

ПРОБЛЕМЫ КАЧЕСТВА НЕФТЯНЫХ КРОВЕЛЬНЫХ БИТУМОВ

Т.Н. Каштанова, аспирант, *Ю.Г. Игошин, руководитель научного центра,
Н.М. Лихтерова, профессор,

*Е.В. Кременецкая, заместитель директора по развитию
кафедры Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива
им. А.Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

**Компания «ТехноНИКОЛЬ»

e-mail: kashtanovatanya@yandex.ru

Проанализированы результаты мониторинга качества пропиточных и кровельных кровельных битумов марок БНК 45/190 и БНК 90/30. На основании большого массива данных исследована взаимосвязь между показателями пенетрации при 25°C и температурой размягчения.

In this paper results of monitoring of quality impregnating and integumentary roofing bitumens of marks BNC 45/190 and BNC 90/30 by company "TehnoNICOL" are analysed. On the basis of the big data the interrelation between penetration at 25°C and softening temperature is investigated.

Ключевые слова: мониторинг качества исходного сырья, кровельные битумы, транспортировка и хранение битума, пенетрация при 25°C, температура размягчения.

Key words: monitoring of quality of raw materials, roofing bitumens, transportation and storage of bitumens, penetration at 25 °C, softening temperature.

В рамках Федерального закона «О техническом регулировании» во многих крупных компаниях внедряется международная система менеджмента качества ISO 9001-2000. В связи с этим на первом этапе внедрения системы менеджмента качества проводят мониторинг качества исходного сырья, эффективности процессов и организации производства на выход целевых продуктов производства. В результате обобщения данных мониторинга разрабатываются мероприятия для снижения объема некондиционной продукции.

Целью данного исследования являлся анализ результатов мониторинга качества пропиточных и кровельных кровельных битумов марок БНК 45/190 и БНК 90/30 на предприятиях, специализирующихся в области производства современных высококачественных кровельных рулонных материалов. Кроме того, в ходе выполнения исследований на базе большого массива экспериментальных данных была предпринята попытка установить взаимосвязь между базовыми показателями качества – пенетрацией при 25°C и температурой размягчения.

Исследования выполнялись в четыре этапа:

- на первом этапе с помощью методов математической статистики обрабатывались

результаты определения показателей качества, представленные производителем кровельных битумов БНК 45/190 на соответствие требованиям стандарта (78 партий);

- на втором этапе аналогичным образом были обработаны результаты приемо-сдаточного анализа битума у потребителя этих же партий с целью выявления влияния условий отгрузки и транспортирования на вышеуказанные показатели (101 партия);

- на третьем этапе методами математической статистики обрабатывались результаты определения пенетрации при 25°C и температуры размягчения для кровельного битума марки БНК 90/30, полученного на предприятии, производящем рулонные материалы, с целью установления эффективности процесса получения (85 партий);

- на четвертом этапе методами регрессионного анализа исследовали взаимосвязь между температурой размягчения и пенетрацией битумов при 25°C.

Процедура мониторинга проводилась в течение пяти месяцев в осенне-зимний период. Результаты исследований по первому этапу представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты оценки соответствия требованиям ГОСТ 9548 кровельного битума марки БНК 45/190 по данным производителя.

Наименование показателя	Пенетрация при 25°C, 0.1мм	Температура размягчения, °C	Итого
Количество образцов, шт	78	78	-
Количество несоответствий, шт	0	0	0
Количество образцов, не имеющих запаса качества, шт	4	23	27
Процент несоответствий по видам, %отн.	-	-	-
Максимальное значение показателя	218	43	-
Минимальное значение показателя	163	40	-
Среднеквадратичное значение показателя	191	41	-
Требования ГОСТ 9548-74	160-220	40-50	

Таблица 2. Результаты оценки соответствия требованиям ГОСТ 9548 кровельного битума марки БНК 45/190 по данным потребителя.

