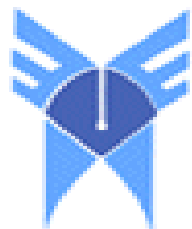


بسمه تعالی



عنوان:

فصل اول - نحوه تولید قیر، ساختمان شیمیایی و رئولوژی قیر

درس:

قیرهای امولسیون و آسفالت سرد

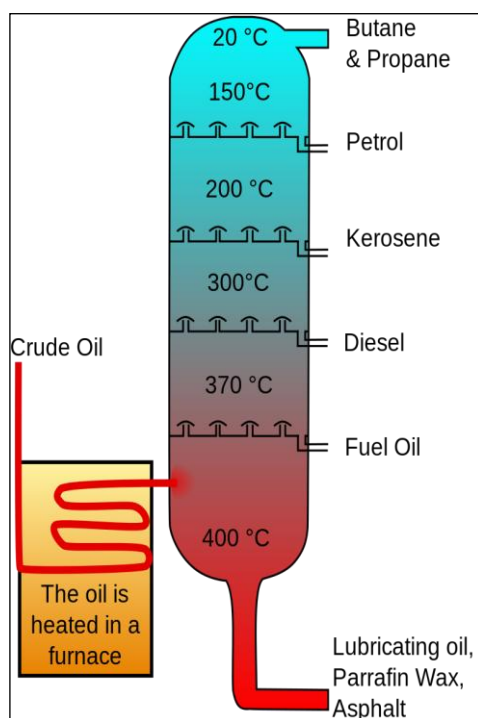
جمع آوری و تدوین:

دکتر حسن دیواندری

زمستان ۱۴۰۰

۱- مقدمه

قیر ماده‌ای هیدروکربنی است به رنگ سیاه تا قهوه‌ای تیره که در سولفید کربن و تتراکلرید کربن کاملاً حل می‌شود. قیر در دمای محیط، جامد است. اما با افزایش دما، به حالت خمیری درمی‌آید و پس از آن مایع می‌شود. کاربرد مهم قیر به علت وجود دو خاصیت مهم این ماده است: نفوذ ناپذیری در برابر آب و چسبندگی. نفت خام در برج تقطیر گرما داده می‌شود و با تقطیر جزء به جزء، فرآورده‌های آن بر اساس نقطه جوش از هم جدا می‌شوند.



