

УДК 625.855.3

В. И. БРАТЧУН, О. Н. НАРИЖНАЯ, А. А. СТУКАЛОВ, К. А. УРУТИН
ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

НАБЛЮДЕНИЕ ДЕСОЛЬВАТАЦИИ АСФАЛЬТЕНОВ ПРИ НАГРЕВЕ БИТУМОВ

Аннотация. В работе приведены ДСК-кривые дорожного битума БНД 40/60, полученные при первом и повторном нагреве образца, находящегося в равновесном состоянии. Проанализированы наблюдаемые на этих кривых температурные аномалии и их энтальпии. Особое внимание уделено процессу десольватации асфальтенового ядра (приводящего к разрушению мицелл) и последующему диспергированию асфальтеновых наноагрегатов. Сделан вывод о возможности регулировать структурную организацию битумов путём задания соответствующей температурной предыстории.

Ключевые слова: асфальтеновые наноагрегаты, структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем.

Согласно общепринятым представлениям нефтяные битумы являются коллоидно-дисперсными системами с наноразмерами дисперсной фазы (мицелл) [1, 2]. В работе [3] приведена идентификация дисперсных структур нефтяных битумов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В частности для битума БНД 40/60 отмечен эндотермический эффект в интервале 112...131 °С с энтальпией $\Delta H \approx -1$ Дж/г, который обусловлен десольватацией асфальтенов, т. е. разрушением асфальтено-смолистых комплексов, формирующих дисперсную фазу (мицеллы) нефтяного битума.

В данной работе этот процесс рассмотрен более детально. На рис. 1 приведено равновесие между мицеллами и групповыми компонентами битума. При низких температурах (приближающихся к 0 °С) равновесие смещено в сторону образования мицелл, в которых асфальтеновое ядро стабилизировано и сольватировано смолами и растворёнными в них маслами (углеводородными компонентами).

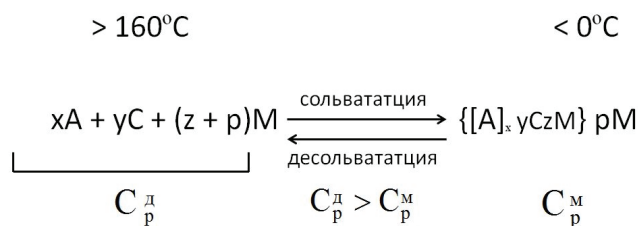


Рисунок 1 – Равновесие между мицеллами и свободными групповыми компонентами в битуме (М – масла, С – смолы, А – асфальтены): $C_p^{\text{д}}$ – теплоемкость групповых компонентов в свободном ($C_p^{\text{д}}$) и структурированном ($C_p^{\text{м}}$) состоянии.

При температурах, приближающихся или превышающих технологические (160 °С), равновесие смещено в сторону свободных групповых компонентов битума и возможно растворение асфальтенов в мальтеновой части битума, на что указывают данные работы [3]: наличие дополнительного эндотермического эффекта, примыкающего к упомянутому выше, и последующее резкое возрастание теплового потока.

Поэтому естественно, что для наблюдения десольватации асфальтенов (разрушения мицелл) нами использован метод ДСК. Характеристика прибора и температурная программа исследования приведены в работе [3].

На рис. 2 приведен разрез измерительной ячейки прибора [4], на которой видно наличие двух образцов: рабочего и контрольного. Дифференциальный сканирующий калориметр регистрирует разницу тепловых потоков W , возникающих при линейном нагреве образцов.

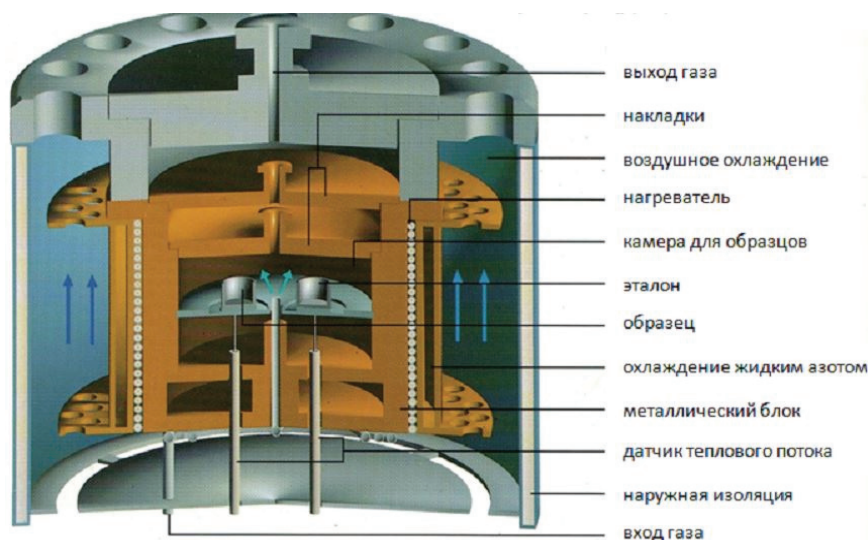


Рисунок 2 – Измерительная ячейка дифференциального сканирующего калориметра (ДСК).