Наименование показателя	Пенетрация при 25°C, 0.1мм	Температура размягчения, °C	Итого
Количество образцов, шт	101	101	-
Количество несоответствий, шт	23	2	25
Количество образцов, не имеющих запаса качества, шт	4	30	34
Процент несоответствий по видам, %отн.	22.8	1.9	24.7
Максимальное значение показателя	247	54	-
Минимальное значение показателя	102	37	-
Среднеквадратичное значение показателя	181	42	-
Требования ГОСТ 9548-74	160-220	40-50	

Как следует из данных, представленных производителем (табл. 1), пропиточный битум БНК 45/190 во всех 78 партиях соответствует требованиям стандарта. Однако, в ходе обработки результатов было установлено, что 29.7%отн. партий битума БНК 45/190 не имеют запаса качества по температуре размягчения. В соответствии с требованиями ГОСТ 9548-74 [1] пенетрация при 25°C изменяется в пределах 160-220 0.1мм, а температура размягчения в пределах 40-50°C. Вышеуказанные 29.7%отн. от общего числа испытанных образцов имели температуру размягчения 40°C с учетом точностных характеристик метода определения. При обобщении данных приемо-сдаточного анализа у потребителя наблюдалась иная картина (табл. 2).

После негерметичного налива горячего битума в битумовоз (180-200°C) на НПЗ и транспортирования его в течение 12 часов при этой же температуре в битумовозах на предприятии качество битума ухудшилось. Битум не соответствовал требованиям стандарта по пенетрации при 25°C (22.8%отн.). В результате транспортирования при высоких температурах, видимо, в битуме продолжали протекать реакции, приводящие к повышению жесткости битума, то есть к снижению величины пенетрации при 25°C ниже требований стандарта. Из 22.8% партий битума 3% партий имели значение пенетрации при 25°C, выше верхнего предела требований стандарта. Разжижение битума связано с появлением в его составе значительных количеств низкомолекулярных соединений, которые образуются в ходе деструкции высокомолекулярных соединений битума (реакции деалкилирования асфальтенов) при температурах выше 180°C. Транспортирование битума при повышенных температурах не отразилось на величине значений температуры размягчения.

Ухудшение качества битумов в ходе его доставки потребителю в горячем состоянии (150-180°C) обусловлено слишком высоким уровнем температуры в битумовозе. Нефтяные битумы – это лабильные дисперсные системы [2], в которых при изменении внешних условий

обычно протекают различные химические превращения [3]. Известно, что мазуты, гудроны, битумы при повышении температуры выше 110-120°C переходят из коллоидно-дисперсного состояния в состояние истинного раствора. При этом высокореакционные компоненты битумов: смолы и асфальтены, переходят из дисперсной фазы в дисперсионную среду и становятся доступны для взаимодействия с кислородом воздуха. Энергия активации реакций окислительного превращения смол и асфальтенов крайне низка (не более 126-168 Дж/моль), поэтому при температурах выше 120°C свойства битумов ухудшаются [3].

Таким образом, в ходе сопоставительного анализа уровня качества битумов у производителя и потребителя было установлено, что необходимо провести ряд предупреждающих и организационных мероприятий, снижающих отрицательное влияние условий транспортирования битума на его качество. Транспортирование битума в битумовозах следует осуществлять при температуре 110-120°C, а налив битума в битумовозы и слив битума из них в битумохранилища следует проводить без доступа воздуха в герметичных условиях. Герметизация сливных и наливных операций горячего битума будет препятствовать насыщению битума воздухом, что, в свою очередь, положительно отразится на стабильности битума при хранении в горячем состоянии.

Согласно существующей практике на предприятиях партии пропиточного битума, поступающие на завод, после приемо-сдаточного анализа сливают в битумохранилище объемом 2000 м³, оснащенное масляными регистрами, поддерживающими температуру битума 160-180°C. Битум хранится на предприятии по изготовлению рулонных материалов в течение длительного времени (30-60 суток в зависимости от времени года) и частично расходуется на производство тугоплавкого битума, частично на производство полимерных композиций или пропитку картона в процессе получения рубероида. Максимальный расход битума из битумохранилища в летний период составляет 250 т/сутки.

Тугоплавкие кровельные битумы БНК 90/30 получают путем окисления смесового сырья в батарее кубовых реакторов при температурах 230-240°C и давлении воздуха в системе 101.3-121.6 кПа. Окисление битума ведут в течение 8-10 часов. Смесовое сырье содержит в своем составе 70-76%масс. БНК 45/190 и 24-30%масс. масляных дистиллятов. Смесь вышеуказанных компонентов получают непосредственно в первом по ходу реакторе при температуре 195-200°C, перемешивая битум и масляные фракции воздухом. Подача битума БНК 45/190 и

масляных фракций осуществляется в два этапа равными порциями. Процесс окисления является периодическим. Полученный высокоплавкий битум марки БНК 90/30 из реакторов окисления сливается при температуре 200-210°C в емкость готового продукта. В течение 5 месяцев осенне-зимнего периода (с августа по декабрь) проводился отбор проб от каждой партии битума БНК 90/30, которые испытывали по показателям пенетрация при 25°C и температуре размягчения. Результаты обработки всего массива данных приведены в табл.3

Таблица 3. Результаты оценки соответствия требованиям ГОСТ 9548 кровельного битума марки БНК 90/30.