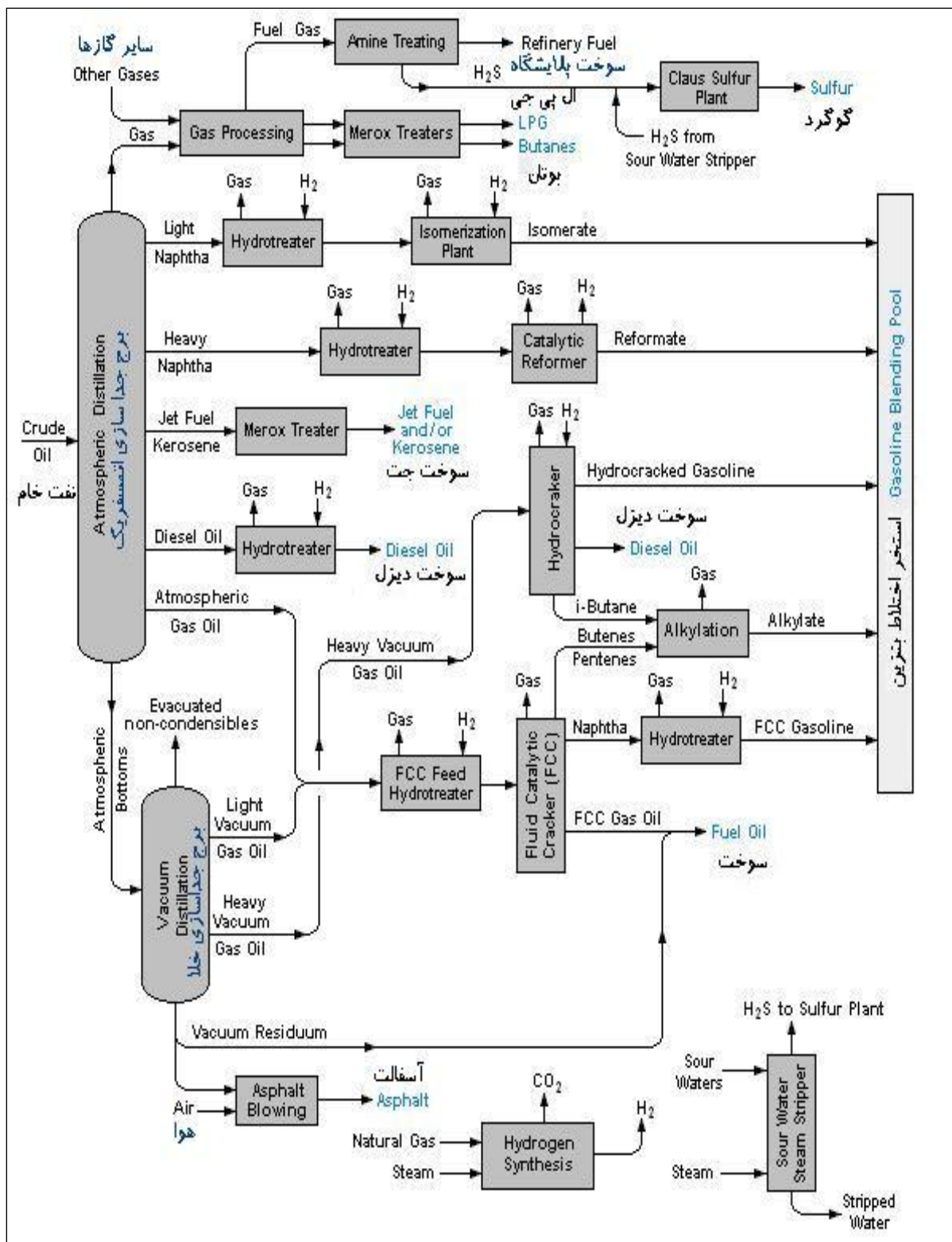
شکل ۱- مراحل تولید مشتقات نفتی از نفت خام در برج تقطیر پالایشگاه

تقطیر^۱ یکی از مهم‌ترین و متداول‌ترین روش‌های جداسازی است و اساس آن بر توزیع اجزا بین دو فاز مایع و گاز بنیان گذاشته شده است. در واقع تقطیر یکی از متداول‌ترین راه‌های جداسازی مواد از یکدیگر به علت تفاوت نقطه جوش می‌باشد. تقطیر یک فرایند فیزیکی برای جداسازی اجسام با دمای جوش متفاوت است. برای تقطیر نفت خام دو نوع تقطیر وجود دارد، یکی تقطیر اتمسفری^۲ و دیگری تقطیر خلاء^۳ می‌باشد. در شکل (۲) فرآیند این دو نوع تقطیر نفت خام در پالایشگاه و تولید فرآورده‌های مختلف نفتی از جمله قیر، نشان داده شده است.

¹ Distillation

² Atmospheric Distillation

³ Vacuum Distillation



شکل ۲- مراحل تولید مشتقات نفتی از نفت خام در برج‌های تقطیر اتمسفری و خلاء پالایشگاه