При этом, если тепловой поток от исследуемого (рабочего) образца (W_p) превышает тепловой эффект от контрольного (W_k), ДСК кривая смещается в сторону экзоэффекта, т. е. увеличения алгебраического значения W по шкале прибора. Такой эффект возможен, если теплоёмкость исследуемого образца ($C_p^н$) ниже, чем контрольного ($C_p^к$), или в образце происходит экзотермический процесс (кристаллизация, экзотермическая химическая реакция). Это проиллюстрировано рисунком 3. Следовательно, по наклону калориметрической (ДСК) кривой мы можем сделать вывод об изменении теплоёмкости образца, т. е. об изменении его структурной организации [5].

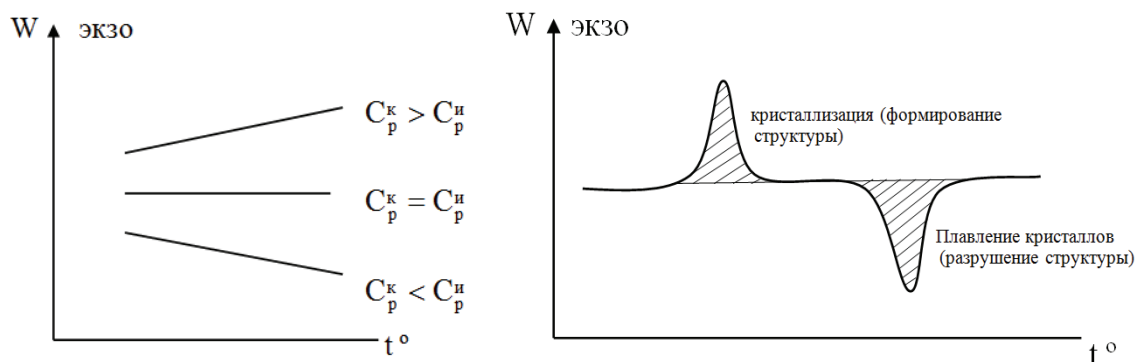


Рисунок 3 – Регистрация разницы тепловых потоков (W , Вт/г) через рабочий (и) и контрольный (к) образцы: C_p – теплоемкость образцов.

Поскольку теплоёмкость компонентов в свободном состоянии выше теплоёмкости структур на их основе [6], изменение C_p при нагреве битума в определённой температурной области [3] несёт информацию о его структурной организации. Этот тезис проиллюстрирован рисунком 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования битума БНД 40/60 методом ДСК приведены на рис. 4: по оси абсцисс показано изменение температуры в линейном режиме нагрева (20 К/мин), по оси ординат – тепловой поток W в единицах измерения прибора (мкВ/мг). При чувствительности прибора 2,42 (мкВ/мг = Вт/г) [3] переход к общепринятым единицам измерения W :

$$W_{\text{Вт}} = 2,42 W_{\text{мкВ}}$$

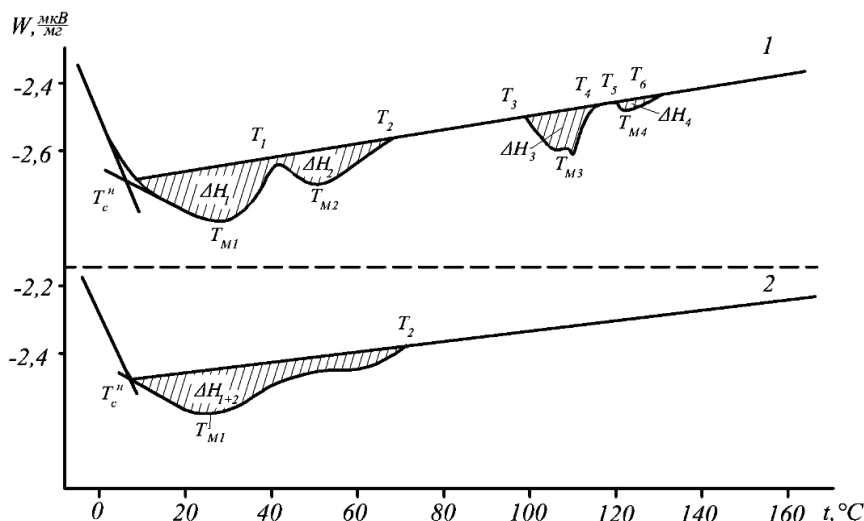


Рисунок 4 – ДСК исходного битума: 1 – первый нагрев, 2 – повторный нагрев.