Наименование показателя	Пенетрация при 25°C, 0.1мм	Температура размягчения, °C	Итого
Количество образцов, шт	85	85	-
Количество несоответствий, шт	40	9	49
Процент несоответствий по видам, %отн.	47	10.6	57.6
Максимальное значение показателя	37	96	-
Минимальное значение показателя	10	77	-
Среднеквадратичное значение показателя	25	86	-
Требования ГОСТ 9548-74	25-35	80-95	-

Как следует из приведенных данных 57.6%отн. партий битума не соответствовали требованиям стандарта [1]. При этом в ходе проведения исследований выявлено, что 47%отн. не соответствовали требованиям стандартов по пенетрации при 25°C. Из этого количества 43.5% отн. партий имели пенетрацию ниже требований стандарта, то есть битум характеризовался повышенной твердостью. По температуре размягчения 9.4%отн. партий битума имели значение показателя ниже требований стандарта и 1.2%отн. партий имели твердость выше. Значения пенетрации при 25°C были выше верхнего предела стандарта на 3-4 единицы (точность метода определения ± 1 единица). Обобщение полученных данных (табл. 3) свидетельствуют о низкой эффективности процесса получения битума БНК 90/30. По нашему мнению, основной причиной выпуска значительного качества некондиционного битума БНК 90/30 является неоптимальный состав исходного сырья. Оптимизация состава сырья без изменения основных параметров процесса позволяет существенно повысить качество получаемого битума [4]. В данном случае масляные вакуумные фракции нефти необходимо заменить на тяжелые экстракты селективной очистки масел, характеризующиеся высокими концентрациями полициклических аромов и смол. Повышение содержания вышеуказанных компонентов в составе сырья позволит получить битумы с высокой температурой размягчения и оптимальными значениями пе-

нетрации.

Производимые на предприятии тугоплавкие битумы являются компонентом композиционного материала, который используют при производстве рулонных кровельных материалов. Несоответствие битума БНК 90/30 требованиям стандарта нивелируется за счет введения в состав покрывной композиции 35%масс. доломитовой муки, 2.5-4.5%масс. масла М10Г2к и 2.5-3%масс. стирол-бутадиен-стирольного блоксополимера ДСТ-30Р.

В соответствии с поставленными задачами с использованием метода корреляционного анализа были проведены исследования по выявлению взаимосвязи между основными показателями их качества – пенетрацией при 25°C и температурой размягчения. В работе [5] имеются сведения, указывающие на то, что между этими показателями существует взаимосвязь. Показано, что с увеличением температуры размягчения пенетрация при 25°C уменьшается [5].

С целью установления зависимости между показателями по данным потребителя, был проведен тест Пирсона (рис. 1а), который показал отсутствие зависимости между пенетрацией при 25°C и температурой размягчения (Р-значение теста 0.44). Образцы битумов, имеющие одинаковую температуру размягчения, характеризуются значениями пенетрации в широком диапазоне изменений показателя 100-150 единиц. Для битумов с одинаковой температурой размягчения (например, 40°C) значение пенетрации могут быть 110 или 220 0.1мм (рис. 1а).