۲- مشخصات عمومی قیر

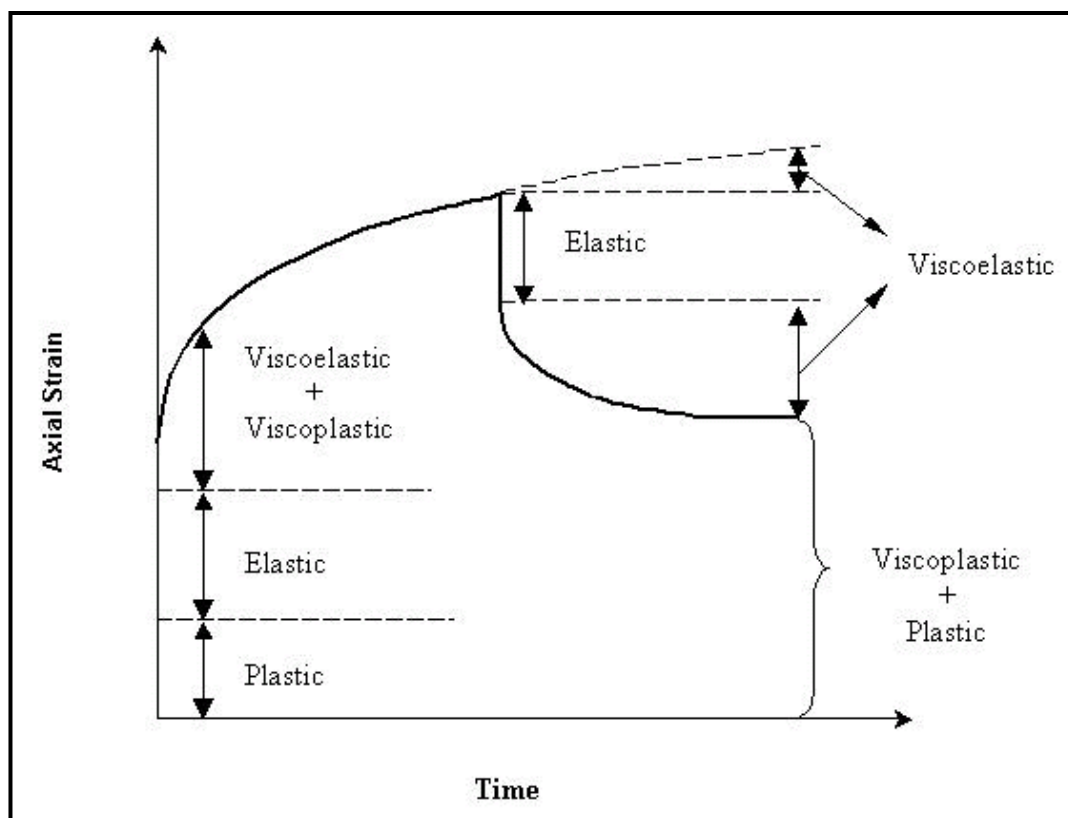
قیر ماده ایست که در سالیان دراز تغییر شکل پیدا نکرده و پایدار می ماند. این پایداری مربوط به خواصی است که قیر خالص دارا می باشد. بدین معنی که هرچه پایه نفتی آن مناسب تر باشد، پایداری تر خواهد بود. مشخصات عمومی قابل توجه قیر عبارتند از:

- غیر قابل نفوذ بودن در مقابل آب و رطوبت
- مقاومت در مقابل اسیدها، بازها و نمکها
- قابلیت ارتجاع
- چسبندگی
- محلول بودن در برخی از حلالها (بدون از دست دادن خواص خود)
- عایق بودن در مقابل جریانهای الکتریکی
- تشکیل دادن فیلم پایدار بروی اجسام مختلف
- داشتن رنگ ثابت

در بعضی موارد قیر خاصیت اصلی خود را از دست می دهد بطوریکه نمی توان از آن به خوبی استفاده نمود. این موارد شامل شرایط پایین می باشند:

- تجزیه شدن در حرارت زیاد و تبدیل آن به ذغال توام با اشتعال
- نداشتن خاصیت چسبندگی در محیط مرطوب
- نداشتن خاصیت چسبندگی در محیط آلوده به خاک نرم
- تغییر شکل پذیری در مقابل فشار و حلالها

قیر یک ماده ویسکوالاستوپلاستیک می باشد. بدین ترتیب می توان انتظار داشت که تغییرات کرنش آن هنگام بارگذاری، گذشته از تنش (نیرو و سطح بارگذاری)، وابسته به زمان و دما می باشد.



شکل ۳- نمودار تغییرات کرنش-زمان در هنگام بارگذاری و باربرداری

خواص روانی یا سفتی (رئولوژی) قیر^۴ در درجه حرارت مشخص بستگی به اجزاء شیمیایی و ساختمان مولکول‌های هیدروکربن سازنده آن دارد. به عبارت دیگر اجزا متشکله قیر یا ساختمان آن مستقیماً در خواص روانی یا سفتی قیر تاثیر می‌گذارند. در ادامه اجزای قیر، مورد بررسی قرار می‌گیرند.