Верхняя кривая (1) соответствует первому нагреву исходного битума БНД 40/60 в равновесном состоянии, которое ему было обеспечено хранением без доступа воздуха в течение трех лет. Нижняя кривая (2) соответствует повторному нагреву той же навески битума после изотермической выдержки при 180 °С в течение 5 мин и быстрого охлаждения до – 30 °С (со скоростью $\vartheta = 20$ К/мин). Оба нагрева выполнялись по одинаковой температурной программе [3]: нагрев образца до 180 °С ($\vartheta = 20$ К/мин). Прежде, чем перейти к обсуждению различий этих кривых, отметим, что их масштабы W на рис. 4 различаются (что видно по оси ординат).

В статье [3] приведено отнесение аномалий, наблюдаемых на кривых ДСК рис. 4: ΔH_1 и ΔH_2 – плавление кристаллов парафинов (насыщенных соединений) и разупорядочение структурно-коагуляционных кластеров мицелл; ΔH_3 и ΔH_4 – десольватация асфальтенов (разрушение мицелл) и диспергирование асфальтеновых агрегатов.

Значения энтальпий этих процессов, найденные из приведенных на рис. 4 кривых [3], приведены в таблице. Как следует из рис. 4 и таб., тепловой эффект плавления кристаллов насыщенных соединений (НС) при повторном нагреве (ΔH_{1+2}) сохраняется. То, что $\Delta H_{1+2} > \Delta H_1 + \Delta H_2$, связано с разрушением парафиново-асфальтеновых структур [3] и высвобождением дополнительного количества НС. При выбранной температурной программе эти структуры не успевают восстанавливаться.

Таблица – Аномалии на кривой ДСК (рис. 1) битума БНД 40/60

Энтальпия аномалии	ΔH , Дж/г	
	1-й нагрев	2-й нагрев
ΔH_1	4,18	8,35
ΔH_2	0,94	
$\Delta H_3 + \Delta H_4$	0,98	–

Наблюдаемые при температуре выше 120 °С процессы десольватации (разрушения мицелл битума) и диспергирования асфальтеновых агрегатов (ΔH_3 и ΔH_4) при повторном нагреве не наблюдаются. Следовательно, выбранный температурный режим ДСК обеспечивает полное разрушение мицелл и не позволяет им восстановиться.

Не восстанавливаются при охлаждении и диспергированные асфальтеновые агрегаты, о чём свидетельствует различие в углах наклона ДСК-кривых в области выше 140 °С для первого и повторного нагревов.

Что касается остальных характеристических температур, отмеченных на рис. 4 (T_c^H , T_{M1} , T_2), их различия при первом и повторном нагревах невелики, что свидетельствует в пользу восстановления в основном структурной организации битума, обусловленной наличием мальтеновой части.

Приведенные данные свидетельствуют о различиях в структурной организации битумов при различных температурах и с различной термической предысторией. В частности, до ≈ 20 °С битум БНД 40/60 содержит кристаллы НС и имеет коагуляционную мицеллярную структуру. В интервале 20...80 °С происходит постепенное плавление кристаллов (кристаллитов) и разрушение кристаллизационной структуры (битум переходит в вязко-текучее состояние).

А выше 120 °С происходит десольватация асфальтенов и разрушение мицелл. Выше 140 °С разрушаются асфальтеновые комплексы, при более высокой температуре асфальтены начинают растворяться в мальтеновой части битума. При быстром охлаждении может быть получен битум, не содержащий мицелл и с определённым распределением асфальтенов между дисперсной и жидкой фазами, зависящим от температуры битума.

ВЫВОДЫ

1. Методом ДСК изучены дисперсные фазы в образце битума БНД 40/60 в состоянии, близком к равновесному.
2. Показано, что разрушение мицелл (путём десольватации асфальтенов) происходит при температуре выше 120 °С.
3. При быстром охлаждении мицеллярная структура битума не восстанавливается.
4. Задавая битуму соответствующую термическую предысторию, можно обеспечить требуемую его структурную организацию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Печеный, Б. Г. Битумы и битумные композиции [Текст] / Б. Г. Печеный. – М. : Химия, 1990. – 256 с.
2. Ганеева, Ю. М. Асфальтеновые нано-агрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем [Текст] / Ю. М. Ганеева, Т. Н. Юсупова, Г. В. Романов // Успехи химии. – 2011. – Т. 80, № 10. – С. 1034–1050.
3. Идентификация дисперсных структур в нефтяных битумах методом ДСК [Текст] / В. И. Братчун, М. К. Пактер, В. Л. Беспалов [и др.] // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. – 2017. – Вып. 2017-2(124). – С. 16–24.
4. NETZSCH DSC 200 [Текст] / NETZSCH-Gerätebau GmbH. – [Selb/Bayern : s. n., 2000]. – 12 p.
5. Берштейн, В. А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров [Текст] / В. А. Берштейн, В. М. Егоров. – Л. : Химия, 1990. – 256 с.
6. Годовский, Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров [Текст] / Ю. К. Годовский. – М. : Химия, 1976. – 216 с.