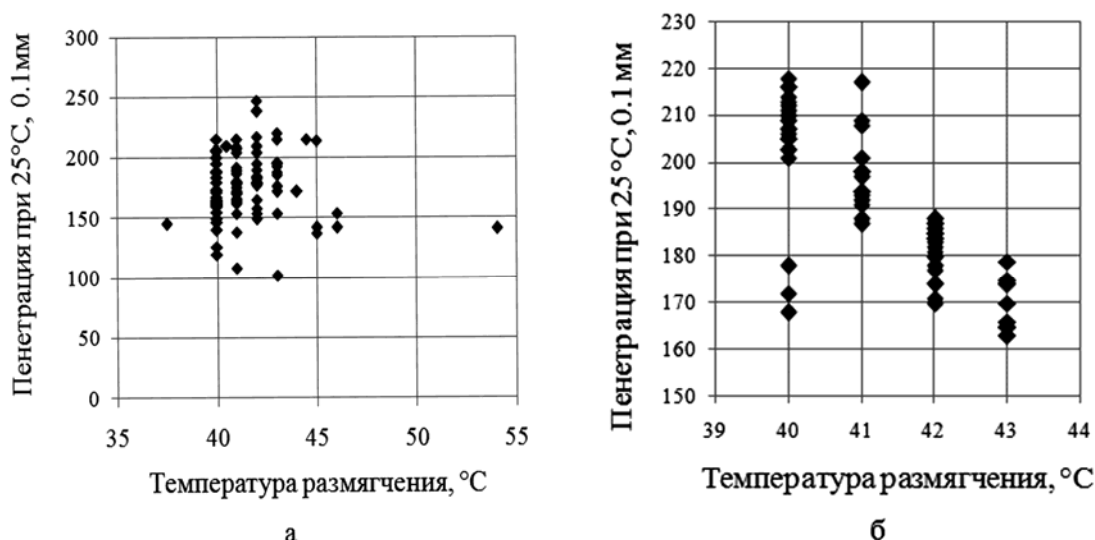


Рис. 1. Взаимосвязь пенетрации и температуры размягчения битума марки БНК 45/190 по данным потребителя (а) и по данным производителя (б) за 5 месяцев.

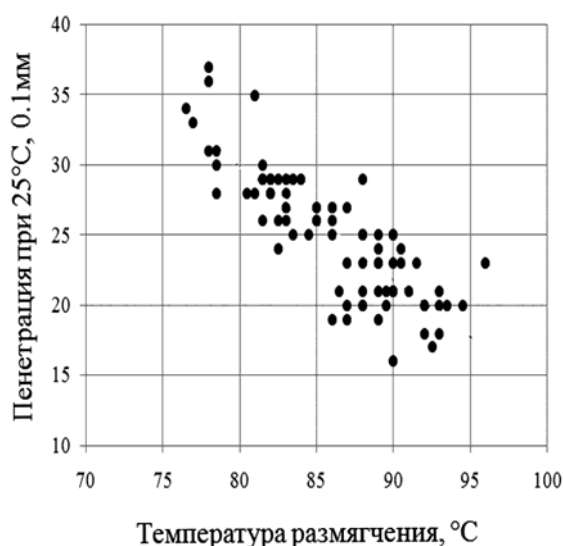


Рис. 2. Взаимосвязь пенетрации при 25°C и температуры размягчения для высокоплавкого битума марки БНК 90/30.

Данные рис. 1(б) подтверждают имеющиеся в литературе данные о снижении величины пенетрации при росте температуры размягчения. В результате регрессионного анализа с использованием критерия Фишера для уровня значимости 0.05 удалось установить линейную зависимость между данными показателями:

$$P_{25} = -11.48t_p + 665 \quad (1)$$

Аналогичные результаты получены для битума БНК 90/30. С ростом температуры размягчения отмечается тенденция к снижению пенетрации битума (рис. 2). Полученная зависимость описывается линейным уравнением:

$$P_{25} = -0.9t_p + 94.71 \quad (2)$$

В уравнениях (1) и (2) все коэффициенты являются значимыми.

Отсутствие прямой взаимосвязи между пенетрацией и температурой размягчения обусловлено коллоидной структурой битумов. В настоящее время, несмотря на значительный прогресс в области теоретических представлений о коллоидной структуре нефтяных битумов, отсутствуют экспериментальные данные, напрямую связывающие физико-механические свойства битумов с их коллоидной структурой. Таким образом, проведенные исследования показали необходимость продолжения исследований процессов получения и условий транспортирования и хранения нефтяных битумов. Кроме того, необходимо продолжить комплексные исследования в области совершенствования технологии получения частично окисленных кровельных битумов в тугоплавкие кровельные битумы и выявления влияния коллоидной структуры битумов на их качество.

ЛИТЕРАТУРА:

1. ГОСТ 9548-74. Битумы нефтяные кровельные. Технические условия. – Введ. 01.01.77. – М. : ИПК Изд-во стандартов, 2002. – 6 с.
2. Армалин, А. Ж. Влияние степени дисперсности битума на его физико-механические свойства : автореф. дис...канд. хим. наук / Армалин А.Ж. - Ташкент, 1984. – 24 с.
3. Сафиева, Р. З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки / Р. З. Сафиева. – М. :Химия, 1998. – 448 с.
4. Повышение термостабильности дорожных битумов / Н. М. Лихтерова [и др.] // Химия и технология топлив и масел. –2008. – № 3. – С. 7–16.
5. Грудников, И. Б. Производство нефтяных битумов / И. Б. Грудников. – М. :Химия, 1983. – 192 с.