۳- اجزاء قیر

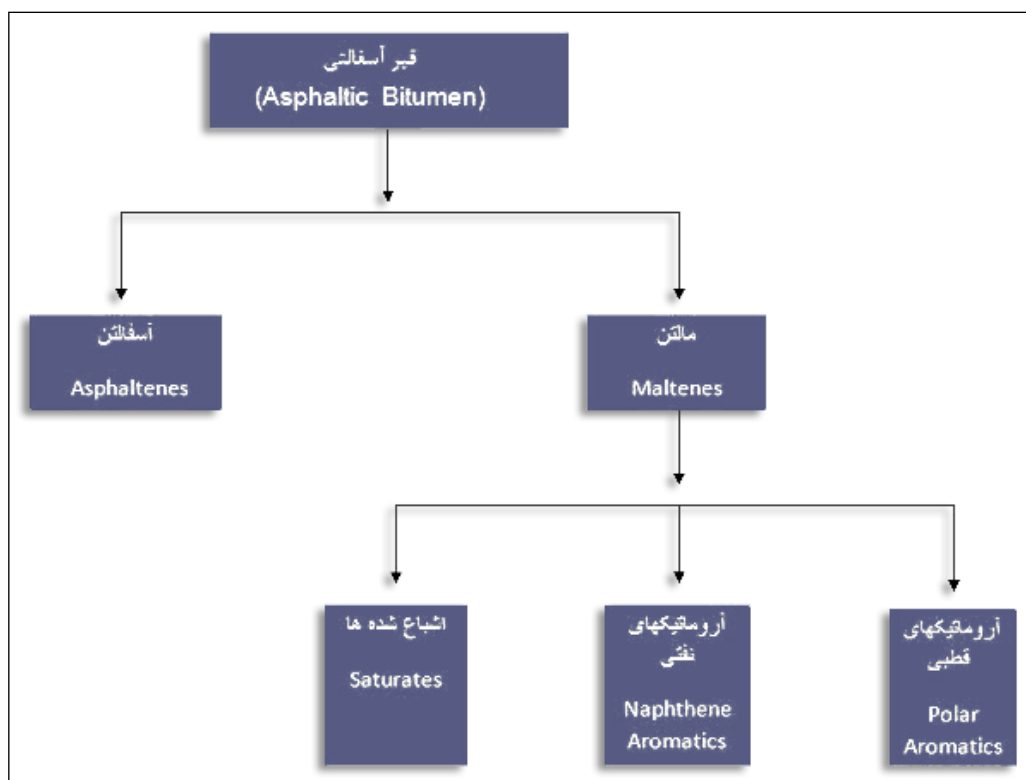
قیر مخلوط شیمیایی پیچیده‌ای متشکل از مولکول‌های هیدروکربنی طبیعی و عناصری نظیر سولفور، نیتروژن و اکسیژن است. همچنین قیر حاوی مقدار کمی از فلزات نیکل، آهن، منیزیم و کلسیم به شکل‌های معدنی و اکسیدها می‌باشد. تجزیه قیرهای حاصل از منابع مختلف نفتی نشان می‌دهد که کربن با ۸۰ تا ۸۵ درصد، بیشترین جزء تشکیل دهنده‌ی قیر می‌باشد. (جدول ۱)

⁴ Rheology of Bitumen

Table 1. Elemental analysis of bitumens from various sources

Element	Range
Carbon, %w	80.2 - 84.3
Hydrogen, %w	9.8 - 10.8
Nitrogen, %w	0.2 - 1.2
Sulphur, %w	0.9 - 6.6
Oxygen, %w	0.4 - 1.0
Nickel, ppm	10-139
Vanadium, ppm	7-1590
Iron, ppm	5-147
Manganese, ppm	0.1 - 3.7
Calcium, ppm	1-335
Magnesium, ppm	1-134
Sodium, ppm	6-159