Получено 31.01.2018

В. І. БРАТЧУН, О. М. НАРІЖНА, О. А. СТУКАЛОВ, К. О. УРУТІН СПОСТЕРІГАННЯ ДЕСОЛЬВАТАЦІЇ АСФАЛЬТЕНІВ ПРИ НАГРІВАННІ БІТУМІВ ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури»

Анотація. У роботі наведені ДСК-криві дорожнього бітуму БНД 40/60, що отримані при першому і повторному нагріві зразка, який знаходиться у рівноважному стані. Проаналізовані спостережувані на цих кривих температурні аномалії та їх ентальпії. Особливу увагу приділено процесу десольватації асфальтенового ядра (що приводить до руйнування міцел) і подальшому диспергуванню асфальтенових наноагрегатів. Зроблено висновок про можливість регулювання структурною організацією бітумів шляхом завдання відповідної температурної передісторії.

Ключові слова: асфальтенові наноагрегати, структура, фазові перетворення, вплив на властивості нафтових систем.

VALERY BRATCHUN, OLGA NARYGNAYA, ALEKSANDR STUKALOV,
KONSTANTIN URUTIN
OBSERVATION OF DESOLVATION OF ASPHALTENES DURING BITUMEN
HEATING

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Abstract. The paper presents DSC curves of bitumen of road 40/60, obtained during the first and repeated heating of a sample in an equilibrium state. The temperature anomalies observed on these curves and their enthalpies are analyzed. Particular attention is paid to the process of desolvation of the asphaltene core (leading to the destruction of micelles) and subsequent dispersion of asphaltene nanoaggregates. It was concluded that it is possible to regulate the structural organization of bitumens by setting the appropriate temperature prehistory.

Key words: asphaltene Nan aggregates, structure, phase transformations, influence on the properties of oil systems.

Братчун Валерий Иванович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой автомобильных дорог и аэродромов ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: физико-химическая механика технологичных и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных слоев нежестких дорожных одежд на основе модифицированных органических вяжущих и комплексного модифицирования структуры бетонов; разработка эффективных технологий переработки техногенного сырья в компоненты композиционных материалов.

Нарижная Ольга Николаевна – кандидат химических наук, доцент кафедры автомобильных дорог и аэродромов ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: физико-химические и аналитические исследования синтетических смол и полимерных материалов.

Стукалов Александр Анатольевич – кандидат технических наук, доцент кафедры автомобильных дорог и аэродромов ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: получение технологичных и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных слоев нежестких дорожных одежд на основе модифицирования органических вяжущих.

Урутин Константин Александрович – магистрант кафедры автомобильных дорог и аэродромов ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: разработка эффективных технологий переработки техногенного сырья в компоненты композиционных материалов.

Братчун Валерій Іванович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри автомобільних доріг і аеродромів ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: фізико-хімічна механіка технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежорстких дорожніх одягів на основі модифікованих органічних в'язучих і комплексного модифікування структури бетонів; розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини в компоненти композиційних матеріалів.

Нарижна Ольга Миколаївна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри автомобільних доріг і аеродромів ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: фізико-хімічні й аналітичні дослідження синтетичних смол і полімерних матеріалів.

Стукалов Олександр Анатолійович – кандидат технічних наук, доцент кафедри автомобільних доріг і аеродромів ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: отримання технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежорстких дорожніх одягів на основі модифікування органічних в'язучих.

Урутин Констянтин Олександрович – магістрант кафедри автомобільних доріг і аеродромів ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини в компоненти композиційних матеріалів.

Bratchun Valery – D. Sc. (Eng.), Professor, the Head of the Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: physical and chemical mechanics of technological and lasting road concretes for building of structural layers of non-rigid road coats on the basis of modification of organic astringent and complex microstructure modification of concretes; elaboration of effective technologies of processing of technogenous raw material in to the components of compositional materials.

Narygnaya Olga – Ph. D. (Chem.), Associate Professor, of the Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: physical and chemical and analytical researches of synthetic resins and polymeric materials.

Stukalov Aleksandr – Ph. D. (Eng.), Associate Professor, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: receiving of technological and lasting road concretes for building of constructive layers of non-rigid road covers on the basis of modification of organic astringents.

Urutin Konstantin – master's student, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: development of effective technologies for processing man-made materials in the components of the composite materials.