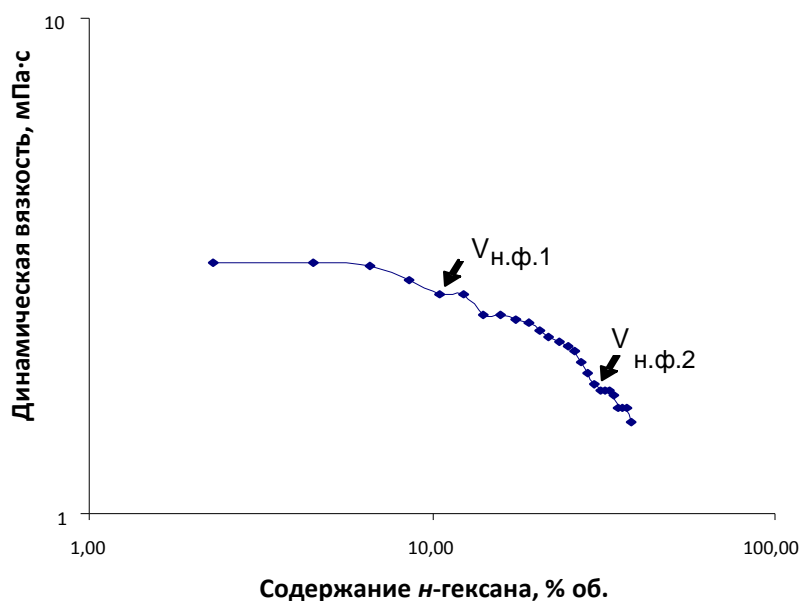


Рисунок 1.1 - Зависимость вязкости системы раствор битума (обр. 8) – осадитель от объёма n-гексана

Для всех исследованных битумов осаждение асфальтеновых частиц происходит в две стадии, что обусловлено присутствием асфальтенов с различной устойчивостью. Первая точка начала флокуляции асфальтенов связана с выпадением самых неустойчивых асфальтеновых ассоциатов. Значения коллоидной стабильности исследованных образцов нефтяных окисленных битумов приведены в таблице 1.4.

Самую высокую стабильность имеют образцы 2, 6 и 8, для них осаждение наиболее неустойчивых асфальтенов начинается при добавлении

Таблица 1.4 – Коллоидная стабильность битумов

Наименование битума	V н.ф.1	V н.ф.2
	% об.	
1. Альтея 90/130	12,37	19,05
2. Казахстан 90/30	28,57	36,09
3. Рязань 90/10	10,53	30,89
4. Кириш 40/180	10,53	19,05
5. Копотня 60/90	6,59	19,05
6. Зюзеевнефть 90/10	22,02	29,75
7. Ишимбай 90/130	14,14	26,09
8. Копотня 70/30	27,35	37,04
9. Ярославль 45/190	17,48	24,78

более 22% об. *n*-гексана. При этом данные битумы характеризуются и более высокими значениями второй точки начала флокуляции. Осаждение более устойчивых ассоциатов асфальтенов начинается при добавлении более 30% об. осадителя. Наиболее низкую устойчивость имеет образец 5 ($V_{н.ф.1} = 6,59$).

Обнаружено, что для битумов устойчивость определяется, главным образом, типом коллоидной структуры. Так, битумы гель типа более устойчивы ($V_{н.ф.1} = 22,02 \div 28,57$) по сравнению с битумами типа золь-гель ($V_{н.ф.1} = 6,59 \div 17,48$). Наличие коагуляционного каркаса из асфальтенов во всем объеме битумов, характерного для битумов гель структуры, определяет их повышенную коллоидную стабильность.

В работах А.С. Колбановской [2] показано, что принципиальная возможность образования в битуме каркаса из асфальтенов, определяется не только их содержанием, но и природой асфальтенов и степенью структурирования дисперсионной среды. Действительно, обнаружено, что дисперсионная среда образца 3 сильно структурирована смолами (смолы/масла = 1,15 по сравнению с $0,65 \div 0,86$ для других битумов гель типа), что препятствует образованию коагуляционного каркаса из асфальтенов.

Список использованных источников

1. Печеный Б. Г. Битумы и битумные композиции / Б. Г. Печеный. – М.: Химия, 1990. – 256 с.
2. Колбановская А. С. Дорожные битумы / А. С. Колбановская, В. В. Михайлов. – М.: Транспорт, 1973. – 261 с.