ترکیب دقیق قیرها بر حسب اینکه از کدام محل و منبع نفت خام باشند، با یکدیگر متفاوت است. به هر حال می‌توان اجزاء قیر را به دو گروه شیمیایی آسفالتن و مالتن تقسیم کرد. فاز مالتن را می‌توان به تقسیمات کوچک تری به نام ترکیبات اشباع، آروماتیک‌ها و رزین‌ها طبقه بندی کرد. این چهار گروه به طور مشخص همیشه ثابت نیستند و قدری تداخل همیشه بین آنها وجود دارد. (شکل ۴)



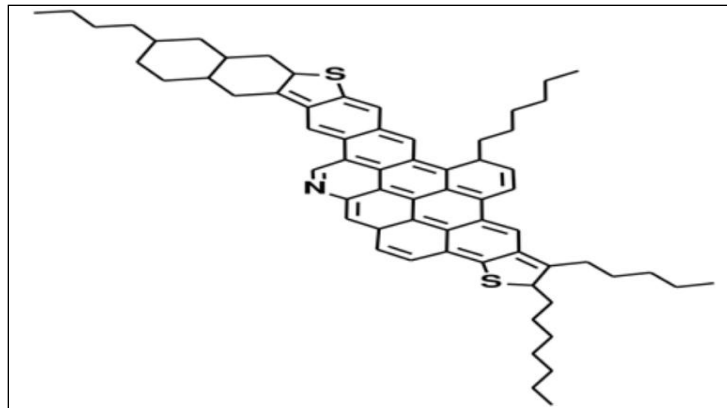
شکل ۴- اجزای تشکیل دهنده قیر نفتی

۳-۱- آسفالتن^۵

آسفالتن ماده‌ای جامد به رنگ سیاه یا قهوه‌ای می‌باشد. آسفالتن علاوه بر کربن و هیدروژن، مقداری نیتروژن، گوگرد و اکسیژن نیز دارد. آسفالتن ترکیبی با وزن مولکولی بسیار زیاد است. نقطه ذوب مشخصی ندارد و زمانی که حرارت داده می‌شود ابتدا متورم، سپس تجزیه و سرانجام مواد کربنی زیادی به جا می‌گذارد. مقدار آسفالتن اثر بسیار زیادی در مشخصات رئولوژی قیر دارد. هر چه مقدار آن بیشتر باشد، قیر سخت‌تر، درجه نفوذ پایین‌تر و نقطه نرمی بیشتر و در نتیجه ویسکوزیته بیشتری خواهد داشت.

آسفالتن حدود ۵ تا ۲۵ درصد وزن قیر را تشکیل می‌دهد و اکثر اطلاعاتی که درباره آسفالتن به دست آمده نشان داده است که آسفالتن از نظر ساختمانی، ترکیبی از حلقه‌های بهم فشرده آروماتیکی با زنجیره‌های جانبی است. تعداد حلقه‌های آروماتیکی از شش تا بیست و حتی بیشتر از این مقدار است. در شکل (۵) نمونه‌ای از ساختمان فرضی آسفالتن مشاهده می‌شود.

⁵ Asphaltene



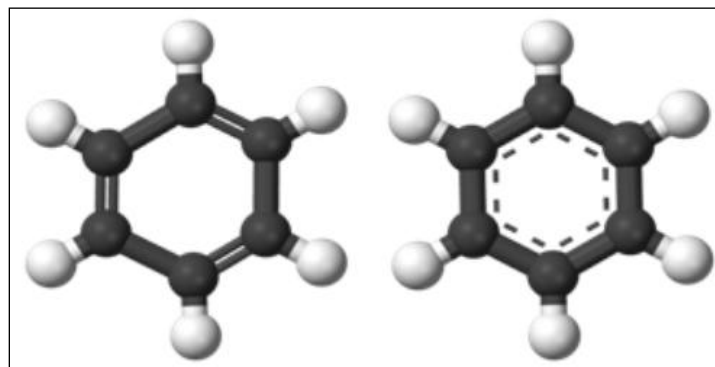
شکل ۵- ساختمان فرضی آسفالتن

۲-۳- آروماتیک‌های قطبی^۶ (رزین‌ها)

قسمت اعظم رزین‌ها از کربن و هیدروژن تشکیل شده و نیز حاوی مقدار کمی اکسیژن، گوگرد و نیتروژن می‌باشند. این مواد به رنگ قهوه‌ای تیره، جامد یا نیمه جامد بوده و بسیار قطبی می‌باشند. خاصیت ویژه رزین‌ها در این است که بسیار چسبنده‌اند. رزین‌ها مواد ضد انعقاد برای آسفالتن محسوب می‌شوند.

۳-۳- آروماتیک‌های نفتنی^۷

آروماتیک‌ها ترکیباتی حلقوی با کمترین وزن مولکولی‌اند و شامل زنجیره‌های جانبی آروماتیکی یا نفتنیکی هستند و محیط ضد انعقاد مناسبی برای آسفالتن به شمار می‌روند. این جزء که ۴۰ درصد تا ۶۵ درصد کل قیر را تشکیل داده، مایعی است ویسکوز به رنگ قهوه‌ای تیره. در شکل (۶) ساختمان یک ترکیب آروماتیک را می‌توان مشاهده نمود.



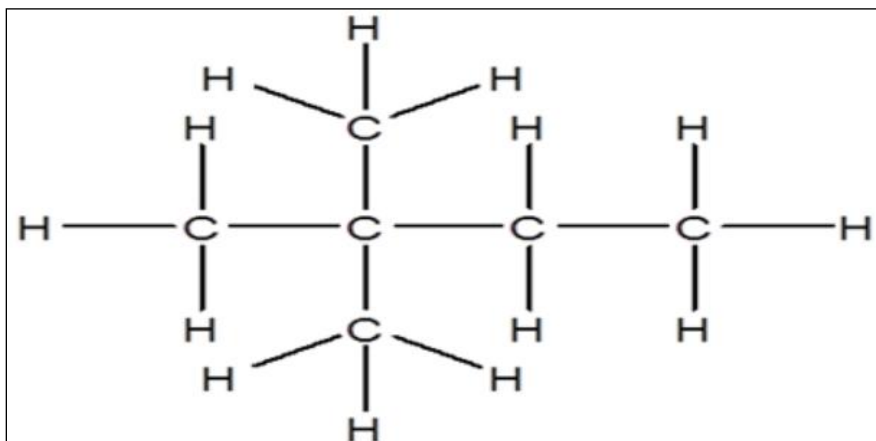
شکل ۶- ساختمان آروماتیک‌های نفتنی

⁶ Polar Aromatic

⁷ Naphthene Aromatic

۳-۴- ترکیبات اشباع^۸ (پارافین‌ها)

ترکیبات اشباع از هیدروکربن‌های زنجیری مستقیم و شاخه‌دار تشکیل شده‌اند. این ترکیبات اغلب به شکل روغن‌های ویسکوز و کاهی رنگ یا سفید هستند. این جزء ۵ الی ۲۰ درصد از قیر را شامل می‌گردد. در شکل (۷) یک نمونه از این سری ترکیبات را می‌توان مشاهده نمود.

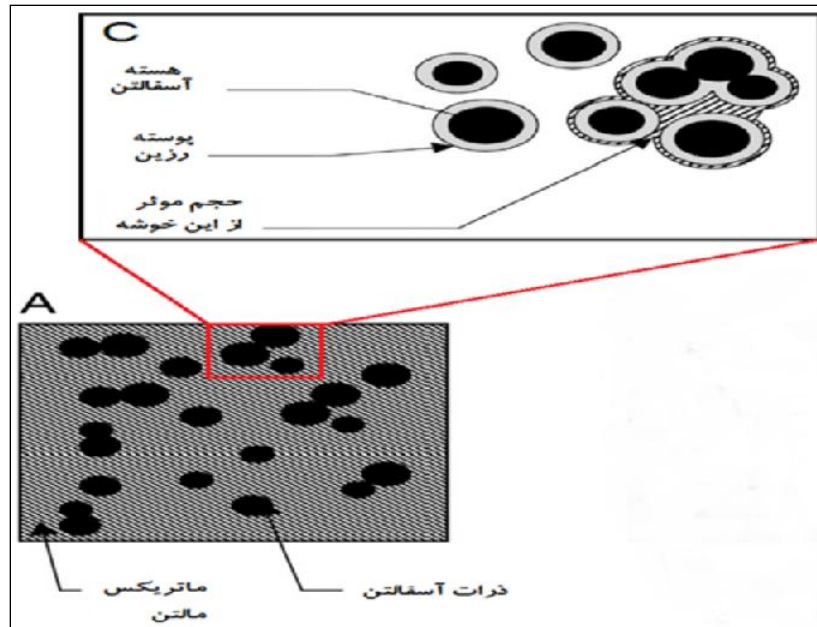


شکل ۷- ساختمان ترکیبات اشباع قیر

۴- ساختمان کلوئیدی قیر

سیستم کلوئیدی قیر از آسفالتن با وزن مولکولی زیاد معلق در یک محیط روغنی شکل مالتن با وزن مولکولی کمتر تشکیل شده است. مولکول‌های آسفالتین توسط رزین‌های حلقوی با وزن مولکولی سبک و سنگین احاطه شده به طوری که این پوشش باعث پایداری و یکنواختی قیر می‌گردد. در حضور مقدار کافی رزین‌ها و اروماتیک‌ها، قدرت آسفالتن از نقطه نظر تحرک در قیر بیشتر شده که در این حالت به قیر، قیر محلول گفته می‌شود. اگر نسبت جزء اروماتیک به رزین در قیر به قدر کافی نباشد، حالت ژلاتینی قیر افزایش می‌یابد. بهترین مثال این دسته، قیرهای اکسید شده یا دمیده‌ای هستند که برای پشت بام، آب‌بندی کف و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند. رفتار کلوئیدی آسفالتن در قیرها بستگی به مقدار تراکم و محلول شدن قیرها دارد. این امر روی ویسکوزیته سیستم اثرات زیادی دارد و زمانی که قیر در دمای زیاد قرار می‌گیرد، این اثرات با دما کاهش می‌یابد و خاصیت ژل از بین می‌رود. ویسکوزیته موادی چون رزین‌ها، اروماتیک‌ها و مواد اشباع بستگی به وزن مولکولی و نحوه انتشار آنها دارد. یعنی هر چه وزن مولکولی بیشتر باشد، ویسکوزیته افزایش بیشتری می‌یابد. بخش اشباع قیر می‌تواند توانایی مالتن را در محلول کردن آسفالتن کاهش دهد. زیرا مقدار زیادی بخش اشباع، به تراکم یا انباشتگی آسفالتن منجر می‌شود. افزایش مقدار آسفالتن و مواد اشباع و نیز دمای کمتر قیر، در خصوصیات ژله‌ای بودن قیر تاثیر مستقیم دارد. در شکل (۸) تصویر شماتیک از آسفالتن معلق در مالتن، مشاهده می‌شود.

⁸ Saturates



شکل ۸- نمایش شماتیک از وضعیت اجزای تشکیل دهنده قیر

۵- تغییر ویسکوزیته قیر با دما

ویسکوزیته محلول، مخصوصاً محلول‌های رقیق به شکل ذرات آسفالتن بستگی دارد. اندازه مولکول آسفالتن زمانی بر ویسکوزیته تاثیر دارد که تغییرات شکل و اندازه آسفالتن توأمأ انجام پذیرد. پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های مسطح آسفالتن در دماهای زیاد شکسته می‌شود که نتیجه آن تغییراتی را در شکل و اندازه مولکول‌های آسفالتن به وجود می‌آورد. این تفکیک با افزایش دما ادامه دارد تا آسفالتن به حلقه‌های بسیار کوچک تبدیل گردد. به همین دلیل است که با زیاد شدن درجه حرارت قیر، ویسکوزیته آن کم تر می‌شود. به هر حال زمانی که دمای قیر گرم شده به تدریج کم می‌شود، همبستگی یا به عبارت ساده تر اتصالات قطع شده دوباره برقرار شده و ویسکوزیته آن زیاد می‌شود.

۶- رابطه بین اجزای شیمیایی و رئولوژی قیر

بررسی مخلوط اجزای حاصل از قیر مثل ترکیبات اشباع، آروماتیک‌ها، رزین‌ها و آسفالتن نشان می‌دهد که اجزاء با رئولوژی قیر مربوطند. با ثابت نگه داشتن مقدار آسفالتن و متغیر بودن غلظت سه جزء دیگر مشخص شده است که:

- افزایش مقدار آروماتیک‌ها زمانی که نسبت اشباع‌ها به رزین‌ها ثابت باشد، اثر کمی در رئولوژی قیر دارد، در عین حال کاهش کمی در حساسیت برشی قیر نیز به جای می‌گذارد.
- ثابت نگه داشتن نسبت رزین‌ها به آروماتیک‌ها و افزایش مواد اشباع باعث نرمی قیر می‌شود.
- افزایش مقدار رزین‌ها باعث سخت شدن قیر، افزایش حساسیت حرارتی و حساسیت برشی می‌شود، اما ویسکوزیته را زیاد می‌نماید.

۷- فرآیند تغییرات خواص شیمیایی و فیزیکی قیر

تغییرات تدریجی در خواص شیمیایی و فیزیکی قیرهای نفتی به عنوان یک اصل پذیرفته شده است. محققین در این زمینه معتقدند مهمترین عامل در این تغییرات که نقش مهمی دارد، پدیده سخت شدن تدریجی است که موجب بروز انواع آسیب دیدگی‌ها در رویه آسفالتی می‌شود. فرآیندهای متفاوت و متنوعی می‌توانند در تغییرات تدریجی یا سخت شدن قیر دخالت داشته باشند که از میان آنها می‌توان اکسیداسیون، واکنش فتوشیمیایی، تصعید مواد فرار و سبک قیر، پلیمریزاسیون، کربونیزاسیون، جذب روغن‌های موجود در قیر توسط سنگدانه‌ها، واکنش‌های شیمیایی بین ترکیبات قیر و اجزاء معدنی مصالح سنگی و دگرگونی‌های میکروبیولوژیک را نام برد. کلیه فرآیندهای ذکر شده تابع زمان، دمای محیط، حرارت و ضخامت فیلم و غشاء قیری پیرامون سنگدانه‌ها می‌باشد.

۸- رابطه بین ترکیبات شیمیایی و خواص فیزیکی قیر

از تقطیر نفت خام در فشار اتمسفر و خلا، ابتدا ترکیبات سبک آن جدا می‌شود. آنچه که باقی می‌ماند بیشتر ترکیبات اشباع و آسفالتن است. دمیدن هوا در قیری که از باقی مانده خلا به دست آمده است مقدار درصد آسفالتن را افزایش و برعکس مقدار آروماتیک‌ها را کاهش می‌دهد. مطالعات زیادی روی قیرهای مصرفی در جاده‌ها انجام شده تا مشخص شود که آیا ترکیبات شیمیایی قیر با گذشت زمان تغییر می‌کند یا خیر. البته این تحقیقات بر حسب ضریب پیرشدگی^۹ در شرایط مختلف و متفاوت طرح، مصالح و قیر انجام گرفته است. ضریب پیرشدگی بر حسب نسبت ویسکوزیته قیر بازیافت شده به ویسکوزیته قیر اصلی در ۲۵ درجه سانتیگراد محاسبه می‌گردد. تغییرات عمده در ویسکوزیته قیر بستگی به مخلوط قیر و فرآیند اجرا دارد. این تغییرات بستگی کمی به گذشت زمان دارد. اما از نظر ترکیبات شیمیایی، مقدار آسفالتن قیر در مخلوط آسفالتی با گذشت زمان به تدریج افزایش پیدا می‌کند. در حالیکه مقدار رزین و ترکیبات آروماتیکی با زمان کاهش می‌یابد. اگرچه تغییرات کمی برای ترکیبات اشباع انتظار می‌رود اما کمی افزایش در این جزء به خاطر ریزش روغن از وسایل نقلیه روی آسفالت مشاهده شده است.

مراجع

<https://fa.bitumensales.com/>

<http://rahabitumen.com/bitumen-components>

<http://www.rkoilco.com>

^۹ Aging